

研究简报

硫氰化钠对过氧化物引发丙烯腈水溶液聚合的影响*

丘坤元 武昌书 庄楚辉 戴 玲 冯新德

(北京大学化学系)

关于硫氰化物对丙烯腈聚合的影响,早期的报道认为对过硫酸盐引发丙烯腈水溶液聚合时,硫氰化钾起阻聚作用^[1]。但丙烯腈在浓硫氰化钠水溶液中,可顺利地用偶氮双异丁腈(AIBN)^[2,3]、光^[4]、叔丁基过氧化氢(TBH)或TBH-醇胺^[5]引发聚合,在这些聚合反应中硫氰化钠无阻聚或缓聚作用。为了弄清硫氰化钠的影响,我们比较系统地研究硫氰化钠对丙烯腈水溶液聚合的影响。实验结果表明,其影响与所用的引发剂有关。如用TBH时,硫氰化钠起活化作用,缩短反应的诱导期,提高聚合速度与转化率,30—50℃之间聚合反应活化能为63.6千焦耳/克分子(15.2千卡/克分子);当用过硫酸钾(KPS)时,硫氰化钠起阻聚作用,延长诱导期,转化率也下降。而用过氧化氢(H₂O₂)时,虽然可以缩短反应的诱导期,但聚合转化率反而下降,30—50℃聚合反应活化能为66.9千焦耳/克分子(16.0千卡/克分子)。关于上述过氧化物与硫氰化钠之间的反应机构目前尚不清楚,也未见文献报道。诚然,文献^[6-8]曾报道一些硫化物可促进过硫酸盐的分解引发烯类单体聚合。

实 验 部 分

原料

丙烯腈(AN):按前报^[9]方法提纯后使用;叔丁基过氧化氢(TBH)和双叔丁基过氧化物(DTBP):按文献^[9]方法合成,TBH沸点41—42℃/25毫米汞柱, $n_D^{20}=1.3980$,DTBP沸点58—59℃/130毫米汞柱, $n_D^{20}=1.3871$;异丙苯过氧化氢(CHP):瑞士Fluka出品,经减压蒸馏提纯,沸点85—87℃/0.9毫米汞柱, $n_D^{20}=1.5251$;过氧化氢(H₂O₂):分析纯试剂;过硫酸钾(KPS):分析纯试剂,经50℃热水重结晶纯化;过氧化苯甲酰(BPO):化学纯试剂经纯化;硫氰化钠化学纯试剂。

聚合反应与聚合物分子量

聚合反应用量单体2毫升,一定浓度硫氰化钠水溶液20毫升,一定浓度TBH水溶液3毫升,聚合反应及聚合物分子量的测定方法见前报^[9]。

结 果 与 数 据

过氧化物对丙烯腈在浓硫氰化钠水溶液聚合的影响

丙烯腈在浓硫氰化钠水溶液中,只能用TBH、TBH-三乙醇胺(TEA)、CHP、CHP-

* 本刊于1979年10月22日收到。

TEA 引发聚合,其他过氧化物如 H_2O_2 、 H_2O_2 -TEA、KPS、BPO、DTBP、DTPB-TEA 等都不能引发丙烯腈聚合。

硫氰化钠对过氧化物引发丙烯腈水溶液聚合的影响

添加硫氰化钠对丙烯腈聚合的影响,结果如表 1 所示。由此表可见,加入硫氰化钠对 TBH 或 H_2O_2 引发剂,都可以缩短聚合反应的诱导期,但对聚合转化率的影响不相同,在 TBH 情况下增加转化率,如图 1 所示。但硫氰化钠浓度 $> 50\%$,这时为均相聚合反应。由于体系粘度增加,或由于 TBH 与硫氰化钠反应较快,因而虽然聚合速度增加,但转化率反而下降为 65% 左右。在 H_2O_2 情况下反而降低转化率如图 2 所示。从表 1 可看出,硫氰化钠并没有阻聚或缓聚作用,因此采用 TBH 或 H_2O_2 时,添加硫氰化钠,它可能与过氧化氢物组成氧化还原引发体系。而对于 KPS 引发剂,硫氰化钠明显地起阻聚或缓聚作用,与文献^[1]结果相似。

