

Cu^{2+} - Na_2SO_3 体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合动力学*

杨义光 吴锦远 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 Cu^{2+} - Na_2SO_3 氧化还原体系在静置的密闭空气气氛下引发甲基丙烯酸甲酯水溶液聚合。表观聚合速度 (R_p) 是

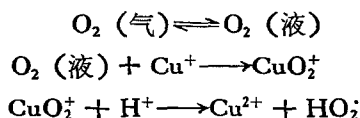
$$R_p = 1.86 \times 10^{15} e^{-24,200/RT} [\text{MMA}]^{1.0} [\text{Cu}^{2+}]^0 [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.50}$$

覆盖气氛对聚合有显著影响。氧抑制聚合反应,但可使 Cu^{2+} 离子氧化再生,表现为低的表观聚合速度和高的碰撞频率因子与表观聚合活化能。

本文讨论了引发聚合机理。

关键词 甲基丙烯酸甲酯、沉淀聚合、氧化还原反应、催化剂

Menon 等^[1]报道了 Cu^{2+} - NH_2 - NH_2 氧化还原对在氧存在下甲基丙烯酸甲酯的聚合反应,指出过氧化自由基可使反应产物 Cu^+ 氧化成为 Cu^{2+} 。山崎等^[2]在研究 O_2 - NaHSO_3 体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合时发现当 $[\text{NaHSO}_3] < 0.010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时氧对聚合起抑制作用,当 $[\text{NaHSO}_3] > 0.030 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以后,聚合速度被氧所加速,且不出现诱导期;少量的 Cu^{2+} 离子对甲基丙烯酸甲酯聚合有强烈的催化作用,作者认为是由于 Cu^+ 可被氧氧化再生的结果。根据动力学研究,聚合速度与氧浓度的平方根成正比。山崎等^[3]在专利报告中指出, CuSO_4 - NaHSO_3 体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合反应时连续通入空气,可得高产率高分子量的聚合物。Reddy 等^[4]以 O_2 -抗坏血酸- VO^{2+} 体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合中,聚合速度和 $[\text{O}_2]^{0.60}$ 成正比。 Cu^+ 被空气氧化成 Cu^{2+} 的过程曾被描述为^[5]



如聚合体系中存在过氧化物,可将 Cu^+ 直接氧化成 Cu^{2+} ^[6]。



本工作是在有限的密闭空气气氛下使 Cu^{2+} - Na_2SO_3 氧化还原体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合,并且在相同的实验条件下使另一组聚合反应在纯氮覆盖下进行。在空气气氛下,若 $[\text{Cu}^{2+}] < 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 甲基丙烯酸甲酯聚合速度较低,碰撞频率和表观聚合活化能均较高,诱导期较长。甲基丙烯酸甲酯在纯氮下聚合,速度较高,且不出现诱导期。可以

* 1990年4月18日收到;国家自然科学基金资助课题。

认为,在低的 Cu^{2+} 离子浓度下,反应产生的初级自由基和链自由基较少,氧很容易和活性自由基反应生成相对稳定的 $\text{RO}_2\cdot$,抑制聚合反应。当介质中溶解的氧消耗完毕后,聚合反应开始,通过气-液界面从气相扩散到反应介质中的氧继续和活性自由基结合而起部分阻聚作用,表现为聚合速度偏低。氧同时使 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 参加再引发反应。 Cu^+ 的氧化过程作为速度决定因素之一,将使碰撞频率因子和表观聚合活化能增大。

在低的引发剂浓度下,聚合反应以双基终止为特征,初级自由基终止反应可被忽略,后者从实验结果得到证实。

实 验 部 分

原料

甲基丙烯酸甲酯,化学纯,减压蒸馏,收集 $60^\circ\text{C}/102\text{mmHg}$ 馏分;其它试剂为分析纯或化学纯,直接使用。氮气、超纯级,通过焦性没食子酸碱溶液除去微量氧。

聚合

在 60ml 磨口玻璃瓶中密闭空气气氛下静置聚合。将 25.00ml 甲基丙烯酸甲酯水溶液和 1.00 ml CuCl_2 溶液加入聚合瓶内,在恒温水浴中预热 30 分钟,再加入 1.00ml 亚硫酸钠溶液。至预定时间后,用 20ml 含有 1% 对苯二酚和 10% 氯化钠的水溶液终止聚合,立即过滤聚合产物,用去离子水彻底洗涤,烘干至恒重,计算聚合转化率。

