

聚羧酸铜/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合的研究*

杨超雄 林力克 吴锦远

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

以杨梅型(聚丙烯接枝)聚羧酸铜/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合,测得表观聚合速率

$$R_p = 1.2 \times 10^{14} e^{-21,400/RT} [\text{MMA}]^{1.3} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.5} [\text{P-Cu}]^0$$

聚合按自由基机理进行。聚羧酸铜/亚硫酸钠/甲基丙烯酸甲酯之间通过“络合-氢转移”过程产生初级自由基。

关键词 大分子负载铜、亚硫酸钠、甲基丙烯酸甲酯、聚合

带有大分子配位基的金属离子催化剂在有机反应和高分子合成中的潜在优越性引起人们的兴趣。目前,高分子催化剂在聚合物制备方面的应用尚处于探索阶段。含有铁^[1]、钛^[2]、钼^[3]和钨^[4]等化合物的高分子载体催化剂已被用于烯烃或二烯烃配位聚合的研究,某些离子型^[5]载体催化剂也被用于自由基聚合机理的探讨。本文在杨梅型聚羧酸铜(P-Cu)/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合动力学研究的基础上提出了络合-氢转移的自由基产生机理。

实 验 部 分

原料: 甲基丙烯酸甲酯(化学纯),减压蒸馏,收集56°C/125mmHg馏分;亚硫酸钠(分析纯);氯化铜(化学纯),直接使用。

杨梅型聚羧酸铜的制备: 选用80~100目聚丙烯接枝聚羧酸树脂^[6],经氢氧化钠溶液处理后再用去离子水洗涤至滤液呈中性,然后在过量的氯化铜溶液中浸泡24小时,得聚羧酸铜。水洗、烘干备用。用灼烧法测定载体催化剂含铜量。

聚合: 将25毫升甲基丙烯酸甲酯水溶液在水浴中恒温,加入给定量的聚羧酸铜和1.0毫升亚硫酸钠溶液,至预定时间,用20毫升1%对苯二酚水溶液终止聚合,立即过滤聚合产物,水洗、烘干至恒重。

用M384-4极谱分析仪测定聚合溶液中微量的游离铜离子。

* 本工作得到国家自然科学基金资助;本文在中国化学会精细高分子化学学术论文报告会上宣读(1986, 广州);本刊于1986年9月25日收到。

结果与讨论

在本实验条件下, 体系中无亚硫酸钠或聚羧酸铜都不引发甲基丙烯酸甲酯聚合。

1. 聚合速度

(1) 亚硫酸钠浓度对聚合速度的影响 甲基丙烯酸甲酯的聚合速度随亚硫酸钠浓度 ($8.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 摩尔/升) 增大而加快 (图 1), 表现为如下关系: $R_p \sim [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.5}$ 。

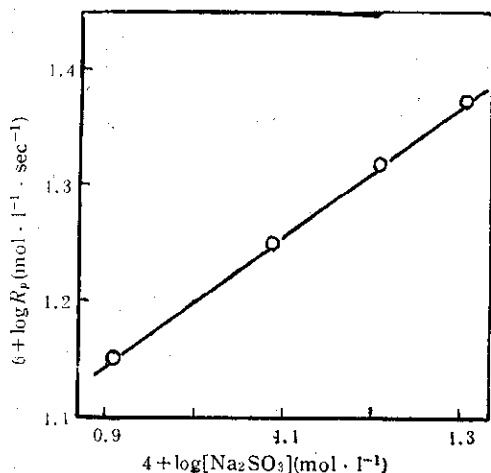


图 1 亚硫酸钠浓度对甲基丙烯酸甲酯聚合速度的影响

[MMA] $0.0757 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-Cu $25.0 \pm 0.1 \text{ mg}$
Temp. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

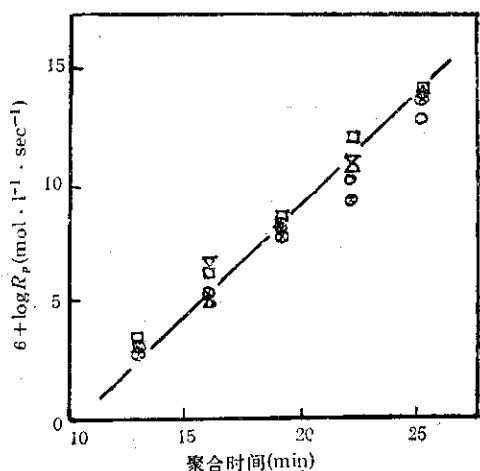


图 2 聚羧酸铜用量对甲基丙烯酸甲酯聚合速度的影响

[MMA] $0.0757 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
P-Cu (□) 40.0 mg (Δ) 35.0 mg (▽) 25.0 mg (⊗)
 15.0 mg (○) 10.0 mg ; Temp. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

