

研究简报

甲基丙烯酸2-羟乙酯水溶液聚合与 硫氰化钠的效应*

丘坤元 王红兵 冯新德

(北京大学化学系)

甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA) 是一带有羟基的功能性单体, 它可以在自由基聚合引发剂如过氧化苯甲酰^[1]、偶氮二异丁腈^[2]、过氧化二碳酸二异丙酯^[3] 或氧化还原引发体系过硫酸盐-乙酸二甲胺基乙酯^[4] 的作用下进行自由基聚合。我们已报道带有羟基的单体如 HEMA、甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA) 及甲基丙烯酸 3-甲氧基-2-羟丙酯 (MHPMA) 可用过硫酸钾 (KPS) 引发聚合与共聚合反应^[5,6]。本文扼要报道 KPS 引发 HEMA 水溶液聚合的动力学以及硫氰化钠对 HEMA 聚合反应的影响这两方面的研究结果。

实 验 部 分

原料

甲基丙烯酸2-羟乙酯: 天津合成材料研究所制品, 系由甲基丙烯酸和环氧乙烷在催化剂存在下直接酯化而得, 经抽提法除去双酯^[7]纯化后使用; 过硫酸钾、过氧化氢、叔丁基过氧化氢、硫氰化钠系分析纯或化学纯试剂。

聚合反应

聚合反应单体用量 2 毫升, 一定浓度的过硫酸钾溶液 10 毫升, 一定浓度的硫氰化钠水溶液 0—10 毫升, 蒸馏水 3—13 毫升, 通 N₂ 后进行聚合反应, 操作步骤见前报^[8]。

结果与数据

KPS 引发 HEMA 水溶液聚合反应

采用不同浓度的 KPS 引发 HEMA 水溶液聚合反应, 单体浓度 0.66 (克分子/升), 温度 40(°C) 时可得图1的结果。从图 1 聚合转化率随时间的变化来看, 转化率随着 KPS 浓度增大而增大, 如曲线 1 当 $[KPS] = 1.4 \times 10^{-3}$ 克分子/升, 4 小时的转化率只有 7.0%, 但当 $[KPS] = 2.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升, HEMA 将在 3 小时内完全聚合, (见曲线 6)。

* 1981 年 1 月 2 日收到。

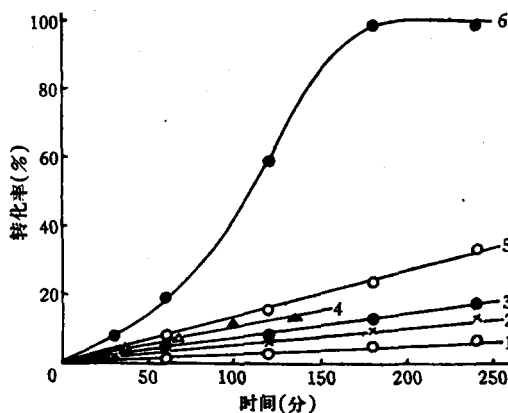


图1 HEMA 聚合转化率与时间的关系
 $[HEMA] = 0.66$ (克分子/升), 40 ± 0.1 (°C)

曲线	[KPS] (克分子/升)	[NaSCN] (克分子/升)
1	1.4×10^{-3}	0
2	2.4×10^{-3}	0
3	2.4×10^{-3}	2.3×10^{-3}
4	2.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}
5	2.4×10^{-3}	2.3×10^{-3}
6	2.4×10^{-3}	0

当固定 $[KPS] = 2.4 \times 10^{-3}$ (克分子/升) 时, 在不同温度 35、40、45 及 50°C 下, HEMA 水溶液聚合动力学研究可得图 2 的结果。从这些曲线的斜率可得不同温度下的聚合表观速度 R_p , 由 $\log R_p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得图 3, 由此而得 KPS 引发 HEMA 聚合的表观活化能 $E_a = 138$ (千焦耳/克分子)(33 千卡/克分子)。这数值要比 KPS 引发甲基丙烯酸甲酯聚合时的 $E_a = 21.9$ (千卡/克分子) 为高, 也比带羟基单体甲基丙烯酸 2-羟丙酯的 $E_a = 23.7$ (千卡/克分子)(偶氮二异丁腈, AIBN 引发剂)^[9] 为高, 而与甲基丙烯酸 3-二乙胺基-2-羟丙酯的 $E_a = 30.6$ (千卡/克分子)(AIBN 引发剂)^[9] 相近。

