

交联苯乙烯-4-乙烯基吡啶共聚物 (CSVPC)的2价第一过渡金属配 合物热分解机理的研究

严虎 朱琰 金斗满**
(河南化学研究所, 郑州)

本文根据实验事实和 Jellinek 假定,提出了合理的 CSVPC 和 CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的热分解机理。此机理不仅较好地解释了 CSVPC 的 TG 实验现象,也比较满意地解释了 CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的 TG 实验数据及其一些规律。CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的红外光谱,原子吸收实验值和 2 价第一过渡金属配合物的水合能计算值也能说明此机理的合理性。

关键词: 热分解机理 共聚物

迄今为止,已有许多人研究了关于小分子配合物的热分解^[1-3]和高聚物的热分解^[4-7]。但有关高分子配合物热分解的报道不多,对交联高分子配合物的热分解研究则更少。

本文根据实验事实和 Jellinek 假定,提出了 CSVPC 配合物的热分解机理,并用此机理比较满意地解释了一些实验现象和规律。

实 验 部 分

1.仪器 美国 P-E 公司 TGS-2 型热天平;美国 P-E-580 型红外光谱仪,日本岛津 AA-670 型原子吸收仪。

2.CSVPC 的 2 价第一过渡配合物的制备 见文献[8]。

3.TG 实验 取样品约 3mg 于热天平盘中,然后以 10℃/min 的升温速率从 50℃ 升温至 650℃。在 500℃ 前用氮气保护。温度达 500℃ 后通空气以使积碳氧化,其 TG 曲线用 TADS-3600 数据站记录并处理。

结 果 和 讨 论

弱点裂解是一种常见的裂解。所谓弱点是指高分子链中某些比一般结合键更容易发生

本文于1987年8月11日收到。

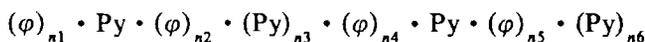
* 已在 XXV ICCC 上展讲。

* 通讯联系人。

断裂的键。每个高分子链都由成千上万个单体链段连接而成,其中包含着一些弱键是完全可能的^[9]。人们已发现不少含有弱键的高分子^[10-13]。有人也已发现在甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯共聚物中,两种不同结构单元之间的键是容易断裂的弱键^[14]。Jellinek 从实验事实提出了高分子链上存在弱键的假定^[15]。Jellinek 还进一步认为弱点是无规地分布在高分子链上的,两个弱点之间并无一定的距离。另一方面,吡啶类配位的配合物的热分解温度一般很高^[16]。

以上述的实验事实和 Jellinek 假定为根据本文提出了 CSVPC 和 CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的热分解机理。

CSVPC 是含有部分无规链段的交联嵌段共聚物,其结构的大体轮廓可以写成如下:

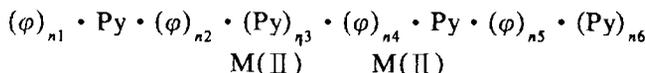


φ : 苯,甲苯,乙苯,苯乙烯等

Py: 吡啶,甲基吡啶,乙基吡啶,乙烯吡啶等

(I)

在 I 中一小部分链段是无规的 $\sim \varphi \cdot \text{Py} \cdot \varphi \sim$ 结构,而大部分是嵌段型结构。从 I 进一步写出 CSVPC 配合物的链段轮廓,表示为如下:



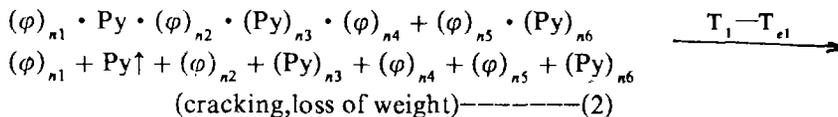
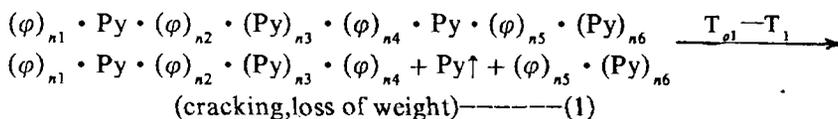
M(II) M(II)

