

·研究简报·

Cu²⁺离子浓度对 Cu²⁺-Na₂SO₃体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合机理的影响*

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)

关键词 甲基丙烯酸甲酯、沉淀聚合、氧化还原反应、催化剂

氧化还原体系引发乙烯类单体自由基聚合过程中, 氧化剂或还原剂浓度的变化可能引起聚合机理的改变^[1]. Reddy 等^[2]研究“铜(I)—维生素 C-氧”体系引发甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合时, 发现随着 Cu²⁺离子浓度增加, 聚合速度由上升至下降; 单体反应级数从3/2增至2.0. 我们在空气气氛下, 对 Cu²⁺-Na₂SO₃体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合进行了研究, 亦发现 Cu²⁺离子浓度对聚合速度和聚合机理有很大影响. 在较低的 Cu²⁺离子浓度(4.70×10⁻⁵—1.42×10⁻⁴ mol·l⁻¹)范围内, 反应产生的初级自由基较少, 氧对聚合反应有明显的抑制作用, 最终影响到聚合的引发速度和机理; 同时, 低的铜离子浓度有利于链自由基的双基终止^[3]. 本工作进一步研究了在较高的 Cu²⁺离子浓度范围(7.11×10⁻⁴—1.19×10⁻³ mol·l⁻¹)内, Cu²⁺-Na₂SO₃体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合动力学. 实验结果表明, 在较高的 Cu²⁺离子浓度条件下, 聚合反应易达到稳态, 气氛中的氧对聚合速度和表观活化能的影响并不显著, 初级自由基和生长链主要是向 Cu²⁺离子转移终止.

1. 原料和实验

原料和实验方法均同前报^[3].

2. 聚合速度

在本实验条件下, Cu²⁺离子和亚硫酸钠不能单独引发甲基丙烯酸甲酯聚合.

Cu²⁺离子浓度在7.11×10⁻⁴—1.19×10⁻³ mol·l⁻¹浓度范围内, 改变 Cu²⁺离子浓度对聚合速度无影响(图1). 亚硫酸钠在7.41×10⁻⁴—1.85×10⁻³ mol·l⁻¹范围内, 随着亚硫酸钠浓度增加, 聚合速度明显增加, 呈1.0级反应(图2). 单体浓度由3.50×10⁻²增至8.74×10⁻² mol·l⁻¹, 聚合速度相应增加, 单体的反应级数为2.0(图3). 聚合速度随着温度的上升而增加, 在25.0—40.0℃范围内, 从 Arrhenius 关系式计算得表观聚合活化能是46.0KJ·mol⁻¹(图4).

由上述的实验结果, 得表观聚合速度:

$$R_p = 1.35 \times 10^9 e^{-46,000/RT} [\text{MMA}]^{2.0} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{1.0} [\text{Cu}^{2+}]^0 \quad (1)$$

* 1992年9月2日收到; 国家自然科学基金资助项目

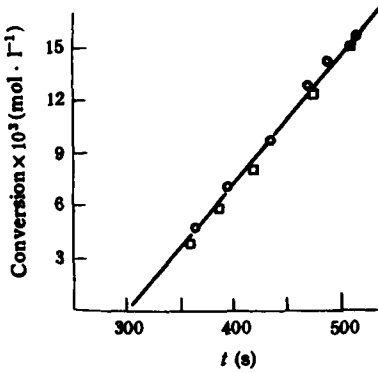


Fig. 1 Effect of copper (I) concentration on the polymerization

$[MMA] = 8.74 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[Na_2SO_3] = 7.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Temp = 25.0°C; $[Cu^{2+}] \text{ (mol/l)} \times 10^4$; (○) 7.11; (□) 11.9

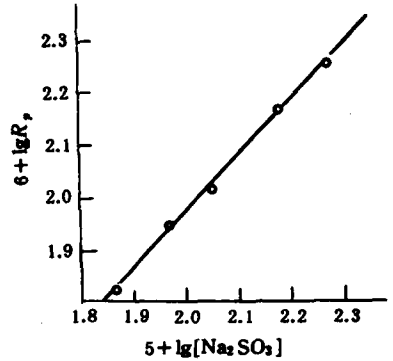


Fig. 2 Effect of sodium sulfite concentration on the rate of polymerization

$[MMA] = 8.74 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[Cu^{2+}] = 7.11 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Temp = 25.0°C; $[Na_2SO_3] = 7.41 \times 10^{-4} - 1.85 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