在氮气覆盖下聚合的实验按如下操作程序进行:将聚合瓶在加热下反复抽真空充氮,并在氮气保护下用注射器依次加入单体溶液、 Cu^{2+} 离子溶液和亚硫酸钠溶液。如上法处理最终产物及计算转化率。

结 果 与 讨 论

1. 聚合速度

在本实验条件下, Cu^{2+} 离子和亚硫酸钠都不能单独引发甲基丙烯酸甲酯聚合。

Cu^{2+} 离子浓度在 4.70×10^{-5} — $1.42 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 范围内,聚合速度与 Cu^{2+} 离子浓度无关(图 1)。亚硫酸钠浓度从 7.41×10^{-4} 增至 $18.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,聚合速度相应增大。亚硫酸钠的反应级数是 0.50 (图 2)。单体浓度在 3.50×10^{-2} — $8.74 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 范围内溶液呈均相。聚合速度随单体浓度增加而增大。呈 1.0 级反应(图 3)。提高反应温度,聚合速度增大。在 25.0 — 40.0°C 范围内,从 Arrhenius 关系式计算得表观聚合活化能是 $24.2\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(图 4)

根据实验结果,表观聚合速度是

$$R_p = 1.86 \times 10^{15} e^{-24,200/RT} [\text{MMA}]^{1.0} [\text{Cu}^{2+}]^0 [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.50} \quad (1)$$

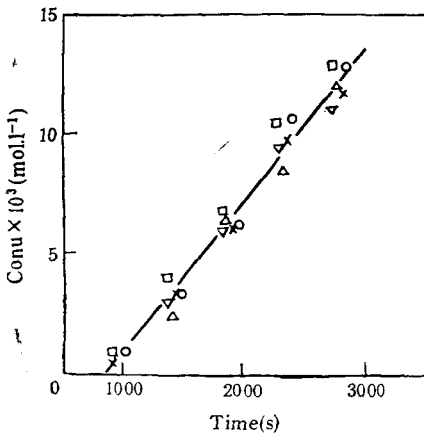


图 1 Cu^{2+} 离子浓度对 MMA 聚合速度的影响

[MMA]: $8.74 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$;

[Na_2SO_3]: $7.41 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$;

Temp: 25.0°C

[Cu^{2+}], ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) $\times 10^5$: (○) 4.70;

(×) 7.10; (△) 9.50; (▽) 11.9;

(□) 14.2.

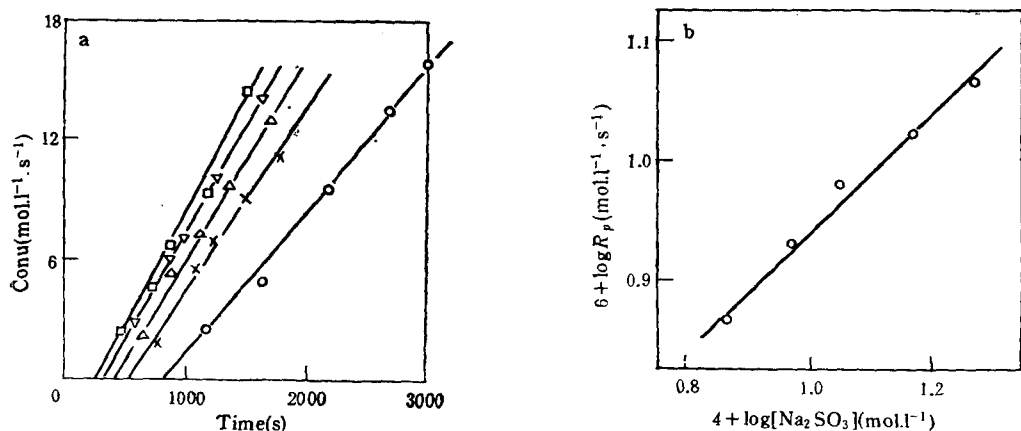


图2 亚硫酸钠浓度对 MMA 聚合速度的影响

$[\text{MMA}]: 8.74 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]: 1.19 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; Temp: 25.0°C . $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$, $(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}) \times 10^4$: (○) 7.41; (×) 9.3; (△) 11.1; (▽) 14.8; (□) 18.5.
纵坐标为: $\text{con}V_p$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

