

液共聚在低转化率的共聚物组成以及 DVDS 环状结构比例, 利用建立的一环化共聚方程求取环化率与竞聚率, 并提供数据分析方法.

1 环化共聚动力学

DVDS(M_1)有两个等活性的双键, 与 St(M_2)共聚时, 存在分子内的环化反应, 从而形成环状结构(m_c). 共聚过程中存在如式(1)~(7)的增长反应.



对共聚体系中的自由基作拟稳态假定, 令 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, $K_c = k_c/k_{11}$, $K'_c = k_c/k_{12}$, $r_c = k_{c1}/k_{c2}$, 由共聚物中各组成的质量平衡, 获得下列表达式,

$$\frac{d[M_1]}{d[m_c]} = \frac{2[M_1]}{K_c} + \frac{[M_2]}{K'_c} + 1 \quad (8)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{2[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{2r_1[M_1] + [M_2] + K'_c}{2[M_1] + r_2[M_2] + K'_c \left(\frac{2[M_1] + r_2[M_2]}{2r_c[M_1] + [M_2]} \right)} \quad (9)$$

$$\frac{d[M_2]}{d[m_c]} = [M_2] \left\{ 1 + \frac{r_2[M_2]}{2[M_1]} \right\} \left\{ \frac{1}{K'_c} + \frac{1}{2r_c[M_1] + [M_2]} \right\} \quad (10)$$

Roovers 等^[3]最早导出与上述相似的式子, 随后的研究者^[3~9]则用于求取许多体系的环化率与竞聚率, 如肉桂酸乙烯(VCi)/醋酸乙烯(VAc)、VCi/乙烯基吡咯烷、VCi/甲基丙烯腈(MAN)、VCi/St^[3]、丙烯酸酐(AA)/St、甲基丙烯酸酐(MAA)/St、AA/MAN、MAA/MAN、AA/烯丙基氯(AC)、MAA/AC^[4]、邻二乙烯基苯/2-甲基-5-乙烯基吡啶^[5]、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)/安息香酸烯丙酯(ABz)^[6,8]、邻苯二甲酸二甲基烯丙酯/VAc^[17]、DAP/VAc^[8]、四氯邻苯二甲酸二烯丙酯(DATCP)/VAc、四溴邻苯二甲酸二烯丙酯(DATBP)/VAc、DATCP/ABz、DATBP/ABz^[9]等.

早期求取环化率与竞聚率, 要作一些假定, 删除式子中的某些项, 加以简化, 来获得动力学参数. 例如假定共聚过程中二烯单体的环化反应与共聚单烯单体无关, 即 $k_{12} \rightarrow 0$ 而简化方程^[3~4]; 又如假定稀溶液中的环化共聚可忽略无环化自由基的增长^[8~9]. 这样, 可能使所求得的动力学参数产生较大的偏差.

麻生(Aso)等^[5~7]将式(8)与(10)变换成下式(11)、(12):

$$\frac{2F_1[M_1]}{1-F_1} = K_c - \frac{1}{r_1} \cdot \frac{F_1[M_2]}{1-F_1} \tag{11}$$

$$r_2 = \frac{2f^2}{F_2} \cdot \frac{K'_c(2fr_c+1)}{fK'_c+[M_1](2fr_c+1)} - 2f \tag{12}$$

式中 $F_1 = d[m_c]/d[M_1]$, $F_2 = d[m_c]/d[M_2]$, $f = [M_1]/[M_2]$.

重排的式(11)结合线性回归法求取参数 K_c 、 r_1 . 重排的式(12)则利用直线交点法, 根据几组 $[M_1]$ 与 $[M_2]$ 所对应的 F_2 的代入, 得到几条 r_2 、 r_c 的直线, 由直线组的交点或交叉区域的重心获得 r_2 与 r_c . 直线交点法较繁琐, 交叉域中数据的读取难免存在误差; 同时, 式子的重排使得实验数据的误差对所求参数值的贡献发生改变.

采用参数估计方法^[10]可以较好地消除上述方法的不足. 算法采用 Gauss-Newton 方法, 设定初值, 利用 Taylor 方法在初值点展开函数, 略去高次项, 通过求解方程组获得新值修正初值, 直至达到允许误差为止.

