

过氧化氢的热分解及其引发丙烯腈聚合反应的研究*

邱醒宇 李冠军 平学真

(辽宁大学化学系, 沈阳)

摘 要

本文研究了过氧化氢在二甲基甲酰胺中的热分解反应, 测定了不同温度下的分解速率常数和表观活化能。同时研究了过氧化氢引发丙烯腈的聚合反应, 确定了聚合动力学方程。

关键词 过氧化氢、热分解、丙烯腈、自由基聚合、引发剂

羟端基遥爪聚合物, 对于制备嵌段共聚物和接枝共聚物有很大意义。由过氧化氢作为引发剂的自由基聚合是形成羟端基聚合物的最简单方法, 并已用于丁二烯、异戊二烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酰胺等的聚合^[1-6]。S. C. NG^[7]研究了过氧化氢引发甲基丙烯酰胺在60℃水介质中的聚合反应动力学, 表明该聚合反应体系是比较复杂的。

过氧化氢价廉易得, 而且分解后只生成水和氧, 容易从产物中除去, 其用于氧化-还原体系引发乙烯基单体的聚合反应, 已有很多研究, 但是单独作为引发剂则长期以来被认为活性过低不适于应用, 故其基础研究工作至今仍然很少。本文报告过氧化氢在二甲基甲酰胺中的热分解反应, 以及过氧化氢引发丙烯腈聚合反应动力学的研究结果。

实 验 部 分

1. 试剂

过氧化氢为分析纯。丙烯腈、二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯, 用前采用通常方法精制。

2. 过氧化氢的热分解

过氧化氢的热分解是在热分解瓶中于氮气氛下进行的。过氧化氢分解速率是采用碘量法分析未分解的过氧化氢含量的方法测定的。

3. 丙烯腈聚合反应

丙烯腈聚合是采用封管聚合方法。在净化处理后的厚壁玻璃安瓿管中, 小心地注入20毫升反应液, 经液氮冷冻、抽真空(10^{-3} mmHg)脱气后充入高纯氮气, 再冷冻抽空脱气, 如此反复进行三次后封口, 然后置入于恒温浴中进行聚合; 反应毕冷却反应器后启封, 以甲醇沉淀并滤出产物, 真空干燥($< 50^{\circ}\text{C}$)至恒重。

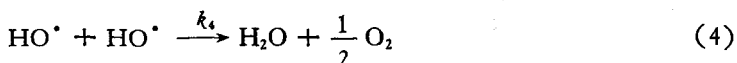
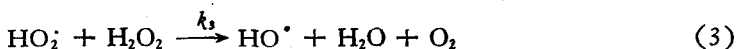
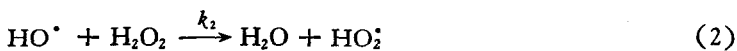
* 1988年10月2日收到。

结果与讨论

1. 过氧化氢在二甲基甲酰胺中的热分解反应

过氧化氢在 100℃ 以下的分解速率是较低的。实验结果表明, 过氧化氢分解速率随不同反应介质而异。在 60℃ 于 DMF 中其分解速率常数为 $2.15 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$; 而于水介质中 ($\text{pH} = 7$) 则为 $8.15 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1[7]}$ 。图(1)表明, 在 75℃ 于 DMF 中其分解速率常数为 $1.27 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$, 而同样条件下于 DMF-AN 混合介质中则为 $2.69 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ 。显然, 不同的反应介质导致其分解速率常数不同, 是由于过氧化氢热分解过程中, 存在诱导分解作用的缘故。

过氧化氢热分解是自由基反应, 其主要反应式可表示如下:



其中式(1)为通常的热分解; 式(2)和式(3)为诱导分解; 式(4)和式(5)为自由基终止反应, 包括偶合终止和歧化终止。所以, 在分解过程中, 过氧化氢消失速率可表示为:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{HO}^\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{HO}_2^\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] - k_5[\text{HO}^\cdot]^2 \quad (6)$$

稳态时, 自由基生成速率为零, 所以得到(7)式和(8)式

$$[\text{HO}^\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4 + k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (7)$$

