

· 研究简报 ·

铈盐—过硫酸盐复合引发体系的研究*

李朝阳 丘坤元

(北京大学化学系, 北京, 100871)

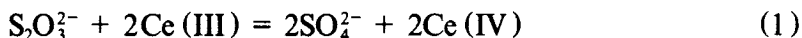
关键词 复合引发体系、铈盐、过硫酸盐、氧化还原引发

本文研究了一种新的复合引发体系, 即在传统的单独铈盐引发体系中引入过硫酸盐这一本身具有强氧化性的新组分, 提高原体系的引发效率及活性. 不同复合引发体系反应机理不同, 目前文献中报道的有(或多)属于氧化还原复合引发体系, 即通过氧化或者还原途径使参与引发的物质不断再生, 从而达到复合效果. 例如, Menon 发现极少量的氧可对 $\text{NH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$ 引发 MMA 聚合起到促进作用^[1]. Mateva 等人发现加入水合肼对 Fenton 试剂 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 引发乙烯基吡啶与乙酸纤维素的接枝共聚合也有明显的促进作用^[2]. 在橡胶工业也早有复合引发体系的应用实例^[3]. 铈属于镧系元素, Ce (IV) 作为高价过渡态金属具有很强的氧化性, 它在水溶液中可以单独引发烯类单体的聚合^[4-5], 也可以和某些还原性物质组成氧化还原引发体系 (Redox System, 简称 RS)^[6-7]. 它不仅是一种引人注目的氧化还原引发剂, 同时又是价格比较贵的稀土金属, 如果用量太大, 广泛用于工业生产是困难的; 减低铈盐用量, 聚合物中残余铈的含量也会随之降低, 对产品性能大有益处. 本文研究的铈盐和过硫酸盐复合引发体系, 它的特点是每一组分均可以单独作为引发剂引发, 混和后产生复合效应, 比单独引发时活性明显提高.

本实验所用试剂均为国产试剂, 硝酸亚铈 (CN), 硫酸铈 (CS), 硝酸铈铵 (CAN), 过二硫酸钾 (KPS), 丙烯腈 (AN); 其中 AN 用 NaOH 溶液洗涤两次, 水洗至中性, 干燥后减压蒸馏; CS 在恒温 200 °C 干燥脱水 15 小时; 紫外光谱仪是 Shimadzu UV-2100 型.

1. 用紫外光谱研究 CN-KPS 的氧化还原反应

从理论上, $\text{Ce (IV)} + \text{e} = \text{Ce (III)}$ 的反应在 0.1 mol/l 硫酸 (SA) 中电极电位是 1.5V (25 °C), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$ 在 25 °C 时的电极电位是 2.0V, 因此 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 将 Ce (III) (如 CN) 氧化的反应理论上讲是可能的, 可设想为:



本实验采用紫外光谱仪检测 Ce (IV) 的产生. 分别在 45 °C、50 °C、60 °C 恒温条件下测定 CN/KPS 的硫酸溶液在不同反应时间的紫外光谱. 参比是相同浓度的 CN/ H_2SO_4 溶液. KPS/ H_2SO_4 、CS/ H_2SO_4 、CN/ H_2SO_4 的紫外光谱示于 Fig. 1. 从图

* 1994 年 1 月 26 日收到; 国家自然科学基金资助课题

中可见在 330—400 nm 区域内, 只有 Ce (IV) 有吸收, 而 Ce (III), 如 CN 在波长小于 330 nm 也产生吸收, KPS 的吸收大约在 200 nm 处. 由于 CS 的 Ce (IV) 在小于 300 nm 时仍有强烈吸收, 能将 Ce (III) 和 KPS 的吸收完全覆盖. 所以我们选择 330—400 nm 作为检测区. 如果 Ce (III) 可以被 KPS 氧化成 Ce (IV), 那么在这一波段可以发现明显的吸收, CN/KPS 在 $45.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 反应时, 分别在 5 分钟及 40 分钟测其紫外光谱, 发现 330—400 nm 无吸收, 光谱无变化. 因此可以断定反应没有发生.

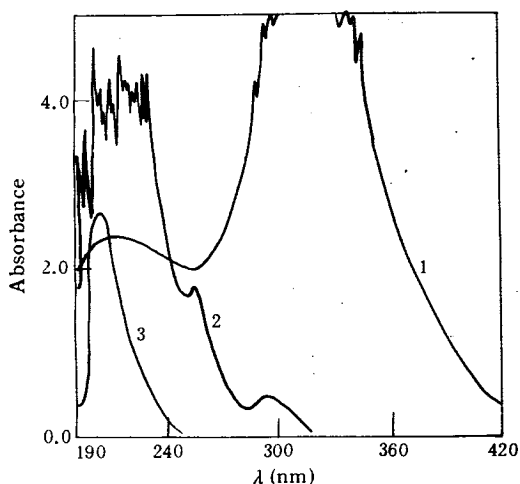


Fig.1 UV spectra of CN, CS and KPS at room temperature

CoNC. (mol/l) [SA] -0.1 1) [CS] -5×10^{-4}
2) [CN] -1.2×10^{-3} 3) [KPS] -3.1×10^{-3}