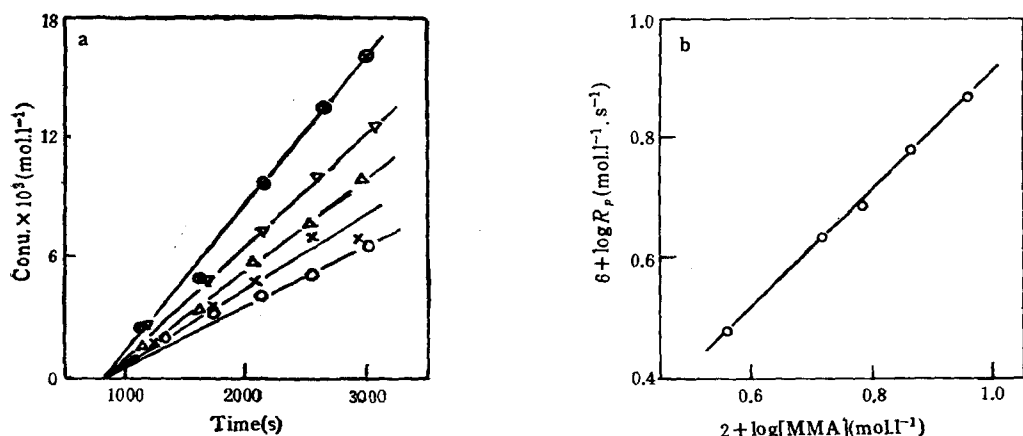


图3 单体浓度对 MMA 聚合速度的影响

$[\text{Cu}^{2+}]: 1.19 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3]: 7.41 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; Temp: 25.0°C . $[\text{MMA}]$, $(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}) \times 10^2$: (○) 3.50; (×) 4.89; (△) 5.94; (▽) 6.99; (●) 8.74.
纵坐标为: $\text{con}V_p \times 10^3$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

2. 聚合诱导期

从图 1—4 可见, 聚合诱导期 (τ) 与单体浓度和 Cu^{2+} 离子浓度无关, 与亚硫酸钠浓度成反比(图 5), 并且得 $E_\tau = 18.3 \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 6). 由此得

$$\frac{1}{\tau} = 3.88 \times 10^{13} e^{-18,300/RT} [\text{Na}_2\text{SO}_3] = K \cdot R; \quad (2)$$

3. 空气中氧对聚合反应的影响

氧对甲基丙烯酸甲酯聚合过程的影响十分复杂. 早在 1929 年, Staudinger 报导在 100°C 加热丙烯酸甲酯时, 如果体系中没有空气存在, 聚合反应不会发生; 但如导入少量

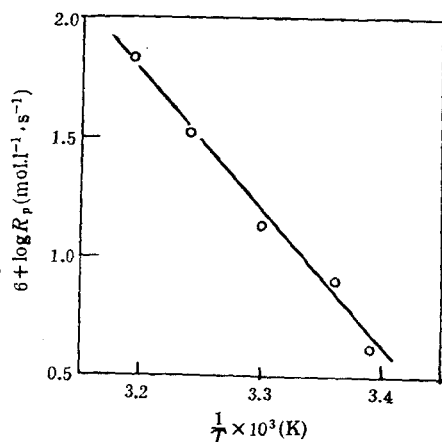
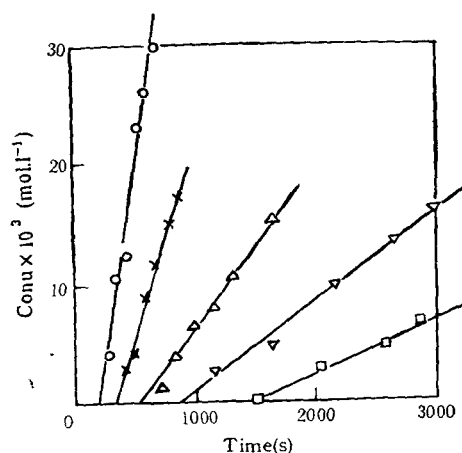
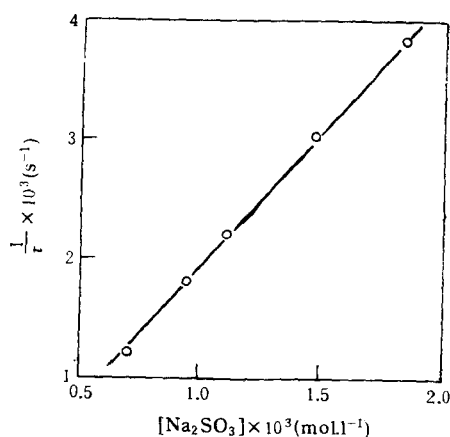
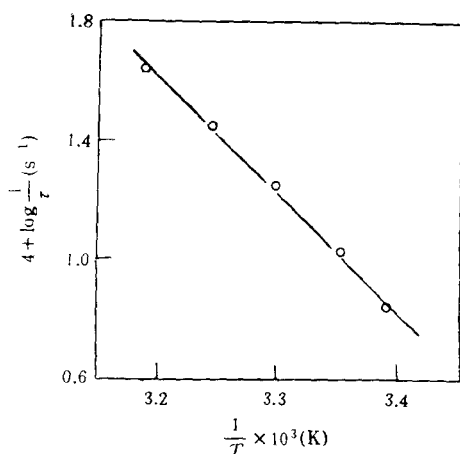


