

文章编号: 1001-3555(2013)05-0439-06

## 钒钼协同作用下杂多酸催化阻聚甲基丙烯酸甲酯

李家其<sup>1,2</sup>, 尹笃林<sup>2\*</sup>, 杨锋利<sup>1</sup>, 张洪<sup>1</sup>, 徐琼<sup>2</sup>

(1. 长沙师范学院 基础课部, 湖南 长沙 410081;

2. 化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 湖南师范大学 精细催化合成研究所, 湖南 长沙 410081)

**摘要:** 利用一锅法制备了 Dawson 型钨磷酸和钼钒磷酸, 并用红外光谱和 X-射线衍射表征了其结构. 采用沸腾法研究了合成的杂多酸对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的催化阻聚性能, 考察了杂多酸结构、杂多酸用量和反应温度等因素对 MMA 本体聚合反应的影响. 结果表明: 钒钼元素在杂多酸催化阻聚 MMA 的反应中具有明显的协同作用, 而且, 杂多酸对 MMA 的催化阻聚作用随钒原子数的增加而增强, 杂多酸的用量和反应温度对 MMA 自聚反应的速率影响较大. 在过氧化苯甲酰(BPO)为 0.04 g, MMA 为 10 mL,  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  质量为 MMA 的 0.06%, 反应温度为 101.2 °C 或  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  质量为 MMA 的 0.03%, 反应温度为 89.4 °C 时, MMA 自聚反应被抑制. 与传统和常用酚阻聚剂相比, Dawson 型钼钒磷酸具有阻聚效果好、后处理简单、无腐蚀和污染问题等优点, 能够作为 MMA 的阻聚剂使用.

**关键词:** 钒钼; 协同; 杂多酸; 催化阻聚; 甲基丙烯酸甲酯

**中图分类号:** O614.6; O643.3; TQ032.4 **文献标志码:** A

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种用途广泛的高分子单体, 可用于制造树脂、塑料、涂料、黏合剂、润滑剂、木材和软木的浸润剂、电机线圈的浸透剂、纸张上光剂、印染助剂和绝缘灌注材料等. MMA 等高分子单体的烯键比较活泼, 在光、热、过氧化物等作用下容易发生单体聚合, 在合成、抽提及精制单体过程中, 单体自聚反应经常发生, 导致反应器内壁积累聚合物, 甚至设备堵塞, 严重影响生产的持续进行. 因此, 工业上常采用各种阻聚剂防止单体自聚<sup>[1]</sup>. 为了防止 MMA 单体本体聚合, 前人做了不少探索. 张自义等<sup>[2]</sup>较早地系统研究了能够产生氮或氧自由基的氮氧化物对 MMA 的阻聚效应, 但这些氮氧化物在分离操作及毒性方面不太理想; 吕志果等<sup>[3]</sup>通过静态和动态实验方法, 研究了采用对苯二酚加空气的 MMA 复合阻聚系统, 发现  $CH_3HQ + air$  能够最有效地防止 MMA 聚合, 其静态阻聚时间为 155 s(沸腾法), 但对苯二酚在阻聚反应后活化工序繁琐, 而且, 该阻聚剂毒性大; 李兆陇等<sup>[4]</sup>研究了四甲氧基苯醌与胺类电荷转移络合物对 MMA 本体聚合反应的影响, 发现 TMOQ-TEA 在 70 °C 时的聚合诱导期为 810 s, 认为影响自由基阻聚效果的实体是由电荷转移配合物

