

# 衣康酸系铜离聚体引发下的甲基丙烯酸甲酯聚合反应\*

王洪祚 廖冬生 王 颖

(武汉大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430072)

## 摘 要

本文报道了衣康酸系铜离聚体引发下的甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合反应, 对影响反应的各种因素、反应机理及反应动力学进行了研究。

**关键词** 铜离聚体、衣康酸单乙酯-丙烯酸丁酯共聚物、自由基加聚反应、聚合反应动力学

离子聚合物又称离聚体(Ionomer), 是近年来深为人们注目的一类新型高分子材料, 对其合成、性能及结构表征和应用开拓正日益发展和深化<sup>[1-10]</sup>。但对其化学及物理功能的研究, 还报道不多<sup>[9]</sup>。我们曾在含氟羧酸型离聚体的研究中发现, 其相应的铜、镍离聚体, 在四氯化碳存在下, 具有引发甲基丙烯酸甲酯及部分 $\alpha$ -取代烯烃聚合的活性, 且以铜离聚体为最佳<sup>[12]</sup>。本文进一步考察了衣康酸单乙酯-丙烯酸丁酯共聚物为基础的铜离聚体的这一行为, 研究了该体系离聚体的不同组成和用量, 四氯化碳及单体的不同用量、不同反应温度及时间等因素对聚合反应转化率及产物分子量的影响规律, 提出了相应的聚合反应机理, 并通过反应动力学的研究, 对反应机理进行了验证。无疑地这一领域的研究对离聚体的认识深入和开拓新型高活性聚合反应催化剂是十分有趣和有着积极意义的。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

MEI-8-Cu 及 MEI-8-Ni 分别系羧基含量为8mol%, 中和度为100%的以衣康酸单乙酯-丙烯酸丁酯共聚物为基础的 Cu、Ni 离聚体。其它标号均依此识别。全部由本研究室合成。

CCl<sub>4</sub>、MMA 等按常规方法精制后使用。

### 2. 衣康酸系离聚体/四氯化碳引发 MMA 的聚合反应

取一定量的 MEI-8-Cu 及 MEI-8-Ni 分别与一定量的 CCl<sub>4</sub>、MMA 混合置于玻璃安瓿管内, 经多次抽真空和充氮后, 真空熔封, 在避光条件下, 于恒温水槽中, 在一定温度反应一定时间后, 开启封管并注入丙酮溶解, 过滤去除离聚体后, 滤液用甲醇重沉淀, 将沉淀真空干燥至恒重。

\* 1991年7月10日收到; 国家自然科学基金资助项目

### 3. 分子量测定

用乌氏粘度计于30℃测定特性粘度 $[\eta]$ 后,根据 Mark-Honwink 方程 $[\eta]=KM^a$  求出.

### 4. 动力学测定

(1)膨胀计校正 将膨胀计洗净、干燥、在天平上称重,然后加入蒸馏水,调节液面到一定刻度,再称其重,由该温度时水的密度及二者重量差,求出该刻度下的体积.以此类推,从而求出不同刻度下的相应体积.

(2)反应动力学 分别选用不同单体浓度,不同  $\text{CCl}_4$  用量,不同离聚体用量及不同反应温度和时间,用膨胀计法分别从体积收缩情况测得转化率-时间曲线.其反应速率与体积收缩率间的关系为:

$$\text{ConV}\% = \frac{\Delta V_t}{\Delta V_0} \times 100\%$$

在本体聚合中

$$\begin{aligned} \because \Delta V_0 &= (1/D_m - 1/D_p)V_0 D_m \\ \therefore R_p &= \frac{\delta \text{ConV}\%}{\delta t} [M_0] = \frac{\delta \Delta V_t / V_0}{\delta t} [M_0] / D_m (1/D_m - 1/D_p) \\ &= R_v \frac{[M_0]}{K} \quad K = D_m (1/D_m - 1/D_p) \end{aligned}$$