(II)

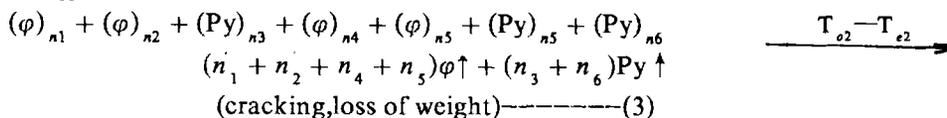
在 II 中金属离子既可以与无规部分的吡啶环配位,又可以与嵌段部分的吡啶环配位。不管是哪一部分,其配位的金属离子多少取决于参加配位的金属离子总摩尔数。例如,对无规部分来说,如果配位的金属离子总摩尔数愈多则参加配位的无规部分也愈多。

从实验事实^[14]和 Jellinek 假定,可以认为在 CSVPC 和 CSVPC 配合物中存在一些弱键,而且这些弱键是苯乙烯单元和 4-乙烯基吡啶单元连接的键。对 CSVPC 配合物来说,与金属离子配位的 4-乙烯基吡啶单元和苯乙烯单元连接的键是更弱的键。另一方面,吡啶环与 2 价第一过渡金属离子形成的配位键一般很强,但它在正常高分子链裂解之前断裂。从这种想法可以提出如下的热分解机理。

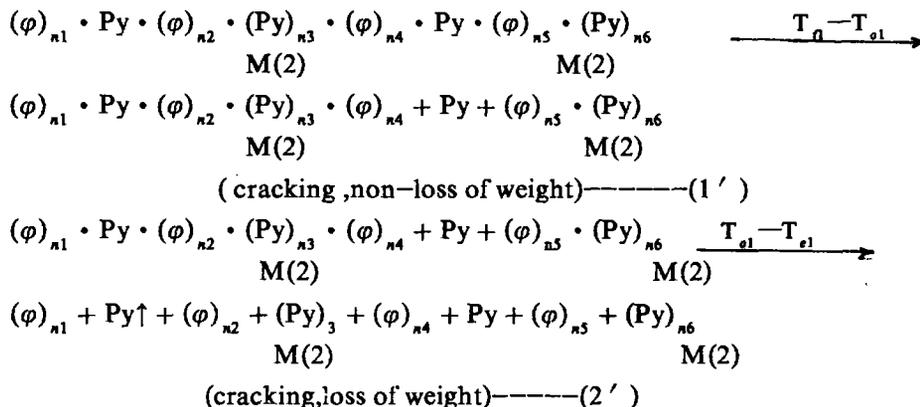
先看一下未配位的 CSVPC 的热分解机理:



在 TG 实验中这样第一阶段的失重(分解)结束。在这时 T_{o1} , T_{e1} 分别表示为第一阶段开始失重(分解)温度和失重(分解)结束温度, T_1 表示为 T_{o1} 和 T_{e1} 之间的一个温度。温度升到 T_{e1} 之后很长一段维持不失重状态,随后又开始第二阶段失重(分解)。