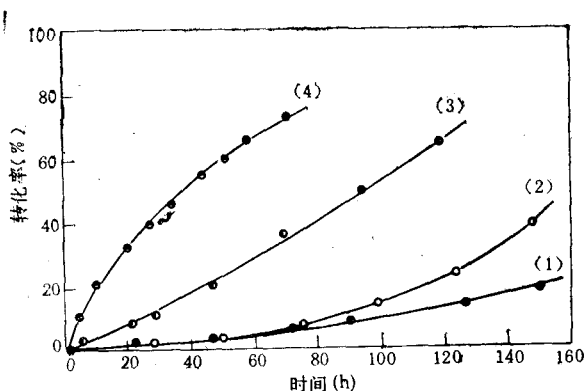
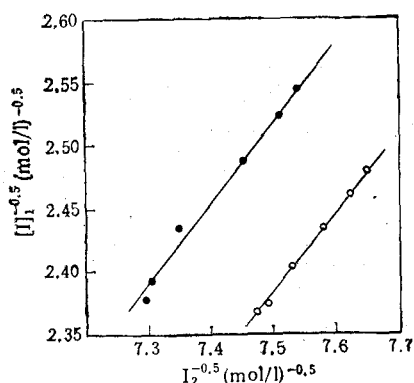
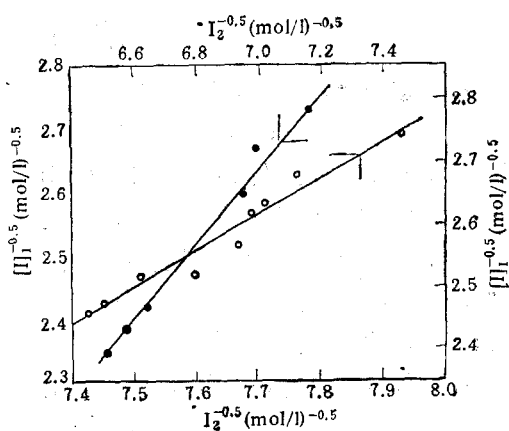


图1 H_2O_2 在 DMF 中热分解的速率曲线

- (1) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.241 mol/l; 60℃
- (2) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.241 mol/l; [AN] 2.016 mol/l; 75℃
- (3) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.252 mol/l; 75℃
- (4) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.020 mol/l; 105℃

图2 H_2O_2 热分解反应 $I_1^{-1/2}$ 与 $I_2^{-1/2}$ 的关系

- 105°C, I_{01} : 0.0179 mol/l
 I_{02} : 0.1780 mol/l
 ● 110°C, I_{01} : 0.0188 mol/l
 I_{02} : 0.1768 mol/l

图3 H_2O_2 热分解反应 $I_1^{-1/2}$ 与 $I_2^{-1/2}$ 的关系

- 115°C, I_{01} : 0.0181 mol/l
 I_{02} : 0.1718 mol/l
 ● 120°C, I_{01} : 0.0235 mol/l
 I_{02} : 0.1740 mol/l

$$[\text{HO}_2] = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4 + k_5} \right)^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2} \quad (8)$$

将(7)式与(8)式代入(6)式整理后得

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K'_1[\text{H}_2\text{O}_2] + K'_2[\text{H}_2\text{O}_2]^{1.5} \quad (9)$$

其中

$$K'_1 = \frac{k_1 k_4}{k_4 + k_5}; \quad K'_2 = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4 + k_5} \right)^{1/2}$$

显然, 分解速率常数 K'_1 与 k_1 , k_4 和 k_5 有关, K'_2 为诱导分解总速率常数。将(9)式积分之, 可得

$$\ln \left(\frac{a + [\text{H}_2\text{O}_2]_t^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_t^{1/2}} \right) - \ln \left(\frac{a + [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0^{1/2}} \right) = \frac{K'_1}{2} t \quad (10)$$

其中 $a = K'_1/K'_2$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ 分别为过氧化氢的起始浓度和分解时间为 t 时的浓度。

在热分解开始时, 两个不同过氧化氢浓度 I_{01} 和 I_{02} , 经过同样时间 t 后, I_{01} 和 I_{02} 变为 I_1 和 I_2 , 则(10)式可表示为

$$I_1^{-1/2} = b I_2^{-1/2} + \frac{b-1}{a} \quad (11)$$

其中

$$b = \frac{I_{02}^{1/2}(a + I_{01}^{1/2})}{I_{01}^{1/2}(a + I_{02}^{1/2})}$$

以 $I_1^{-1/2}$ 对 $I_2^{-1/2}$ 作图得一直线, 即可求得 a 值和 b 值。图(2)和图(3)表明了不同温度下, 过氧化氢热分解的 $I_1^{-1/2}$ 与 $I_2^{-1/2}$ 的关系。