在溶液聚合中

$$\begin{aligned} \because \Delta V_0 &= (1/D_m - 1/D_p)V_0 [M_0] M_w \times 10^{-3} \\ \therefore R_p &= \frac{\delta \Delta V_t / V_0}{\delta t} [M_0] \cdot 1/D_m (1/D_m - 1/D_p) \frac{[M_0] M_w \times 10^{-3}}{D_m} \\ &= R_v \cdot 1 / (1/D_m - 1/D_p) \cdot M_w \times 10^{-3} = R_v \cdot \frac{1}{K} \\ K &= (1/D_m - 1/D_p) \cdot M_w \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$[M_0]$  单体浓度;  $D_m$ 、 $D_p$  分别为单体及聚合物密度;  $M_w$  单体分子量;  $R_p$  聚合反应速度.

## 结 果 与 讨 论

### 1. 含不同金属离子离聚体的引发活性

为排除  $\text{CCl}_4$  在光照下分解产生游离基引发单体聚合的可能性,新鲜处理的  $\text{CCl}_4$  置于棕色瓶内,于低温下避光保存,聚合反应是在避光恒温水槽中进行的.当选用羧基摩尔含量为8%,中和度为100%的衣康酸单甲、乙酯的铜、镍离聚体,在60℃反应24小时,分别引发 MMA 聚合的结果如表1所示.

实验表明,当反应体系中分别只有  $\text{CCl}_4$  或铜离聚体存在时反应不能发生,显示了系由二者组合而成的复合引发体系.但当此体系中加入对苯二酚时,则反应亦不能发生,呈现了明显的自由基阻聚剂的作用.

Tab. 1 Polymerization initiated by Cu-, Ni-ionomers

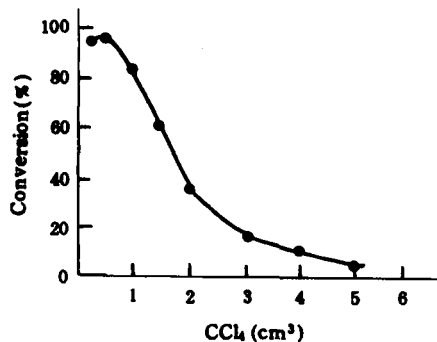
| Ionomer(g)            |     | MMA(cm <sup>3</sup> ) | CCl <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> ) | T(°C) | Time(h) | Conversion(%) | $\bar{M}_n(\times 10^{-5})$ |
|-----------------------|-----|-----------------------|-------------------------------------|-------|---------|---------------|-----------------------------|
| MEI-8-Cu              | 0.2 | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 36.0          | 14.5                        |
| MEI-8-Cu <sup>+</sup> | 0.2 | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |
| MEI-8-Cu              | 0   | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |
| MEI-8-Cu              | 0.2 | 6                     | 0                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |
| MEI-8-Ni              | 0.2 | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 9.4           | 11.8                        |
| MEI-8-Ni <sup>+</sup> | 0.2 | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |
| MEI-8-Ni              | 0.2 | 6                     | 0                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |
| MEI-8-Ni              | 0   | 6                     | 2                                   | 60    | 24      | 0             | —                           |

\* A little p-dihydroxybenzene in system

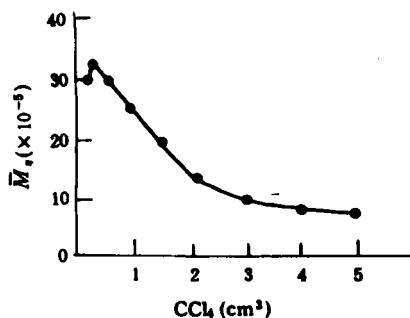
实验还表明,铜离聚体的引发活性较相应的镍离聚体为大,其转化率及生成的PMMA的分子量亦大.这一现象可能与两种不同离聚体的微观结构及电子转移能力不同有关.  $\text{Ni}^{2+}$  外层为  $d^8$  电子结构,形成离聚体后与  $-\text{COO}^-$  基配位稳定性比相应的铜离聚体为大,因而其电子转移能力较小,而  $\text{Cu}^{2+}$  离聚体中  $\text{Cu}^{2+}$  除有空的  $dx^2-y^2$  外层轨道外,同时可提供 d 电子与氯原子形成反馈  $\pi$  键,从而易于与体系中  $\text{CCl}_4$  络合及通过电子转移与 MMA 形成环状过渡态结构,最后断裂而形成自由基,引发 MMA 聚合.