(CTC)产生的半醌负离子自由基, 由于该半醌负离子自由基的产生受制于苯醌与胺类的反应, 因此, 对 MMA 仅起缓聚作用. Haddleton 等<sup>[5]</sup>研究了 Li/Al 激发的 MMA 自聚反应, 发现 Galvinoxyl 氧自由基阻聚作用明显, 但该类氧自由基仅在 60 °C 时阻聚作用明显, 温度适应范围不宽; Shushunova 等<sup>[6]</sup>用邻苯醌和 N, N-二甲基苯胺等催化阻聚 MMA, 发现酚氧自由基发挥了阻聚作用, 阻聚效果与醌酚浓度比及胺的性质有关; Yoshida<sup>[7]</sup>研究了苯基环戊二烯合铁氟磷酸盐( $BzCpFe^{II}$ )与甲氧基四甲基哌啶(MTEMPO)反应产生的硝氧基对 MMA 的缓聚作用, 发现该体系中硝氧基仅仅起缓聚作用, 不能达到禁阻抑制目的. 杂多酸是一类可以在分子水平上进行调变的多功能清洁催化剂<sup>[8]</sup>, 具有较大的研究应用空间. 马立群等<sup>[9]</sup>研究了  $PMo_{12}$ 、 $PW_{12}$  和  $SiW_{12}$  杂多酸对 MMA 的阻聚作用, 发现 12-钼磷酸具有与对苯二酚相当的阻聚能力; 尹彦冰等<sup>[10]</sup>研究了钨钒磷杂多酸对 MMA 自聚反应的阻聚作用, 探讨了钒钨比和杂多酸结构对钨钒磷杂多酸阻聚作用的影响, 而杂多酸中的钼与钒共同成为多原子时, 具有更好的氧化催化协同作用<sup>[11]</sup>, 为了更深入地了解杂多酸的催化阻聚性能, 我们研究

收稿日期: 2013-07-04; 修回日期: 2013-08-30.

基金项目: 化学生物学及中药分析教育部重点实验室基金资助项目.

作者简介: 李家其(1965-), 男, 博士, 教授. E-mail: lijiaqi82@126.com.

\* 通讯联系人, 尹笃林, 教授, 博士生导师, dulinyin@126.com.

了 Dawson 型钼钒磷杂多酸对 MMA 的协同催化阻聚作用, 获得了一些有用的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

Keggin 型钼磷酸、Keggin 型钨磷酸 (AR, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸二氢钠 (AR, 上海新华化工厂), 钨酸钠 (AR, 汕头市西陇化工厂有限公司), 钼酸钠 (AR, 湖南南化化学试剂公司), 偏钒酸铵 (AR, 上海试剂三厂), 对苯二酚 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 甲基丙烯酸甲酯 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 在 60 °C 减压蒸馏纯化). 过氧化苯甲酰 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 用三氯甲烷和甲醇纯化处理).

### 1.2 杂多酸的制备与表征

参照文献[12]方法合成 Dawson 型钨磷酸  $H_6P_2W_{18}O_{62}$ , 将粗产物溶于蒸馏水中, 在浓硫酸真空干燥器中浓缩, 当液面有晶膜时取出, 放入 3 ~ 5 °C 的冰箱中结晶, 得到产物.

参照文献[13]方法合成 Dawson 型钼磷酸  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ , 将粗产物溶于蒸馏水中, 在浓硫酸真空干燥器中浓缩, 当液面有晶膜时取出, 放入 3 ~ 5 °C 的冰箱中结晶, 得到产物.

参照文献[14]方法合成 Dawson 型钼钒磷酸  $H_7P_2Mo_{17}VO_{62}$ 、 $H_8P_2Mo_{16}V_2O_{62}$  和  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ , 将粗产物溶于蒸馏水中, 在浓硫酸真空干燥器中浓缩, 当液面有晶膜时取出, 放入 3 ~ 5 °C 的冰箱中结晶, 得到产物.

取上述晶体粉末做红外光谱表征 (KBr 压片法) 和 XRD 表征分别得到图 1 和图 2 所示谱图.

