

芳香族重氮盐氧化还原 引发体系的研究

III. 芳香族重氮盐与亚铁盐氧化还原引发 丙烯腈聚合过程中微量铜离子的影响*

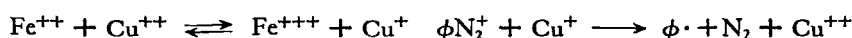
蒋硕健 刘光畅 林楚华 洪啸吟**

(北京大学化学系)

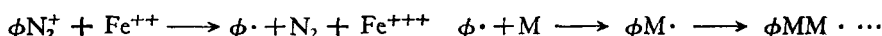
摘 要

以苯重氮硼氟酸盐与亚铁盐在微量铜离子存在时能引发丙烯腈聚合, 聚合速率服从: $R \propto [\phi N_2^+]^{1/2} [Fe^{++}]^{1/4} [Cu^{++}]^{1/4}$,

氧化还原引发历程为:



$\phi \cdot + M \rightarrow \phi M \cdot \rightarrow \phi MM \cdots$ 该历程符合上述动力学关系。但使用对硝基苯重氮硼氟酸盐时, 微量铜离子对聚合反应速率影响不大, 与亚铁盐浓度在一定范围呈 $R \propto [Fe^{++}]^{1/2}$ 的关系, 因此例的引发历程为:



苯环上推电子取代基降低了重氮基的氧化势, 如对位取代甲氧基、甲基或没有取代基都不能用纯亚铁盐引发丙烯腈聚合, 需有微量铜盐存在才能聚合。而拉电子取代基如对位取代硝基、羧基可用纯亚铁盐引发聚合。

在研究不同取代基对于苯重氮盐氧化还原引发丙烯腈水溶液沉淀聚合时, 发现在亚铁盐中含有微量铜离子对聚合反应速率有很大影响^[1]。因此我们研究了苯重氮盐和对硝基苯重氮盐与亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合过程中微量铜离子存在的影响和聚合动力学, 以及其它取代苯重氮盐与亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合过程中微量铜离子的影响。

实 验 部 分

重氮硼氟酸盐制备

重氮硼氟酸盐系自制, 方法见前文^[1]。产物分解点符合文献值^[2]。

聚合方法

在 30×300 毫米试管中加入定量蒸馏水, 2 毫升丙烯腈和定量的硫酸亚铁, 硫酸铜水溶液, 盖严摇匀, 置入 30±1℃ 的恒温槽内。10 分钟后加入重氮盐的乙腈溶液, 总体积 25

* 本刊于 1979 年 7 月 5 日收到, 1980 年 10 月 20 日修改完毕。

** 刘光畅现在云南昆明工学院; 林楚华现在湖南长沙轻工业研究所; 洪啸吟现在北京市化工研究院。

毫升,盖严摇匀。时间以加入重氮盐后开始计算,以溶液刚出现混浊所需时间为诱导期,聚合一定时间后,迅速将聚合物滤入已恒重的玻璃砂芯漏斗,用水、丙酮洗涤,吸干,然后在 60℃ 烘箱内烘至恒重。根据时间与转化率求出聚合反应速率。硫酸亚铁水溶液及重氮盐的乙腈溶液均应在聚合前配制,不宜久置,聚合过程中勿再摇动试管,否则转化率要降低,数据不能重复。

结 果 和 讨 论

苯重氮硼氟酸盐与亚铁盐在微量铜离子存在下氧化还原引发丙烯腈聚合的动力学与历程

我们分别测定了微量铜离子、亚铁盐、苯重氮硼氟酸盐对于苯重氮硼氟酸盐与亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合速率的影响,得到聚合速率与

$$[\text{Cu}^{++}]^{1/4}, [\text{Fe}^{++}]^{1/4}, \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4 \right]^{1/2}$$

成正比,如图 1.

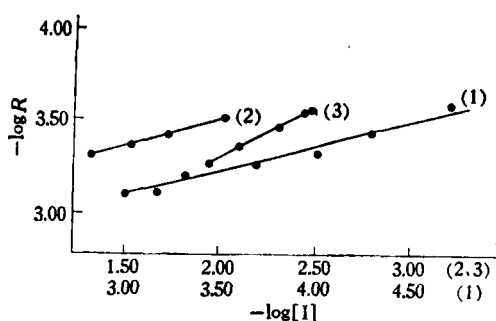


图 1 以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ 引发聚合的速率对数 对 $[\text{Cu}^{++}]$ 、 $[\text{Fe}^{++}]$ 或 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4]$ 的对数图
 R 为聚合速率, I 分别代表 $[\text{Cu}^{++}]$ 、 $[\text{Fe}^{++}]$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4]$.