## 2. $\text{CCl}_4$ 用量对聚合反应转化率及聚合物分子量的影响

这一实验的结果如图1、2所示.

Fig. 1 Effect of  $\text{CCl}_4$  amount on conversion

MEI-9-Cu 0.2 g, MMA 6 cm<sup>3</sup>,  
60°C, 24 h

Fig. 2 Effect of  $\text{CCl}_4$  amount on molecular weight

MEI-9-Cu 0.2 g, MMA 6 cm<sup>3</sup>,  
60°C, 24 h

由图可见,在本实验条件下,当  $\text{CCl}_4$  用量小于 0.2 ml 时,随着  $\text{CCl}_4$  用量增大其聚合转化率及产物分子量均逐步提高,而当其用量大于 0.2 ml 时,则随  $\text{CCl}_4$  用量增大其聚合转化率及产物分子量迅速下降.这表明当  $\text{CCl}_4$  用量较小时,它主要参与催化作用,其链转移剂作用较小,此时能随其浓度加大,而易于与离聚体中  $\text{Cu}^{2+}$  发生电子转移形成较多的活性中心,因而引发 MMA 单体聚合速率加快,转化率加大.同时分子量亦增大,这与反应在非均相体系状态,在离聚体表面开始而后逐步扩散,受大分子的传递及空间等场效应直

接影响有关. 但当  $\text{CCl}_4$  浓度增大到一定程度时, 即当体系中生成的活性中心浓度较大而有利于双基终止时, 则由于链终止速率增大而使转化率及分子量反趋下降. 同时由于  $\text{CCl}_4$  是一种较强的链转移剂(其  $60^\circ\text{C}$  时链转移常数为  $5 \times 10^{-4}$ ) 链转移反应亦随其用量的增大而逐步显著, 使分子量下降更为迅速.

### 3. 离聚体用量对聚合反应转化率及聚合物分子量的影响

改变体系中离聚体用量对 MMA 聚合反应转化率及 PMMA 分子量的影响, 见图3、

4.

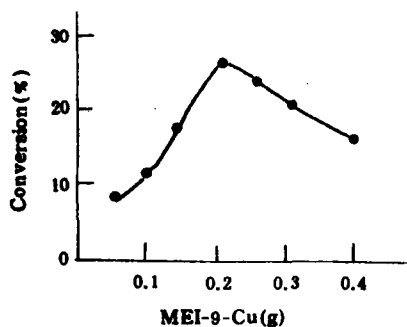


Fig. 3 Effect of ionomer amount on conversion

$\text{CCl}_4$  4  $\text{cm}^3$ , MMA 6  $\text{cm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  
24 h

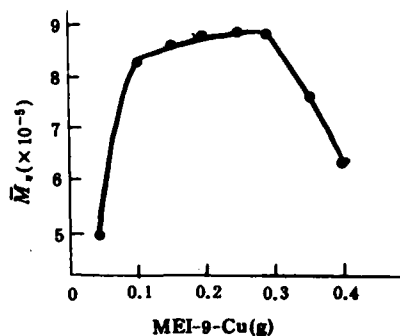


Fig. 4 Effect of ionomer amount on molecular weight

$\text{CCl}_4$  4  $\text{cm}^3$ , MMA 6  $\text{cm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  
24 h

由图可见, 在本实验条件下, 当离聚体用量较小时, 随其用量增大, 其转化率及分子量相应增大, 而用量增大到一定程度后则反趋下降. 这是与体系中  $\text{Cu}^{2+}$  含量逐步增大, 因而与  $\text{CCl}_4$  络合转移产生活性中心数目增大及增加到一定程度后, 双基终止速率增大有密切关系.