根据实验中获得的共聚物组成及环状结构比例, 采用式(13)、(14)求取环化率与竞聚率. 由于式(13)、(14)不对实验数据进行变形, 从而避免了因变形造成实验数据的误差对所求取的参数值贡献的变化.

$$F_1 = \frac{d[m_c]}{d[M_1]} = \frac{K_c r_1}{K_c r_1 + 2r_1[M_1] + [M_2]} \tag{13}$$

$$F_3 = \frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{2 + \frac{r_2}{f} + \frac{K'_c}{[M_1]} \cdot \left(\frac{2f + r_2}{2r_c f + 1} \right)}{4 + 4r_1 f + \frac{r_2}{f} + \frac{2K'_c}{[M_2]} + \frac{K'_c}{[M_1]} \cdot \left(\frac{2f + r_2}{2r_c f + 1} \right)} \tag{14}$$

竞聚率 r_1 、 r_2 、 r_c 与环化率 K_c 、 K'_c 的置信域由联合置信区间给出. 假定实验测量的误差是随机的, 且服从正态分布, 置信度为 α 、置信概率为 $100(1-\alpha)\%$ 的联合置信区间由一组能满足式(15)所规定的 S 值的 r_1^{jcl} 、 K_c^{jcl} 值及 r_2^{jcl} 、 r_c^{jcl} 值所限定.

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left[1 + \frac{2F_{a(2, n_1-2)}}{n_1-2} \right] \left\{ \sum_{i=1}^{n_1} (F_{1,i, \text{expt.}} - F_{1,i, \text{cal.}})^2 \right\}_{\min} \\ \left[1 + \frac{2F_{a(2, n_3-2)}}{n_3-2} \right] \left\{ \sum_{i=1}^{n_3} (F_{3,i, \text{expt.}} - F_{3,i, \text{cal.}})^2 \right\}_{\min} \end{bmatrix} \tag{15}$$

n_1 、 n_3 为实验次数, $F_{a(2, n_1-2)}$ 、 $F_{a(2, n_3-2)}$ 是置信度为 α 、自由度为 $f_1=2$ 、 $f_2=n_1-2$ 与 n_3-2 的 F 分布值. 由式(15)计算出 S 值后由下式获得符合 S 的一系列 r_1^{jcl} 、 K_c^{jcl} 值及 r_2^{jcl} 、 r_c^{jcl} 值.

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{n_1} \{ F_{1,i, \text{expt.}} - F_1([M_1], [M_2], r_1^{jcl}, K_c^{jcl}),_{i, \text{cal.}} \}^2 \\ \sum_{i=1}^{n_3} \{ F_{3,i, \text{expt.}} - F_3([M_1], [M_2], r_2^{jcl}, r_c^{jcl}, r_1, K_c),_{i, \text{cal.}} \}^2 \end{bmatrix} \tag{16}$$

若考虑 r_1 、 K_c 的联合置信域对 r_2^{jcl} 、 r_c^{jcl} 值存在的影响, 则由式(17)获得在 r_1 、 K_c 置信域交互作用下的 $r_2^{jcl, e}$ 、 $r_c^{jcl, e}$ 的联合置信域.

$$S_3^e = \sum_{i=1}^{n_3} \{ F_{3,i, \text{expt.}} - F_3([M_1], [M_2], r_2^{\text{jcl, e}}, r_c^{\text{jcl, e}}, r_1^{\text{jcl}}, K_c^{\text{jcl}})_{i, \text{cal.}} \}^2 \quad (17)$$

2 实验部分

2.1 合成

聚合级 DVDS 与 St 分别购自 PCR Inc. 与 Riedel-deHaen, 使用前经减压精馏. 引发剂为分析纯的过氧化二异丙苯(DCP)(Aldrich), 并经重结晶. 溶剂对二甲苯(Xy, 化学纯)自 Riedel-deHaen 公司购得, 并常压精馏处理. 单体与引发剂精制后冷藏备用.

在特制的 20mL 的长柄试管中, 加入 4g 混合单体(单体的摩尔配比见表 1)、5.88g Xy 及 0.12g DCP, 混合均匀并降温, 在冷冻条件下连续脱气两次后, 通氮 5min 排除空气, 后封紧试管口, 置于温度为 $130 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温油浴中, 恒温过程不时摇振试管. 至预定时间(见表 1), 取出试管, 迅速冷却, 倒出反应物, 并加入 10 滴 1% 的对苯二酚/甲醇-Xy 溶液阻聚, 后加入约 10 倍体积的甲醇, 以沉淀聚合物. 经高速离心得到的聚合物, 用尽量少的氯仿溶解, 并用至少为 10 倍氯仿体积的甲醇沉淀, 高速离心, 重复上述步骤两次. 纯化后的聚合物在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至恒重.

2.2 表征

Bruker DPX-400 核磁共振仪用于共聚物组成的 ^1H -NMR 谱测量, 溶剂 CDCl_3 、内标 TMS, $\delta = -0.9 \sim +0.3$ (SiCH_3 的 H)、 $0.3 \sim 2.7$ (饱和链烃的 H)、 $5.3 \sim 6.2$ (烯基的 H)、 $6.2 \sim 7.6$ (苯环的 H). 使用相同的核磁共振仪、溶剂及内标进行共聚物的 ^{29}Si -NMR 谱测量, 观察频率 79.49MHz, 反向质子去偶, 外加弛豫剂 $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, $\delta = -4$ ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 的 Si, br)、 8.7 (含 Si-O-Si 直链结构中的 Si, vb)、 13.9 (含 Si-O-Si 六元环中的 Si, vb)、 24.9 (含 Si-O-Si 五元环中的 Si, vb), 图谱如图 1 所示.