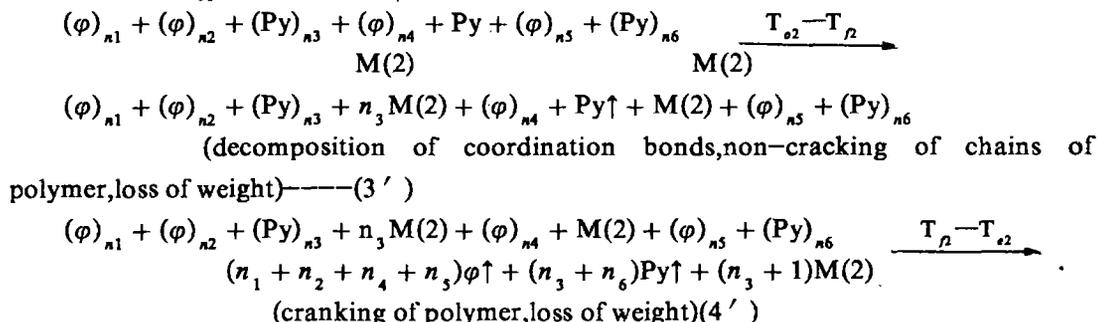


在第二阶段失重(分解)中,正常的高分子链断裂,这样整个热分解结束.在这里 T_{o2}, T_{e2} 分别表示为第二阶段开始失重(分解)温度和失重(分解)结束温度. 再来看一下 CSVPC 配合物的热分解机理. CSVPC 配合物的热分解机理可以由四个步骤加以概括.



从第一阶段热分解可以看出, CSVPC 配合物的 TG 实验中会出现开始失重温度比 CSVPC 往后推迟的现象. 这种推迟幅度与无规部分的金属离子的配位量有关. 在这里 T_n, T_{o1}, T_{e1} 分别表示为开始分解温度, 开始失重温度, 失重结束温度.

温度升到 T_{e1} 后很长一段维持不失重状态, 随后又开始第二阶段失重(分解):



从第二阶段热分解可以看出, CSVPC 配合物在第二阶段失重中, 其开始失重温度比 CSVPC 提前, 而且这种提前幅度又与配位键的强弱有关. 在这时 T_{o2}, T_n, T_{e2} 分别表示为第二阶段的开始失重(配位键的分解)温度、正常高分子链的开始分解温度、失重结束温度.

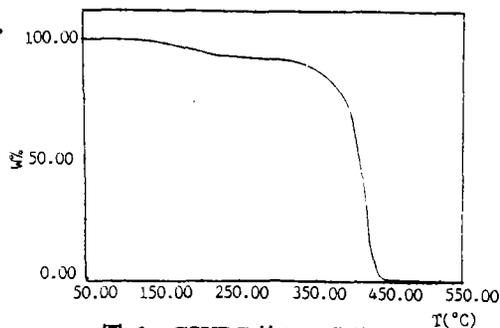


图1 CSVPC的TG曲线
Fig. 1 TG curve of CSVPC

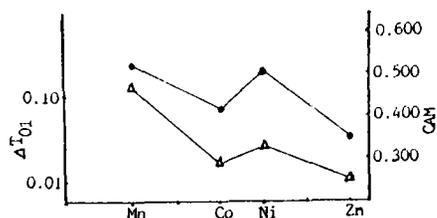


图2 CSVPC配合物的 ΔT_{o1} 值(△)和配合量(●)
Fig. 2 $\Delta T_{o1}, \Delta$ and CAM (●)
of the complexes of CSVPC

用上述的机理可以探讨本文的 TG 实验结果. 从 TG 曲线看出, CSVPC 的热分解是分

两步进行的。第一阶段开始分解(失重)温度为 126.19℃。用本文提出的 CSVPC 热分解机理可以解释为这是高分子链上的弱点分解,而且这些弱点是苯乙烯单元和 4-乙基吡啶单元连接的键,失重是由于分解的吡啶环失掉而引起的。第二阶段开始分解(失重)温度为 315.29℃,这是正常的高分子链的断裂。CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的 TG 实验(见表 1)也可以用上述机理加以探讨。从表 1 和表 2 的数据可知, CSVPC 配合物的 TG 实验值有一定的规律,而且可以用本文提出的机理较好地加以解释。由本文机理可以知道,在第一阶段的失重中会出现开始失重温度推迟的现象,而且这种上推迟幅度与配位的金属离子总量有关。从机理的(1)步骤可知,配位的金属总量愈多,分解而不失重的程度愈大,从而第一阶段开始失重温度推迟的幅度也愈大。这一解释是符合实验值的(见图 2)。从机理的(3)步骤可以知道,第二阶段的开始失重温度与吡啶环和金属离子之间的配位键分解有关。吡啶环与金属离子之间的配位键愈强,其分解温度也愈小。CSVPC 的 2 价第一过渡金属配合物的 ΔT_{o1} 大小规律基本上符合上述解释,而配位键的强弱规律可以用晶体场理论^[17]加以说明。用晶体场理论可以计算出 2 价第一过渡金属的晶体场稳定化能(见图 3,表 3)。