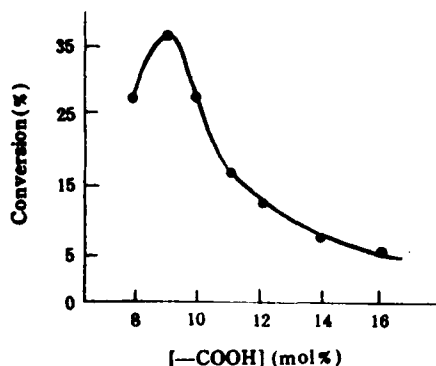


Fig. 5 Effect of carboxyl content on conversion

MEI-9-Cu 0.2 g, MMA 6  $\text{cm}^3$ ,  
 $\text{CCl}_4$  2  $\text{cm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 24 h

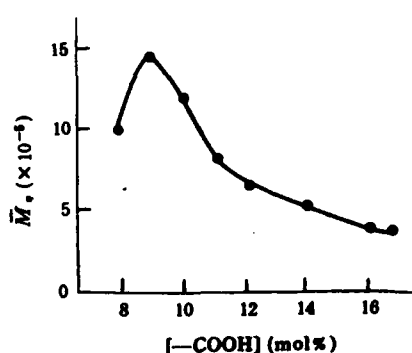


Fig. 6 Effect of carboxyl content on molecular weight

MEI-9-Cu 0.2 g, MMA 6  $\text{cm}^3$ ,  
 $\text{CCl}_4$  2  $\text{cm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 24 h

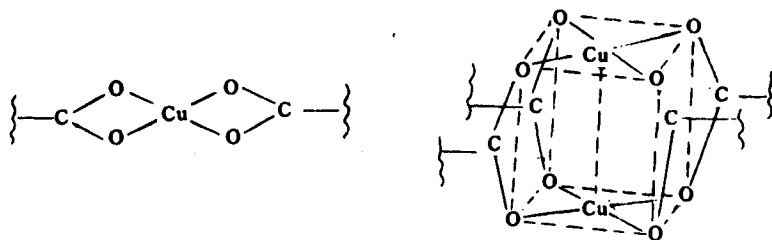
### 4. 不同羧基含量相同中和度(100%)的离聚体对聚合反应速率及产物分子量影响

由图5,6实验结果可见, 当离聚体羧基含量  $< 9\text{mol}\%$  时, 随离聚体羧基含量增大, 在

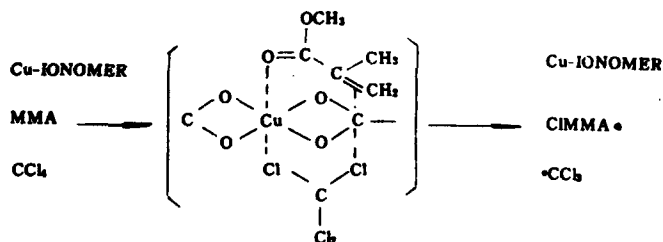
100%中和条件下,其相应  $\text{Cu}^{2+}$  含量亦增大,因而由于上节所述相同原因,其单体转化率及产物分子量均增大。但当离聚体羧基含量  $> 9\text{mol}\%$  时,则除前节所述相同原因外,同时由于离聚体的交联密度增大,使体系中  $\text{CCl}_4$ , MMA 等小分子及已生成的活性链扩散速率均下降,笼蔽效应更有利于双基终止而使转化率及分子量均下降。

### 5. 聚合反应引发机理

我们对羧酸型铜离聚体的 EXAFS 及 ESR 精细结构分析表明<sup>[8]</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  以两种近邻配位环境存在,即有孤立  $\text{Cu}^{2+}$  为中心及以  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  离子对为中心的配位结构:

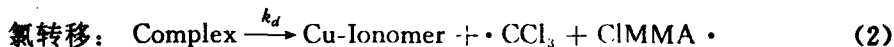
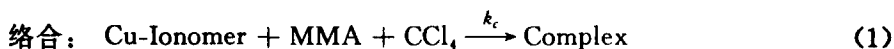