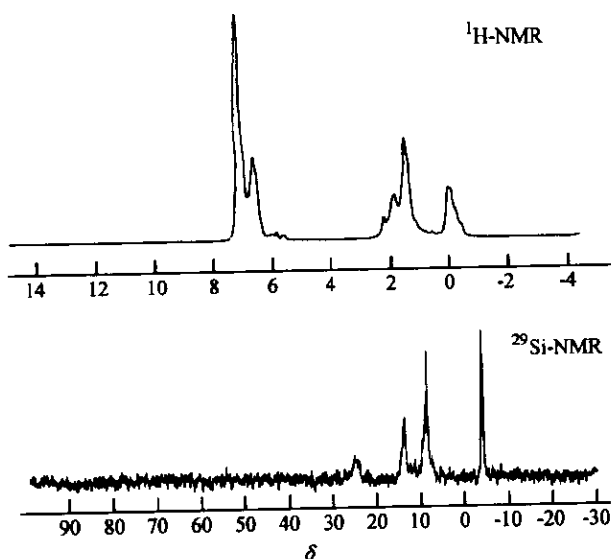


Fig. 1 ^1H - and ^{29}Si -NMR spectra of copolymer sample

3 结果与讨论

为了避免体系中单体比例严重偏离配比而造成共聚物组成的变化,控制最终转化率小于10%。不同单体配比条件下的 DVDS/St 环化共聚结果见表1。由式(13)与(14)经参数估计,利用 Gauss-Newton 算法,得到 DVDS/St 的环化共聚的竞聚率分别为 $r_1 = 0.102$ 、 $r_2 = 34.8$ 、 $r_c = 0.0210$, 环化率 $K_c = 3.81 \text{ mol/L}$ 、 $K'_c = 0.389 \text{ mol/L}$ 。 r_1/K_c 、 r_c/r_2 的95%置信概率的联合置信区间由式(16)求得,分别如图2、3所示。考虑到 r_1/K_c 的联合置信域对 r_c/r_2 的影响,图3中还给出 r_1/K_c 的95%置信概率的联合置信区间对 r_c/r_2 的数值及其95%置信概率的联合置信区间的影响。

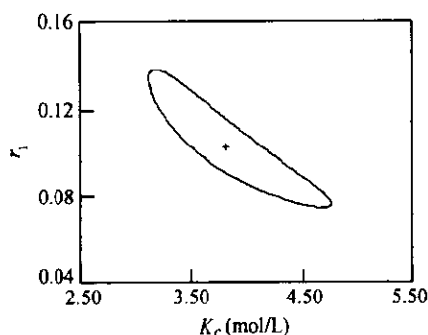


Fig. 2 95% confidence intervals(—) for $r_1 = 0.102$ and $K_c = 3.81 \text{ mole/L}$ (+)

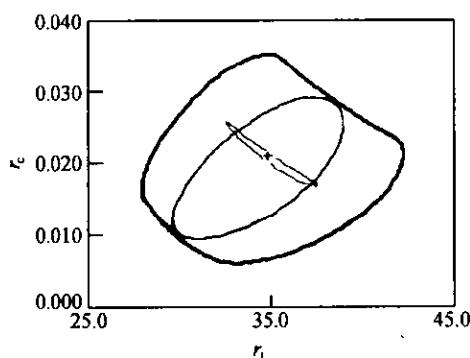


Fig. 3 95% confidence intervals for r_c/r_2 and their value regions affected by the 95% reliability intervals of r_1/K_c ;

—— 95% confidence intervals for $r_2 = 34.8$ and $r_c = 0.0210$ (+) ($r_1 = 0.102$, $K_c = 3.81 \text{ mol/L}$);

—— Value regions of r_c/r_2 affected by the 95% reliability intervals of r_1/K_c as shown in Fig. 2;

—— 95% confidence intervals for the above value regions of r_c/r_2 ;

计算结果表明 St 的反应活性明显高于 DVDS 的反应活性。非环状结构 DVDS 自由基存在3种相互竞争的反应:分子内环化(如式5),与 DVDS 单体均聚而自增长(如式1),与 St 共聚而增长(如式2)。分子内环化能力比自增长能力强,但比共聚增长能力弱。非环状结构 DVDS 自由基与 St 共聚增长后,由于 St 中苯环的空间位阻效应,影响到分子的内环化,在共聚物链上产生悬挂双键。环状结构 DVDS 自由基与 St 的共聚能力比与 DVDS 的均聚能力强,但其反应活性低于非环状结构 DVDS 自由基,这一点可由 r_c 小于 r_1 反映出。由于环状结构 DVDS 自由基的共轭效应及极化效应与非环状结构自由基相近,因此,

