

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 引发淀粉与丙烯腈接枝 聚合反应的动力学研究*

田汝川 韦雨春**

(天津大学化学系, 天津)

摘 要

以 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 为引发剂, 研究了丙烯腈与玉米淀粉的接枝共聚反应。由实验结果求出了反应速率与引发剂浓度、单体浓度、淀粉浓度和反应温度的关系, 推导并验证了接枝反应动力学模型, 探讨了反应机理, 求得了接枝反应活化能。

关键词 淀粉、丙烯腈、接枝共聚、焦磷酸锰、动力学

淀粉的接枝共聚是一个较新的研究领域, 用 Ce^{4+} 离子作引发剂, 引发淀粉与烯类单体的接枝共聚已作了广泛的研究^[1]。目前, 人们的注意力集中于寻找廉价、高效的引发剂。H. Singh 等^[2]报道用 $\text{Mn}^{3+}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系引发聚糖与单体的接枝共聚, Patra 等^[3]也报道了用 $\text{Mn}^{3+}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系引发烯类单体与直链淀粉的接枝共聚反应, 但接枝效率都很低。近年来, Mehrotra 和 Rånby^[4-7]研究了用三酸式焦磷酸合锰(III)络阴离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 引发淀粉与丙烯腈的接枝, 发现其引发效能高, 均聚物生成量很低, 是一种较为理想的引发剂。本文对 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 引发淀粉与丙烯腈的接枝共聚进行了动力学研究, 初步探讨了该接枝共聚反应的机理。

实 验 部 分

1. 材料及药品

玉米淀粉: 华北制药厂淀粉分厂产品, 用前未再处理。

丙烯腈: 分析纯, 天津化学试剂二厂产品。用前用氯化钙干燥, 蒸馏收集 $77.3 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 组份, 保存于冰箱中备用。

高锰酸钾: 分析纯, 天津化学试剂三厂产品。

焦磷酸钠: 分析纯, 天津南开化工厂产品。

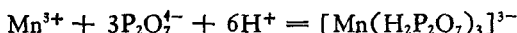
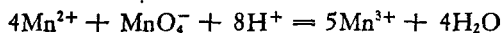
硫酸锰: 分析纯, 天津化学试剂一厂产品。

硫酸: 分析纯, 天津化学试剂五厂产品。

2. 引发剂制备

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 络阴离子的生成反应为:

* 1988年7月21日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 现天津轻工业学院。



按上述反应式的摩尔比,取一定量的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 分别溶于蒸馏水中,再配制一定浓度的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液。将 MnSO_4 溶液倒入 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中(保持 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子过量),调节 pH 值至 6,然后边搅拌边滴加 KMnO_4 溶液,至全部加完,得一定浓度的 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 溶液。

3. 实验步骤

(1) 接枝聚合方法:取一定量的淀粉分散于盛有蒸馏水的烧瓶中,此烧瓶备有冷凝器、搅拌器、导气管和温度计。通入氮气,于 30°C 预溶胀 30 分钟,升温至聚合温度 ($\pm 1^\circ\text{C}$),加入丙烯腈,搅拌,再加入引发剂,保持 H_2SO_4 浓度为 $80 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$,反应达规定的时间,加入阻聚剂终止反应。产物用乙醇沉淀,过滤,继之用 50% 和 95% 的乙醇洗至中性,再用无水乙醇脱水,最后将产品放入真空干燥箱中,在小于 60°C 温度下干燥至恒重。

(2) 分离均聚物:将 2 克产品分散于 100 毫升二甲基甲酰胺中,于 $50 \rightarrow 60^\circ\text{C}$ 下,搅拌,回流 8 个小时,然后离心分离。用乙醇洗涤沉淀,得纯接枝共聚物,于滤液中加入乙醇,析出沉淀、过滤、洗涤,得均聚物。然后分别将接枝物和均聚物在小于 60°C 温度下真空干燥至恒重。

(3) 除去接枝物中的淀粉骨架:取 1 克接枝物分散于 100 毫升浓度为 $1(\text{mol/L})$ 的盐酸中,加热回流 3 个小时,以除去淀粉骨架。过滤残存固体,得接枝物中侧链聚丙烯腈(PAN),然后使之在 60°C 以下真空干燥至恒重。