表 1 不同温度下过氧化氢在 DMF 中的热分解

T (°K)	b	$K'_1 \times 10^6$ (s ⁻¹)	$K'_2 \times 10^5$ (10 ⁻² · mol ^{-0.5} · s ⁻¹)
378	0.65	1.12	0.78
383	0.65	1.84	1.24
388	0.57	3.03	1.30
393	0.62	4.54	1.94

将 a 值代入(10)式作图求得 K'_1 值, K'_2 值可从 $a = K'_1/K'_2$ 关系式得到。表(1)列出不同温度下,过氧化氢热分解的实验结果。

表(1)可见,温度对分解速度的影响很大。图(4)表明了 $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$ (°K⁻¹) 之间的关系,速率常数 K'_1 和 K'_2 可用 Arrhenius 经验关系式表示

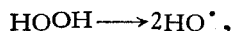
$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

其中 E_a 为 Arrhenius 活化能, T 为 Kelvin 温度。以 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线,从其斜

率和截距得到 E'_{a1} 和 E'_{a2} 值分别为 118KJ/mol 和 70KJ/mol。

2. 过氧化氢引发的丙烯腈聚合

过氧化氢热分解产生一对 OH 自由基,



羟基自由基能引发乙烯基单体聚合,生成羟端基聚合物。由于过氧化氢热分解的活化能较高,通常在较高温度下使用。实验结果表明,在本文聚合条件下,丙烯腈在 105°C 是相当稳定的,在 50 小时后其聚合转化率为 0.28%,所以在本研究工作中,可以忽略其热聚合的影响。

表(2)列出丙烯腈聚合转化率和产物分子量与过氧化氢浓度、单体浓度和反应时间的关系。表明丙烯腈聚合转化率随单体浓度、引发剂浓度增大而增高;产物分子量则随单体浓度增大而增大,而随引发剂浓度增加而下降;而且随着反应时间延长而略为下降,这可能是由于聚合过程中,存在聚合产物降解反应所致。

分别固定过氧化氢浓度,改变丙烯腈浓度;固定丙烯腈浓度而改变过氧化氢浓度,于 105°C 在 DMF 中进行聚合,测定其聚合反应速率 (R_p),结果列于表(3)。以 $\lg R_p$ 对 $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$ 和 $\lg (R_p)$ 对 $\lg [\text{AN}]$ 作图可得直线(图(5));从而得到浓度指数为 0.39 和 1.85;因此过氧化氢引发丙烯腈聚合速度方程为

$$R_p = K[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.39}[\text{AN}]^{1.85} \quad (13)$$

显然,式(13)中过氧化氢浓度指数值小于 0.5,与一般自由基聚合的引发剂浓度半级反应

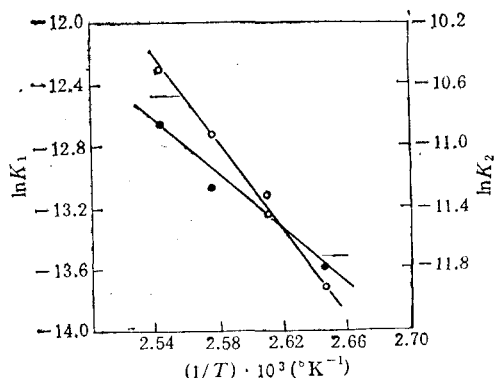


图 4 过氧化氢热分解反应 $\ln K'_1$, $\ln K'_2$ 与 $1/T$ (°K⁻¹) 的关系

表 2 过氧化氢引发丙烯腈的聚合^(a)

NO.	$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^2$ (mol/l)	$[\text{AN}]$ (mol/l)	t (h)	转化率 (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3(c)}$
01(b)	0.30	2.95	5	29.6	6.51
02(b)	0.30	2.95	10	44.8	5.71
03	0.30	2.95	15	58.1	5.54
04	0.30	2.95	20	58.3	5.50
05	0.00	5.06	20	0.2	—
06	0.00	5.06	50	0.3	—
07	0.10	2.46	15	46.6	6.68
08	0.48	2.46	15	61.4	3.36
09	0.66	2.46	15	62.9	2.74
10	0.30	1.92	15	47.3	3.68
11	0.30	2.46	15	59.4	4.50
12	0.30	3.40	15	61.0	7.67