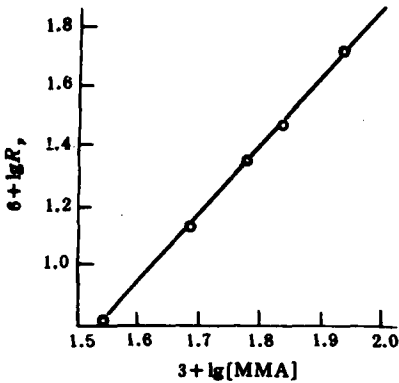


Fig. 3 Effect of monomer concentration on the rate of polymerization

$[Cu^{2+}] = 7.11 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Na_2SO_3] = 7.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Temp = 22.0°C; $[MMA] = 3.50 - 8.74 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

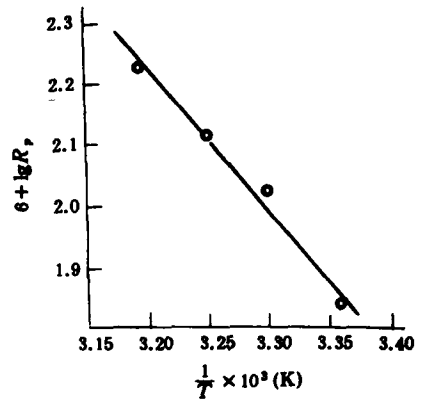


Fig. 4 Effect of temperature on the rate of polymerization

$[MMA] = 8.74 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $[Cu^{2+}] = 7.11 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[Na_2SO_3] = 7.41 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; Temp = 25.0°C - 40.0°C

3. 聚合诱导期

聚合诱导期(τ)与 Cu^{2+} 离子浓度无关(图1). 分别与单体浓度、亚硫酸钠浓度的1.0和1.5次方成反比(图5、6). 从 Arrhenius 关系式得诱导活化能为 $76.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图7), 与低 Cu^{2+} 离子浓度区间所得诱导活化能一致^[3]. 由此得:

$$\frac{1}{\tau} = 5.66 \times 10^{16} e^{76.500/RT} [Na_2SO_3]^{1.5} [MMA]^{1.0} \quad (2)$$

4. 空气中氧对聚合反应的影响

在低 Cu^{2+} 离子浓度条件下, 空气中的氧对甲基丙烯酸甲酯聚合有较大影响^[3]. 在本

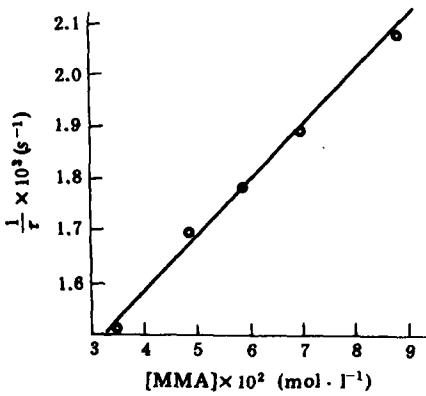


Fig. 5 Relationship between $\frac{1}{k_p}$ and monomer concentration

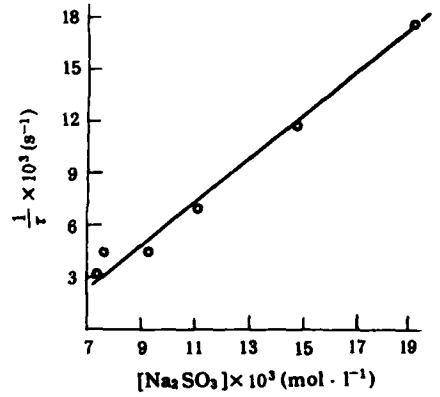


Fig. 6 Relationship between $\frac{1}{k_p}$ and sodium sulfite concentration

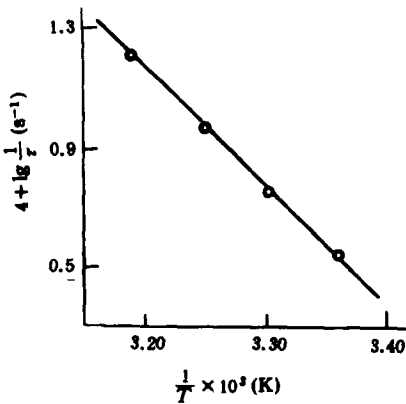


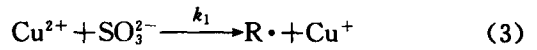
Fig. 7 Relationship between $\frac{1}{k_p}$ and temperature