4. 接枝率和接枝聚合速率

(1) 接枝率 $G(\%)$:按下式计算接枝率¹⁾

$$G(\%) = \frac{\text{接枝物中 PAN 的重量}}{\text{原淀粉重量}} \times 100(\%)$$

(2) 接枝聚合速率 (R_p):在本实验中,接枝聚合速率 R_p 以单位时间内参加接枝反应的丙烯腈(AN)浓度变化来表示,因此:(i)在接枝反应过程中,接枝链上的 AN 量随反应时间的增长而增加,由二者关系曲线求反应初期的斜率,即为反应初期接枝聚合速率。(ii)当淀粉的量不变时, $\frac{dG}{dt}$ 与 R_p 成正比,所以可以用 $\frac{dG}{dt}$ 与引发剂浓度,单体浓度的关系来考察 R_p 与它们之间的关系。

结 果 与 讨 论

1. 引发剂浓度对接枝的影响

固定淀粉(Anhydrous Glucose Unit)浓度 $[\text{AGU}] = 0.216(\text{mol/L})$ 和单体浓度 $[\text{AN}] = 0.917(\text{mol/L})$,使引发剂浓度 $[\text{Mn}^{3+}]$ 在 $(0.5-3.0) \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 范围内变化,在 30°C 温度下,反应不同时间,得图 1 所示的实验结果,表明增加引发剂浓度可使

1) 按酸解称重法和定氮法求得的接枝率基本一致,因此,本实验采用酸解称重法求接枝率。

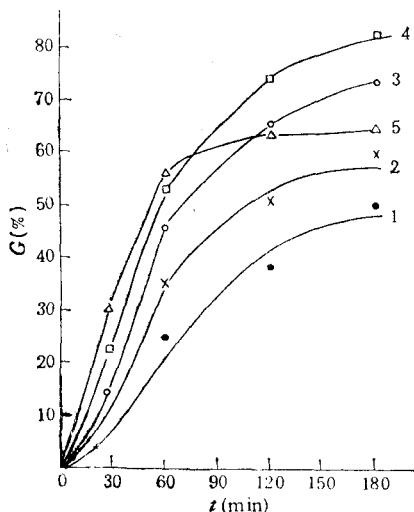


图1 引发剂浓度与接枝率的关系
 $[\text{Mn}^{3+}] \times 10^{-3} (\text{mol/L})$: (1) 0.5; (2) 1.0; (3) 2.0; (4) 2.5; (5) 3.0.

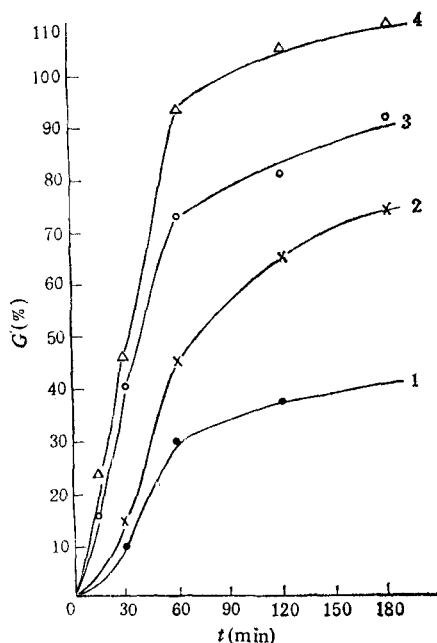


图2 单体浓度与接枝率的关系
 $[\text{AN}] (\text{mol/L})$: (1) 0.611; (2) 0.917; (3) 1.221; (4) 1.528.

