

· 研究简报 ·

烷基硫醇诱发苯乙烯马来酸酐共聚合的研究*

程海涛 庄起益 徐祥铭
(上海交通大学高分子材料研究所, 上海)

关键词 烷基硫醇、共聚合、电荷转移络合单体对、苯乙烯/马来酸酐

硫醇由其上 S—H 弱键易遭受自由基进攻而用作调聚剂是熟知的。硫醇作为氧化-还原体系的一个组成促进丁苯乳液聚合也有报道^[1], 但单独硫醇, 在相当于引发剂的用量范围内及常温条件下, 诱发烯类单体或 CTC (电荷转移络合物) 型单体对的共聚报道极少。我们发现了微量硫醇在常温下对苯乙烯 (St)、马来酸酐 (MAN) 共聚的催化效应, 并对该体系作了初步研究, 在叔-十二烷基硫醇/St/MAN/丁酮体系中, 不论单体组成如何, 都不能得到组成接近 1:1 的交替共聚物。

1. 聚合方法及共聚组成测定

聚合动力学在精确标定过的膨胀计中进行, 物料均经严格纯化及脱气处理, 溶剂为丁酮。膨胀计置于预先调好温度 ($37 \pm 0.05^\circ\text{C}$) 的恒温槽中, 转化率与体积变化的关系由下式给出:

$$P(t) = \frac{\Delta V(t)}{(1/d_0) - (1/d_{100})} \cdot \frac{1}{w}$$

式中 $P(t)$ 为单体重量转化率; $\Delta V(t)$ 为反应体积收缩 (ml); $1/d_0$ 为与共聚组成相同的单体混合液比容 (ml/g); $1/d_{100}$ 为共聚物的比容 (ml/g); w 为单体总重量 (g)。控制转化率 $< 5\%$, 忽略固体物质的密度变化。

采用下列化学分析法测定共聚物中 MAN 的含量:

精确称取 0.1g 左右精制聚合物样品于碘量瓶中, 加入 20ml 浓度为 0.1mol 的 KOH 水溶液, 完全溶解后, 置于 70°C 水浴中继续反应 4 小时 (由实验可知水解已完全), 以酚酞为指示剂指示明确的终点。共聚物中 MAN 的重量分数 w_{MAN} 由下式给出:

$$w_{\text{MAN}} = (20 \times N_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) \frac{1}{2} \times \frac{98}{w} (\%)$$

式中 N_{KOH} 、 N_{HCl} 分别为 KOH 和 HCl 的当量浓度, V_{HCl} 为消耗的 HCl 的 ml 数, w 为样品重 (mg)。

2. 烷基硫醇对 St、MAN 共聚合的催化作用

St 与 MAN, 由于两者极性相反及容易形成所谓电荷转移络合物 (Charge-Transfer-Complex), 当它们以等摩尔混合时, 容易发生交替共聚。实验表明, 37°C 下 2 小时内体

* 1988 年 1 月 10 日收到。

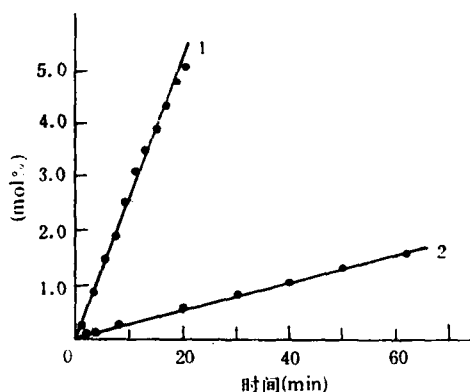


图1 转化率—时间关系

(1) $[RSH] = 5.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; (2) 未加硫醇; 诱导期 2 小时;
 $[St] = [MAn] = 2.45 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 37°C ; 溶剂: 丁酮。

系无聚合物生成,以后则以缓慢的速率聚合。若在该体系中加入极微量的硫醇(正丙硫醇、异丙硫醇、正十二烷基硫醇、叔-十二烷基硫醇)则在数分钟内即发生聚合反应,叔-十二烷基硫醇的情形如图 1 所示,其速率约为未加入硫醇的 10 倍左右(以下所用硫醇均指叔十二烷基硫醇)。

在硫醇浓度 $[RSH] = 1.70 \times 10^{-4} - 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内,固定总单体浓度 $[M]_0$,考察了聚合初速 R_{PO} 对 $[RSH]$ 的依赖关系,结果如图 2 所示。由图 2 可见,尽管 $[RSH]$ 变化 200 倍,但 R_{PO} 基本不变,其量值与 $60-70^\circ\text{C}$ 时引发剂引发的 R_{PO} 相当。显然,这与 RSH 作为氧化-还原引发体系中一个组分的作用机理不同^[2-3]。由于发现酚类及对氧体系有阻聚作用,因而初步判断主要是自由基聚合。

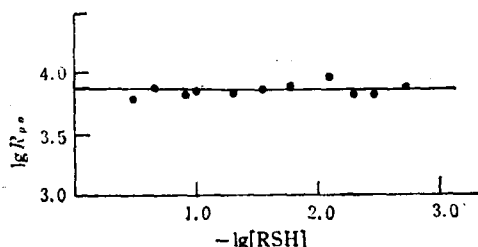


图2 共聚初速与硫醇浓度的关系

$[M]_0 = 4.90 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 37°C

3. 单体组成对共聚速率的影响

固定总单体及硫醇浓度,研究了投料单体中 MAn 的摩尔分数 $f_{MAn} = [MAn]/[MAn] + [St]$ 对共聚速率 R_{PO} 的影响,结果见图 3 所示。

