

笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒(IV)-硫脲体系引发 丙烯腈聚合的研究*

吴锦远 杨义光 杨超雄

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

摘 要

研究了笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒 (CPV)-硫脲 (TU) 体系在硝酸溶液中引发丙烯腈 (AN) 聚合反应。表现聚合速度 (R_p) 是

$$R_p = 1.0 \times 10^6 e^{-10,500/RT} [\text{AN}]^{1.0} [\text{CPV}]^{1.0} [\text{TU}]^{1.5} [\text{HNO}_3]^{3.0}$$

聚合诱导期 (τ) 随反应温度和物料浓度发生变化, 可表示为

$$\frac{1}{\tau} = 5.2 \times 10^6 e^{-12,800/RT} [\text{AN}]^{1.0} [\text{CPV}]^{1.0} [\text{TU}]^{1.5} [\text{HNO}_3]^{3.0}$$

实验结果表明, 聚合反应以单基终止为特征, 可能是和高分载体较大的空间位阻有关。

关键词 笼形高分子负载催化剂、聚脲偕氨羧合钒-硫脲引发体系、丙烯腈、聚合动力学

在引发丙烯腈自由基聚合中, 杨梅形聚羧酸钒(IV)^[1]、杨梅形聚亚氨二乙酸钒(IV)^[2]、笼形聚羧酸钒(IV)^[3] 和笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒(IV) 四种负载络合物有着相同的特征, 即(1)羧基之间存在着强烈的协同作用, 促使 VO^{2+} 离子与配体 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 络阴离子发生电子转移反应, 中心钒原子由此转变成氧化态, 与体系中的异硫脲阳离子进行氧化还原反应, 产生有引发活性的初级或单体自由基。在相同条件下, 硫酸氧钒 (VOSO_4) 与硫脲组合不能引发丙烯腈聚合;(2)载体内部及其周围存在着大分子场效应。用异丁酸氧钒(IV) 代替杨梅形聚羧酸钒(IV) 作引发体系, 丙烯腈聚合速度下降一个数量级^[4]。

上述负载络合物作为丙烯腈聚合的引发体系时, 除笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒(IV) 外, 生长链均以双基终止为主要特征。作者认为, 笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒(IV) 的空间位阻较大, 不利于链自由基的扩散-相互碰撞终止。

实 验 部 分

原料 丙烯腈 (AR)、常压蒸馏, 收集 $b_{76.5}$, 75.0—76.0℃ 馏分, 冰箱中保存。其它均为分析纯试剂, 直接使用。

* 1990 年 11 月 12 日收到; 曾在中国化学会第六届反应性高分子学术讨论会 (1990 年, 西安) 宣读; 获国家自然科学基金资助

CPV 制备 用过氧化苯甲酰作引发剂,使聚丙烯与丙烯腈和双甲基丙烯酸三甘醇酯混合单体(97:3 摩尔比)在水溶液中进行非均相接枝共聚。产物用二甲苯回流使未接枝或低接枝度的聚丙烯完全溶出,再用丙酮回流除去残留的二甲苯,按文献[6]方法进行氨化和羧甲基化,再在硫酸氧钒溶液中浸渍使饱和吸附。过滤、洗涤、干燥至恒重。用灰分法测定本实验所用的树脂含钒量为 $8.80 \times 10^{-4} \text{ mol/g-R}$ 。

聚合及分子量测定方法见文献[1]。

结 果 与 讨 论

聚合速度

(1) 笼形聚脲偕亚氨二乙酸钒(IV)

在 CPV-硫脲体系引发丙烯腈聚合反应中,聚合转化率随 CPV 用量而增加。图 1 表明,CPV 浓度低于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,反应 70min 内得不到聚合物;在 $[\text{CPV}] = 1.6 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内,聚合速度随 CPV 浓度增大而上升,在 $[\text{CPV}] \geq 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以后速度几乎不变。可能是在 CPV 浓度较高的情况下,链自由基主要是和初级自由基反应终止。在 $[\text{CPV}] = 5.08 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内呈 1.0 级反应(图 2)。用杨梅形聚羧酸钒(IV) 杨梅形聚亚氨二乙酸钒(IV) 和笼形聚羧酸钒(IV) 作引发剂,载钒络合物的反应级数均为 0.50,表明聚合以双基终止为主。而在本实验条件下,链自由基按单基反应终止占有优势。

