

羧化聚丙烯载体的链结构对丙烯腈聚合的影响*

吴锦远 杨超雄 梁振明

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

研究了羧化聚丙烯载体(不饱和羧酸接枝聚丙烯)接枝链的结构对丙烯腈聚合速度的影响。在引发活性方面对聚羧酸钒(聚合物负载催化剂)、异丁酸钒(小分子同系物)和硫酸钒(小分子非同系物)作了对比。实验结果表明:(1) $(P-COO)_2VO$ 两羧基之间存在着协同作用;(2) 大分子链效应加强了羧基的协同作用;(3) 聚羧酸链的 d-、l-构型、羧基间距和载体的传质效应对聚合速度均有影响;(4) 在本实验条件下, 引发机理与高分子载体的链结构无关。

关键词 羧化聚丙烯、聚合物负载催化剂、丙烯腈聚合、链效应、协同作用

用甲基丙烯酸(MAA)-丙烯酸(AA)混合单体与聚丙烯(PP)在水溶液中进行非均相接枝共聚, 得羧化聚丙烯高分子催化剂载体-PP-g-P(MAA-co-AA)^[1]。它的钒(IV)络合物(PV)与硫脲(TU)组成的催化体系可用于引发硝酸溶液中丙烯腈(AN)聚合, 有关聚合动力学和机理见前报^[2]。本工作探索了羧化聚丙烯(CPP)载钒(IV)催化剂的聚羧酸链结构对催化活性的影响, 并在此基础上讨论了引发聚合机理。

实 验 部 分

原料 丙烯腈为化学纯, 蒸馏收集 $b_{762.5} 75.8-76.2^\circ\text{C}$ 馏分; 其它试剂, 分析纯, 直接使用。载体催化剂的合成 按文献[1]方法将单体和聚丙烯接枝共聚, 得下列载体树脂:

1. 羧化聚丙烯树脂 (1) 甲基丙烯酸-丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-P[MAA-co-AA])、(2) 甲基丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-PMAA)、(3) 丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-PAA)、(4) 甲基丙烯酸-丙烯酸-苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-P[MAA-co-AA-co-St])、(5) 甲基丙烯酸-苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-P[MAA-co-St])。

2. 线型均聚物 (6) 聚甲基丙烯酸(PMAA)。

3. 交联树脂 (7) 甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-双酚A环氧双甲基丙烯酸酯接枝聚丙烯(PP-g-P[MAA-co-BMA-co-EPDMA])。聚甲基丙烯酸的小分子同系物 (8) 异丁酸(i-BA)。五价钒氧离子(VO_5^{+}) 将五氧化二钒溶于氢氧化钠溶液中, 用硝酸中和至 pH7, 得五价钒氧离子溶液。 (VO_5^{+}) 在酸性溶液中质子化成为 VO_4^{+} 。

* 1987年9月1日收到; 本工作得中国科学院科学基金资助; 曾在中国化学会精细高分子化学学术论文报告会上宣读。

异丁酸氧钒 ($[i\text{-BA}]_2/\text{VO}$) 和聚甲基丙烯酸氧钒 (PMAA/VO) 将异丁酸和聚甲基丙烯酸钠分别与硫酸氧钒反应而得。聚甲基丙烯酸钠由本实验室制备。

含钒 (IV) 载体催化剂的制备及聚合方法见文献[2]。

结 果 与 讨 论

1. 链结构对催化活性的影响

各种钒-硫脲体系引发硝酸溶液中丙烯腈聚合的转化率差异较大,见表 1。值得提出的是,硫酸氧钒不引发丙烯腈聚合,必须使 VO^{2+} 离子氧化成 VO_2^+ , 才能起引发剂的作用。如果将 VO^{2+} 载于羧酸型高分子载体之上,情况将完全不同。此时由于大分子链相邻的羧基配位基产生协同效应, VO^{2+} 通过电子转移生成 VO_2^+ 引发丙烯腈聚合。研究了聚羧酸链结构对丙烯腈聚合速度的影响,结果列于表 2。