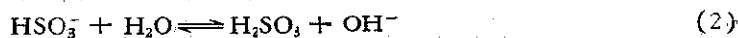
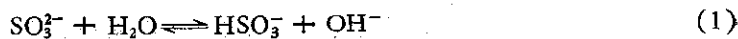
(2) 聚羧酸铜用量对聚合速度的影响 聚羧酸铜对引发聚合是必不可少的, 但似乎存在一临界浓度, 低于此浓度时不引发聚合, 在临界浓度以上继续增加聚羧酸铜用量对聚合速度并没有影响 (图 2), 即: $R_p \sim [\text{P-Cu}]^0$ 。

(3) 单体浓度对聚合速度的影响 实验结果 (图 3) 表明, 单体浓度与聚合速度的关系为: $R_p \sim [\text{MMA}]^{1.3}$, 说明单体可能参与产生引发中心的反应。

(4) 温度对聚合速度的影响 在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 温度范围内测定了聚羧酸铜/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合的表观聚合活化能 (图 4), 得 $E_0 = 21.4$ (千卡/摩尔)。

2. 亚硫酸钠的活化

亚硫酸钠浓度增加, 聚合速度加快, 并且呈 0.5 级关系, 说明亚硫酸钠在本体系中是产生初级自由基的主要来源。众所周知, 亚硫酸钠在水中存在二级水解:



聚合体系中 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 和 H_2SO_3 的相对浓度取决于介质的 pH 值。图 5 反映了外

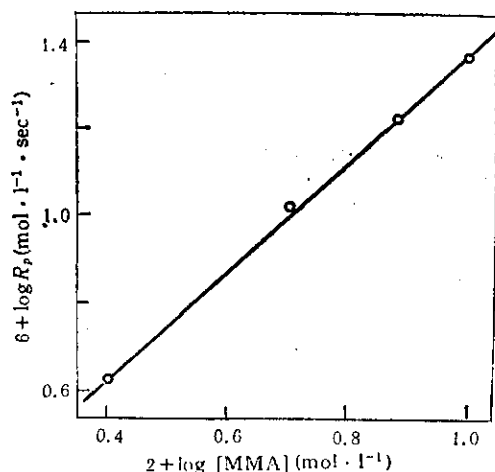


图3 单体浓度对甲基丙烯酸甲酯聚合速度的影响

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-Cu 25.0mg Temp. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

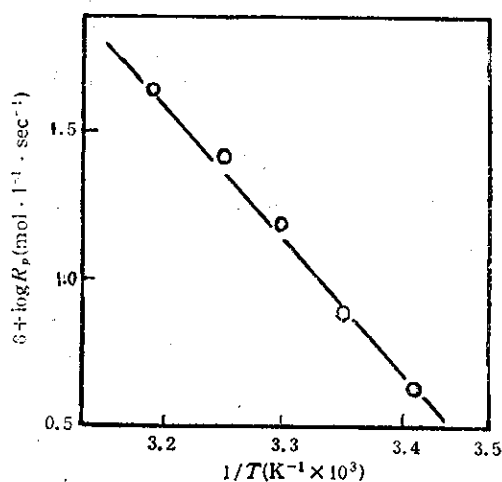


图4 温度对甲基丙烯酸甲酯聚合速度的影响

$[\text{MMA}] 0.0757 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_3] 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-Cu 25.0mg

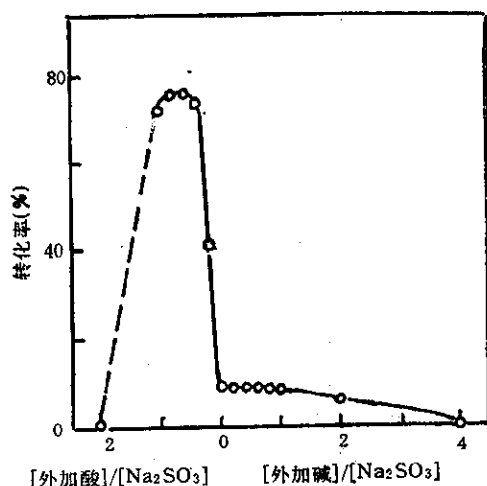


图5 外加酸碱对聚合转化率的影响

$[\text{MMA}] 0.0757 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{SO}_3] 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-Cu 25.0mg Temp. $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ time 15 min.