表 1 硫氰化钠对各种过氧化物引发聚合反应的影响*

过氧化物	[过氧化物] (克分子/升)	[NaSCN] (克分子/升)	诱导期(分)	聚合时间(分)	转化率(%)	聚合物分子量 $\times 10^{-4}$
TBH	2.9×10^{-2}	0	经 八 小 时 不 聚 合			
		0.87×10^{-2}	30	180	36.7	25.4
		2.1×10^{-2}	20	165	59.9	19.9
		4.3×10^{-2}	19	150	65.0	16.3
		8.7×10^{-2}	19	150	73.8	12.5
		17.6×10^{-2}	18	150	81.5	9.82
H_2O_2	3.3×10^{-2}	0	经 八 小 时 不 聚 合			
		2.1×10^{-2}	58	180	41.9	—
		4.4×10^{-2}	48	180	39.5	—
		8.8×10^{-2}	37	180	31.2	—
		17.6×10^{-2}	27	180	18.9	—
H_2O_2	5.4×10^{-2}	1.6×10^{-2}	51	240	60.2	8.32
		3.6×10^{-2}	46	240	60.0	7.85
		7.1×10^{-2}	31	240	43.4	5.53
		15.7×10^{-2}	19	240	22.3	3.20
		28.3×10^{-2}	13	240	13.6	2.59
KPS	1.0×10^{-2}	0	42	120	18.1	—
		0	42	210	45.6	—
		0.17×10^{-2}	72	150	13.8	—
		0.68×10^{-2}	124	195	10.5	—
		4.3×10^{-2}	经 八 小 时 不 聚 合			

* $[AN] = 1.2$ 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ C$ 。

TBH 浓度与温度对聚合反应的影响

在硫氰化钠存在下,分别改变 TBH 浓度与聚合温度则可得图 3、4 曲线,由图 4 计算出 R_p ,以 $\log R_p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线,求出聚合反应活化能为 63.6 千焦耳/克分子。当改用 H_2O_2 时也得类似结果,这时聚合反应活化能为 66.9 千焦耳/克分子。

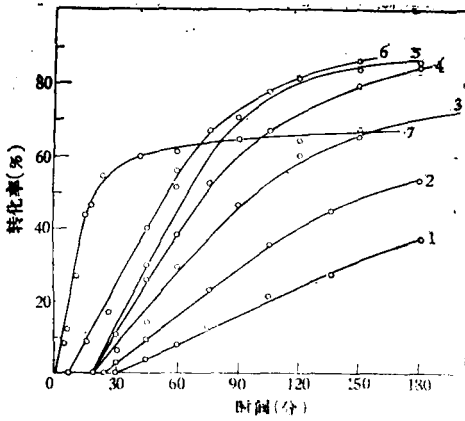


图1 添加硫氰化钠对TBH引发聚合反应的影响
 $[AN] = 1.2$ 克分子/升, $[TBH] = 2.9 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ C$ $[NaSCN]$ 克分子/升, 曲线
 1. 0.88×10^{-2} ; 2. 1.76×10^{-2} 3. 4.4×10^{-2} ;
 4. 12.3×10^{-2} ; 5. 4.3%; 6. 8.7%; 7. 54%

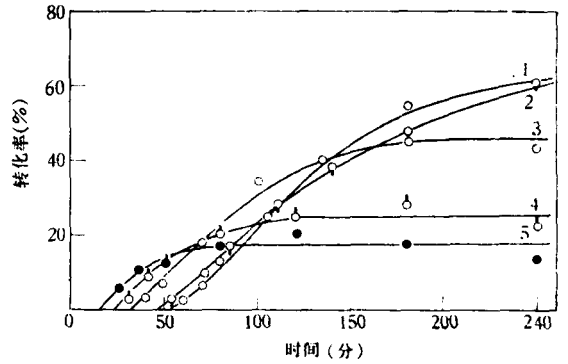


图2 添加硫氰化钠对 H_2O_2 引发聚合反应的影响
 $[AN] = 1.2$ 克分子/升, $[H_2O_2] = 5.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $40 \pm 0.1^\circ C$ $[NaSCN]$ 克分子/升, 曲线 1. 1.59×10^{-2} ;
 2. 3.59×10^{-2} ; 3. 7.14×10^{-2} ; 4. 15.7×10^{-2} ;
 5. 28.3×10^{-2}