表 1 聚羧酸氧钒-硫脲引发丙烯腈聚合*

钒 化 合 物	钒 含 量 (meq/g-R)	浑浊时间 (分)	聚合转化率 (%)	
PP-g-P(MAA-co-AA)/VO	2.21	7	61.8	55.8
PP-g-P(MAA-co-AA-co-St)/VO	0.36	9	39.8	
PP-g-P(MAA-co-St)/VO	0.41	20	16.6	
PMAA/VO	6.42	8	37.7	34.3
PP-g-P(MAA-co-BMA-co-EPDMA)/VO	1.65	20	38.4	39.3
VO_2^+	—	3	67.9	67.9
$\text{VO}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$	不引发聚合			

* $[\text{AN}] = 1.95 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HNO}_3] = 4.09 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{TU}] = 4.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

$[\text{PV}]$ (或 $[\text{V-}]$) = $2.45 \pm 0.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{temp} = 30.0^\circ\text{C}$; $\text{time} = 320 \text{ min}$ 。

表 2 链结构对 VO^{2+} 络合程度和丙烯腈聚合速度的影响*

载 体	络合程度 ($\text{VO}^{2+}/\text{COO}^-$, 当量比)	R_p ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) $\times 10^4$
1). PP-g-P(MAA-co-AA)	0.80	2.80
2). PP-g-PMAA	0.65	2.20
3). PP-g-PAA	0.47	2.20
4). PP-g-P(MAA-co-AA-co-St)	0.54	1.76
5). PP-g-P(MAA-co-St)	0.49	0.75
6). PP-g-P(MAA-co-BMA-co-EPDMA)	0.51	1.80
7). PMAA	0.66	2.20
8). i-BA (配位基)	—	0.35

* $[\text{AN}] = 1.78 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HNO}_3] = 3.39 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{V-}] = 2.30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

$[\text{TU}] = 5.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $([\text{TU}]/[\text{V}] = 2.5)$; $\text{temp} = 25.0^\circ\text{C}$ 。

用甲基丙烯酸-丙烯酸混合单体接枝的载钒(IV)催化剂的反应活性与 VO_2^+ 的活性相近, 高于线型聚合物 PMAA/VO (参看表 1)。说明接枝链的结构对引发种的活化有极其重要的影响。

在各种羧基密集型羧化聚丙烯载体催化剂中, $-g\text{-P}(\text{MAA-co-AA})$ 混合型支链要比 $-\text{PMAA}$ 或 $-\text{PAA}$ 均一型支链有较高的催化活性(图 1 曲线 1、2 和 3)。估计是 $-\text{MAA-AA}$ 结构有利于羧基的同侧排列。

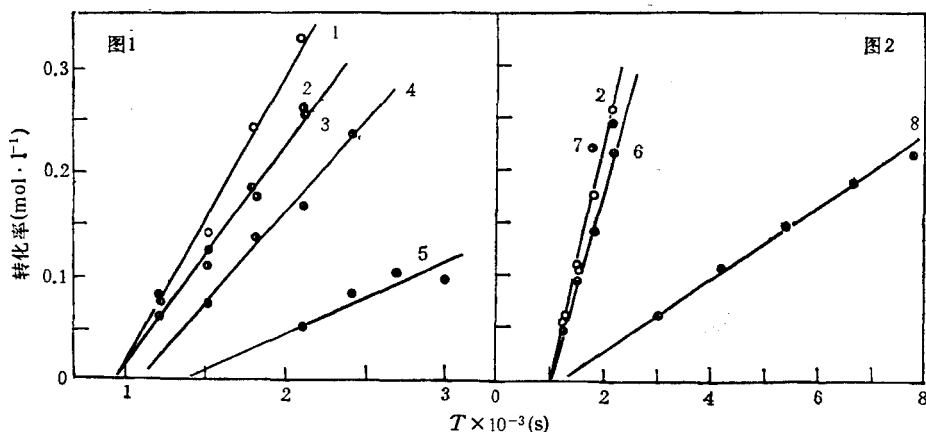


图 1—2 不同的链结构对丙烯酸聚合速度的影响(参看表 2)

