

丙烯腈在金属镁引发下的聚合动力学*

吴锦远**

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

研究了金属镁在硝酸溶液中引发丙烯腈的聚合反应。实验结果表明,聚合速度与金属镁的用量无关,并且当 $[\text{HNO}_3] > [\text{AN}]$ 时服从下列关系式:

$$R_p = 1.91 \times 10^5 e^{-15000/RT} [\text{Mg}]^0 [\text{AN}]^{2.2} [\text{HNO}_3]^{0.45}$$

丙烯腈-丙烯酸甲酯的共聚试验证明,聚合反应是按自由基机理进行。

在电解引发丙烯腈聚合动力学的研究中,发现聚合速度和聚合物分子量不但与电解电量有关,而且与电极材料在聚合介质(硝酸溶液)中的溶蚀量有十分密切的关系^[1]。为了探查电极材料溶蚀过程对聚合反应的影响,研究了金属镁在硝酸溶液中溶蚀时引发丙烯腈聚合动力学,并对它的反应机理进行了初步的探讨。

实 验 部 分

丙烯腈是吉林化学公司粗产品,按 Kurokawa 等提出的方法处理^[2]。其它试剂均为分析纯级。

聚合反应在 60 毫升磨口试剂瓶中进行。单体与硝酸溶液混合后在指定温度的恒温水浴中放置 20 分钟,投入镁条,静置聚合。至一定时间后终止聚合。用烧结玻璃坩埚过滤,依次用 2% 碳酸钠溶液和蒸馏水充分洗涤,50℃ 减压干燥至恒重。

按 Onyon 提出的公式^[3]以一点法^[4]测定聚合物分子量。

$$\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/C} = [\eta] - 3.92 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.75} (25.0^\circ\text{C}, \text{DMF})$$

丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚反应按上述操作进行。共聚物的含氮量以 Kjeldahl 法测定,并按 Fineman-Ross 公式计算竞聚率。

结 果 与 讨 论

以金属和酸反应引发乙烯类单体的聚合,未见报道。为了确切地处理和描述聚合动力学和引发机理,有必要对引发中心的类型作出判断。

根据丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚反应,单体的竞聚率分别是 $r_{\text{AN}} = 0.82$, $r_{\text{MA}} = 1.20$ (图 1)。与文献值^[5-8]相比,应是自由基聚合历程。

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,于 1981 年 3 月 2 日收到。

** 作者现在中国科学院广州化学研究所工作,本文部分工作在该所完成。

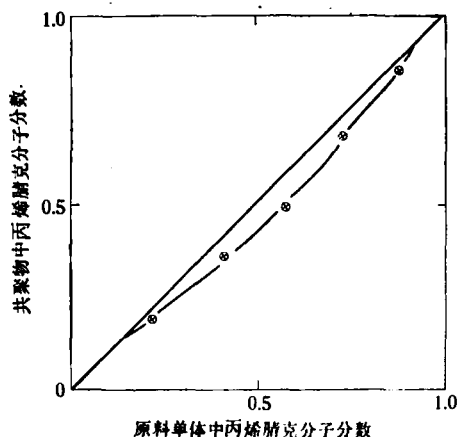


图 1 丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚

聚合溶液=28.0 毫升; $[\text{HNO}_3] = 2.60$ 克分子/升
 $[\text{Mg}] = 1.47 \times 10^{-1}$ 克原子/升(10.0±0.1 毫升);
 单体 (AN + MA) = 3.00 毫升, 聚合温度 25.0±
 0.5°C 时间 2 小时, 转化率=6~12%

丙烯腈在水溶液中进行自由基聚合时, 反应速度与引发剂浓度有关(表 1)。以金属镁与硝酸反应引发丙烯腈的聚合, 在一定范围内, 它的相对用量对表观聚合速度无影响(图 2), 但聚合物平均分子量则随金属镁用量的增加而急剧下降(图 3)。但是金属镁在硝酸溶液中的溶蚀速度并不因镁的加入量而有差异(表 2), 显然, 当镁和硝酸反应的瞬间, 链自由基局部密集, 以较高的频率碰撞终止而生成大量的低聚物, 并且在较短的时间内即已达到平衡浓度, 继续通过单体和链自由基的相互扩散进行增长反应。