图4 聚合温度对 MMA 聚合速度的影响

$[MMA]: 8.74 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Cu^{2+}]: 1.19 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[Na_2SO_3]: 7.41 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

Temp: (°C): (○)40.0; (×)35.0; (△)30.0; (▽)25.0; (□)22.0.

纵坐标为: $conV_0 \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$.

图5 $\frac{1}{\tau} - [Na_2SO_3]$ 关系(参看图2)图6 $\log \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ 关系(参看图4)

空气,聚合立即开始^[7]。Staudinger 还指出,氧抑制丙烯酸酯类化合物聚合^[8]。氧对丙烯酸酯类化合物聚合过程的双重作用成为制备厌氧性胶粘剂的理论基础^[9]。在聚合体系中存在金属离子特别是高价态的过渡金属离子时,氧的作用尤其微妙,上文已有叙述。本实验是在有限的密闭空气气氛下静置聚合。微量氧的存在使聚合反应出现诱导期,表明氧抑制甲基丙烯酸甲酯聚合;但当体系中分子氧一旦被消耗净尽,聚合反应立即开始。

为了进一步探讨氧对聚合反应的影响,令甲基丙烯酸甲酯分别在氮气和空气覆盖下聚合,对比实验结果见图7—8。在彻底除氧的情况下,聚合不出现诱导期。按 Arrhenius 关系式以 $\log R_p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,得在氮气及空气覆盖下的表观聚合活化能分别是 11.0 和

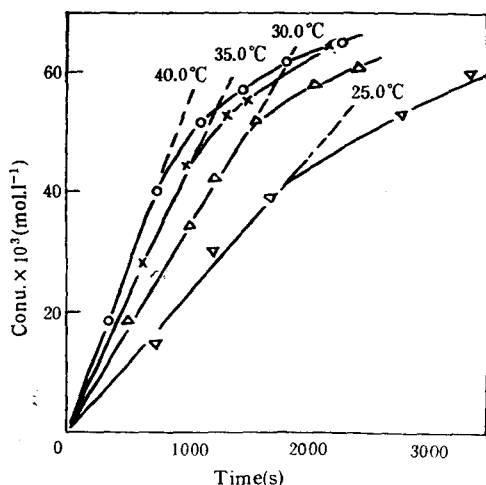


图7 在 N_2 覆盖下 MMA 聚合
纵坐标为: $\text{con}V_0 \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$.

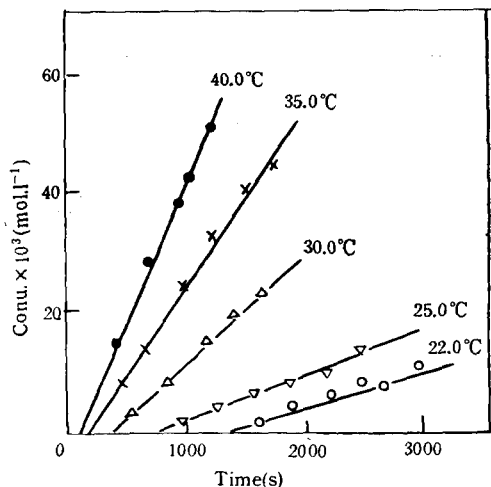


图8 在空气覆盖下 MMA 聚合

$23.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图9)。无可怀疑,这一差别是由于反应机理发生变化所引起。后者包含 Cu^+ 离子缓慢氧化所需的活化能。低的聚合速度显然是氧和自由基结合使总的活性自由基浓度减少,由此引起聚合速度下降。