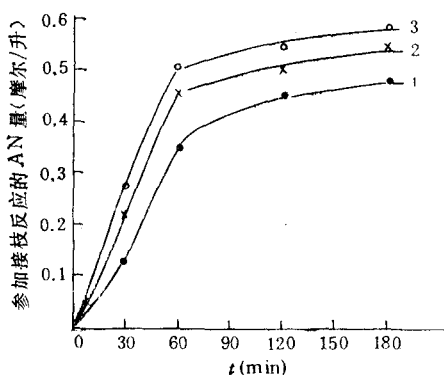


图3 淀粉浓度对接枝的影响
 $[\text{AGU}] (\text{mol/L})$: (1) 0.216; (2) 0.270; (3) 0.324

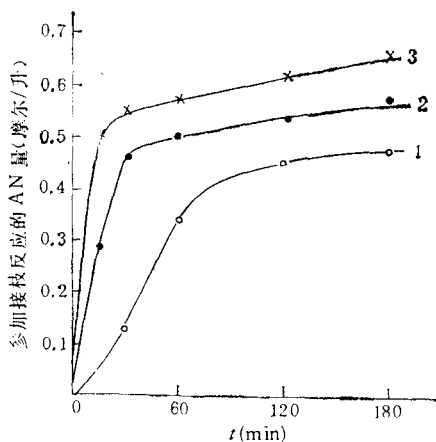


图4 反应温度对接枝的影响
 反应温度(°C): (1) 30; (2) 40; (3) 50

接枝率增大,但当引发剂浓度达 $3.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$ 时,反应后期的接枝率却比 $[\text{Mn}^{3+}]$ 为 $(2.0-2.5) \times 10^{-3} (\text{mol/L})$ 时的接枝率低。

2. 单体浓度对接枝的影响

使 $[\text{AGU}] = 0.216 (\text{mol/L})$ 、 $[\text{Mn}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$ 不变,改变单体浓度 $[\text{AN}] = 0.611-1.528 (\text{mol/L})$,在 30°C 条件下进行反应。图2的实验结果表明,接枝

率随单体浓度的增加而增大。

3. 淀粉浓度对接枝的影响

在 $[Mn^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 和 $[AN] = 0.917(\text{mol/L})$ 不变的条件下, 改变 $[AGU] = 0.216 - 0.324(\text{mol/L})$, 在 30°C 下进行反应, 结果如图 3 所示, 随淀粉浓度的增加, 接枝聚合的 AN 量增大。

4. 温度对接枝反应的影响

为考察温度对接枝反应的影响, 使 $[Mn^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 、 $[AN] = 0.917(\text{mol/L})$ 、 $[AGU] = 0.216(\text{mol/L})$, 在温度为 $30 - 50^{\circ}\text{C}$ 下进行反应。图 4 说明, 随反应温度上升聚合速率提高, 符合一般的聚合规律。

5. 聚合反应表现速率方程和表现活化能

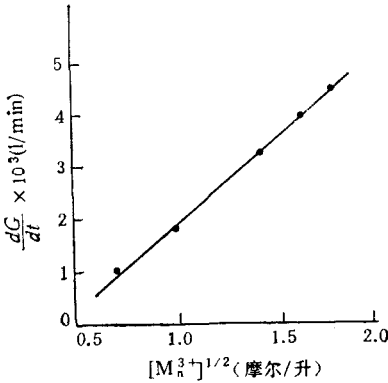


图 5 dG/dt 与 $[Mn^{3+}]^{1/2}$ 的关系

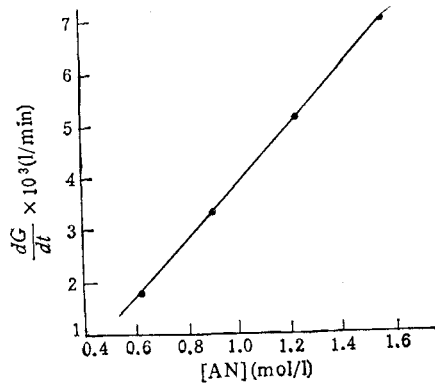


图 6 dG/dt 与 $[AN]$ 的关系

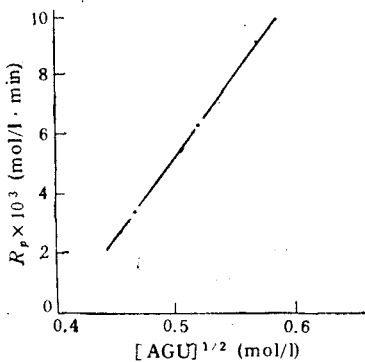


图 7 R_p 与 $[AGU]^{1/2}$ 的关系

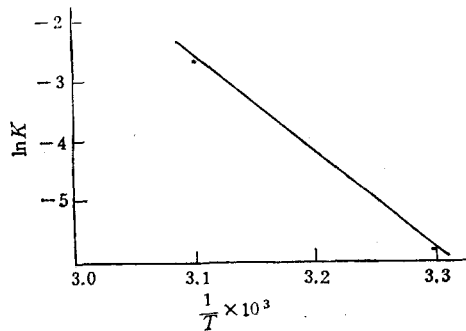


图 8 温度与表现速率常数的关系

表 1 不同反应温度下的表现反应速率常数

反应温度 T(K)	303	313	323
表现反应速率常数 $K(\text{L/mol} \cdot \text{s})$	2.9×10^{-3}	1.95×10^{-2}	7.29×10^{-2}