1. $-\log R$ 对 $-\log [\text{Cu}^{++}]$ 线

实验条件为: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4] = 1.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,

$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 5.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,乙腈 2 毫升;

2. $-\log R$ 对 $-\log [\text{Fe}^{++}]$ 线

实验条件为: $[\text{CuSO}_4] = 1.00 \times 10^{-4}$ 克分子/升,

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4] = 1.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,乙腈 2 毫升;

3. $-\log R$ 对 $-\log [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4]$ 线

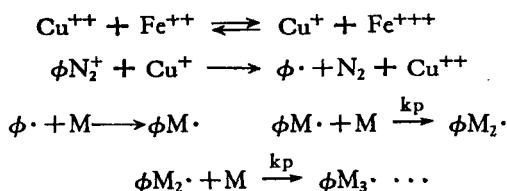
实验条件为: $[\text{Fe}^{++}] = 5.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,

$[\text{Cu}^{++}] = 1.0 \times 10^{-4}$ 克分子/升,乙腈 2 毫升

在没有铜离子存在时,纯亚铁盐不能与苯重氮硼氟酸氧化还原引发丙烯腈聚合。因此 $R \propto [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4]^{1/2} [\text{Cu}^{++}]^{1/4} [\text{Fe}^{++}]^{1/4}$

我们认为在这一氧化还原引发反应中,实际上是二价铜离子被亚铁离子还原成一价铜离子,然后一价铜离子再还原重氮盐产生自由基引发聚合,而且只需要很少一点铜盐就

可以不断循环,促使重氮盐还原,其历程如下:



根据此历程,设亚铁离子与二价铜离子氧化还原达到平衡时亚铜离子浓度为 x , 平衡常数为 K .

$$\begin{array}{ccc}\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{++} & \rightleftharpoons & \text{Cu}^{+} + \text{Fe}^{+++} \\ [\text{Cu}^{++}] - x & [\text{Fe}^{++}] - x & x \quad x \\ K = \frac{x^2}{\{[\text{Fe}^{++}] - x\}\{[\text{Cu}^{++}] - x\}}\end{array}$$

由于 Cu^{+} 的还原势比 Fe^{++} 大得多,所以 x 很小,因此 $[\text{Fe}^{++}] - x \approx [\text{Fe}^{++}]$, $[\text{Cu}^{++}] - x \approx [\text{Cu}^{++}]$

$$K \approx \frac{x^2}{[\text{Fe}^{++}][\text{Cu}^{++}]} \quad x = \{K[\text{Fe}^{++}][\text{Cu}^{++}]\}^{1/2}$$

关于丙烯腈水溶液沉淀聚合, F. S. Dainton^[3] 得到在单体浓度为 0.5 M 以上时, $R \propto [M][I]^{1/2}$. $[M]$ 代表丙烯腈浓度, $[I]$ 为引发剂浓度,因此:

$$\begin{aligned}R &= k'[M][I]^{1/2} = k'[M][\phi\text{N}_2^{+}]^{1/2}[\text{Cu}^{+}]^{1/2} \\ &= k'[M][\phi\text{N}_2^{+}]^{1/2}\{K[\text{Fe}^{++}][\text{Cu}^{++}]\}^{1/4} \\ &= k'K^{1/4}[M][\phi\text{N}_2^{+}]^{1/2}[\text{Fe}^{++}]^{1/4}[\text{Cu}^{++}]^{1/4} \\ &= k[M][\phi\text{N}_2^{+}]^{1/2}[\text{Fe}^{++}]^{1/4}[\text{Cu}^{++}]^{1/4}\end{aligned}$$

推导所得公式符合我们实验的结果。

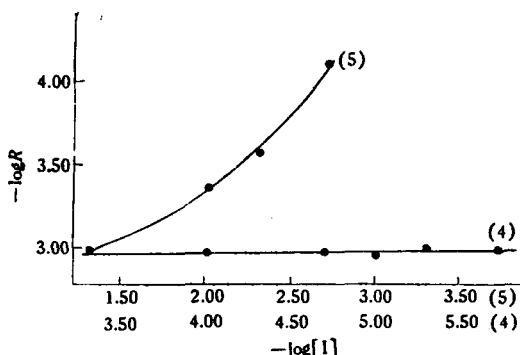


图 2 以 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4$ 引发的聚合速率对数

对 $[\text{Cu}^{++}]$ 或 $[\text{Fe}^{++}]$ 对数图

(4) $-\log R$ 对 $-\log[\text{Cu}^{++}]$ 线

实验条件: $[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4] = 1.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,