以孤立  $\text{Cu}^{2+}$  离子配位结构为例,其初级自由基的形成可认为是由于  $\text{Cu}^{2+}$  存在的  $dx^2-y^2$  空轨道作为络合中心与  $\text{CCl}_4$  中氯原子及单体 MMA 分子中氧原子的孤对电子络合而形成  $\pi$  键及反馈  $\pi$  键过渡态,然后中心原子与周围配体间发生电子转移,而导致键能较小的 C—Cl 键发生均裂,生成 CIMMA·自由基,继而引发 MMA 单体聚合,其过程可为下式所示。

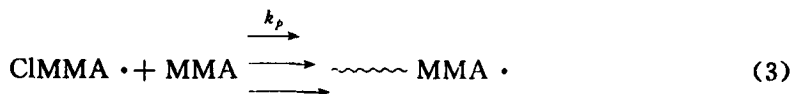


因此这一体系引发的聚合反应机理可描述为:

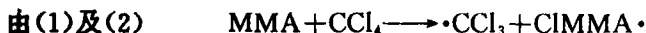
链引发:



链增长:



链终止:



$$R_i = K_i[\text{MMA}][\text{CCl}_4] = k_c k_d [\text{MMA}][\text{CCl}_4] \quad (5)$$

经稳态处理得:  $R_p = k_p(k_i k_d / k_t)^{1/2} [\text{MMA}]^{3/2} [\text{CCl}_4]^{1/2}$  (5)

## 6. 聚合反应动力学

分别考察了不同离聚体用量、MMA 及  $\text{CCl}_4$  用量、不同聚合反应温度及时间等因素对反应速率的影响, 其结果分别如图7、8、9、10所示。

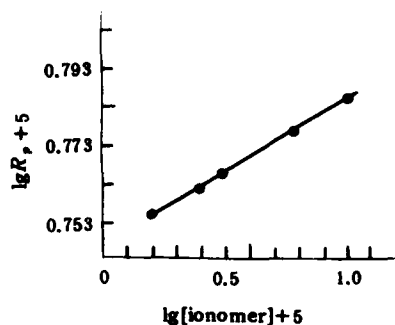


Fig. 7 Effect of ionomer concentration  
on reaction rate  
 $\text{CCl}_4$  1.39 mol/l, MMA 4.77  
mol/l, 60°C

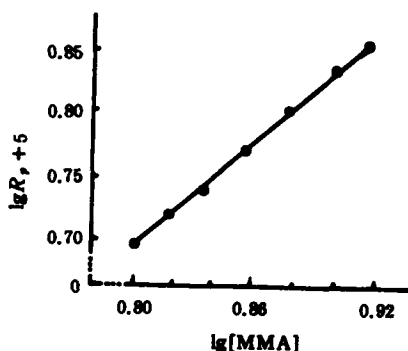


Fig. 8 Effect of monomer concentration  
on reaction rate  
MEI-9-Cu 0.1 g,  $\text{CCl}_4$  1.30  
mol/l, 60°C

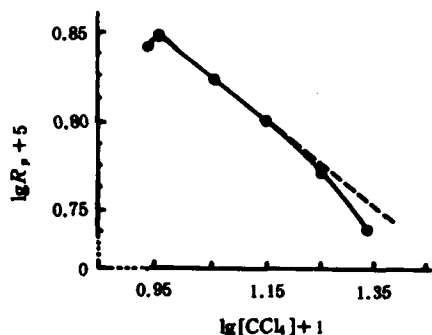


Fig. 9 Effect of  $\text{CCl}_4$  concentration on reac-  
tion rate  
MEI-9-Cu 0.1 g, MMA 7.63  
mol/l, 60°C

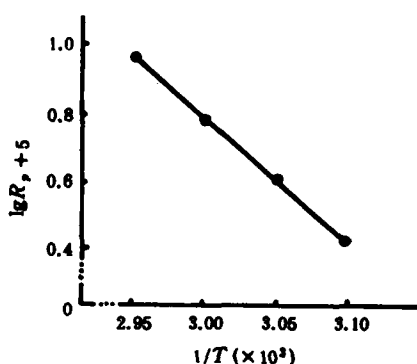


Fig. 10 Effect of temperature on reaction  
rate  
MEI-9-Cu 0.1 g,  $\text{CCl}_4$  0.92  
mol/l, MMA 8.17 mol/l