### 1.3 阻聚实验测试方法

参照文献[9]方法取一支分别用洗液和丙酮洗过的大试管, 然后加 0.04 g BPO、10 mL 新蒸 MMA 单体和一定量的阻聚剂, 搅拌, 混溶、立即放入达到设定温度的超级恒温水浴器中, 并用秒表记下从试管浸入水浴器液体到试管中样品开始沸腾的时间, 记为诱导时间. 作 4 次重复实验, 取平均值作为诱导时间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 杂多酸的表征

2.1.1 红外光谱表征 从图 1 可见, 在合成的

Dawson 型钨磷酸、钼磷酸和钼钒磷酸的红外光谱图中, 各杂多酸特征峰数据与文献[12-14]一致, 另外, 从图 1 还发现, 除了羟基峰外, 没有其它杂峰, 说明样品都为纯净物质.

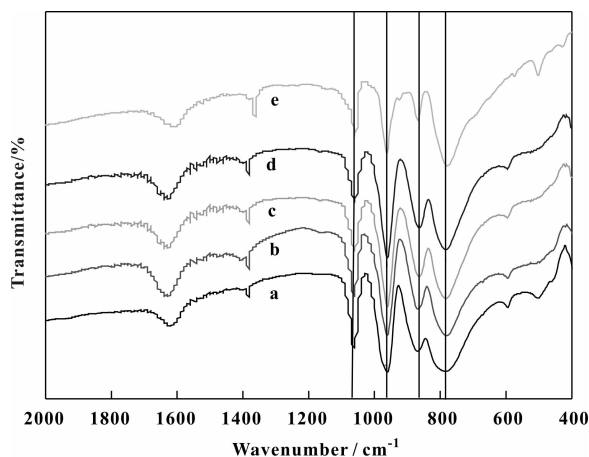


图 1 不同杂多酸的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the different heteropoly acids

a:  $H_7P_2Mo_{17}V_1O_{62}$ ; b:  $H_8P_2Mo_{16}V_2O_{62}$ ; c:  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ ;  
d:  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ ; e:  $H_6P_2W_{18}O_{62}$

2.1.2 XRD 表征 从图 2 可见, 合成的五种杂多酸都在  $2\theta$  的 8.5°、26.2°、27.5°及 28.5°处都出现了 Dawson 型杂多酸的特征峰, 与文献[15]一致, 表明它们具有相同的晶体结构, 由此证明, 制备的钨磷酸、钼磷酸和钼钒磷酸均属于 Dawson 型的杂多酸.

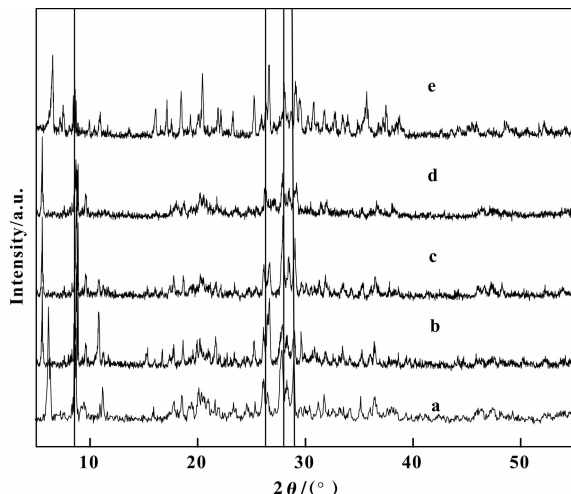


图 2 不同杂多酸的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the different heteropoly acids

a:  $H_7P_2Mo_{17}V_1O_{62}$ ; b:  $H_8P_2Mo_{16}V_2O_{62}$ ; c:  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ ;  
d:  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ ; e:  $H_6P_2W_{18}O_{62}$

## 2.2 杂多酸催化阻聚作用

杂多酸和酚类阻聚剂的阻聚效果如表1所示. 从表1可见, 没有加入阻聚剂的情况下, 诱导时间为540 s, 当加入对苯二酚( $C_6H_6O_2$ )或对叔丁基邻苯二酚( $C_{10}H_{14}O_2$ )后, 诱导时间分别增加到706 s和780 s, 酚类物质有阻聚作用. 当加入 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 和 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 时, 诱导时间分别为644 s和736 s, 其阻聚效果都比文献[9]报道的相应 Keggin 型同名杂多酸好, 这是由于在 Dawson 型杂多阴离子的椭球形结构中, 电子所受约束力小, 容易发生电子转移反应<sup>[16]</sup>, 表现出较强的氧化还原性质. 在本催化阻聚反应中, Dawson 型钼钒磷酸的诱导时间比钨磷酸多出92 s, 这是由于含钼的杂多酸比含钨的杂多酸催化氧化能力强<sup>[11]</sup>, 能够将

