

茂钛对乙烯类单体的催化聚合

II. 二氯二茂钛与二甲亚砷体系 对丙烯腈催化聚合的研究*

叶大铨 李贵华 刘道玉

(武汉大学化学系)

摘 要

本文研究了在光照射下 Cp_2TiCl_2 -DMSO 双组分体系对丙烯腈的催化聚合反应。DMSO 能显著地提高 Cp_2TiCl_2 催化丙烯腈聚合速度,并随光强变化而变化;停止光照时,聚合反应随之终止。聚合速度随温度升高而提高,与 $[Cp_2TiCl_2]^{1/2}$ 成正比。当加进 DPPH 时,出现相应的诱导期。这些都表明聚合反应为游离基过程。计算了速度 R_i 和 R_p , 速度常数 k_i 和 k_{tr} 及聚合总活化能 E_a 。

天津隆行等^[1]研究了二氯二茂钛对丙烯腈等单体的催化聚合,认为在二甲亚砷存在下,无光照时, Cp_2TiCl_2 可催化丙烯腈聚合,并提出经过 Cp_2TiCl_2 的 π - σ 转换之后,丙烯腈插入 $Ti-\langle \square \rangle$ 键而聚合的机理。我们曾证明^[2]: 不管有无二甲亚砷存在,无光照时, Cp_2TiCl_2 对丙烯腈等单体均无催化聚合活性。光照是 Cp_2TiCl_2 催化丙烯腈等单体聚合的必要条件。光照下, Cp_2TiCl_2 催化丙烯腈聚合为游离基机理。

为了考察 DMSO 对 Cp_2TiCl_2 催化丙烯腈聚合反应的影响,进一步证明聚合机理,本文研究了 Cp_2TiCl_2 -DMSO 双组分体系催化丙烯腈本体聚合反应。

实 验 部 分

试剂

Cp_2TiCl_2 , MERCK 公司试样,经甲苯中重结晶。1,1-二苯基-2-三硝基苯胍基(DPPH), 关东化学株式会社出厂的试剂,经电子顺磁共振仪测定为游离基型。丙烯腈和二甲亚砷均为市售化学纯试剂,经蒸馏。

实验方法

于避光下,将催化剂量的 DMSO 和 Cp_2TiCl_2 溶于丙烯腈并加到膨胀计中,抽真空,通氮三次,于真空下熔封后垂直置于玻璃恒温水槽内,光源置于槽外距膨胀计 6 厘米处。当膨胀计液柱升至最高点时,开始光照,测定液柱高度随时间变化。避光实验是在反应到

* 1982年8月26日收到。

一定时间后停止光照,同时加入墨汁使水浴呈黑色,继续测定膨胀计高度液柱随时间变化。

结果与讨论

1. 双组分与单组分催化体系的比较

将 Cp_2TiCl_2 和 DMSO 加入丙烯腈中,于光照下进行双组分体系的催化聚合。在同样条件下,进行 Cp_2TiCl_2 单组分催化聚合。结果见图 1。曲线 I 为双组分体系,反应初期的转化率较低,约 10 分钟后,聚合速度明显提高,转化率随时间变化成直线关系。曲线 II 为单组分体系,聚合速度随时间缓慢下降。若从曲线 I 和 II 上分别取若干点,求出其相应于各点的速度 R_p ,再用 R_p 对时间作图,则得图 2。图 2 中 I 为持续光照下的双组分体系,其聚合速度大体分为缓慢递增、急剧增加和相对平稳三个阶段。II 表示单组分体系,该曲线近似于抛物线,聚合速度呈现一个最大值。

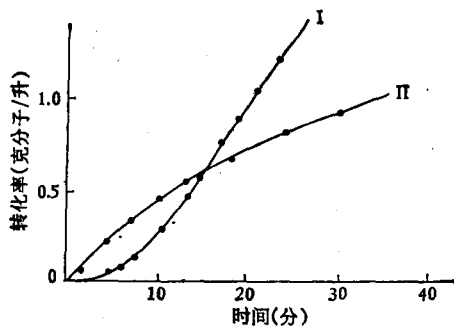


图 1 DMSO 对 Cp_2TiCl_2 催化活性的影响

$[Cp_2TiCl_2] = 4.02 \times 10^{-3}$ 克分子/升;