表 1 水溶液中丙烯腈的自由基型聚合

聚合动力学式	聚合温度 (°C)	表观聚合活化能 (千卡/克分子)	文 献
$R = K[\text{APS}]^{1/2}[\text{AN}]^2$	45	13.3	[9]
$= KF[\text{KPS}]^{1/2}[\text{AN}]$	60	17.5	[10]
$= K[\text{KPS}]^{1/2}[\text{KCNS}]^{-1}[\text{AN}]^2$	45	15	[11]
$= K \left\{ \frac{[\text{KPS}][\text{NaHSO}_3]}{K_1[\text{NaHSO}_3] + K_2[\text{KPS}]} \right\}^{1/2} [\text{AN}]^{3/2}$	30	13.0	[12]
$= K[\text{KMnO}_4]^{0.75}[(\text{COOH})_2]^0[\text{AN}]^{1.9 \sim 2.0}$	20	9.3	[13]

作者曾经测定丙烯腈在硝酸溶液中的溶解度^[14], 发现溶液温度对丙烯腈的增溶度影响较小, 但硝酸原始浓度的差别却使丙烯腈的溶解度相应地发生显著地变化。例如 25°C 时, 丙烯腈溶解度与硝酸原始浓度的关系为

$$\log S_{\text{AN}} = 0.07624 C_{[\text{HNO}_3]} + 1.855 \quad (\text{克丙烯腈/升溶液})$$

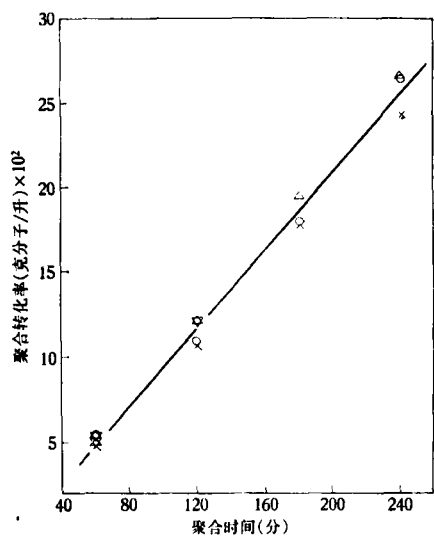


图 2 金属镁用量与聚合转化率关系

聚合溶液 = 35.00 毫升; [AN] = 2.15 克分子/升; [HNO₃] = 3.43 克分子/升; [Mg]: ○ 0.98 × 10⁻², × 1.98 × 10⁻², △ 2.79 × 10⁻², ▽ 3.95 × 10⁻² 克原子/升; 聚合温度 = 25.0 ± 0.1 °C

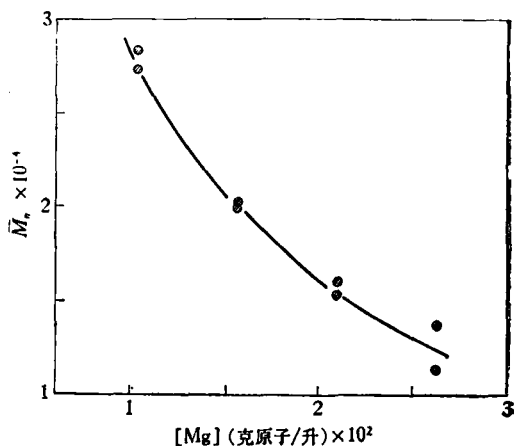


图 3 金属镁用量对聚合物分子量的影响

聚合转化率 = 5.16 ± 0.08%
(聚合条件参看图 2 附注)

表 2 金属镁在硝酸中的溶蚀

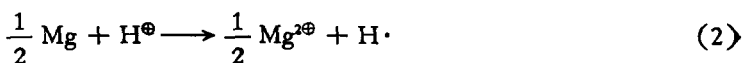
镁 (毫克)	完全溶蚀时间 (秒)	释 出 氢	
		(毫升) (标准状态)	(%) (按理论值为 100% 计算)
6.70	8.4	0.65	10.53
10.10	—	1.02	11.17
13.45	7.1	1.33	10.73
16.80	9.1	1.50	9.69

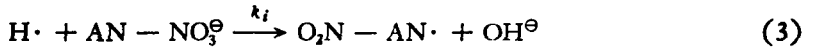
[HNO₃] = 3.434 克分子/升; t = 25.0 ± 0.1 °C.