Table 1 Results of solution cyclocopolymerization of DVDS (M_1) with St(M_2) at 130°C

Monomer Feed			Time (min)	Conversion (%)	Copolymer	
$[M_1]$ (mol/L)	$[M_2]$ (mol/L)	$\frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]}$			$\frac{d[M_2]}{d[M_1]}$ (in molar)	$\frac{d[M_2]}{d[M_1] + d[M_2]}$ (in molar)
1.576	0.07973	0.05	40	0.503	0.4655	0.3962
1.530	0.1669	0.10	35	0.928	0.4615	0.6289
1.530	0.1669	0.10	10	0.397		0.6272
1.428	0.3566	0.20	30	2.21	0.3891	0.7783
1.428	0.3566	0.20	10	0.848		0.7579
1.318	0.5622	0.30	25	3.80	0.3434	0.8507
1.318	0.5622	0.30	10	1.06		0.8584
1.192	0.7987	0.40	20	5.33	0.2816	0.9002
1.192	0.7987	0.40	10	2.12		0.9089
1.085	0.9995	0.48	20	7.32	0.2556	0.9216
1.085	0.9995	0.48	10	2.86		0.9446
0.9646	1.224	0.56	15	7.19	0.1970	0.9423
0.9646	1.224	0.56	10	3.43		0.9567
0.8316	1.473	0.64	15	9.17	0.1840	0.9599
0.8316	1.473	0.64	10	4.37		0.9655
0.6651	1.785	0.73	10	6.18	0.1472	0.9656
0.5175	2.061	0.80	10	8.51	0.1442	0.9824
0.5175	2.061	0.80	10	7.85		0.9830
0.2773	2.510	0.90	10	9.85	0.1206	0.9927
0.2773	2.510	0.90	10	9.04		0.9959

造成这两种自由基活性的差异也可归结为环状自由基的空间位阻效应。

REFERENCES

- 1 Seyferth D, Robison J. *Macromolecules*, 1993, 26: 407~418
- 2 Wang W J, Shin F G, Chan T C. *Polymer*, in press
- 3 Roovers J, Smets G. *Makromol Chem*, 1963, 60: 89~105
- 4 Smets G, Deval N, Hous P. *J Polym Sci: Part A*, 1964, 2: 4835~4844
- 5 Aso C(麻生忠二), Nawata T(縄田孝成). *Kogyo Kagaku Zasshi(工業化学雑誌)*, 1965, 68: 549~552
- 6 Matsumoto A(松本昭), Oiwa M(大岩正芳). *Kogyo Kagaku Zasshi(工業化学雑誌)*, 1969, 72: 2127~2132
- 7 Matsumoto A, Oiwa M. *J Polym Sci, Part A-1*, 1971, 9: 3607~3615
- 8 Matsumoto A, Aso T, Tanaka S, et al. *J Polym Sci, Polym Chem*, 1973, 11: 2357~2363
- 9 Matsumoto A, Kitagami J, Oiwa M. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1973, 11: 2365~2368
- 10 Bard Y. *Nonlinear Parameter Estimation*. New York: Academic, 1974. 67~71

CYCLIZATION COEFFICIENTS AND REACTIVITY RATIOS FOR 1, 3-DIVINYL-1, 1, 3, 3-TETRAMETHYLDISILOXANE/ STYRENE COPOLYMERIZATION

WANG Wenjun, PAN Zuren

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

CHAN T. C.

(*Department of Applied Biology and Chemical Technology, Material Research Center,
The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong*)

Abstract The solution cyclocopolymerization of 1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane (DVDS) with styrene (St) at 130°C was investigated. The overall conversions for all copolymerization runs were controlled less than 10%. The copolymer compositions and percentages of DVDS forming the ring structures in the copolymers were determined by ^1H and ^{29}Si NMR, respectively. Using the nonlinear parameter estimation, the cyclization coefficients and reactivity ratios were calculated as $r_1 = 0.102$, $r_2 = 34.8$, $r_c = 0.0210$, $K_c = 3.81\text{mol/L}$, and $K'_c = 0.389\text{mol/L}$. The 95% reliability intervals for the estimated kinetic constants were given also. The experimental results indicate that DVDS was less active than St, and the DVDS uncyclized radicals were easy to form the cyclic structures via the intramolecular cyclization. Due to the steric hindrance, the activities of DVDS cyclized radicals were lower than its uncyclized ones.

Key words 1, 3-Divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane, Styrene, Cyclocopolymerization, Reactivity ratio, Cyclization coefficient