$[DMSO] = 16.08 \times 10^{-2}$ 克分子/升;

I 加 DMSO; II 不加 DMSO

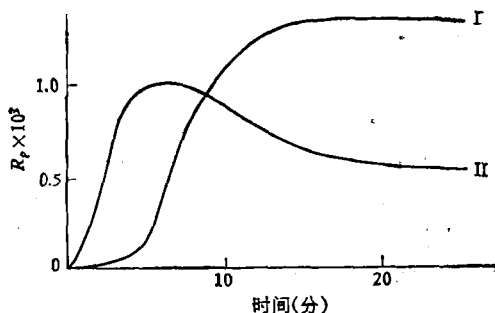


图 2 聚合速度比较

I: Cp_2TiCl_2 -DMSO 双组分体系

II: Cp_2TiCl_2 单组分体系

2. 光照对双组分催化聚合的影响

若在聚合过程中终止光照,其结果如图 3。曲线 I 为持续光照下所测得的。在相同条件下,光照至第 10 分钟时(箭头所示位置)终止光照,结果如曲线 III 所示。取图 3 曲线各点的聚合速度对时间作图,得图 4。曲线 III 箭头所示位置之前,为光照阶段,其曲线形状与持续光照的曲线 I 相似。当停止光照后,聚合速度急剧下降,直至零点。

关于光强对双组分催化聚合的影响是用不同功率的钨灯为光源进行实验的,见图 5。聚合速度随光强增大而加快。

3. 改变双组分量对催化聚合的影响

为了考察双组分体系中两组分各自对催化聚合速度的影响,采用固定其中一个组分而改变另一个组分的用量来观察。

固定 Cp_2TiCl_2 的用量而改变 DMSO 用量时,丙烯腈聚合转化率随时间变化的情况如图 6。曲线 c 至 h 这六条曲线处于一个小的斜率变化范围,表明在 4—160 倍的 DMSO 用量范围内,对 Cp_2TiCl_2 的催化活性影响不大。但曲线 a 却在反应进行约 21 分钟时,聚