MMA 自由基较快地氧化, 使自由基消失, 发生阻聚作用. 当加入 Dawson 型钼钒磷酸时, 阻聚效果更好, 诱导时间由775 s增加至870 s, 而且, 阻聚作用随钒原子数的增加而增强, 这是由于钒、钼原子协同作用, 增强了 Dawson 型钼钒磷酸催化氧化能力的缘故. 张恒彬等<sup>[17]</sup>在研究 Keggin 型钼磷酸和钼钒磷酸氧化还原特性时发现, 在钼钒磷酸中, 钒的氧化还原是一个可逆性较好的单电子转移过程, 而且, 钒比钼的氧化性更强. Nomiya 等<sup>[18]</sup>在苯的羟基化反应中, 也发现了相同的现象, 认为杂多酸中的钒和钼具有协同作用, 钒增强钼钒磷酸的氧化能力, 因此, 钼钒磷酸比钼磷酸氧化性更强, 这与我们的实验现象一致.

表1 不同的杂多酸和对苯二酚存在时 MMA 本体聚合的诱导时间

Table 1 Induction time for the polymerization of MMA in the presence of different heteropoly acids and hydroquinol

Inhibitors	Induction time/s	Inhibitors	Induction time/s	Inhibitors	Induction time/s
$C_6H_6O_2$	706	$H_3PMo_{12}O_{40}$	712 <sup>[9]</sup>	$H_7P_2Mo_{17}VO_{62}$	775
$C_{10}H_{14}O_2$	780	$H_6P_2W_{18}O_{62}$	644	$H_8P_2Mo_{16}V_2O_{62}$	824
$H_3PW_{12}O_{40}$	610 <sup>[9]</sup>	$H_6P_2Mo_{18}O_{62}$	736	$H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$	870

Reaction conditions: BPO 0.04 g, MMA 10 mL, inhibitors 0.003 g, reaction temperature 101.2 °C

Induction time is 540 s without any inhibitors.

## 2.3 $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ 用量对阻聚作用的影响

$H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  用量对 MMA 自聚反应的影响结果如表2所示. 由表2可以看到, 随着阻聚剂用

表2  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  用量对 MMA 本体聚合反应的影响

Table 2 Effect for doages of  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  on the MMA polymerizations

$m_h : m_e / g \cdot 10^{-4} g$	Induction time / s
1	591
2	709
3	870
4	896
5	1 200
6	No boiling

Reaction conditions: BPO 0.04 g, MMA 10 mL, reaction temperature 101.2 °C

$m_h$ : mass of  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ ;  $m_e$ : mass of MMA.

量的增加, MMA 自聚反应的诱导期变长, 当阻聚剂用量为0.006 g, 即 MMA 的0.06%时, MMA 无沸腾现象出现. 这是由于  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  用量增加后, MMA 自聚反应体系中被杂多阴离子所消耗掉的单体自由基和初级自由基大量增加, 表现为 MMA 自聚反应诱导期时间变长, 沸腾时间推迟.

## 2.4 反应温度对钼钒磷酸阻聚作用的影响

不同温度下  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  对 MMA 本体聚合反应的影响结果如表3所示.