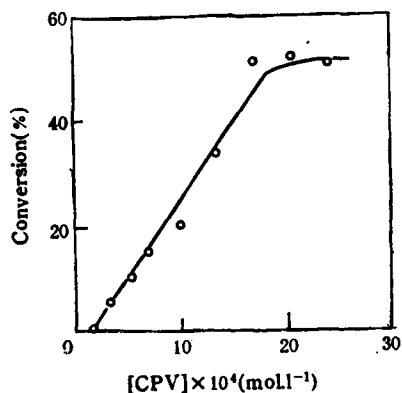


图 1 转化率- $[\text{CPV}]$ 关系

$[\text{AN}]: 1.85 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]: 3.36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{CPV}]: 1.69 \times 10^{-4} \sim 2.37 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{TU}]: 6.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp.: 30.0°C ;
 Time: 70min.

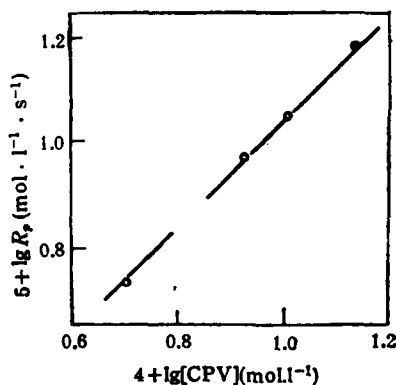


图 2 $\lg R_p \sim \lg [\text{CPV}]$ 关系

$[\text{AN}]: 1.09 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{HNO}_3]: 3.68 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{CPV}]: 5.08 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{TU}]: 6.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp.: 30.0°C

(2) 硫脲

硫脲浓度对丙烯腈聚合转化率的影响比较复杂。在实验条件下, $[\text{TU}] \leq 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时聚合转化率随硫脲浓度增大而略有下降, $[\text{TU}] > 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以后, 转化率随硫脲浓度增大而上升(图 3)。实验结果表明, CPV 和硫脲反应生成的活性络合

物必须达到临界浓度(在本实验中,计算得活性络合物的临界浓度是 $6.0 \times 10^{-9}K$, 其中 K 是络合常数),才能进行正常的引发聚合反应。

与笼形聚羧酸钙(IV)作引发剂的情况相似,树脂上紧密的网络和庞大的侧基妨碍着包括硫脲在内的各种反应物自由通过,因此不容易像杨梅形载体那样形成双硫脲络合物并进一步与异硫脲阳离子缔合,而是依靠络离子内部的质子迁移产生作为活性种的异硫脲阳离子缔合物^[3]。硫脲浓度在 $4.62 \times 10^{-3} - 7.69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内,硫脲反应级数是 1.5 (图 4)。与笼形聚羧酸钙(IV)作引发体系的实验结果作对比,可以推断出在本实验中,链自由基主要是按单基反应终止。

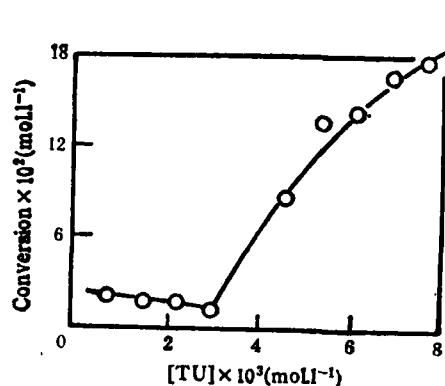


图 3 硫脲浓度对丙烯腈聚合转化率的影响

浓度 (mol/l): [AN]: 1.85; [HNO₃]: 3.36; [CPV]: 6.77×10^{-4} [TU]: $0.77 \times 10^{-3} - 7.69 \times 10^{-3}$.
Temp.: 30.0°C; Time: 70min