由图 5、6、7 表明, 在反应初期 $\frac{dG}{dt}$ 与 $[\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}$ 、 $[\text{AN}]$ 和 R_p 与 $[\text{AGU}]$ 的关系均为直线, 亦即 R_p 与 $[\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}$ 、 $[\text{AN}]$ 、 $[\text{AGU}]^{\frac{1}{2}}$ 成正比。故接枝聚合反应的表观速率方程应为:

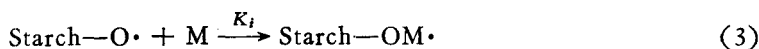
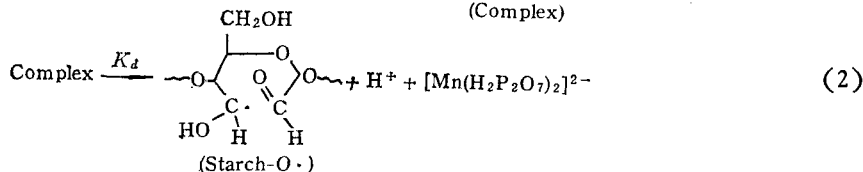
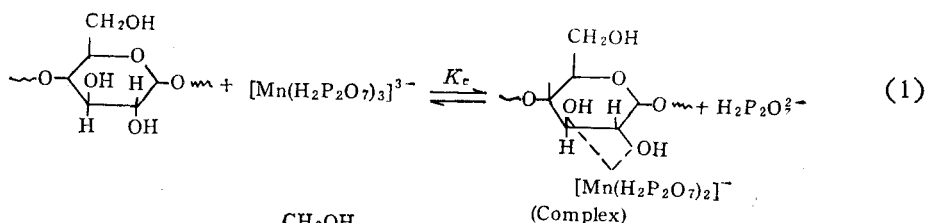
$$R_p = K[\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}[\text{AGU}]^{\frac{1}{2}}[\text{AN}] \quad (1)$$

由(1)式求得表观速率常数 K 列于表 1, 且 $\ln K - \frac{1}{T}$ 成线性关系(见图 8)。根据 Arrhenius 方程 $K = K_0 e^{\frac{-E}{RT}}$, 由最小二乘法求得指前因子 $K_0 = 3.37 \times 10^2 (\text{L/mol} \cdot \text{s})$ 、表观活化能 $E = 25.90 (\text{kJ/mol})$ 。

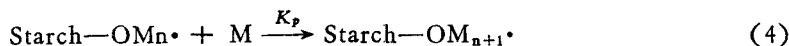
6. 接枝聚合反应机理的探讨

根据实验事实和有关文献报道^[4,7,8], 可以认为 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 引发淀粉与丙烯腈接枝聚合反应可能有如下历程:

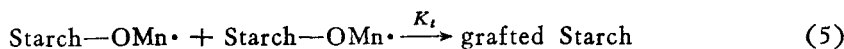
(1) 引发



(2) 链增长



(3) 链终止



在稳态聚合下, 根据等活性理论, 则有:

$$K_c = \frac{[\text{Complex}][\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}}{[\text{AGU}][\text{Mn}^{3+}]},$$

$$K_d[\text{Complex}] = K_i[\text{Starch-OMn}\cdot]^2,$$

$$[\text{Starch-OMn}\cdot] = \left(\frac{K_d K_c}{K_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{[\text{AGU}]^{\frac{1}{2}} [\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}},$$

聚合速率方程则表达为:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p[\text{Starch-OMn}\cdot][M] = K_p\left(\frac{K_d K_e}{K_t}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{[\text{AGU}]^{\frac{1}{2}}[\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}[M]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II})$$

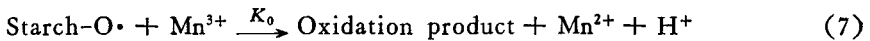
由于配制 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ 溶液时, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 过量, 可以认为 $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]$ 近似为常数。

设 $K = K_p\left(\frac{K_d K_e}{K_t}\right)^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]^{\frac{1}{2}}$, 于是 (II) 式可写为:

$$R_p = K[\text{Mn}^{3+}]^{\frac{1}{2}}[\text{AGU}]^{\frac{1}{2}}[\text{AN}] \quad (\text{III})$$