当 $f_{MAn} = 0$ 或 1 时 $R_{PO} = 0$, 即 $[RSH]$ 对两种单体的均聚皆无诱发作用,也说明 CTC 的存在是 RSH 诱发聚合的必要条件。

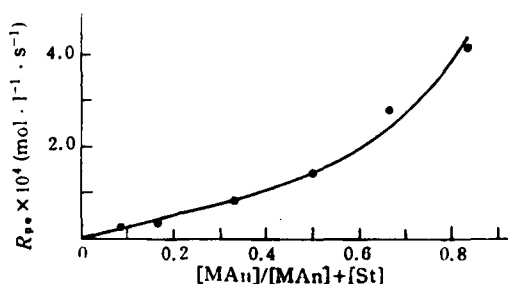


图3 共聚速率与单体组成的关系

$$[St] + [MAn] = 4.90 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; [RSH] = 4.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; 37^\circ\text{C}.$$

当 f_{MAn} 由 0.083 增至 0.834 时, 共聚速率呈单调增加趋势。一般认为若增长反应以 CTC 向链端的加成为主, 则速率曲线上 $f_{\text{MAn}} = 0.5$ 附近处将出现一极大值^[4], 否则, 速率曲线就呈单调增加或下降的势态。由此可见, 我们所研究的体系, 其增长模式不是以 CTC 模式为主, CTC 单体络合物参与增长反应的程度与自由单体相比较是非常次要的。最大 R_{po} 出现在富马来酸酐区域的结果, 与几乎所有 St/MAn 二元共聚的研究结果相符合, 产生这种结果的原因之一是链增长过程中, 发生了向 MAn 单体的频繁链转移。

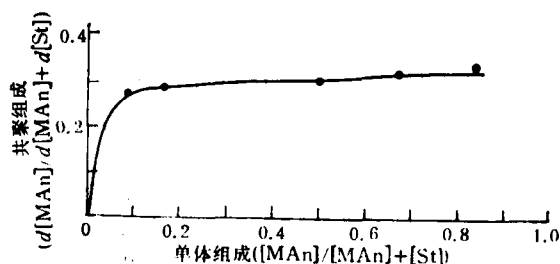


图4 St-MAn 在 RSH 存在下的共聚组成曲线

表1 SMAn 共聚组成与单体组成的关系*

单体组成 f_{MAn}	0.083	0.167	0.500	0.667	0.834
共聚组成 F_{MAn}	0.275	0.282	0.295	0.320	0.333

a. 反应温度 $37 \pm 0.05^\circ\text{C}$, 表中数字均为摩尔分数。

4. 共聚组成曲线

固定总单体浓度 $[M]_0 = [St] + [MAn] = 4.90 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和硫醇浓度 $[RSH] = 4.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 改变单体配比, 并控制聚合转化率 $\rightarrow 0$, 得到样品的共聚微分组成与单体组成的关系列于表 1 和图 4。

由图 4 表 1 看出, 共聚组成随单体组成的变化很小, 然而, 即使 f_{MAn} 高达 0.834, 所得共聚物中 MAn 的含量亦不超过 35%, 就组成(而不是序列结构)来说, 已很难称得上是交替共聚物。为了排除实验本身的局限, 用同样方法对比测试了“理想”交替共聚 SMAn 中 MAn 的含量, 数值均大于 40%, 与文献[5]报道的其它方法测定结果接近, 表明所用的方

法可靠。

由上述结果和分析, 我们可以推测: 决定共聚物组成的增长反应不是单一的自由基形式。

参 考 文 献

- [1] Kolthoff, I. M. and Harris, W. E., *J. Polym. Sci.*, 1947, (2), 41.
- [2] Shukla, J. S. and Shukla, S. K., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1984, A21, 235.
- [3] Tajuddin, I. and Illias, S. M., *ibid*, 1987, A24(1), 105.
- [4] Ebdon, J. R. and Towns, C. R., *J. Macromol. Sci.-Rev.*, 1986, 4, 523.
- [5] Dodgson, K. and Ebdon, L. R., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 791.

INVESTIGATIONS ON COPOLYMERIZATION OF STYRENE/ MALEIC ANHYDRIDE INDUCED BY ALKYLTHIOLS

CHENG Haitao, ZHUANG Qiyi and XU Xiangming

(Polymeric Materials Research Institute, Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

ABSTRACT

Accelerating effects of alkylthiols on copolymerization of Charge-Transfer-Complex (C. T. C.) comonomers were discovered for the first time. Experiments indicate that St/MAn (1:1) can hardly copolymerize spontaneously at 37°C, but in the presence of trace amount of thiols (RSH) the copolymerization occurs rapidly. In the range of 1.7×10^{-4} — 3.4×10^{-3} mol·⁻¹ for (RSH), initial rates, R_{po} , almost remain constant. If set (St+MAn) = constant, R_{po} increase monotonically with increasing [MAn]. Furthermore, when feed ratio $X_{ma} = 0.08$ —0.083, the compositions of copolymers vary from 0.28—0.33. In other words, regardless of comonomer feed ratio, MAn contents in resultant copolymers are always far lower than that of “ideal alternative copolymer”, as it was frequently reported.

Key words Alkylthiol, Copolymerization, Charge-transfer complex comonomer