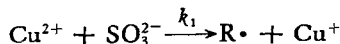
应该指出,空气中的氧对聚合速度影响只有在低 Cu^{2+} 离子浓度下较明显。在 Cu^{2+} 离子浓度较高的情况下,聚合反应很快达到稳态, Cu^+ 离子的氧化再生已非决定因素(图10)。

4. 聚合机理和速度表示式

对苯二酚可终止反应,表明 Cu^{2+} - Na_2SO_3 体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合是按自由基机理进行。初级自由基可能通过下述途径之一产生:(1) Cu^{2+} 离子与甲基丙烯酸甲酯络合,随后发生电子转移生成单体自由基;(2) Cu^{2+} 离子与亚硫酸钠进行氧化还原反应产生初级自由基。

作者曾对 Cu^{2+} -MMA、 Cu^{2+} - SO_3^{2-} 、和 SO_3^{2-} -MMA、 Cu^{2+} -MMA- SO_3^{2-} 各体系的水溶液进行了紫外光谱测定,在谱图上并没有观察到特征的络合物吸收峰。Watanabe 等^[6]的工作也证实了 Cu^{2+} 离子不能与甲基丙烯酸甲酯络合。因此,初级自由基主要是通过 Cu^{2+} 离子和 SO_3^{2-} 离子进行氧化还原反应所产生。反应机理可描述为:

(1) 初级自由基的产生:



(3)

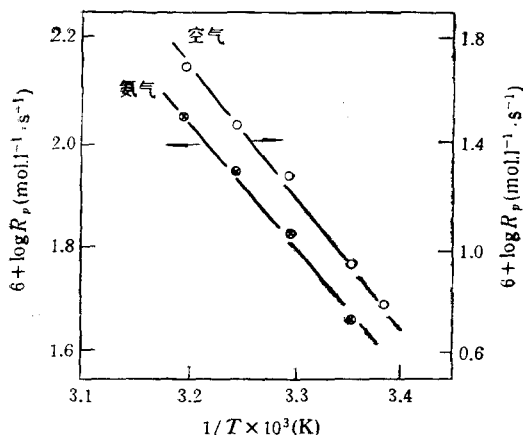
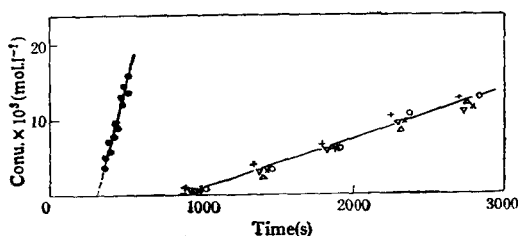


图9 Arrhenius 关系

$[\text{MMA}]: 8.74 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]: 1.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\text{Na}_2\text{SO}_3]: 7.41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Temp.: $22.0^\circ - 40.0^\circ \text{C}$.

图 10 Cu^{2+} 离子浓度对 MMA 聚合速度的影响

$[\text{MMA}]: 8.74 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}; [\text{Na}_2\text{SO}_3]: 7.41 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{Temp.}: 25.0^\circ\text{C}. [\text{Ca}^{2+}], (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \times 10^4:$
 (○) 0.47; (×) 0.71; (△) 0.95; (▽) 1.19; (+) 1.42; (●) 7.11; (⊗) 11.85.

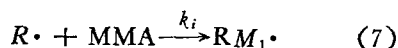
(2) Cu^+ 离子的再生及氧的阻聚作用:



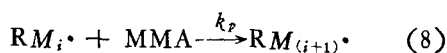
在聚合体系中,分子氧由于不断消耗而下降至一定浓度以后, $\text{R} - \text{O}_2 \cdot$ 和 $\text{RM}_i - \text{O}_2 \cdot$ 即分解而产生活性自由基。反应在 Cu^+ 存在下被加速。

本聚合的每一个聚合容器中空气存量几乎相等,即 $[\text{O}_2] = K$ 。因此,氧对聚合速度的影响没有在式(1)中反映出来。但是,从式(4)可见,氧在参加初级自由基产生过程中呈 0.5 级反应^[2,4]。