表 1 CSVPC 和 CSVPC 配合物的 TG 实验值

Table 1 TG Data of CSVPC and the Complexes

| samples | T_{o1} (℃) | T_{o2} (℃) |
|-------------|--------------|--------------|
| CSVPC | 126.19 | 315.29 |
| CSVPC-Mn(2) | 126.30 | 311.69 |
| CSVPC-Co(2) | 126.22 | 315.20 |
| CSVPC-Ni(2) | 126.24 | 315.24 |
| CSVPC-Zn(2) | 126.20 | 308.33 |

T_{o1} : the temperature of first loss of weight

T_{o2} : the temperature of second loss of weight

表 2 CSVPC 配合物的 IR、AA、TG 实验值

Table 2 IR, AA, TG data of the Complexes

| complexes | $\Delta\nu_{c-c}$, $C=N(cm^{-1})$ | CAM ($mol \times 10^3$) | ΔT_{o1} | ΔT_{o2} |
|-------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|
| CSVPC-Mn(2) | 12 | 0.520 | 0.11 | 3.60 |
| CSVPC-Co(2) | 16 | 0.416 | 0.03 | 0.09 |
| CSVPC-Ni(2) | 17 | 0.505 | 0.05 | 0.05 |
| CSVPC-Zn(2) | 16 | 0.355 | 0.01 | 6.96 |

ΔT_{o1} : the increasing of temperature of first W-loss

ΔT_{o2} : the decreasing of temperature of second W-loss

CAM: the coordination amount of metals / 1g CSVPC

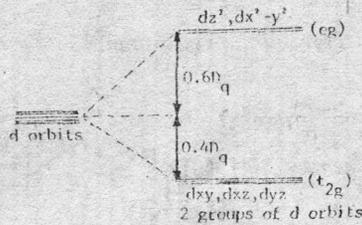


图3 八面体配合物中心离子d轨道晶体场分裂
Fig. 3 d orbital splitting of central metal ion

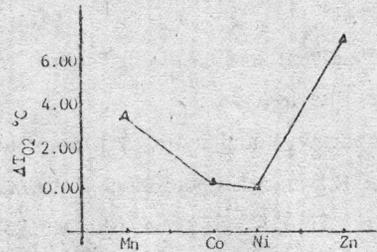


图4 CSVPC配合物的 ΔT_{o_2} 的大小顺序规律
Fig.4 ΔT_{o_2} of the complexes of CSVPC

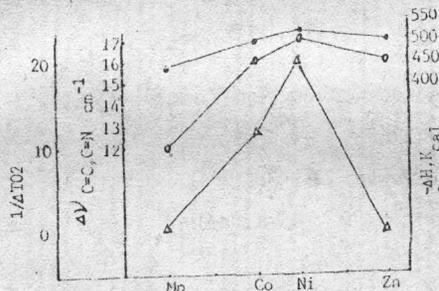


图5 CSVPC配合物的 $1/\Delta T_{o_2}$ (Δ) 和 IR 值(\circ), 水合能计算值(\bullet)有一致的大小顺序
Fig.5 $1/\Delta T_{o_2}$ (Δ), $\Delta V_{C=C-N}$ (\circ), $-\Delta H$ (\bullet) of the complexes of CSVPC

表3 八面体配合物中2价第一过渡金属的晶体场稳定化能

Table 3 CFSE of Divalent First Transition Metals

| metal ions | d electrons | t_{2g} | | | eg | | $O Dq$ | stabilization effects (Dq) | CFSE |
|------------|-------------|----------|----|----|------|----|--------|--------------------------------|------|
| Mn(II) | 5 | ① | ① | ① | ① | ① | 4 | 0.0 | 0.0 |
| Co(II) | 7 | ①① | ①① | ① | ① | ① | 8 | 0.8 | 6.4 |
| Ni(II) | 8 | ①① | ①① | ①① | ① | ① | 12 | 1.2 | 14.4 |
| Cu(II) | 9 | ①① | ①① | ①① | ①① | ① | 6 | 0.6 | 3.6 |
| Zn(II) | 10 | ①① | ①① | ①① | ①① | ①① | 0 | 0.0 | 0.0 |