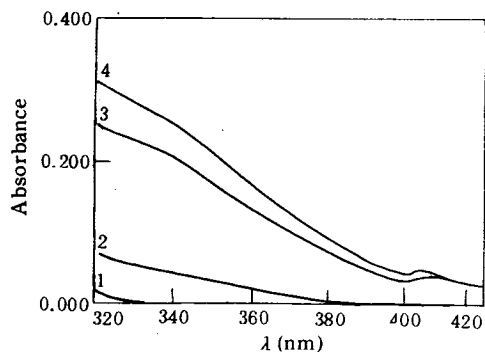


Fig.2 UV spectra of CN/KPS system Reaction temperature 50.0°C

Reaction time (min):

1) 0 2) 9 3) 31 4) 42

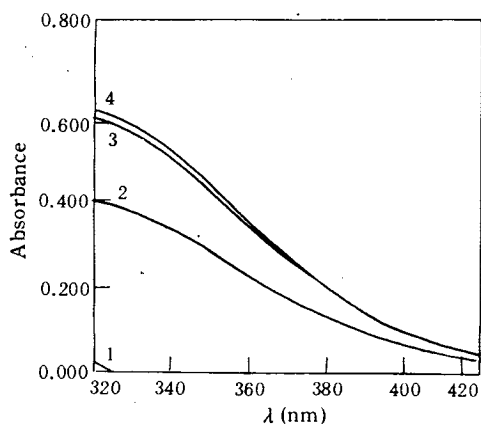


Fig.3 UV spectra of CN/KPS system Reaction temperature 60.0°C Reaction time (min):

1) 0 2) 10 3) 20 4) 30

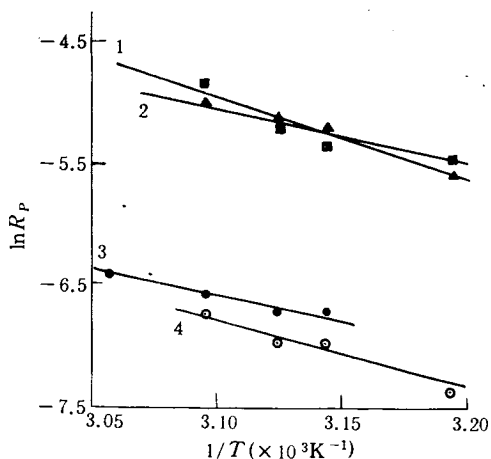


Fig.4 Plot of $\ln R_p$ vs $1/T$

1. CS/KPS 2. CS/CN/KPS
3. CN/KPS 4. KPS

升温至 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 分别在 0、9、31、42 分钟测其紫外光谱, 发现 330—400nm 产生吸收, 并且吸收强度随着时间的增加而明显增加, 从 9—31 分钟反应进行程度显著, 而从 31—42 分钟反应程度变化不大. 见 Fig. 2. 这说明在此温度下我们设想的反应 (1) 可以在较短的时间内发生. 再升温至 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下反应时, 分别在 0、10、20、30 分钟测其紫外光谱, 发现 330—400nm 产生非常强烈的吸收, 至 20 分钟时反应已几乎完全, 20—30 分钟之间谱图, 无多大变化. 见 Fig. 3. 从实验现象上看, 在 50°C 和 60°C 下反应溶液产生明显的浅黄色, 是 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的颜色.

根据以上紫外的实验结果可以得出上述的 (1) 式反应需要较高的温度才能进行的结论, 这在聚合动力学中也得到证实.

2. 不同体系聚合速度及活化能的测定

聚合速度的测定是采用膨胀计法. 单体 AN 浓度为 0.50 mol/l , 介质 SA 的浓度为 0.05 mol/l , 固定 CS、KPS、CN 的浓度, $[\text{KPS}] = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{CS}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CN}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. 转化率大于 5% 停止测定. 五种引发体系 CS、KPS、CS/KPS、CN/KPS 和 CS/CN/KPS 相同条件下聚合速度的测定结果列于下表 1.

Tab.1 Polymerization rate of AN by various initiation systems

$T(^{\circ}\text{C})$	CS		KPS		CS/KPS		CN/KPS		CS/CN/KPS	
	t	R_p	t	R_p	t	R_p	t	R_p	t	R_p
40	11.5	1.12	29.7	0.625	4	4.14	—	—	4.75	3.75
45	10.75	0.765	14.5	0.935	4	4.70	39.5	1.18	3.75	5.49
50	8.5	0.735	7.5	1.16	3.75	7.85	18	1.38	3	6.30

t : Induction period (min) R_p : Polymerization rate ($\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

从表中结果可以进行以下分析:

(1) CS/KPS 体系 R_p 远远大于 CS 和 KPS 单独引发的 R_p , 说明 CS 和 KPS 确实有复合效果.