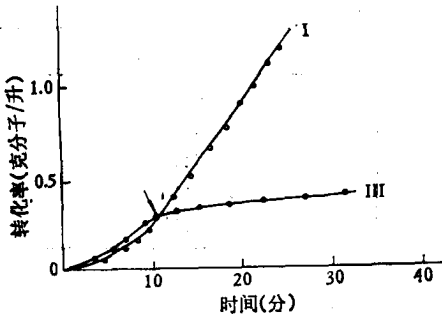


图3 光照对双组分体系催化活性的影响
I 为持续光照；II 为于“↓”处停止光照；
40℃；60W 钨灯

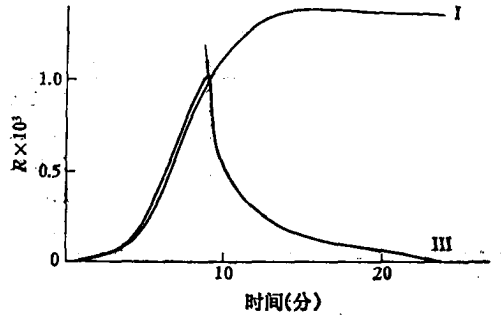


图4 聚合速度比较
I 为持续光照；II 为于“↓”处停止光照。

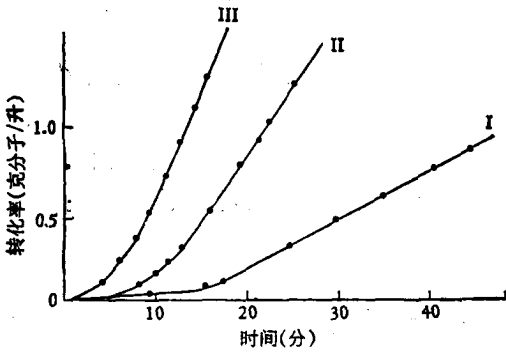


图5 光强对聚合速度的影响
I: 40W；II: 60W；III: 100W；钨灯；45℃。

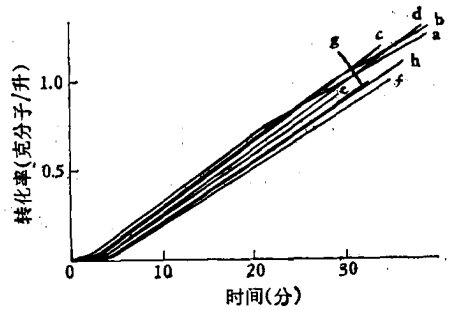


图6 DMSO 用量对 Cp_2TiCl_2 催化活性的影响
[Cp_2TiCl_2] = 4.02×10^{-3} 克分子/升；
令 [Cp_2TiCl_2] = 1, 则 a: 1; b: 2.6;
c: 4; d: 10; e: 60; f: 100; g: 140;
h: 160

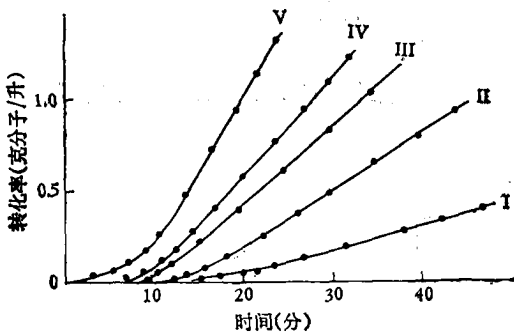


图7 Cp_2TiCl_2 用量对聚合速度的影响
[DMSO] = 16.08×10^{-3} 克分子/升；40℃；60W 钨灯。

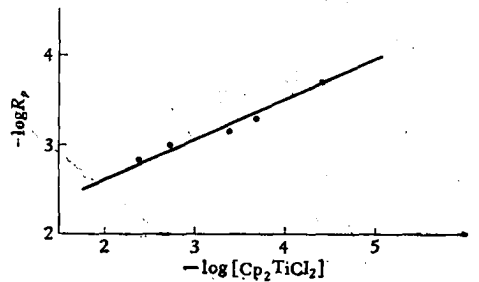


图8 $\log R_p$ 随 $\log [Cp_2TiCl_2]$ 变化

合速度开始降低；曲线 b 在约 26 分钟时，聚合速度开始降低。这大概是由于 DMSO 用量不足所引起的。

固定 DMSO 用量时， Cp_2TiCl_2 的用量对聚合速度的影响是显著的，其结果如图 7 所

表 1 Cp_2TiCl_2 的用量和相应的 R_p 值

曲线号	$[Cp_2TiCl_2]$ (克分子/升)	R_p (克分子/升/秒)
I	4.02×10^{-5}	3.16×10^{-4}
II	2.01×10^{-4}	5.22×10^{-4}
III	4.02×10^{-4}	7.10×10^{-4}
IV	2.01×10^{-3}	1.03×10^{-3}
V	4.02×10^{-3}	1.37×10^{-3}

示。

曾计算了图 7 中每条曲线的聚合速度 R_p ，列于表 1。图 7 与表 1 表明， Cp_2TiCl_2 用量在 $4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-3}$ 克分子/升范围内，聚合速度随 Cp_2TiCl_2 用量的增加而加快。

将表 1 中 Cp_2TiCl_2 用量及其相应的 R_p 值取对数，然后将 $\log R_p$ 对 $\log [Cp_2TiCl_2]$ 作图，则得一直线，如图 8，其斜率为 0.45，约为 1/2。结果表明，丙烯腈聚合速度与 $[Cp_2TiCl_2]^{1/2}$ 成正比。