从表3可知,四个金属离子配合物稳定化能大小顺序是 $Mn(II) < Co(II) < Ni(II) > Zn(II)$ 。另一方面,对一个配合物来说,晶体场稳定化愈大,所形成的配位键愈强。四个金属离子所形成的配位键的强弱顺序为 $Mn(II) < Co(II) < Ni(II) > Zn(II)$ 。这样由配位键强弱顺序和机理(3)步骤可以预测 CSVPC 的2价第一过渡金属配合物的 ΔT_{o_2} 的大小顺序,其顺序为 $Mn(II) > Co(II) > Ni(II) < Zn(II)$ 这与实验值是一致的(见图4)。如果将 ΔT_{o_2} 的数据换算成 $\frac{1}{\Delta T_{o_2}}$ 值,那么它的规律与IR实验值和水合能计算值^[17]的规律是一致的(见图5)这些事实又支持了本文提出的机理。

本文根据实验事实和 Jellinek 假定提出了 CSVPC 和 CSVPC 的2价第一过渡配合物的热分解机理,并用此机理比较满意地解释了一些实验现象和规律。

参 考 文 献

- [1] W. W. Wendlandt and J. P. Smith, Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes, Elsevier, (1967).
- [2] Wendlandt, W. W. and Smith, J. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1267 (1963).
- [3] Ocone, L. R. Soulen, J. R. and Block, B. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 76 (1960).
- [4] Iwakura, Y. Uno, K. and Kobayashi, N. *J. Polymer Sci., Part A-1*, 6, 2611 (1968).
- [5] Grassie, N. and McGuchan, R. *Eur. Polymer J.* 1277 (1970).
- [6] 横田力男, 三田达, 神戸博太郎, 高分子化学, 29, 428 (1972).
- [7] 三田达, 工业化学, 73, 1361 (1970).
- [8] 严虎, 刘道平, 金斗满, 河南科学, 2, 19 (1987).
- [9] 唐敖庆等著, 高分子反应统计理论, 科学出版社, (1985).
- [10] H. H. G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, Academic Press, New York, (1964).
- [11] Davis, A. and Golden, J. H. *Makromol. Chem.*, 81, 38 (1965).
- [12] Amemiya, A. and Hirano, r., *Sogo Shikensho Nenpo (Japan)*, 23(1), 30 (1964).
- [13] Grassie, N. and Melyille, H. W. *Proc. R. Soc. (London)*, A 199, 1, 14, 24 (1964).
- [14] Maceallum, J. R. *Makromol. Chem.*, 83, 29 (1955).
- [15] Jellinek, H. H. G. *Trans. Faraday Soc.* 40, 266 (1944).
- [16] F. Basolo, R. C. Johnson, "Coordination Chemistry", Benjamin, London, (1962).
- [17] F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley, New York, (1958).

**STUDY ON THERMAL CRACKING MECHANISMS
OF DIVALENT FIRST TRANSITION METAL
COMPLEXES OF CROSSLINKED
STYRENE-4-VINYLPYRIDINE COPOLYMER(CSVPC)**

Yan Hu Zhu Yan Jin Douman

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou)

According to experimental facts and Jellinek's hypothesis, thermal cracking mechanisms of CSVPC and its divalent first transition metal complexes are presented in this paper. Some experimental phenomena can be explained with these mechanisms. The TG data of CSVPC and the complexes of CSVPC are in keeping with the mechanisms. The thermal cracking mechanisms also are in keeping with the regularities of IR data, AA data and $-\Delta H$.

Keywords: thermal cracking mechanism copolymer