(2) CS/KPS 体系中加入 CN 后, 也就是 CS/CN/KPS 三元体系, R_p 无很大变化. 这说明 CN 对 CS/KPS 无明显影响.

(3) CN/KPS 体系的 R_p 略大于 KPS 单独引发时的 R_p , 在低于 45°C 时诱导期很长, 远大于 CS、KPS 的诱导期. 这说明 CN 与 KPS 存在着相互作用, 二者组成的体系引发的机理不同于 KPS 单独引发. CN/KPS 可能通过 CN 中 $\text{Ce}(\text{III})$ 的氧化产生的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 引发聚合, 即通过前述的反应 (1) 途径, 不过引发的详细机理还有待于进一步的研究. 在较高的温度下 ($>45^\circ\text{C}$) CN/KPS 才可以较快地引发.

在 $45—54^\circ\text{C}$ 温度区间内由 CS/KPS、KPS、CN/KPS、CS/CN/KPS 等四个体系的 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图, 则得 Fig. 4. 根据 Arrhenius 公式求算各体系聚合表观活化能. 其顺序是:

$$\text{CS/KPS} > \text{CS/CN/KPS} > \text{KPS} > \text{CN/KPS}.$$

$$E_a (\text{KJ/mol}) \quad 61.52 \quad 44.30 \quad 43.21 \quad 37.98$$

CN/KPS 活化能最低, 而 CS/KPS 的活化能较高, CS/KPS 体系可能是通过 CS 单独引发单体聚合由 Ce (IV) 变为 Ce (III), 后者与 KPS 反应又再生为 Ce (IV); 另外也可能是 CS 与 KPS 的直接复合作用, 到底通过何种途径产生复合作用还有待于进一步研究。

3. CS/KPS 体系中各组分浓度变化对聚合动力学的影响

在 45 °C 恒温条件下分别固定 CS 和 KPS 的浓度, 改变它们的配比, 采用膨胀计法进行聚合速度 R_p 的测定。结果见表 2。

Tab.2 Effect of [CS] and [KPS] on polymerization rate

Initiation System	[KPS] $\times 10^3$ (mol/l)	[CS] $\times 10^3$ (mol/l)	[KPS]/[CS]	R_p (convn. %/min)
CS/KPS	0	2.0	—	0.153
	1.5	2.0	0.75	0.387
	2.0	2.0	1.0	0.484
	3.0	2.0	1.5	0.662
	6.2	2.0	3.1	0.719
	12.0	2.0	6.0	0.939
CS/KPS	12.0	0	—	0.187
	12.0	2.0	1:6	0.939
	12.0	6.0	1:2	0.943
	12.0	12.0	1:1	0.962
	12.0	24.0	2:1	0.907

可见 CS/KPS 体系中 R_p 随着 KPS 浓度的增加而增大, 以 $\ln R_p$ 对 $\ln[\text{KPS}]$ 作图, 求得 KPS 的反应级数为 0.39, 说明 CS 中加入 KPS 可以提高 R_p , 降低 Ce (IV) 的用量。而 CS 的浓度对反应速度没有多大影响, 近似认为其反应级数为零。

参 考 文 献

- [1] Menon, C. C., Kapur, S. L., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 54, 45
- [2] Mateva, R., Nikolov, K., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **1991**, 29, 187
- [3] 冯新德, 高分子合成化学, 上册, **1981**, 科学出版社, 北京, p. 53
- [4] Odian, G., Kruse, R. L., *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **1971**, 9, 91
- [5] Pramanick, D., Sarkar, S. K., *Colloid. Polym. Sci.*, **1976**, 254 (1), 989
- [6] Nayak, P. L., Lenka, S., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, C19 (1), 83
- [7] Misra, G. S., Bajapai, U. D. N., *Prog. Polym. Sci.*, **1982**, 8, 61

STUDIES ON THE COMPLEX INITIATION SYSTEM OF CERIC ION AND POTASIUM PERSULFATE

LI Zhaoyang, QIU Kunyuan

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

A new complex initiation system consists of ceric ion, Ce(IV) and potassium persulfate (KPS) for acrylonitrile (AN) aqueous solution polymerization has been studied. From polymerization kinetic studies it showed that the rate of polymerization of AN using Ce(IV)/KPS, such as CS (ceric sulfate)/KPS initiation system, is either greater than CS or KPS alone. It hinted that in the complex initiation system the formation of Ce(III) via Ce(IV) initiation reaction would react with KPS to regenerate Ce(IV). This is also revealed by the UV investigation, which showed that at appropriate temperature (above 50 °C) Ce(III) could be oxidized by KPS and a new absorption at 330 — 400 nm was observed by UV spectrometer. Besides, the overall activation energy of polymerization and the effects of concentrations of Ce(IV) and KPS on polymerization were also investigated.

Key words Complex initiation system, Ceric salt, Potassium persulfate, Redox initiation, Acrylonitrile radical polymerization