从表3中可以看到, 温度对  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  阻聚作用的影响比较明显, 温度的小幅度降低使 MMA 自聚反应的诱导时间明显增长. 在温度为89.4 °C的条件下, MMA 没有沸腾现象出现, 即  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  能够阻止 MMA 聚合. 当温度降低时, BPO 的引发速率下降, MMA 产生初级自由基的生成速率也降低, 而在该温度下  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  却仍然具有比较高的电子得失活性和“假液相性”,

能够高效地消耗掉单体自由基和初级自由基,使聚合反应减慢. 在 89.4 °C 时,  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  消耗自由基的速率远大于 MMA 产生自由基的速率, MMA 的自聚反应被抑制.

表 3 反应温度对  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  阻聚作用的影响

Table 3 Inhibiting effect of  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  at the different temperature

R. T. / °C	Induction time/s
89.4	No boiling
92.2	1 178
95.2	1 011
98.2	915
101.2	870

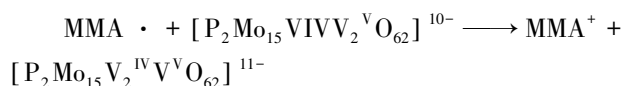
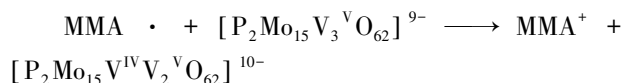
Reaction conditions: BPO 0.04 g, MMA 10 mL,  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  0.003 g.

## 2.5 阻聚剂的稳定性

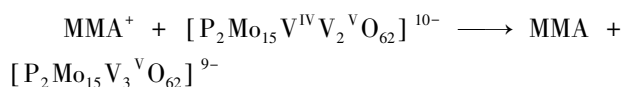
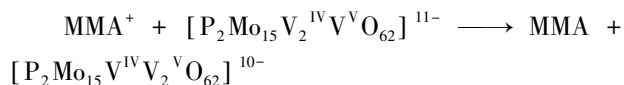
取在 89.4 °C 反应条件下, 没有出现沸腾现象的 MMA 混合物, 在 60 °C 减压蒸馏得到釜底液体, 加入新蒸的 MMA, 在 89.4 °C 进行催化剂重复使用实验, 重复 3 次, 发现没有 MMA 的沸腾现象, 催化剂阻聚作用保持不变, 说明  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  的催化阻聚性能稳定.

## 2.6 阻聚机理

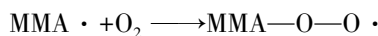
根据以上实验结果, 系列 Dawson 型钼钒磷酸对 MMA 具有较好的催化阻聚作用. 该杂多酸的阻聚作用可能有两方面的原因, 一方面由于杂多阴离子包含有多个易于传递电子的钒、钼原子, 尤其是钒与钼原子协同作用, 使钼钒磷酸具有较强的氧化性, 容易接受电子而被还原为混合价态的杂多蓝, 杂多蓝又能够被 MMA 离子迅速氧化成含高价钒的钼钒磷酸而进入下一个催化循环. 杂多酸被还原的同时, MMA 产生的自由基被氧化而消失, MMA 自聚反应被阻止<sup>[9]</sup>. 其阻聚历程如下:



杂多蓝又极易失去电子进行可逆氧化-还原循环:



空气中的分子氧与 MMA 自由基起加成反应, 形成过氧自由基:



过氧自由基可能双基终止:



MMA



另一方面, 杂多酸因其笼型结构而具有“假液相性”的特征<sup>[8]</sup>. 这样的笼型结构能够将 MMA 单体自由基笼蔽起来, 大大降低了 MMA 单体自由基和过氧自由基之间的接触, 从而使聚合反应速率大大降低.

## 3 结 论

Dawson 型钼钒磷酸对 MMA 本体聚合反应具有较好的催化阻聚作用. 在 Dawson 型钼钒磷酸钒分子中, 钒与钼原子协同作用, 增强催化阻聚能力; 同时, 钒原子越多, 催化阻聚效果越好. 当 MMA 为 10 mL,  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  用量为 MMA 的 0.06%, 反应温度为 101.2 °C 或  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  用量为 MMA 的 0.03%, 反应温度为 89.4 °C 时, MMA 本体聚合反应被抑制. Dawson 型钼钒磷酸具有用量少、后处理简单、对环境友好和阻聚效果好等优点, 能够作为独立的阻聚剂使用, 在烯类单体贮运和合成过程中可以减少或不用酚类等有毒阻聚剂, 甚至可以简化高分子化合物的合成工艺路线.