加酸碱对聚合转化率的影响,在聚合转化率最高处恰好是外加酸浓度与亚硫酸钠浓度相当的位置,此时 HSO_3^- 浓度最高,在此位置上酸度的微小变化都将导致聚合转化率急剧下降。表明本聚合体系的有效引发种可能是亚硫酸钠的水解产物 HSO_3^- 。

3. 聚羧酸铜的作用

聚羧酸铜/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合时,聚羧酸铜的离解度极小。极谱测定表明溶液中游离的铜离子少于 3ppm。将催化量的聚羧酸铜在去离子水中浸泡足够长时间,滤去聚羧酸铜,在滤液中加入甲基丙烯酸甲酯并使之完全溶解,再加入

亚硫酸钠溶液, 恒温放置 24 小时后仍未见浑浊。但将同量的聚羧酸铜直接加入甲基丙烯酸甲酯水溶液中, 再加入亚硫酸钠溶液, 则聚合顺利进行。可见聚合是由聚羧酸铜以整体参与引发。

二价铜离子与亚硫酸钠通过氧化还原反应产生自由基, 但聚羧酸铜/亚硫酸钠的反应是按另一方式进行。在亚硫酸钠浓度相同的条件下, 分别用氯化铜/亚硫酸钠、异丁酸铜/亚硫酸钠和聚羧酸铜/亚硫酸钠引发甲基丙烯酸甲酯聚合, 氯化铜和异丁酸铜很快由蓝色变成浅绿色, 二价铜离子被还原成一价。相反, 在聚合过程中, 聚羧酸铜的颜色没有发生变化。特别值得提出的是, 聚羧酸铜/亚硫酸钠体系不能引发丙烯酸甲酯和它与甲基丙烯酸甲酯混合单体的聚合反应, 说明活性中心的产生和单体的结构密切相关, 因此可以认为, 由本体系产生初级自由基的过程并非通过一般的氧化还原反应, 有可能是以络合催化的方式进行。事实上, 较高的表观聚合活化能也足以说明聚合反应并非由典型的氧化还原体系所引发。

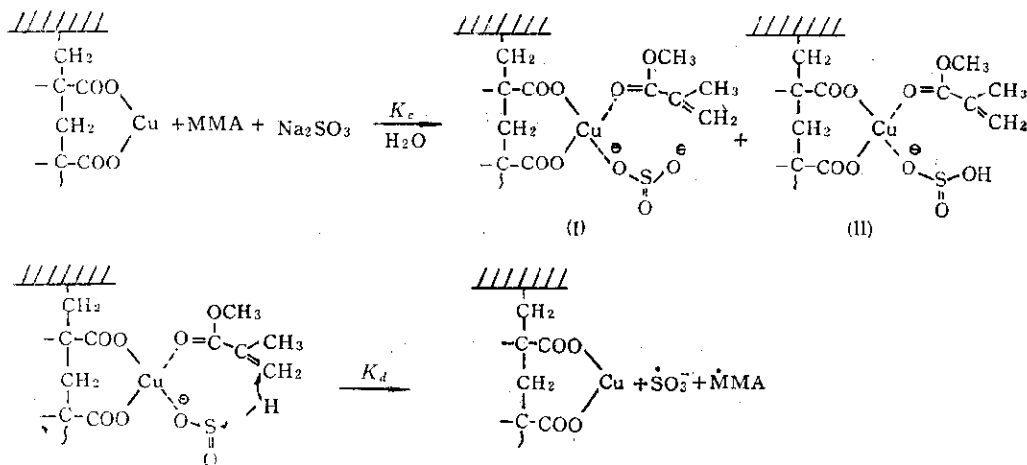
聚羧酸铜的作用将是: 第一, 提供产生活性中心的反应场所。当聚羧酸铜存在时, SO_3^{2-} , HSO_3^- 和单体可向 Cu(II) 中心络合, 而 HSO_3^- 与单体之间的反应是产生活性中心关键的一步, 二者同在一 Cu(II) 中心络合时, 给这种反应提供有利的机会; 第二, 促进活性中心的产生。受 Cu(II) 中心正电荷的影响, 甲基丙烯酸甲酯和亚硫酸钠的水解物被活化。氯化铜对甲基丙烯酸甲酯自由基聚合有阻聚作用, 但杨梅型聚羧酸铜不终止聚合, 这和大分子载体的空间位阻及铜离子被束缚有关。

4. 动力学与机理

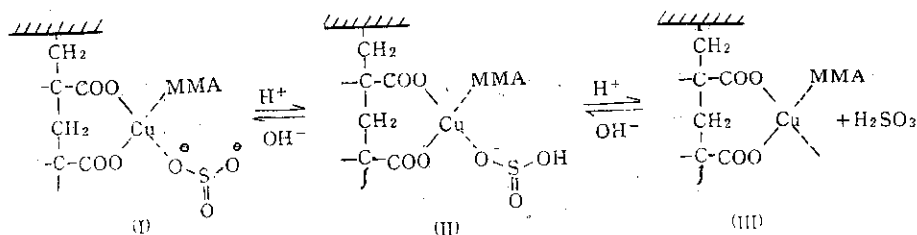
较高的表观聚合活化能和对苯二酚的阻聚作用同是自由基型聚合的特征。因此可以认为, 聚羧酸铜/亚硫酸钠体系引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合是按自由基机理进行。