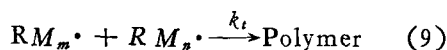
(3) 链引发



(4) 链增长



(5) 链终止



链自由基与初级自由基反应终止的可能性

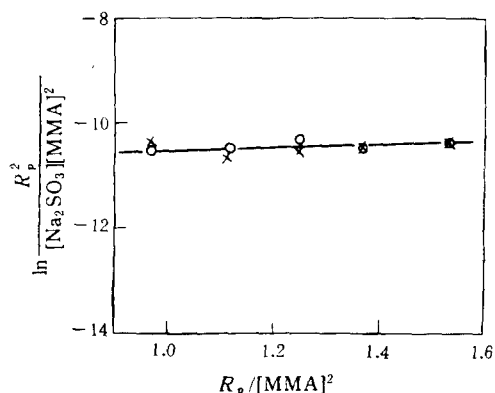
极小,从 Deb-Meyerhoff 关系式^[40](图 11)可知初级自由基终止速度常数 $k_{prt} < 0$ 。

聚合反应达到稳态时

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = k_i[\text{Cu}^{2+}][\text{Na}_2\text{SO}_3] - k_i[\text{R} \cdot][\text{MMA}] = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{RM} \cdot]}{dt} = k_i[\text{R} \cdot][\text{MMA}] - k_t[\text{RM} \cdot]^2 = 0 \quad (11)$$

从式(10)、(11)得

图 11 $\ln \frac{R_p^2}{[I][M]^2} \sim \frac{R_p}{[M]^2}$ 关系

(○) 改变 MMA 浓度(参看图 3);

(×) 改变 Na_2SO_3 浓度(参看图 2)。

$$[\text{RM}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cu}^{2+}][\text{Na}_2\text{SO}_3]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

氧在聚合体系中同时起着阻聚和使 Cu^{2+} 离子再生的双重作用。在低 Cu^{2+} 离子浓度条件下, 自由基向 Cu^{2+} 离子转移的几率可以忽略, Cu^{2+} 离子浓度在相当长一段时间内被认为浓度不变。因此, 式(12)可写成

$$[\text{RM}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

由此得聚合速度表达式

$$R_p = k_p [\text{M}][\text{RM}\cdot] = k_p \left(\frac{k_1}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{MMA}][\text{Na}_2\text{SO}_3]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

式(14)与实验结果(式1)完全一致。

参 考 文 献

- [1] Menon, C. C. and Kapur, S. L., *J. Polym. Sci.*, 1961, 54, 45.
- [2] 山崎信助, 浜岛求女, 田辺清郷, 高化, 1966, 23, 35.
- [3] Yamazaki, S. and Fukuda, M., *Jpn. Pat.*, 71-09350; *Chem. Absr.*, 75, 21464.
- [4] Ruddy, G. G., Nagabhushanam, T., Rao, K. V. and Santappa, M., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1982, A17, 1203.
- [5] Nord, H., *Acta Chem. Soc.*, 1955, 9, 442.
- [6] Watanabe, M. and Kiuchi, H., *J. Polym. Sci.*, 1962, 58, 103.
- [7] Staudinger, H. and Urich, E., *Helv. Chim. Acta*, 1929, 62, 1127.
- [8] Staudinger, H. and Kohlschutter, H. W., *Helv. Chim. Acta*, 1931, 64, 2091.
- [9] Burnett, R. E. and Nordlander, B. W., *US Pat.*, 2, 628, 178; *Chem. Abstr.*, 47, 5727c.
- [10] Deb, P. C. and Meyerhoff, G., *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 709.

POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN AQUEOUS MEDIUM WITH COPPER CHLORIDE-SODIUM SULFITE REDOX SYSTEM

YANG Yiguang, WU Jinyuan and YANG Chaoxiong

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

ABSTRACT

Aqueous polymerization of methyl methacrylate initiated by copper chloride-sodium sulfite redox pair was investigated under the close air atmosphere and without shaking. The overall rate of polymerization (R_p) is

$$R_p = 1.86 \times 10^{15} e^{-24,200/RT} [\text{MMA}]^{1.0} [\text{Cu}^{2+}]^0 [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.50}.$$

The covering atmosphere affects the polymerization process markedly. Oxygen retards the polymerization, but it is able to oxidize Cu^+ to Cu^{2+} . As a result, it shows the lower overall rate of polymerization, higher collision frequency factor and overall activation energy of polymerization. Mechanism of initiation was proposed and discussed.

Key words Methyl methacrylate, Polymerization, Redox, Catalyst