图 7 各曲线经一小段弯曲之后均为一直线，其直线部分符合聚合速度对单体浓度一级反应方程式，即聚合速度对单体浓度为一级反应。

而图 6 的结果表明，在上述浓度范围内聚合速度不受 $[DMSO]$ 的变化而变化。

因此，丙烯腈用 Cp_2TiCl_2 -DMSO 双组分催化聚合的速度方程式可用下式表示：

$$R_p = k_a [Cp_2TiCl_2]^{1/2} [DMSO]^0 [M]$$

或表示为：

$$R_p = k_a [Cp_2TiCl_2]^{1/2} [M] \quad (1)$$

这与一般游离基引发聚合速度方程式一致。

4. 温度对双组分催化聚合的影响

不同温度下聚合实验的结果如图 9 所示。除曲线 IV 外，曲线 I, II 和 III 均有一小段弯曲，当温度从 $30^\circ C$ 升至 $50^\circ C$ 时，曲线的弯曲部分逐渐缩短， $60^\circ C$ 时，弯曲部分消失。可以推测，曲线的弯曲部分是 Cp_2TiCl_2 与 DMSO 反应形成活性络合物阶段，此时的聚合速度较低，当活性络合物达到一定浓度时，聚合反应则以较高的稳定速度进行。从图 5 可知，改变光强时，曲线的弯曲部分也发生相应的变化。

Tsutsui 等^[5]把 Cp_2TiCl_2 溶于 DMSO 中，加热而得到 $Cp_2TiCl_2 \cdot 4DMSO$ 络合物，支

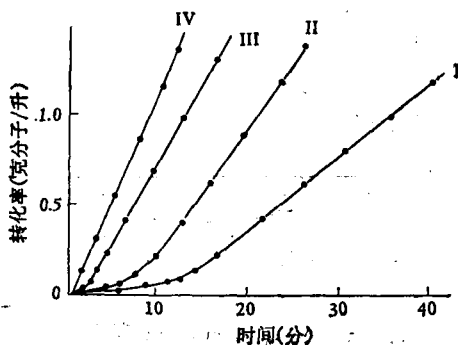


图 9 温度对 Cp_2TiCl_2 -DMSO 体系催化活性的影响
60W 钨灯

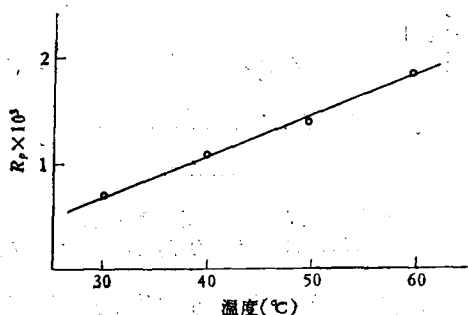


图 10 聚合速度随温度变化

表 2 温度及其相应的 R_p 和 $k_{总}$ 值

曲线号	温 度 (°C)	R_p (克分子/升/秒)	$k_{总}$ (升/克分子/秒)
I	30	6.8×10^{-4}	7.26×10^{-4}
II	40	1.12×10^{-3}	1.20×10^{-3}
III	50	1.45×10^{-3}	1.55×10^{-3}
IV	60	1.91×10^{-3}	2.04×10^{-3}

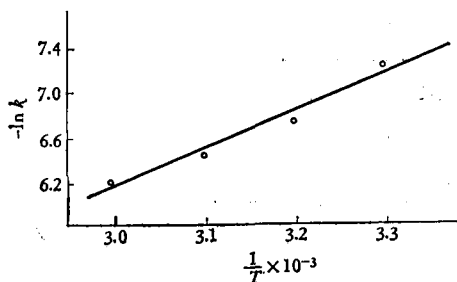
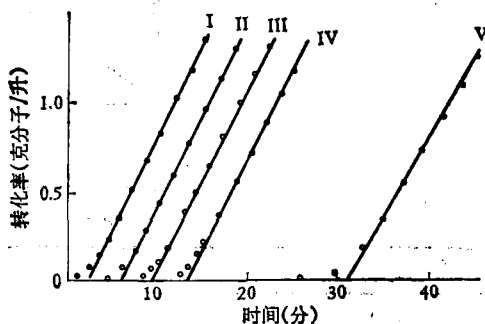
图 11 $\ln k$ 随 $1/T$ 变化

图 12 不同 DPPH 用量的聚合曲线

$[Cp_2TiCl_2] = 4.02 \times 10^{-3}$ 克分子/升;
 $[DMSO] = 16.08 \times 10^{-2}$ 克分子/升;
 40°C; 60W 钨灯