由图可见,  $\lg R_p \sim \lg [\text{MMA}]$  及  $\lg R_p \sim \lg [\text{Ionomer}]$  均有较好的线性关系, 单体浓度与聚合反应速率呈 1.34 级关系, 比通常使用的 BPO 或 AIBN 等引发剂引发下的 MMA 聚合反应中单体浓度的指数为大, 表明单体参与了此体系的引发过程, 而离聚体浓度与聚合反应速率仅呈 0.04 级关系, 表明从动力学分析其浓度变化在此体系中对聚合反应速率的影响甚微。而当改变体系中  $\text{CCl}_4$  浓度时, 其  $\lg R_p \sim \lg [\text{CCl}_4]$  关系曲线开始呈上升趋势, 然后即下降且有良好的线性关系, 而到一定程度后则呈现曲线的明显偏差, 表明了当  $\text{CCl}_4$  用量较小时, 以参与引发作用为主, 而用量增大到一定程度后, 则链转移作用显著地平稳地进行这一双重行为。图 10 清晰表明聚合反应速率与温度倒数的关系曲线有着良好线性关系。此即 Arrhenius 曲线, 由其斜率可得此反应表观活化能  $\Delta E = 67235 \text{ kJ/mol}$ , 从这数值可见

它较一般氧化-还原引发体系为高,有着与其不同的反应机制。

因此,上述聚合速率表达式可示为:

$$V_p = Ke^{-67235/RT} [\text{Ionomer}]^{0.04} [\text{MMA}]^{1.34} [\text{CCl}_4]^m$$

( $m$  在本实验条件下  $[\text{CCl}_4]$  变化为 0.5—3)

此一实验结果结合上述讨论与按反应机理推导的结果即式(9)相比较,是较为吻合的。

## 参 考 文 献

- [1] Eisenberg A., "Ions in Polymers", *Adv. Chem. Seri.*, 187, *Am. Chem. Soc.*, Washington D. C., 1980
- [2] Holliday L., "Ionic Polymers", *Appl. Sci. Publ.*, London, 1975
- [3] Marx C. L., Cooper S. L., *Macromol.*, 1973, 6, 334
- [4] Eisenberg A., *Macromol.*, 1970, 3, 147
- [5] Eisenberg A., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 1980, 18(3), 479
- [6] Yarusso D. J., Cooper S. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 2073
- [7] 王洪祚、杨延武, 功能高分子学报, 1989, (3), 211; 1990, 3(3), 147; 1990, 3(3), 180
- [8] 王洪祚、杨延武、钱保功、姚松年, 高分子学报, 1990, 6, 667
- [9] 王洪祚、宋桂珍, 高分子学报, 1991, 6, 750
- [10] 王洪祚、廖冬生、王颖、杨延武, 粘接, 1990, 11(4), 1—4
- [11] Eisenberg A., Hird B., Moore R. B., *Macromol.*, 1990, 23(18), 4098
- [12] 王洪祚、杨延武, 中国化学会全国高分子反应与机理学术讨论会论文集, 南京, 1988

## STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF MMA INITIATED BY THE Cu( I )-IONOMERS BASED ON ITACONATE

WANG Hongzuo, LIAO Dongsheng, WANG Ying

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, Post code: 430072)

### ABSTRACT

The Cu( I )-ionomers based on itaconate can initiate the polymerization of MMA in the presence of  $\text{CCl}_4$ . Its free radical polymerization mechanism was demonstrated and the effects of various reaction conditions on the rate of polymerization, conversion and molecular weight were studied. The kinetic equation of polymerization can be expressed as

$$R_p = Ke^{-67235/RT} (\text{Ionomer})^{0.04} (\text{MMA})^{1.34} (\text{CCl}_4)^m$$

(in this experiment  $m=0.5-3$ )

**Key words** Cu( I )-Ionomer, Monoester itaconate, Free radical polymerization, Kinetics of polymerization