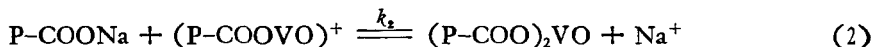
(1) $\text{PP-g-P}(\text{MAA-co-AA})/\text{VO}$; (2) $\text{PP-g-PMAA}/\text{VO}$; (3) $\text{PP-g-PAA}/\text{VO}$; (4) $\text{PP-g-P}(\text{MAA-co-AA-co-St})/\text{VO}$; (5) $\text{PP-g-P}(\text{MAA-co-St})/\text{VO}$; (6) $\text{PP-g-P}(\text{MAA-co-BMA-co-EPDMA})/\text{VD}$; (7) PMAA/VO ; (8) $(i\text{-BA})_2/\text{VO}$ 。

$-g\text{-PMAA}$ 和 $-g\text{-PAA}$ 相似, 链节单元呈 $d-l$ 构型的几率较大, $-\text{VO}^{2+}$ 更易与相邻链段的羧基络合形成交联结构。它既妨碍 VO^{2+} 离子继续深入与未反应的羧基络合, 也不利于单体进入网络内部参与链引发和链增长过程。

不饱和羧酸-苯乙烯共接枝(羧基分散型)的载体亦表现出如上的规律, 即 MAA-AA 混合酸与 St 共接枝比 MAA-St 共接枝所得载体更有利于 VO^{2+} 的渗入络合和单体向内扩散(图 1 曲线 4 和 5)。

用 MAA 或 MAA-AA 混合单体接枝所得羧化聚丙烯载体中, 若羧基密集程度不同, 则络合能力和引发效率亦有较大的差异(图 1 曲线 1 和 4、2 和 5)。

聚羧酸钠与 VO^{2+} 的络合反应分两步进行:



尽管 $-g\text{-PMAA}$ 或 $-g\text{-PAA}$ 支链容易形成 $d-l$ 构型, 但当络合反应(1)完成后, 如果邻近的其它支链相距较远, 以致悬挂的 $-\text{COO}^-$ 难于参与络合反应, 则已有的配位基同一链上的相邻链节也可以经过旋转而参与络合。因此, 羧化聚丙烯树脂比交联型树脂的络合能力较强, 聚合的引发效率也较高(图 2 曲线 2 和 6)。

2. 羧基的协同效应

如上所述, VOSO_4 不引发硝酸溶液中的丙烯酸聚合。但是, 如果用异丁酸氧钒(IV)

代替硫酸氧钒与硫脲组合,则聚合反应可被引发。显然,这是由于异丁酸氧钒在反应过程中 VO^{2+} 上相邻的 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 配位基产生协同效应,促使 VO^{2+} 氧化成 VO_2^+ 。这一反应过程与 $\text{PP-g-P(MAA-co-AA)/VO/HNO}_3\text{-AN}$ 络合体内部电子转移反应完全相同^[2]。

聚羧酸型载体催化剂都是分别用两个 $-\text{COO}^-$ 基与 VO^{2+} 配位,对 VO^{2+} 的氧化反应都有协同作用。但羧基越紧密,协同效应越强烈。例如, PMAA 的协同效应比 $i\text{-BA}$ 强(图 2 曲线 7 和 8)。PMAA 和 PP-g-PMAA 相似,都有链节的 $d\text{-l}$ 构型问题,因此,它对 VO^{2+} 的络合能力和络合物的引发活性并不因为是线型聚合物而占有优势(图 2 曲线 2 和 7)。

3. 链结构对载体催化剂引发聚合历程的影响

研究了线型、羧化聚丙烯型和交联型三种聚合物载体催化剂引发聚合的行为。实验结果(图 3—5)表明:

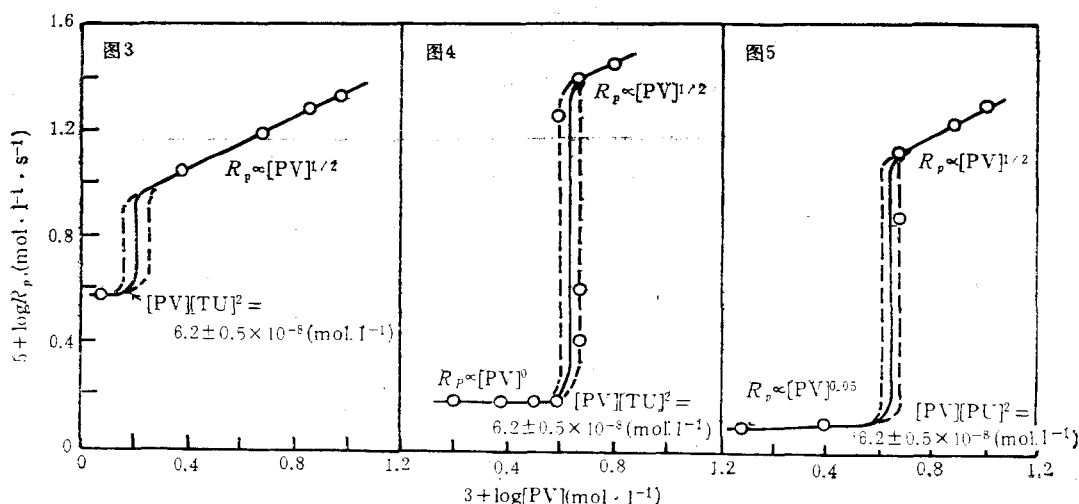


图 3 PP-g-P(MAA-co-AA) VO/TU 体系引发 AN 聚合中 $\log[\text{PV}]\text{-}\log R_p$ 关系

$[\text{AN}] = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{HNO}_3] = 3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{PV}] = 1.2 - 9.9$
 $\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{TU}] = 5.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $T_{\text{emp.}} = 25.0^\circ\text{C}$.

图 4 PP-g-P(MAA-co-EPDMA)/VO-TU 体系引发 AN 聚合中 $\log[\text{PV}]\text{-}\log R_p$ 关系

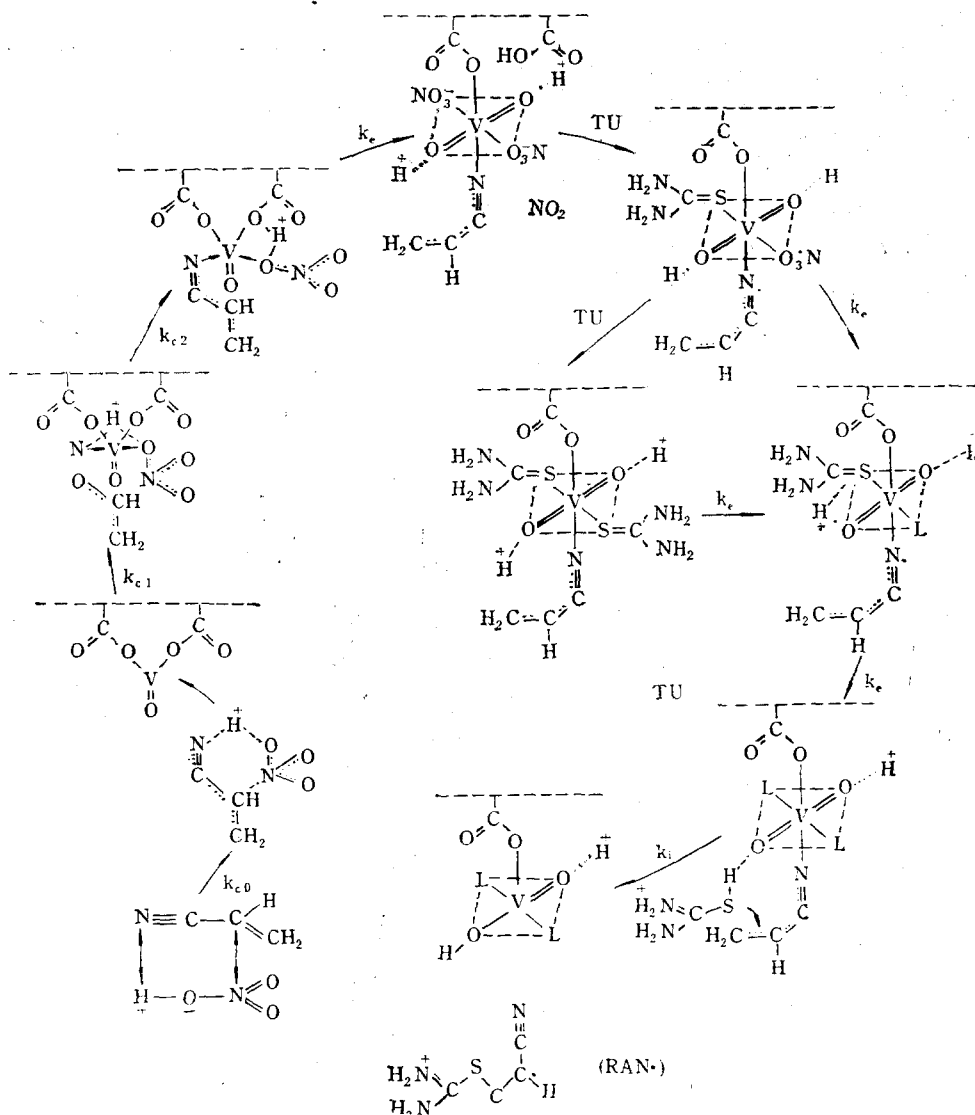
$[\text{AN}] = 1.48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{HNO}_3] = 3.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{PV}] = (1.58 - 6.33)$
 $\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{TU}] = 3.78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $T_{\text{emp.}} = 35.0^\circ\text{C}$.