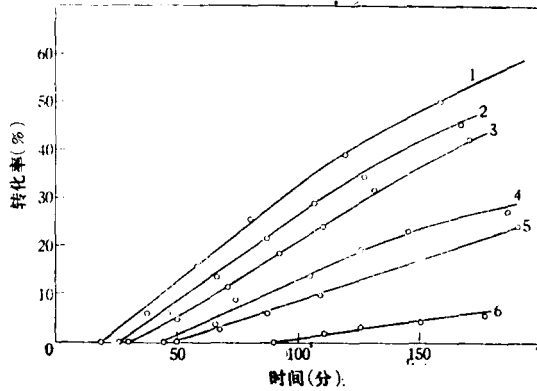


图3 TBH 浓度对聚合反应的影响

$[AN] = 1.2$ 克分子/升, $[NaSCN] = 4.6 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $40^\circ C$ $[TBH]$ 克分子/升;
 曲线 1. 2.5×10^{-2} ; 2. 2.0×10^{-2} ; 3. 1.6×10^{-2} ; 4. 1.4×10^{-2} ; 5. 1.1×10^{-2} ; 6. 0.67×10^{-2}

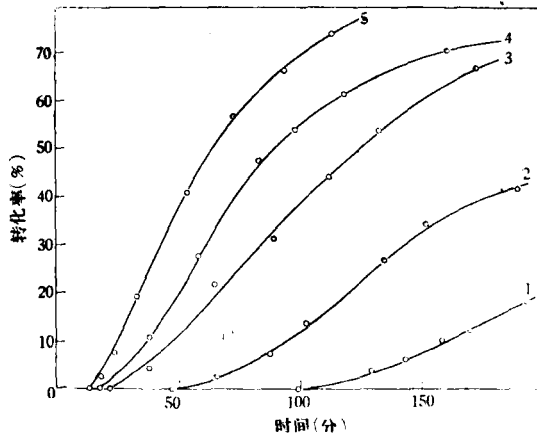


图4 温度对聚合反应的影响

$[AN] = 1.2$ 克分子/升, $[TBH] = 2.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, $[NaSCN] = 9.7 \times 10^{-2}$ 克分子/升;
 曲线 1. $30^\circ C$; 2. $35^\circ C$; 3. $40^\circ C$; 4. $45^\circ C$; 5. $50^\circ C$

参 考 文 献

- [1] 高桥彰、山崎勇, 高分子化学, **14**, 302(1957).
[2] Schmidt, W. G., *Brit. P.*, 796,294 (1958).
[3] 大庆石油化工总厂化学纤维厂, 合成材料, **4**, 1(1975).
[4] 冯新德、蒋硕健、丘坤元、李福绵、张正柏, 北京大学学报(自然科学), **5**, 251(1959).
[5] 丘坤元、安又楨、冯新德, 高分子通讯, **6**, 415(1964).
[6] Blackley, D. C., "Emulsion Polymerization", Applied Science, London, 1975, p. 209.
[7] Maiti, S., and Palit, S. R., *J. Polym. Sci.*, **9**, 253(1971);
Husaien, M. M., et al., *Makromol. Chem.*, **177**, 2916(1976).
[8] Husaien, M. M., et al., *ibid.*, **179**, 295(1978); Misra, G. S. and Bhasilal, N. M., *Europ. Polym. J.*, **14**, 889(1978).
[9] Milas, N.A. and Surgenor, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 205(1946).

THE INFLUENCE OF SODIUM THIOCYANATE ON PEROXIDE INITIATED AQUEOUS POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

Qiu Kunyuan, Wu Changshu, Zhuang Chuhui, Dai Ling
and Feng Xinde (Voong Singtuh)

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

Initiation of acrylonitrile(AN) polymerization in the aqueous solution of sodium thiocyanate by different peroxides was studied. It was found that the structure of peroxides play an important role, if TBH or H_2O_2 was used as initiator. Addition of small amount of NaSCN would act as activator, the induction period will be shortened as the concentration of NaSCN gradually increases. In case of TBH, percentage of conversion would increase at the same time, so TBH, could be applied to both concentrated NaSCN aqueous solution polymerization and plain aqueous solution polymerization. In case of H_2O_2 , percentage of conversion would decrease at the same time, so H_2O_2 could be applied only to aqueous solution polymerization but not to concentrated NaSCN aqueous solution polymerization. Within the temperature range of 30—50°C, activation energies of TBH and H_2O_2 in initiating aqueous polymerization of AN in the presence of some NaSCN were determined to be 63.6 and 66.9 KJ.mol⁻¹ respectively. For KPS, the presence of NaSCN would always show its inhibition effect in increasing induction period and lowering percentage of conversion.