比较式 (I) 与 (III), 两式完全一致, 由此可以认为上述的接枝聚合反应机理是合适的。

由上述反应机理可见, 当引发剂浓度在 $(0.5 - 2.5) \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 范围内, 链终止主要是双基偶合终止。Mehrotra 和 Rånby⁽⁷⁾ 曾提出过 Mn^{3+} 离子参与终止反应的假设, 但他们未提出有力的论证。而本研究中, 发现了当 $[\text{Mn}^{3+}]$ 达到 $3.0 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 时, 反应后期的接枝率比 $[\text{Mn}^{3+}]$ 为 $(2.0 - 2.5) \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 时的接枝率要低, 这一现象说明, 当 $[\text{Mn}^{3+}] = 3.0 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 时, Mn^{3+} 离子有可能参加了终止反应。则上述反应机理中, 终止反应有:



同样在稳态聚合下, 按等活性理论, 则有:

$$[\text{Starch-OMn}\cdot] = \frac{K_e K_i K_d}{K_t} \cdot \frac{[\text{AGU}][M]}{(K_i[M] + K_0[\text{Mn}^{3+}])([\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

于是:

$$R_p = \frac{K_e K_i K_d K_p}{K_t} \cdot \frac{[\text{AGU}][\text{AN}]^2}{(K_i[\text{AN}] + K_0[\text{Mn}^{3+}])([\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}])} \quad (\text{IV})$$

由 (IV) 式可见, 这时随 $[\text{Mn}^{3+}]$ 增大, R_p 会减小, 这与实验事实相符, 也与 Gugliemelli 等^[9]研究 Ce^{4+} 离子引发淀粉与丙烯腈接枝反应的结果相类似。

参 考 文 献

- [1] Fanta, G. F., in Block and Graft Copolymerization, Vol.1, Ceresa. R. J., Wiley-Interscience, New York, 1973, chap.1.
- [2] Singh H., Thampy R. T., and Chipalratti V.B., *J. Polymer Sci., A*, 1965, 3, 4289.
- [3] Patra S. K., Ghosh S., Patnaik B. K. and Thampy R. T., *Chem. Soc.(London). Sym.*, 1968, 233.
- [4] Mehrotra R. and Rånby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1647.
- [5] Mehrotra R. and Rånby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 3407.
- [6] Mehrotra R. and Rånby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 2991.
- [7] Doba T., Rodehed C. and Rånby B., *Macromolecules*, 1984, 17, 2512.
- [8] Drummond A. Y. and Waters W. A., *J. Chem.Soc.*, 1953, 3119.
- [9] Gugliemelli L. A., Swanson C. L. and Doane W. M., *J. Polym. Sci.*, 1973, 11, 2451.

KINETICS OF GRAFTING ACRYLONITRILE ONTO STARCH BY MANGANIC PYROPHOSPHATE INITIATION

TIAN Ruchuan and WEI Yuchun

(Tianjin University, Tianjin)

ABSTRACT

The graft copolymerization of acrylonitrile onto corn starch was investigated using manganic pyrophosphate $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$ as initiator. The effects of initiator concentration, monomer concentration, starch concentration and temperature on the grafting reaction have been examined. The results obtained are.

1. In the range of $[\text{Mn}^{3+}]$ value from 2.0 to 2.5 ($\times 10^{-3}\text{mol/L}$), the grafting reaction was dominantly terminated by polymer radical combinations, the polymerization rate is expressed as:

$$R_p = K_0 e^{\frac{-E}{RT}} [\text{Mn}^{3+}]^{1/2} [\text{AGU}]^{1/2} [\text{AN}]$$

From Arrhenius equation, with least square method K_0 was calculated to be $3.37 \times 10^2 (\text{L/mol} \cdot \text{s})$ and activation energy E to be $25.90 (\text{kJ/mol})$.

2. When $[\text{Mn}^{3+}]$ was increased to $3.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, Mn^{3+} ion may terminate the grafting reaction and the rate equation is described as:

$$R_p = \frac{K_c K_i K_d K_p}{K_t} [\text{AN}]^2 \frac{[\text{AGU}]}{(K_i [\text{AN}] + K_0 [\text{Mn}^{3+}]) [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

Key words Starch, Acrylonitrile, Graft copolymerization, Manganic pyrophosphate, Kinetics