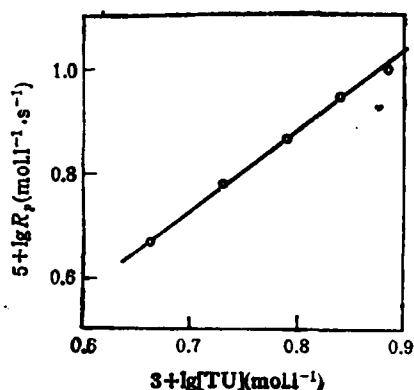


图 4 $\lg R_p \sim \lg [TU]$ 关系

浓度 (mol/l): [AN]: 1.39; [HNO₃]: 3.68; [CPV]: 6.77×10^{-4} ; [TU]: $4.62 \times 10^{-3} - 7.69 \times 10^{-3}$. Temp.: 30.0°C

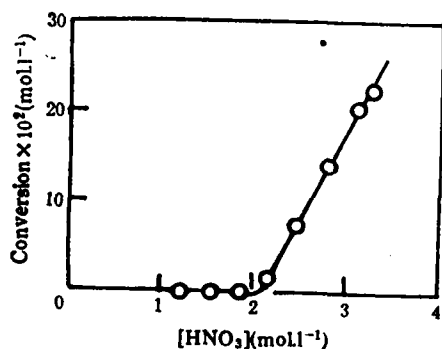


图 5 聚合转化率-硝酸浓度关系

浓度 (mol/l) [AN]: 1.15; [HNO₃]: 1.23—3.24; [CPV]: 6.77×10^{-4} ; [TU]: 6.15×10^{-3} .
Temp.: 30.0°C. Time: 100min

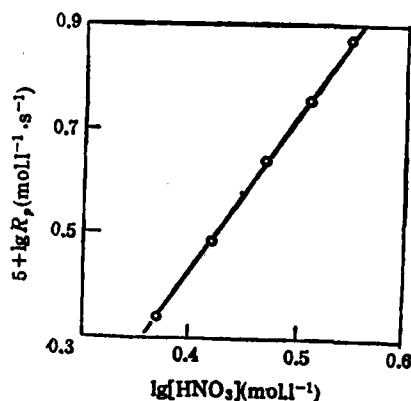
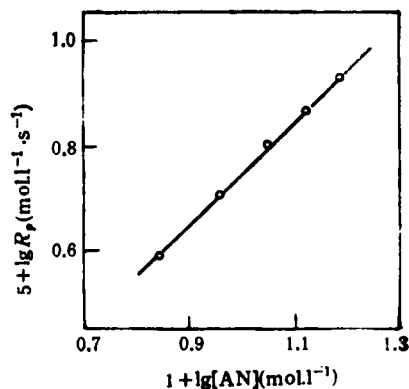


图 6 $\lg R_p \sim \lg [HNO_3]$ 关系

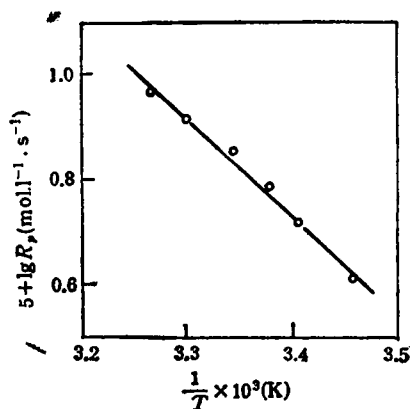
浓度 (mol/l): [AN]: 1.15; [HNO₃]: 2.32—3.55; [CPV]: 6.77×10^{-4} ; [TU]: 6.15×10^{-3} .
Temp.: 30.0°C

(3) 硝酸

载钙络合物-硫脲引发体系有共同的特性: 只有当聚合介质中的质子酸含量达到一

图 7. $\lg R_p \sim \lg [AN]$ 关系

浓度 (mol/l): $[AN]: 0.70 \sim 1.50$; $[HNO_3]: 3.61$;
 $[CPV]: 6.77 \times 10^{-4}$; $[TU]: 6.15 \times 10^{-3}$.
 Temp.: $30.0^\circ C$