## 参考文献:

- [1] Chang Li-qun (常丽群), Bao Hong-qiang (包宏强), Zhang Hong (张鸿), *et al.* The living characteristic of inhibitions for radical polymerization (阻聚剂对自由基聚合的活性化影响) [J]. *Chinese Journal of Colloid & polymer* (胶体与聚合物), 2006, **24**(1): 14-42.
- [2] Zhang Zi-yi (张自义), Wei Xiu-ying (魏秀英), Wang Tie-Jun (王铁军). Inhibiting effect of radical polymerization of vinyl monomers (X VIII)-Studies on inhibiting effect of ATSCPOs in incorporated with common inhibitors on MMA (乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应(X VIII)一派啉氮氧自由基氨基硫脲化合物与通用阻聚剂混合对 MMA 阻聚效应研究) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1994, **15**(3): 466-469.

- [3] Lu Zhi-guo (吕志果), Guo Zhen-mei (郭振美). Inhibition of polymerization in preparation of methylmethacrylate by three phase reaction (多相连续反应合成聚合单体甲基丙烯酸甲酯过程的阻聚研究)[J]. *Advances in fine petrochemicals*(精细石油化工进展), 2002, **3**(6): 15-18.
- [4] Li Zhao-long (李兆陇), Liu Hong-bo (刘洪波), Hong Xiao-yin (洪啸吟), *et al.* Inhibition effect of methylmethacrylate polymerization by tetramethoxybenzoquinone-amine charge transfer complexes(四甲氧基苯醌与胺类电荷转移络合物对甲基丙烯酸甲酯阻聚反应)[J]. *J Tsinghua Univ. (Sci & Tech)*(清华大学学报(自然科学版)), 2000, **40**(2):24-28.
- [5] Haddleton D M, Crossman M C, Hunt K H, *et al.* Identifying the nature of the active species in the polymerization of methacrylates; Inhibition of methyl methacrylate homopolymerizations and reactivity ratios for copolymerization of methyl methacrylate / *n*-Butyl methacrylate in classical anionic, alkylolithium/trialkylaluminum-initiated, group transfer polymerization, atom transfer radical polymerization, catalytic chain transfer, and classical free radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(11):3992-3998.
- [6] Shushunova N Y, Chesnokov S A. Inhibition of polymerization of methyl methacrylate by an ortho-benzoquinone-amine system [J]. *Polymer Science-Series B*, 2009, **51**(11/12):427-437.
- [7] Yoshida E. Nitroxide-mediated photo-living radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of ( $\eta^6$ -benzene) ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) Fe<sup>II</sup> hexafluorophosphate [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2010, **288**(18): 1745-1749.
- [8] Fan Z L, Wang X R, Li G X, *et al.* Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over dawson-type heteropoly acid neodymium salt [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2012, **26**(1): 32-38.
- [9] Ma Li-qun (马立群), Yang Yu-lin (杨玉林), Wang Ya-zhen (王雅珍), *et al.* 杂多酸对甲基丙烯酸甲酯阻聚作用的研究 [J]. *Chemistry* (化学通报), 1998, (6): 56-57.
- [10] Yin Yan-bing (尹彦冰), Yang Yu-lin (杨玉林), Zhu Yang-qing (朱杨青), *et al.* Inhibition effects of vanadium substituted heteropoly acid (W, P) on methylmethacrylate (磷钨钼杂多酸对甲基丙烯酸甲酯的阻聚作用)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2010, **31**(9): 1697-1700.
- [11] Luo qian (罗茜), Dong Liang (董亮), Wang Jin-yue (王金月), *et al.* The catalytic performance of silicon-substituted heteropolymolybdates and heteropolytungstates for the direct oxydation of benzene to phenol using hydrogen peroxide (硅钼钒和硅钨钼杂多酸催化过氧化氢直接氧化苯制苯酚的活性研究)[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2007, **21**(2):128-131.
- [12] Baronettia G, Brianda L, Sedran U. Heteropolyacid-based catalysis. Dawson acid for MTBE synthesis in gas phase [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, **172**(2) 265-272.
- [13] Wu Tong-hao (吴通好), Li Jian-qing (李建庆), Yang Hong-mao (杨洪茂), *et al.* The synthesis and characterization of molybdophosphoric acid with Dawson structure (Dawson 结构钼磷酸的合成与表征)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1991, **12**(10):1373-1377.
- [14] Zhang jin (张进), Tang ying (唐英), Luo qian (罗茜), *et al.* Study on the synthesis of heteropoly acids containing different amount of V and Mo and their catalytic performance for the direct hydroxylation of benzene to phenol (钒钼磷杂多酸的合成及催化性能研究)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2004, **20**(8):935-940.
- [15] Wang En-bo (王恩波), Gao Li-hua (高丽华), Liu jing-fu (刘景福), *et al.* Preparation and properties of the molybdovanadophosphoric acids with Dawson structure (具有 Dawson 结构的钼钒磷杂多酸的制备和性质研究)[J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1988, **46**(8):757-763.
- [16] Briand L E, Baronetti G T, Thomas H J. The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds A review of their properties and applications [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **256**(1/2): 37-50.
- [17] Zhang Heng-bin (张恒彬), Wu Tong-hao (吴通好), Yan Xiao-bin (阎晓斌), *et al.* The Redox characteristics of molybdophosphoric heteropolyacids molybdovanadophosphoric heteropolyacids and their salts (磷钼钒和磷钨钼酸及其盐的氧化还原特性)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1990, **11**(10): 1096-1101.
- [18] Nomiya K, Yagishita K, Nemoto Y, *et al.* Functional action of Keggin-type mono-vanadium (V)-substituted heteropolymolybdate as a single species on catalytic hydroxylation of benzene in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, **126**(1): 43-53.