在不同的硝酸浓度下, [AN]/[NO₃[⊖]] 的比值基本上接近于 1, 很有可能丙烯腈在硝酸中的增溶现象是由于生成 AN-NO₃[⊖] 络合物所致. 1963 年 Cornish 经红外光谱分析予以证实^[15].

金属镁与氢离子反应产生原子氢, 随后与 AN-NO₃[⊖] 络合物反应生成单体自由基, 于是引发聚合.

链引发:





$$R_i = k_i[Mg]^0[AN][HNO_3] \quad (4)$$

链增长



.....



$$R_p = k_p[AN\cdot][AN]$$

中塚和夫研究甲苯中过氧化苯甲酰引发丙烯腈聚合反应时, 指出聚合物从体系析出时链自由基按单分子过程自发终止^[5]。 在本实验中, 聚合物分子量与聚合转化率在 4—70% 范围内呈良好的直线关系, 与活性聚合过程十分相似(图 4)。

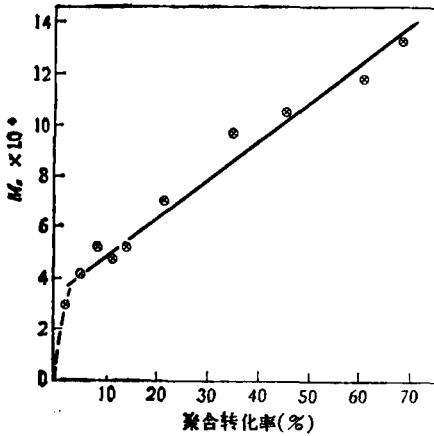


图 4 聚合物分子量与转化率关系

聚合溶液=34.96 毫升; [HNO₃]=3.43 克分子/升 [AN]=2.15 克分子/升; [Mg]=1.97×10⁻² 克原子/升; 聚合温度: 25.0±0.1℃

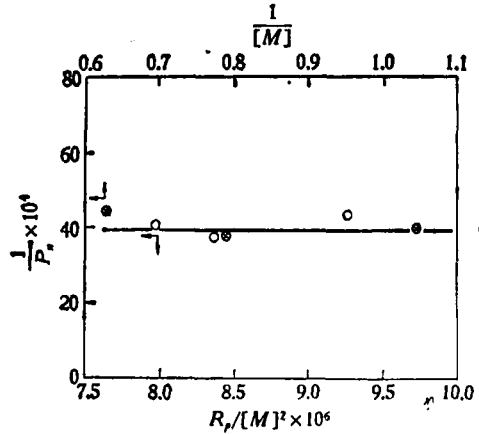


图 5 1/P_n 对 1/[M] 和 R_p/[M]² 的关系

聚合条件: [Mg]:[AN]:[HNO₃]=1.63×10⁻²:1.0:2.24
聚合溶液 26.45 毫升; 温度 35.0±0.1℃

按照动力学链长概念:

$$\bar{P}_n = \frac{R_p}{R_s + R_{tr}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t[M\cdot]^2 + k_{trM}[M\cdot][M] + k_{trI}[M\cdot][I] + k_{trS}[M\cdot][S] + k_{trP}[M\cdot][P]}{k_p[M\cdot][M]} \quad (7a)$$

(1) 双基链终止



$$R_s = k_t[M\cdot]^2 \quad (9)$$

式(7a)中 x = 2

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trI}}{k_p} \cdot \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{trS}}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{trP}}{k_p} \cdot \frac{[P]}{[M]} \quad (10)$$

(2) 单基链终止:



$$R_t = k_t [M \cdot] \quad (12)$$

式(7a)中 $x = 1$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trI}}{k_p} \cdot \frac{[I]}{[M]} + \frac{k_{trS}}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{trP}}{k_p} \cdot \frac{[P]}{[M]} \quad (13)$$

若在聚合实验中,令 $[M]:[I]:[S] = \text{常数}$,则低转化率时式(10)和(13)分别可写为

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} + K_1 \quad (14)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} + K_2 \quad (15)$$