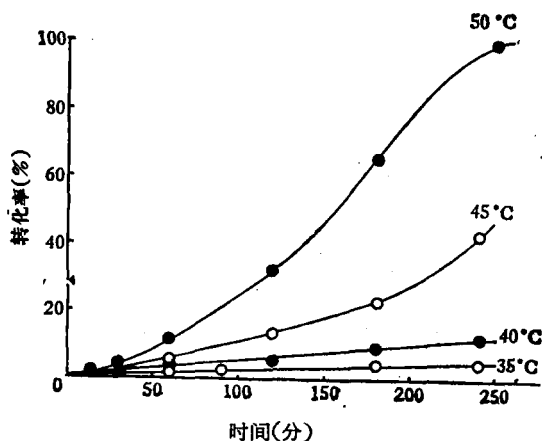


图2 HEMA 在不同温度下的聚合转化率与时间的关系
 $[HEMA] = 0.66$ (克分子/升),
 $[KPS] = 2.4 \times 10^{-3}$ (克分子/升)

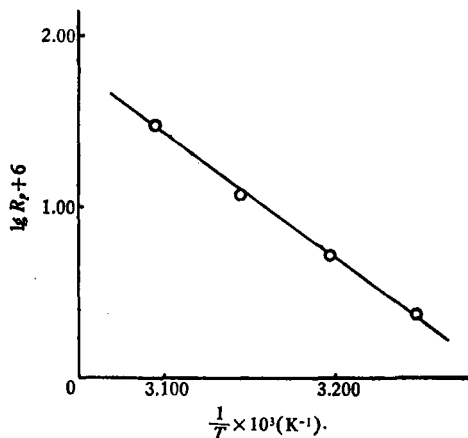


图3 $\log R_p$ 对 $1/T$ 的关系

硫氰化钠对 HEMA 聚合的影响

我们发现 HEMA 水溶液聚合反应,不论是采用 KPS 或过氧化氢、叔丁基过氧化氢 (TBH) 为引发剂时,添加少量的硫氰化钠总是起活化剂的作用,可提高聚合转化率与聚合速度。当其用量大时,只有在 TBH 引发情况下仍可聚合外,其它二者情况下聚合转化率显著下降或甚至不聚合,硫氰化钠起阻聚或缓聚作用。

1. KPS 引发 HEMA 水溶液聚合反应:

KPS 引发 HEMA 水溶液聚合反应时,添加少量的硫氰化钠可提高聚合速度与转化率,参见图 1。如曲线 2,当 $[KPS] = 2.4 \times 10^{-3}$ (克分子/升),聚合 4 小时转化率为 12.3%,若添加硫氰化钠使 $[NaSCN]/[KPS] = 9.6$,则 4 小时的转化率可达 32.5%。但继续增加硫氰化钠浓度,当 $[NaSCN]/[KPS] > 35$ 时,则起显著的阻聚作用,HEMA 不聚合。而在 KPS 引发丙烯腈水溶液聚合中,添加硫氰化钠总是起阻聚或缓聚作用,当

$$[NaSCN]/[KPS] = 4.3$$

时,丙烯腈不聚合^[10]。

2. 过氧化氢、TBH 引发 HEMA 水溶液聚合:

当采用过氧化氢引发 HEMA 水溶液聚合反应时,聚合速度与转化率都低,如

$$[H_2O_2] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ (克分子/升)}$$

时,4 小时的转化率只有 7.49%,这与过氧化氢的分解活化能较高 ($E_a = 51$ 千卡/克分子)有关。若添加少量的硫氰化钠,使 $[NaSCN]/[H_2O_2] = 0.0077-0.77$ 范围内,聚合转化率将随着硫氰化钠浓度的增加而增加,40°C 聚合 4 小时的转化率可达 97% 左右,这时硫氰化钠起活化剂的作用;但若继续增大用量,当上述比值等于 4 时,转化率反而降至 70% 左右,使比值 > 7 时,转化率仅为 15%,这时硫氰化钠起显著地阻聚或缓聚作用,参看图 4,看来 HEMA 与丙烯腈一样不能在浓硫氰化钠中以过氧化氢引发聚合。