实验中, N₂覆盖下的对比实验显示出微量氧的存在使聚合反应出现诱导期, 但对聚合反应速度和表观聚合活化能无明显影响. 这主要是因为 Cu²⁺离子浓度较高, 即使有一部分初级自由基与 O₂反应形成不活泼自由基, 聚合反应亦可很快达到稳态.

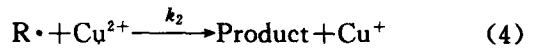
5. 聚合机理和速度表示式

Cu²⁺-Na₂SO₃体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合按自由基机理进行. 根据实验结果, 聚合机理可描述为:

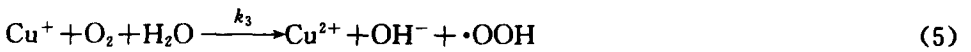
(1) 初级自由基的产生



(2) 初级自由基向 Cu²⁺离子转移终止



(3) Cu⁺离子氧化再生



(4) 链引发



(5) 链增长



(6) 链终止



聚合反应达稳态时:

$$\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}] - k_2[\text{R}\cdot][\text{Cu}^{2+}] - k_i[\text{R}\cdot][\text{MMA}] = 0 \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{RM}\cdot]}{dt} = k_1[\text{R}\cdot][\text{MMA}] - k_t[\text{RM}\cdot][\text{Cu}^{2+}] = 0 \quad (10)$$

由式(9),式(10)得:

$$[\text{RM}\cdot] = \frac{k_i k_1 [\text{SO}_3^{2-}][\text{MMA}]}{k_t(k_2[\text{Cu}^{2+}] + k_i[\text{MMA}])} \quad (11)$$

在 Cu^{2+} 离子浓度较高时,初级自由基向 Cu^{2+} 离子转移终止占优势,即 $k_2[\text{R}\cdot][\text{Cu}^{2+}] \gg k_i[\text{R}\cdot][\text{MMA}]$,且生长链主要也是向 Cu^{2+} 离子转移终止.因此式(11)可写成:

$$[\text{RM}\cdot] = \frac{k_i k_1 [\text{SO}_3^{2-}][\text{MMA}]}{k_t k_2 [\text{Cu}^{2+}]} \quad (12)$$

因反应在空气气氛下进行,从反应(3)可认为体系中 Cu^{2+} 离子浓度基本上保持不变.式(12)可写成:

$$[\text{RM}\cdot] = K[\text{SO}_3^{2-}][\text{MMA}] \quad (13)$$

由此得聚合速度表达式:

$$\begin{aligned} R_p &= k_p[\text{MMA}][\text{RM}\cdot] \\ &= k_p K[\text{MMA}]^2[\text{SO}_3^{2-}] \end{aligned} \quad (14)$$

式(14)与实验结果(1)完全一致.

参 考 文 献

- [1] Wu Chinyung, *Polym. Commun.*, **1983**, 2, 15
 [2] Guangi, G. R., Nagabhushanam, T., *Curr. Sci.*, **1978**, 47(17), 620
 [3] 杨义光、吴锦远、杨超雄, *高分子学报*, **1991**, 5, 547

EFFECT OF COPPER (I) CONCENTRATION ON THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY COPPER (I)-SODIUM SULFITE REDOX SYSTEM

YANG Yiguang, WU Jinyuan, YANG Chaoxiong

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

ABSTRACT

This article reports the polymerization kinetics of methyl methacrylate initiated by copper chloride-sodium sulfite redox system at higher copper (I) concentration. The equation of polymerization kinetics may be expressed as:

$$R_p = 1.35 \times 10^9 e^{-46,000/RT} [\text{MMA}]^{2.0} [\text{Na}_2\text{SO}_3]^{1.0} [\text{Cu}^{2+}]^0$$

The kinetics and mechanism are discussed. the growing chains are terminated by transferring to copper (I) ions.

Key words Methyl methacrylate, Polymerization, Redox, Catalyst