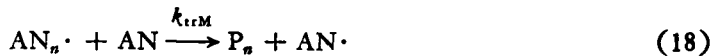
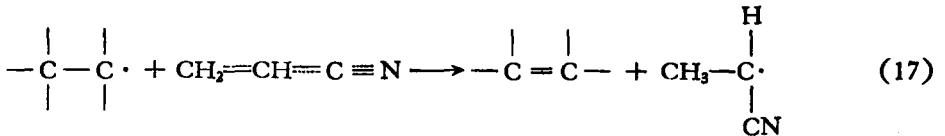
以 $R_p/[M]^2$ 和 $1/[M]$ 分别对 $1/\bar{P}_n$ 作图,所得结果完全相似, $1/\bar{P}_n = K$ (图 5). 代入(14)、(15)式:

$$\frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} = 0; \quad \frac{k_t}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} = 0$$

实际上,聚合反应以正常的速度进行,即 $R_p > 0$, 或 $k_p > 0$, 由此可得 $k_t = 0$. 当 $d[M \cdot]/dt = 0$ 时

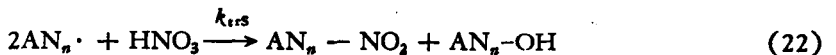
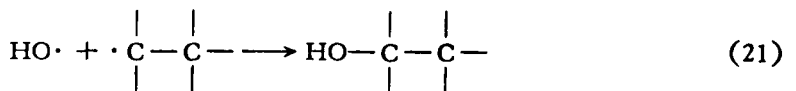
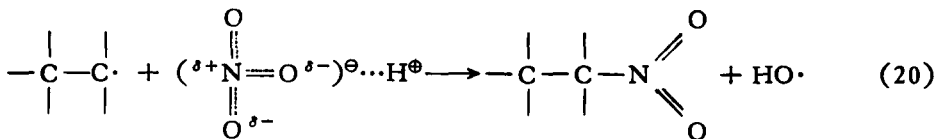
$$R_i = R_{tr} \quad (16)$$

(1) 链自由基向单体转移:



$$R_{trM} = k_{trM} [AN \cdot] [AN] \quad (19)$$

(2) 链自由基向溶剂转移



$$R_{trS} = k_{trS} [AN \cdot] [HNO_3]^{1/2} \quad (23)$$

以式(4)、(19)和(23)代入(16):

$$[\text{AN}\cdot] = \frac{k_i[\text{Mg}]^0[\text{AN}][\text{HNO}_3]}{k_{\text{trM}}[\text{AN}] + k_{\text{trS}}[\text{HNO}_3]^{1/2}} \quad (24)$$

式(24)代入式(6):

$$R_p = k_p \frac{k_i[\text{Mg}]^0[\text{AN}]^2[\text{HNO}_3]}{k_{\text{trM}}[\text{AN}] + k_{\text{trS}}[\text{HNO}_3]^{1/2}} \quad (25)$$

实验结果表明,在硝酸溶液中以金属镁引发丙烯腈聚合时,单体的反应级数是 1.0—2.2 (图 6),硝酸反应级数则介于 0.86—0.45 (图 7)。这是十分有意义的。显然,在聚合条件下,单体和硝酸的反应级数决定于链自由基向单体或硝酸的转移过程。

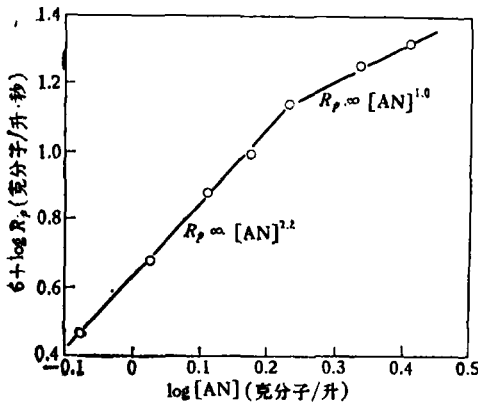


图 6 单体浓度对表观聚合速度的影响

聚合溶液: 35.00 毫升; Mg 用量 16.8 毫克 (1.97×10^{-2} 克原子/升), 硝酸浓度: 3.585 克分子/升, 聚合温度 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