图 8 $\lg R_p \sim 1/T$ 关系

浓度 (mol/l): $[AN]: 1.82$; $[HNO_3]: 3.78$;
 $[CPV]: 6.77 \times 10^{-4}$; $[TU]: 6.15 \times 10^{-3}$.
 Temp.: $16.0 \sim 33.0^\circ C$

定值以后才能引发丙烯腈聚合。这是由于丙烯腈的活化和硫脲的异构化所需要。在本实验中,硝酸浓度低于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,反应 100min 内得不到聚合物(图 5)。硝酸浓度在 $2.3 \sim 3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内呈三级反应(图 6)。

(4) 单体

丙烯腈浓度在 $0.70 \sim 1.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内呈一级反应(图 7),表明体积较大的单体-硝酸络合物^[7]不易进入笼内参加活性种的基本结构。这是笼形树脂和杨梅形树脂在引发丙烯腈自由基聚合中的一大差别。

(5) 温度

在 $16 \sim 33^\circ C$ 范围内,聚合速度随聚合温度上升而增大,从 Arrhenius 公式计算得表观聚合活化能是 $10.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (图 8)。

根据实验结果,表观聚合速度可表示为

$$R_p = 1.0 \times 10^8 e^{-10,500/RT} [AN]^{1.0} [CPV]^{1.0} [TU]^{1.5} [HNO_3]^{3.0} \quad (1)$$

聚合诱导期

用过渡金属化合物-有机还原剂组成的“氧化还原体系”引发丙烯腈淤浆聚合,在空气或氮气覆盖下均出现诱导期^[8-10],可能是引发种到达临界浓度或聚合物凝聚过程的表征。

在本实验中,聚合诱导期与反应物浓度和聚合温度有密切关系(图 9),可用下式表示:

$$\frac{1}{\tau} = 5.2 \times 10^9 e^{-12,800/RT} [AN]^{1.0} [CPV]^{1.0} [TU]^{1.5} [HNO_3]^{3.0} \quad (2)$$

聚合机理与速度表示式

(1) 链引发

CPV 中笼网的交错和侧基的位阻不利于单体-硝酸络合物的渗入,初级自由基和单体自由基不能同步产生。链引发过程是:

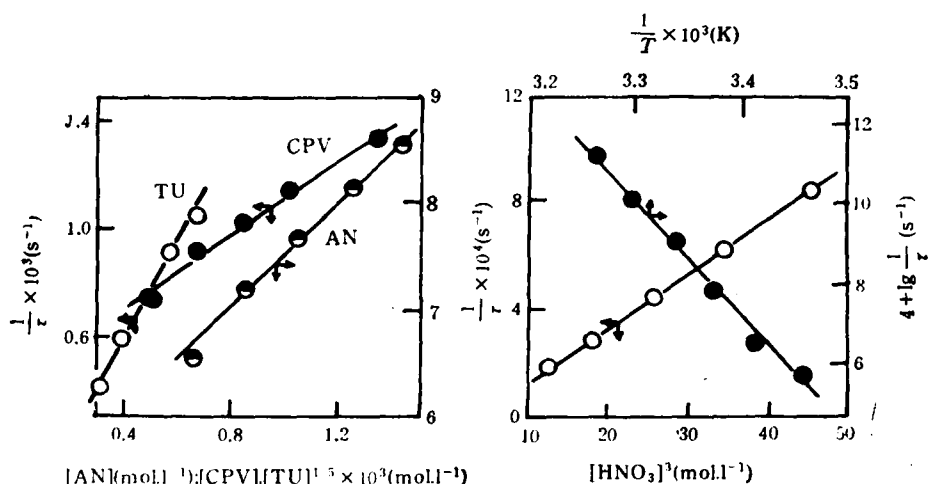
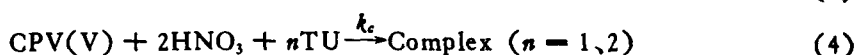
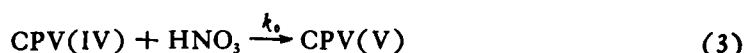
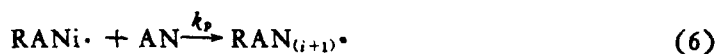