(1) 活性中心的产生 用染料分配法^[7]测定聚甲基丙烯酸甲酯端基, 发现产物链端是磺酸基, 说明亚硫酸钠起着引发种的作用, 鉴于聚羧酸铜的用量在一定范围内对聚合速度没有影响, 并且单体参与引发中心的反应, 提出络合-氢转移的自由基产生机理。

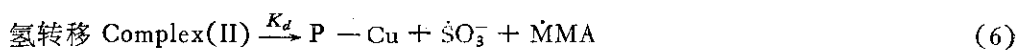
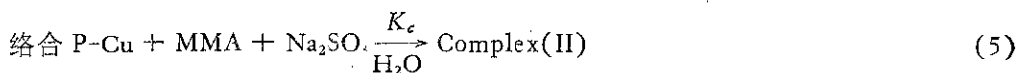
络合:



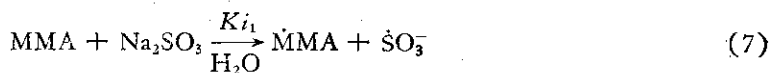
当聚合体系酸碱度发生变化时,会出现下面的平衡:



从图 5 可见,只有在聚合介质的 pH 值适当时,亦即反应处于 (II) 的情况下,聚合速度最高。因此有理由认为,单体自由基是按照 (3)、(4) 的方式产生。由此得:



从 (5)、(6) 得:



(7)、(8) 二式为单体自由基产生过程,其中 (7) 式为反应速度控制步骤,即:

$$R_i = K_{i1}[\text{MMA}][\text{Na}_2\text{SO}_3] = K_c K_d [\text{MMA}][\text{Na}_2\text{SO}_3] \quad (9)$$

(2) 链增长 链增长同一般自由基聚合,

$$R_p = K_p[\text{MMA}][\text{MMA} \cdot] \quad (10)$$

(3) 链终止 用 Deb 和 McYerhoff^[8] 关系式检验,本聚合体系不存在伯基终止,根据文献报道^[9],链终止反应主要是以双基终止形式进行:

$$R_t = K_t[\text{MMA} \cdot]^2 \quad (11)$$

按照自由基聚合的稳态假设, $d[\text{M} \cdot]/dt = 0$, 此时 $R_i = R_t$, 整理得:

$$[\text{MMA} \cdot] = (K_c K_d / K_t)^{1/2} [\text{MMA}]^{1/2} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{1/2} \quad (12)$$

将式 (12) 代入式 (10) 得:

$$R_p = K_p (K_c K_d / K_t)^{1/2} [\text{MMA}]^{3/2} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{1/2} \quad (13)$$

实验所得的结果为:

$$R_p = 1.2 \times 10^{14} e^{-21,400/RT} [\text{MMA}]^{1.3} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.5} [\text{P-Cu}]^0 \quad (14)$$

由理论推导所得的聚合速度表达式 (13) 与实验结果 (14) 较为吻合,说明提出的络合-氢转移引发机理是合理的。

参 考 文 献

- [1] 李玉良, 逢束芬, 韩冬等, 催化学报, 1984 5(2), 174.
- [2] Forte, M.M.C, et. al, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1984, 22, 25.
- [3] Kiyashkina, Zh. s., et. al, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1980, 68, 13.
- [4] 李玉良, 李雪华, 逢束芬, 欧阳均, 高分子通讯, 1985(2), 111.
- [5] 吴锦远, 杨超雄, 梁振明, 催化学报, 1987, 8(3), 293.
- [6] 吴锦远, 杨超雄, 合成纤维, 1984(1), 9.
- [7] Ghosh, P., *J. Polym. Sci.*, 1964, A2, 4433.
- [8] Deb, P.C., McYerhoff, G., *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 709.
- [9] Samal, N. C., et al., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1983, A19, 97.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY "ARBUTUS" CURRIC POLYCARBOXYLATE/SODIUM SULFITE SYSTEM

YANG Chaoxiong, LIN Like and WU Jinyuan

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

The polymerization of methyl methacrylate in aqueous solution is initiated by cupric polypropylene-graft polycarboxylate/sodium sulfite system. The overall polymerization rate can be expressed as

$$R_p = 1.2 \times 10^{14} e^{-21,400/RT} [\text{MMA}]^{1.3} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.5} [\text{P-Cu}]^0$$

The polymerization is proceeded by free radical mechanism. The primary radicals are formed by the process of "complexation—hydrogen transformation" between cupric polycarboxylate/sodium sulfite/methyl methacrylate.

Key words Polymer supported copper, Sodium sulfite, Methyl methacrylate Polymerization