(a) DMF 作溶剂,封管内反应液为 20ml, 聚合温度为 100°C;

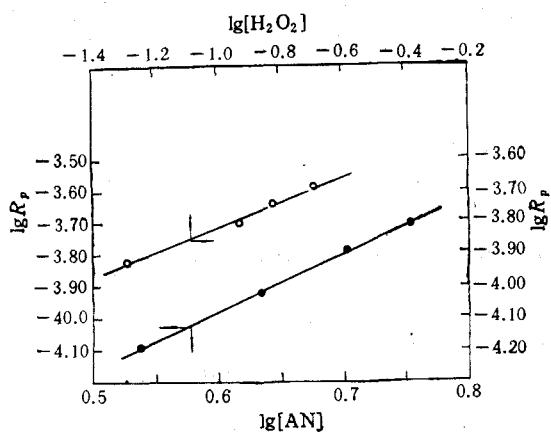
(b) 聚合反应温度为 105°C;

(c) 粘度法测定分子量,并按下式计算 $\bar{M}_n$ ^[8]

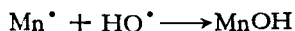
$$[\eta] = 57 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.57} \quad (25^\circ\text{C}, \text{DMF}, \bar{M}_n < 2 \times 10^4)$$

表 3 丙烯腈聚合反应速率 (R_p) 与过氧化氢浓度 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) 和丙烯腈浓度 ($[\text{AN}]$) 的关系
(105°C, 于 DMF 中)

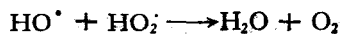
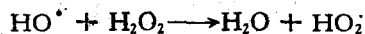
$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^2$ (mol/l)	$[\text{AN}]$ (mol/l)	$R_p \times 10^4$ (mol/l · s)	$\frac{R_p \times 10^5}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.39} [\text{AN}]^{1.85}}$
5.33	3.49	0.80	2.49
5.33	4.32	1.19	2.49
5.33	5.67	1.96	2.48
5.33	5.04	1.62	2.55
12.04	4.32	1.52	2.31
15.47	4.32	1.81	2.50
20.53	4.32	2.02	2.50

图 5 $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{AN}]$, $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$ 的关系(1) 105°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] 5.33 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (2) 105°C, $[\text{AN}] 4.322 \text{mol/l}$

偏离,这是由于其初级自由基部分消耗于包括下列链式自由基反应的副反应



以及^[9,10]



因此导致了聚合引发效率(f)的降低。

参 考 文 献

- [1] Pinazzi, C., Legeay, G. and Brosse, J. C., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 2509.
- [2] Pinazzi, C., Lenain, J. C., Brosse, J. C. and Legeay, G., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2861.
- [3] Brosse, C., Legeay, G., Bonnier, M. and Pinazzi, C., *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 1737.
- [4] Brosse, J. C., Lenain, J. C. and Gauthier, J. M., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2685.
- [5] Richards, D. H., *Polymer*, 1983, 24, 883.
- [6] Idage, B. B., Vernekar, S. P. and Ghatge, N. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 385.
- [7] NG, S. C., *Eur. Polym. J.*, 1982, 18, 917.
- [8] 郑昌仁, 高聚物分子量及分子量分布, 化学工业出版社, 1936.
- [9] Kornfeld, G., *Z. Physik. Chem.*, 1935, B29, 205.
- [10] Lea, D. E., *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 81.

STUDIES ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE AND INITIATED ACRYLONITRILE POLYMERIZATION

QIU Xingyu, LI GuanJun and PING XueZhen

(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang)

ABSTRACT

The thermal decomposition of hydrogen peroxide in DMF and the polymerization of acrylonitrile initiated by hydrogen peroxide were studied. The rate constants and activation energy of thermal decomposition of hydrogen peroxide in DMF were determined. And from the kinetic data measurements of the polymerization of acrylonitrile in DMF at 105°C, the polymerization rate equation of acrylonitrile was presented as

$$R_p = K[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.39}[\text{AN}]^{1.85}$$

Key words Hydrogen peroxide, Thermal decomposition, Initiator, Acrylonitrile, Radical polymerization