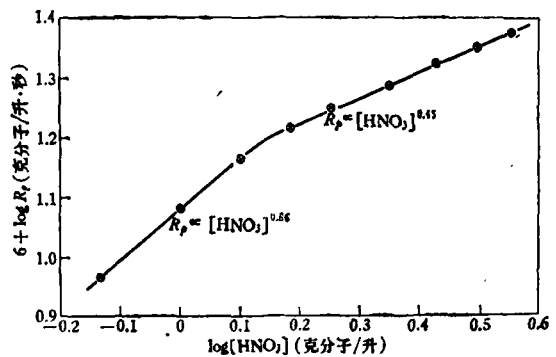


图 7 硝酸浓度对表观聚合速度的影响

聚合物溶液 26.45 毫升; Mg 用量 16.8 毫克, 丙烯腈浓度 1.60 克分子/升, 聚合温度: $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

如前文所述,单体和硝酸存在络合平衡,而且在一定浓度范围内是 1:1 络合形式存在。当某一组分过量时,游离的分子或离子即成为链自由基进攻的目标。

(1) 当 $[\text{HNO}_3] \leq [\text{AN}]$ 时, $k_{\text{trS}}[\text{HNO}_3]^{1/2} \ll k_{\text{trM}}[\text{AN}]$, 式(25)可写成:

$$R_p = \frac{k_p \cdot k_i}{k_{\text{trM}}} [\text{Mg}]^0 [\text{AN}] [\text{HNO}_3] \quad (26)$$

(2) 若 $[\text{HNO}_3] > [\text{AN}]$, 则 $k_{\text{trS}}[\text{HNO}_3]^{1/2} \gg k_{\text{trM}}[\text{AN}]$,

$$R_p = \frac{k_p \cdot k_i}{k_{\text{trS}}} [\text{Mg}]^0 [\text{AN}]^2 [\text{HNO}_3]^{1/2} \quad (27)$$

在实际操作中,为了使聚合反应保持在均相介质中进行,一般是调节组分比,使 $[\text{HNO}_3] > [\text{AN}]$, 在此条件下测得 $C_m = 0$ (图 8)。再综合图 6、7 的结果

$$R_p = K[\text{M}]^0 [\text{AN}]^{2.2} [\text{HNO}_3]^{0.45} \quad (28)$$

与式(27)和(28)是十分一致的。

在 $[\text{HNO}_3] > [\text{AN}]$ 的情况下,按比例改变单体浓度、硝酸浓度和金属镁用量 ($[\text{M}]:[\text{I}]:[\text{S}] = \text{常数}$), 得聚合时间与聚合转化率关系,以 R_p 对 $[\text{Mg}]^0 [\text{AN}]^{2.2} [\text{HNO}_3]^{0.45}$ 作图,直线斜率 $K = 4.4 \times 10^{-6}$ /秒(图 9)。代入式(28)

$$R_p = 4.4 \times 10^{-6} [\text{Mg}]^0 [\text{AN}]^{2.2} [\text{HNO}_3]^{0.45} \quad (29)$$

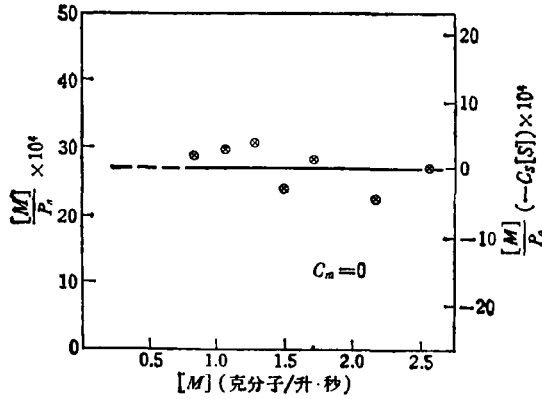


图 8 链自由基向单体转移
聚合转化率 $8.0 \pm 0.1\%$
 $[AN]/[HNO_3] = 0.222 \sim 0.770$ (克分子比)

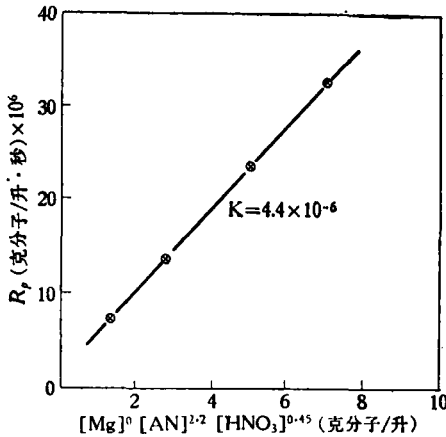


图 9 聚合条件对表观聚合速度的影响

聚合条件: $[Mg]:[AN]:[HNO_3] = 1.63 \times 10^{-2}:1.0:2.24$; 聚合溶液: 26.45 毫升; 温度 $35.0 \pm 0.1^\circ C$