图9 反应物浓度和聚合温度对聚合诱导期的影响
(参看图2、4、6、7、8脚注)



链增长



链终止



稳态时

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = k_0 k_c k_d [\text{CPV}][\text{TU}]^n [\text{HNO}_3]^3 - k_i [\text{R} \cdot][\text{AN}] = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{RAN} \cdot]}{dt} = k_i [\text{R} \cdot][\text{AN}] - k_t [\text{RAN} \cdot] = 0 \quad (9)$$

从式(8)、(9)得

$$\begin{aligned} [\text{RAN} \cdot] &= \frac{k_0 k_c k_d}{k_t} [\text{CPV}][\text{TU}]^n [\text{HNO}_3]^3 \\ &= \frac{k'_i}{k_t} [\text{CPV}][\text{TU}]^n [\text{HNO}_3]^3 \end{aligned} \quad (10)$$

由此得表观聚合速度为

$$\text{R}_p = k_p \frac{k'_i}{k_t} [\text{AN}][\text{CPV}][\text{TU}]^n [\text{HNO}_3]^3 \quad (11)$$

式(11)和式(1)比较, 得 $n = 1.5$ 。这一结果和笼形聚羧酸钒(IV)引发丙烯腈聚合的情

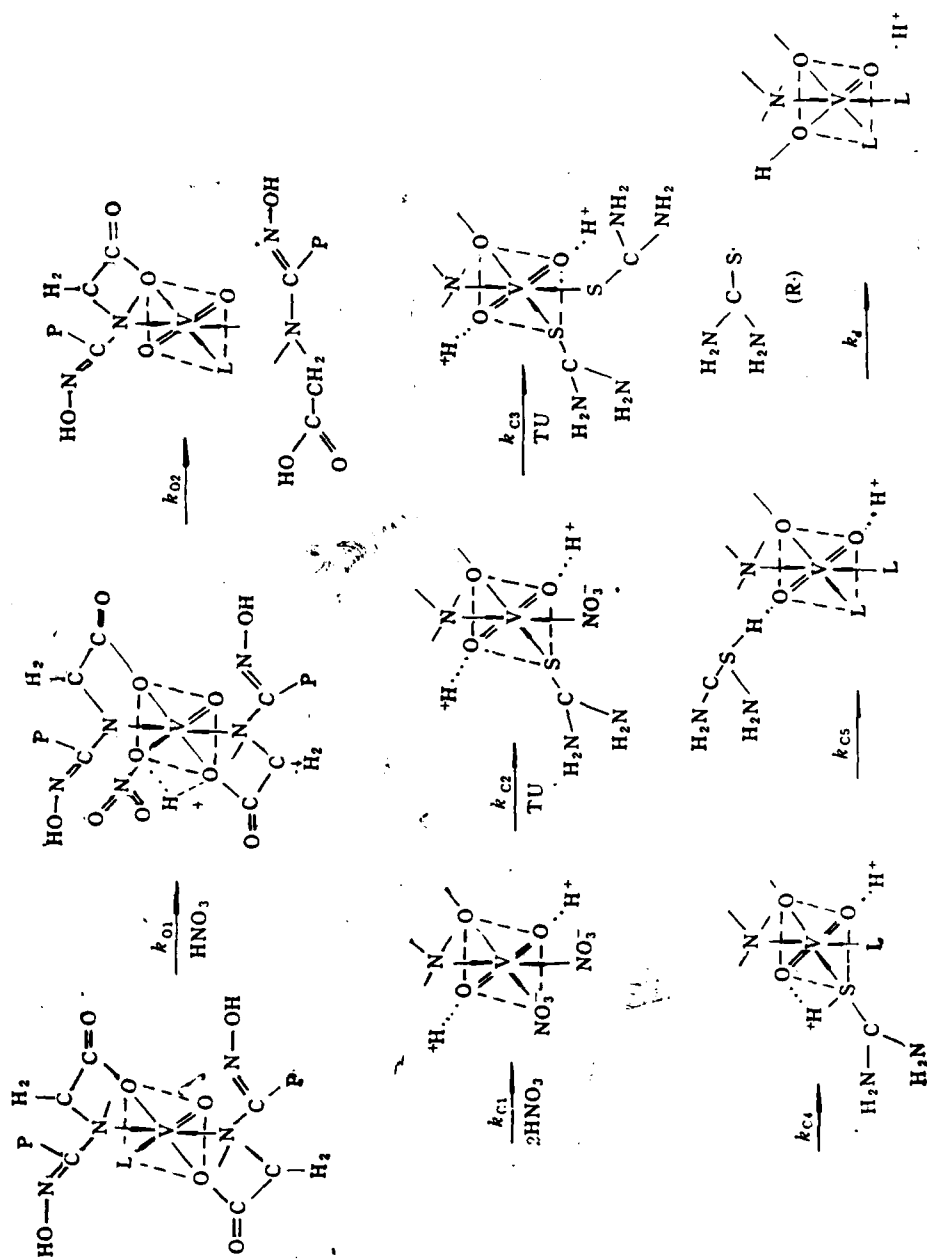


示意图 1 初级自由基的产生

况相同,又一次证明了在笼网的狭窄空间内,只适于生成配位数较少的络离子和进行降低有效半径的重排反应;在逐步络合形成 CPV-TU 和 CPV-2TU 的过程中,容易发生质子转移成为异硫脲阳离子缔合物,并由此产生初级自由基,引发丙烯腈的聚合反应(见示意图 1)。

参 考 文 献

- [1] 吴锦远、杨超雄、梁振明、催化学报,1987,8(3),293
- [2] YANG Chaoxiong, WU Jinyuan, LIANG Zhenming, FENG Zhuoquan, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, 4(3), 7
- [3] 吴锦远、杨超雄、梁振明、冯灼权,中国化学会高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,第一分册, p. 82
- [4] 吴锦远、杨超雄、梁振明,高分子学报,1989(4),415
- [5] 夏炎、严俊,化学试剂,1982,4(3),133
- [6] Okawara, M.; Kameda, Y., Imoto, E., *Kobunshi Kagaku*, 1960, 17, 30
- [7] 吴锦远,催化学报,1982,3(3),233