$[\text{Fe}^{++}] = 5.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升, 乙腈 2 毫升;

(5) $-\log R$ 对 $-\log[\text{Fe}^{++}]$ 线

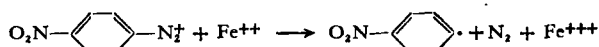
实验条件: $[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4] = 1.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升,

$[\text{Cu}^{++}] = 0$ 克分子/升, 乙腈 2 毫升

对硝基苯重氮硼氟酸盐与亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合的动力学与机理

对硝基苯重氮硼氟酸盐与亚铁盐氧化还原引发丙烯腈时微量铜离子对聚合反应速率影响不大(见图 2 曲线 4) 而且纯亚铁盐与对硝基苯重氮硼氟酸盐在不存在铜离子时亦可引发丙烯腈聚合;其聚合速率在亚铁盐浓度较高时, $R \propto [\text{Fe}^{++}]^{1/2}$, 但当亚铁盐浓度或聚合速率降低时, 亚铁盐浓度的方次升高(见图 2 曲线 5)。W. Cooper^[4] 曾以对硝基苯重氮-对氯代苯磺酸盐与亚铁盐引发丙烯腈聚合, 得到 $R \propto [\text{Fe}^{++}]$, 他是在重氮盐浓度与聚合温度都较低的情况下进行的, 因而聚合速率是较低的。

从这些结果可知, 在这一氧化还原反应中主要是对硝基苯重氮盐与亚铁盐的反应, 而微量铜离子对聚合反应速率影响较小。



取代基对于苯重氮盐氧化能力的影响

在我们的实验条件下取代苯重氮硼氟酸盐与纯亚铁盐引发丙烯腈聚合的能力如下表:

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+$	$\text{CH}_3\text{O}-$	CH_3-	$\text{H}-$	$-\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$
聚合能力	×	×	×	✓	✓

实验条件: $[\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4] = 1.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $[\text{Fe}^{++}] = 5.00 \times 10^{-2}$ 克分子/升。

总体积: 25 毫升, 丙烯腈 2 毫升, 乙腈 2 毫升, 聚合温度: $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

显然拉电子取代基提高了重氮基的氧化能力, 使能和还原能力较弱的亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合。而推电子取代基降低了重氮基的氧化能力, 所以不能和亚铁盐氧化还原引发丙烯腈聚合, 需要更强的还原剂亚铜离子才行。

致谢: 本文在写作过程中曾得到冯新德教授审阅与帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 蒋硕健、刘光畅、洪啸吟、张引宏, 高分子通讯, 7(2), 79—84(1965); 蒋硕健、林楚华、高分子通讯, 7(6), 457—460(1965)。
- [2] Adams, R., "Organic Reactions", Wiley, New York, Vol. V. p. 218.
- [3] Dainton, F. S., Seaman, P. H., James, D. G. L., Eaton, R. S., *Polymer J. Sci.*, **34**, 209(1959).
- [4] Cooper, W., *Chem. and Industry*, 1953, 407.

STUDIES ON REDOX INITIATIONS OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS

III. Influence of Small amount of Copper ion on the Polymerization of Acrylonitrile initiated by the Redox system of Aromatic diazonium salts and Ferrous ion

Jiang Shuojian, Liu Guangchang.

Lin Chuhua and Hong Xiaoyin

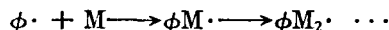
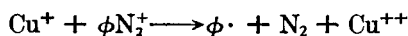
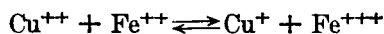
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Pure ferrous ion and benzene diazonium fluoroborate will not initiate the polymerization of acrylonitrile, while a small amount of copper ion is present, the polymerization of acrylonitrile will proceed smoothly and its rates of the polymerization will obey the following relationship:

$$R \propto [\text{Fe}^{++}]^{1/4} [\text{Cu}^{++}]^{1/4} [\phi\text{N}_2^+]^{1/2}$$

The mechanism of the redox initiation may be represented as follows:



The polymerization of acrylonitrile can be initiated by p-nitrobenzene diazonium fluoroborate with the pure ferrous salt containing no copper ion and its rates are affected very slightly by adding small amount of copper ion. When the concentration of ferrous ion or the rate of the polymerization is high in these systems, the rates of polymerization will be proportional to $[\text{Fe}^{++}]^{1/2}$. Results support that the redox reaction is taken place between p-nitrobenzene diazonium salt and ferrous ion.

The effects of substituting groups on the para position of benzene diazonium fluoroborate were discussed.