# Catalytic Inhibition of Heteropoly Acid on Polymerization of Methyl Methacrylate Affected by the Synergistic Action of Vanadium and Molybdenum

LI Jia-qi<sup>1,2</sup>, YIN Du-lin<sup>2</sup>, YANG Feng-li<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>1</sup>, XU Qiong<sup>2</sup>

(1. Department of Basic Courses, Changsha Normal University, Changsha 410100, China;

(2. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract:** The Dawson-type molybdophosphoric and molybdovanadophosphoric acids were synthesized *via* the one-pot process and characterized by IR and X-ray power diffraction. The inhibition effects of the heteropoly acids for the polymerization of methyl methacrylate (MMA) were investigated by ebullition method and effects of the heteropoly acid structure,  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  dosage and reaction temperature on the reaction were tested. The results showed that the catalytic Inhibitions of heteropoly acid on the polymerization of MMA were affected by the synergistic action of vanadium and molybdenum. Moreover, the inhibition effects of the heteropoly acid for the polymerization of MMA increased with the increasing of the amounts of vanadium in the heteropolyacid molecules. The dosage of the heteropoly acid and the reaction temperature had significant effect on the rate of MMA polymerization. The polymerizations were prohibited when the dosage of benzoyl peroxide (BPO) was 0.04 g, MMA was 10 mL, mass ratio of  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  to MMA was 6 : 10 000 g, the reaction temperature was 101.2 °C or mass ratio of  $H_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  to MMA was 3 : 10 000 g, reaction temperature was 89.4 °C. Compared with using phenol as catalyst, the catalyst can be used for inhibition of the polymerization of MMA characterized by process simplification, higher efficiency and no corrosion for facilities have been achieved.

**Key words:** vanadium and molybdenum; synergism; heteropoly acid; catalytic inhibition; methyl methacrylate