持了本文关于形成活性络合物的推论。

曾计算了图 9 各曲线的聚合速度 R_p ，并根据方程式 (1) 计算了总聚合速度常数 $k_{总}$ 。所得数值列于表 2。将 R_p 对温度作图 (图 10)，表明聚合速度随温度升高而加快。这是游离基型聚合所应遵循的规律。

众所周知，反应速度常数与温度有如下关系：

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

两边取对数，则得 $\ln k_{总} = \ln A - \frac{E}{RT}$ ，把 $\ln k_{总}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，得图 11。因而可以求得 Cp_2TiCl_2 -DMSO 双组分体系催化丙烯腈聚合的总活化能为：

$$E_{总} = 6.7 \text{ 千卡/克分子}$$

5. 双组分催化聚合诱导期的测定

为了进一步了解双组分体系催化丙烯腈聚合机理，测定了不同用量 DPPH 对聚合转化率的影响 (图 12)，求出了相应的诱导期 (表 3)。以 DPPH 的用量对相应的诱导期作图，得一直线 (图 13)。

DPPH 的浓度除以诱导期，即为体系中的引发速度，如方程 (2)：

$$R_i = [DPPH]/t_{i,n} \quad (2)$$

根据式 (2) 求得 $R_i = 2.3 \times 10^{-7}$ (克分子/升/秒)。

引发速度与引发速度常数有如下关系：

$$R_i = 2fk_i[I] \quad (3)$$

若令 $f = 1$ ，则求得 $k_i = 2.85 \times 10^{-5}$ (秒)。

由上可知,诱导期与 DPPH 的用量成正比,这一结果亦表明该聚合反应为游离基机理。

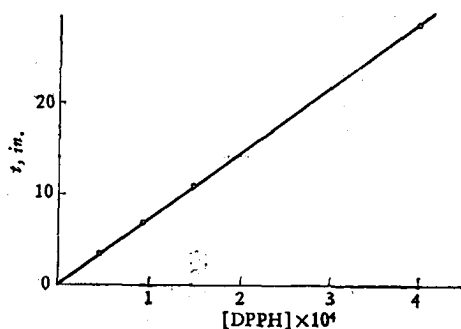


图 13 诱导期随 DPPH 用量而变化

表 3 DPPH 的用量及诱导期

曲线号	[DPPH] (克分子/升)	t_i , in. (分)
I	0	0
II	5.0×10^{-5}	3.55
III	1.0×10^{-4}	7.25
IV	1.5×10^{-4}	11.25
V	4.0×10^{-4}	28.7

参 考 文 献

- [1] 久保田静男、大津隆行, 高分子论文集(日) 1976, 33(4), 201.
 [2] a) Liu Daoyu, Ye Dakeng, Liu Dehai Ding Zirong Li guibua 2nd China-Japan-USA Symposium on Organometallic and Inorganic. Chemistry, Shanghai, 1982, p. 167.
 b) 叶大镗、李贵华、刘道玉, 催化学报, 1983, 4(1), 31.
 [3] Tsutsui, M., and Hudman, C. E., *Chem. Lett*; 1972, 777 (Japan).

VINYL POLYMERIZATION WITH TITANOCENES

II. ACRYLONITRILE POLYMERIZATION WITH TITANOCENE DICHLORIDE-DIMETHYL SULFOXIDE

Ye Dakeng, Li Guihua, Liu Daoyu

(Department of Chemistry, University of Wuhan)

ABSTRACT

Bulk polymerization of acrylonitrile in the presence of Cp_2TiCl_2 -DMSO under the irradiation of light had been investigated. The DMSO efficiently promoted the catalytic process. The rate of polymerization increased with the increase of intensity of light. Polymerization was terminated when the light was taken off. Based on the facts that the rate proportional to $[Cp_2TiCl_2]^{\frac{1}{2}}$, increased with the increase of temperature and there were induction periods in the presence of DPPH, a free radical mechanism was proposed. The rate R , the rate constants k and the activation energy E had also been calculated.