[Mg] [AN] [HNO₃]
(克原子/升) (克分子/升) (克分子/升)

曲线 1	2.97×10^{-2}	1.82	4.08
曲线 2	2.61×10^{-2}	1.60	3.58
曲线 3	2.07×10^{-2}	1.28	2.86
曲线 4	1.57×10^{-2}	0.96	2.15

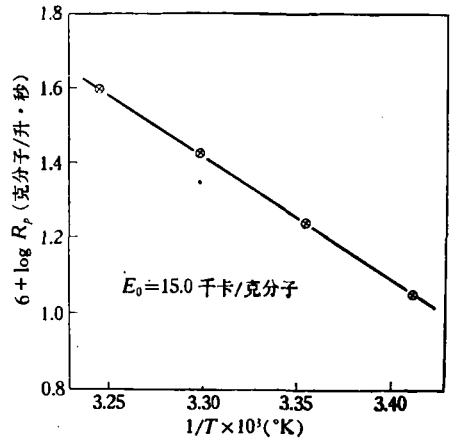


图 10 Arrhenius 方程式

聚合溶液: 34.96 毫升;
 $[Mg] = 1.97 \times 10^{-2}$ 克原子/升;
 $[AN] = 2.15$ 克分子/升;
 $[HNO_3] = 3.43$ 克分子/升

在 $20-35^\circ C$ 温度范围内, 表观聚合活化能 $E_0 = 15.0$ 千卡/克分子(图 10)。这与有关丙烯腈在水溶液中进行自由基型聚合的表观聚合活化能的值十分相近, 代入(29)式, 得聚合动力学式

$$R_p = 1.91 \times 10^5 e^{-15000/RT} [Mg]^0 [AN]^{2.2} [HNO_3]^{0.45} \quad (30)$$

致谢: 本文承黄葆同先生审阅, 并提出宝贵意见, 谨致衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 吴锦远, “丙烯腈聚合动力学 I. 电解引发聚合”, 未发表。
 [2] *Japan* 908(1960); *CA* 54, 19489i.
 [3] Onyon, P.F., *J. Polym. Sci.*, 22, 13(1956).
 [4] 程谔时, 高分子通讯, 4(3), 159(1960).
 [5] 中塚和夫, 高分子化学, 14, 613(1959).
 [6] 岡村誠三, 山下隆男, 纤维学会志, 9, 444(1953).
 [7] 吉田正俊, 田内啟介, 高分子化学, 20, 55b(1963).
 [8] 袖口貞夫, 渡边正元, 高分子化学, 18, 613(1961).
 [9] 誠内宏, 袖口貞夫, 渡边正元, 工业化学杂志, 67, 1479(1964).
 [10] 内田盛也, 长尾英夫, 工业化学杂志, 60, 507(1957).
 [11] 高桥彰, 山崎勇, 高分子化学, 14, 305(1957).
 [12] 袖口貞夫, 保科昌邦, 高分子化学, 18, 381(1961).
 [13] 袖口貞夫, 渡边正元, 高分子化学, 18, 273(1961).
 [14] 吴锦远, “丙烯腈在硝酸溶液中的溶解度”, 未发表。
 [15] Cornish, E. H., *Makromol. Chem.*, 64, 210(1963).

POLYMERIZATION KINETICS OF ACRYLONITRILE INITIATED BY METALLIC MAGNESIUM

Wu Chinyung

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In aqueous nitric acid solution, the polymerization of acrylonitrile initiated by metallic magnesium have been studied. The results show that the rate of polymerization is independent of the amount of magnesium used; when the concentration of nitric acid is higher than acrylonitrile, the equation of polymerization kinetics may be expressed as

$$R_p = 1.91 \times 10^5 e^{-15,000/RT} [Mg]^0 [AN]^{2.2} [HNO_3]^{0.45}$$

The copolymerization of acrylonitrile and methyl acrylate supports a free-radical mechanism for this polymerization.