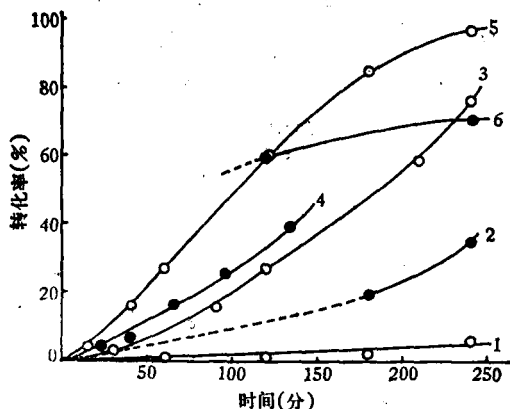


图 4 NaSCN 对 H_2O_2 引发 HEMA 聚合的影响
 $[HEMA] = 0.66$ (克分子/升), $[H_2O_2] = 3.0 \times 10^{-2}$ (克分子/升), 40 ± 0.1 (°C)

曲线	$[NaSCN]/[H_2O_2]$
1	0.0077
2	0.077
3	0.197
4	0.77
5	4.0

TBH 引发 HEMA 水溶液聚合时, 添加硫氰化钠可起活化剂的作用, 提高聚合速度与转化率, 当 $[TBH] = 2.4 \times 10^{-3}$ (克分子/升), 不加硫氰化钠, 40°C 反应 4 小时的转化率 2.64%, 添加硫氰化钠使 $[\text{NaSCN}]/[\text{TBH}] = 95.8$, 则转化率上升为 87.8%, 甚至在浓度为 6% 的硫氰化钠水溶液中, HEMA 仍可用 TBH 引发聚合, 转化率可达 80% 左右, 这与丙烯腈水溶液聚合时硫氰化钠的效应相似。

参 考 文 献

- [1] Refojo, M. F., Yasuda, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**(7), 2425(1965).
- [2] Baddour, R. F., Graves, D. J., Vieth, W. R., *J. Colloid. Sci.*, **20**(9), 1057(1965).
- [3] Hasa, J., Ilavsky, M., Janacek, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**(11), 4156(1967).
- [4] Sevcik, S., Stamberg, J., Schmidt, P., *J. Polym. Sci. Part C*, No. 16, 821(1967).
- [5] Qiu Kunyuan (丘坤元), "Preprints the 1st Japan-China Symposium on Radical Polymerization", Osaka, Japan, 1980, p. 17.
- [6] 陆承勋, 程乃春, 顾志伟, 冯新德, 高分子通讯, No. 3, 173(1980).
- [7] Fort, R. J., Polyzoidies, T. M., *Eur. Polym. J.*, **12**, 685(1975).
- [8] 冯新德, 丘坤元, 毛善庆, 王德信, 高分子通讯, **7**(2), 96(1965); *Chem. Abstr.*, **64**(4), 5217c (1966).
- [9] Li Fumian (李福编), 同文献 5, p. 45.
- [10] 丘坤元, 武昌书, 庄楚辉, 戴玲, 高分子通讯, No. 5, 313(1980).

THE AQUEOUS POLYMERIZATION OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND THE EFFECT OF SODIUM THIOCYANATE

Qiu Kunyuan, Wang Hongbing, Feng Xinde (Voong Sing-tuh)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The radical polymerization of a well known functional monomer with hydroxy group such as 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in aqueous solution initiated with potassium persulfate (KPS) was studied. The polymerization rate and percentage of conversion increased as the concentration of KPS increased. Kinetic studies of aqueous solution polymerization of HEMA using $[\text{KPS}] = 2.4 \times 10^{-3}$ mol/l was made under different temperatures within the range of $35\text{--}50^\circ\text{C}$, and the overall activation energy of polymerization E_a of HEMA using KPS as initiator was evaluated to be 33 Kcal/mol (138 KJ/mol). It was found that the amount of NaSCN played an important role on the peroxide initiated aqueous solution polymerization of HEMA. When the concentration of KPS and H_2O_2 were equal to 2.4×10^{-3} and 3.0×10^{-3} mol/l respectively; NaSCN would act as activator within the range of $[\text{NaSCN}]/[\text{KPS}] = 1\text{--}10$, or $[\text{NaSCN}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.007\text{--}0.7$, when these molar ratios increased then NaSCN would always show its inhibition or retardation effect and would lower the percentage of conversion. In the case of TBH, NaSCN would act as activator and increase the percentage of conversion.