图 5 PMAA NO-TU 体系引发 AN 聚合中 $\log[\text{PV}]\text{-}\log R_p$ 关系

$[\text{AN}] = 1.44 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{HNO}_3] = 3.61 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{PV}] = 1.23 - 9.87$
 $\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{TU}] = 3.78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $T_{\text{emp.}} = 35.0^\circ\text{C}$.

(1) 不同链结构的高分子载体催化剂反应级数相同, $R_p \propto [\text{PV}]^{1/2}$ 。显然,不同的链结构只能引起对 VO^{2+} 络合能力和引发速度的差异,并不能改变引发聚合机理,它们将以同一方式进行多重络合(图 6)。

(2) 从图 3—5 可以看到,在 $[\text{PV}][\text{TU}]^2 = 6.2 \pm 0.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 位置上都出现一个异常的速度突跃,表明引发速度与引发机理相联系的反应级数决定于引发种的平衡浓度,即临界浓度。低于临界浓度, PV 接近零级反应。以 $\text{VO}_2^+\text{-TU}$ 体系引发硝酸溶



633.

- [5] Kritskaya, D. A.; Pomogailo, A. D., Ponomarev, A. N. and Dyaschkovskii, F. S., *J. Appl. polym. Sci.*, **1980** 25(3), 349.
- [6] 李玉良, 逢束芬, 韩冬, 欧阳均, 高分子学术论文报告会预印集, 中国化学会, 杭州, **1983**, p159.
- [7] 吴锦远, 高分子通讯, **1983**, (6), 421.
- [8] 吴锦远, 杨超雄, 广东省化学会学术年会广东佛山, 论文 **1986**.

THE EFFECT OF THE CHAIN STRUCTURE OF CARBOXYLATED POLYPROPYLENE CARRIER ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

WU Jinyuan, YANG Chaoxiong and LIANG Zhenming

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

The effect of the chain structure of carboxylated polypropylene carrier (polypropylene grafted with unsaturated carboxylic acid) on the polymerization rate of acrylonitrile was investigated. The comparison on the initiation activity of vanadyl polycarboxylate (polymer supported catalyst) with vanadyl iso-butyrate (low molecular homologue) and vanadyl sulfate (low molecular non-homologue) was made. The experimental results indicated that (1) the cooperation effect exists between the carboxyl groups of $(P-COO)_2VO$; (2) the chain effect of carrier enhances the cooperation effect of carboxyl groups; (3) the polymerization rate was affected by the d-l-configuration of the chains of polycarboxylic acid, the distance of carboxyl groups and the mass transfer effect of carrier and (4) under our experimental conditions, the mechanism of initiation does not depend upon the chain structure of polymer supporters.

Key words Carboxylated polypropylene, Polymer supported catalyst, Polymerization of acrylonitrile, Cooperation effect, Chain effect