- [8] Rout, A.; Singh, B. C., Santappa, M., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2709
- [9] Nayak, P. L.; Mohanty, T. R., Samal, R. K., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 2975
- [10] Mohanty, T. R.; Singh, B. C., Nayak, P. L., *J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.)*, 1975, 13, 2075

STUDY ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE INITIATED BY "CAGE" VANADYL(IV) POLY (OXIME-IMIDODIACETATE)-THIOUREA SYSTEM

WU Jinyuan, YANG Yiguang, YANG Chaoxiong

Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code: 510650

ABSTRACT

The polymerization of acrylonitrile (AN) in aqueous nitric acid initiated by "cage" vanadyl(IV) poly (oxime-imidodiacetate) (CPV)-thiourea (TU) system has been investigated. The overall rate of polymerization is

$$R_p = 1.0 \times 10^8 e^{-10,500/RT} [AN]^{1.0} [CPV]^{1.0} [TU]^{1.5} [HNO_3]^{3.0}$$

The length of the induction period (τ) varies with the polymerization temperature and the substrate concentrations. It may be written as

$$\frac{1}{\tau} = 5.2 \times 10^9 e^{-12,800/RT} [AN]^{1.0} [CPV]^{1.0} [TU]^{1.5} [HNO_3]^{3.0}$$

These results suggest that the chain radicals are terminated via bimolecular reaction predominately. Possibly, it is affected by the steric hindrance of the bulky polymer supporter.

Key words "Cage" polymer supported catalyst, Poly (oxime-imidodiacetate)-thiourea system, acrylonitrile, Kinetics of polymerization