

· 研究简报 ·

对 O'Driscoll 的离子共聚理论的商榷*

胡群华 郭少华 应圣康

(华东化工学院高分子材料研究所, 上海)

关键词 α -甲基苯乙烯、阴离子、共聚合

Mayo 和 Lewis 建立了二元共聚合反应共聚组成方程式, 并引出了竞聚率概念^[1]. 自从 Szwarc 发现“活性聚合物”以来^[2], 人们在研究非极性溶剂中阴离子共聚时, 常发现有符合“理想”共聚 $v_1 \cdot v_2 = 1$ 的实验结果^[3], O'Driscoll 和 Kuntz^[4] 用过渡状态理论, 提出活性种之间的反应能力差异 X 倍, 用此来调和理论与实验结果的矛盾. 本文对 O'Driscoll 理论进行了修正和完善, 并从活性种之间的相互缔合作用对聚合反应的影响出发, 对 α -甲基苯乙烯与苯乙烯在非极性溶剂中阴离子共聚体系进行了研究.

1. O'Driscoll 和 Kuntz 理论中 X 系数的定量关系式、物理意义和该理论的适用范围

对于非极性溶剂中丁二烯类单体的阴离子共聚, 常发现有符合“理想”共聚 $v_1 \cdot v_2 = 1$ 的实验结果^[3]. “理想”共聚应该符合零级 Markov 过程, 即单体参与链增长反应的几率与活性链端结构无关.

$$k_{11} = k_{21}, k_{12} = k_{22} \quad (1)$$

故 $v_1 = k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$, 可是由实验求得的 v_1 和由均聚速率常数求得的 $v_1 = k_{11}/k_{22}$ 值不一致(表 1). 因此, 非极性溶剂中阴离子“理想”共聚不服从零级 Markov 过程.

表 1 烃类溶剂中阴离子共聚单体的竞聚率及均聚速率常数之比

M_1	M_2	$r_1 = k_{11}/k_{22}$	$r_1^{(a)}$ (实测)
异戊二烯	苯乙烯	0.05 ^[17]	8.0 ^[18]
丁二烯	苯乙烯	0.15 ^[19]	7.0 ^[19]
异戊二烯	丁二烯	0.33 ^[6]	2.6 ^[16]

(a) $r_2 = 1/r_1$; (b) 由异戊二烯-苯乙烯和丁二烯-苯乙烯共聚竞聚率计算所得.

为了解释“理想”共聚与零级 Markov 过程之间的矛盾, O'Driscoll 和 Kuntz^[4] 根据过渡状态速率理论, 提出两种不同链端的活性种具有不同的绝对活性, 其活性相差 X 倍, 即:

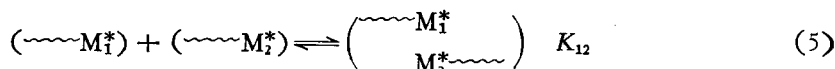
$$k_{11} = Xk_{21}, k_{12} = Xk_{22} \quad (2)$$

根据 (2) 式, 显然可得到 $v_1 \cdot v_2 = 1$ 的结论.

* 1987 年 9 月 30 日收到; 中国自然科学基金委员会资助项目; ** 现在中国纺织大学工作.

O'Driscoll 从形式上调和了“理想”共聚和零级 Markov 过程之间的矛盾,但是他并没有考虑到离子共聚体系中活性种之间的相互缔合作用,因此,也不可能给出参数 X 的物理意义及其定量关系。

在非极性溶剂中,阴离子活性种之间存在着如下缔合平衡^[12]:



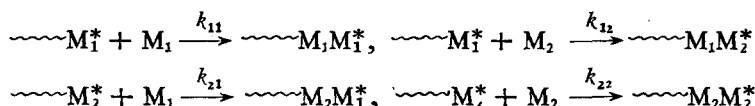
K_1 、 K_2 和 K_{12} 分别是活性种缔合常数,在烃类溶剂中 K_1 、 K_2 和 K_{12} 都很大($>10^6$)^[13]。故可认为:

$$2[(\sim M_1^*)]^2 + 2[(\sim M_2^*)_2] + 2 \left[\left(\begin{array}{c} \sim M_1^* \\ \sim M_2^* \end{array} \right) \right] \approx [I]. \quad (6)$$

$[I]_0$ 表示引发剂的总浓度。或者:

$$K_1[(\sim M_1^*)]^2 + 2K_{12}[(\sim M_1^*)][(\sim M_2^*)] + K_2[(\sim M_2^*)_2] = [I]_0 \quad (7)$$

对于非极性溶剂中的阴离子共聚,缔合体的增长反应活性比单量体的要小得多^[10],故共聚链增长基元反应式如下:



故 M_1 和 M_2 的增长反应速率表达式分别为:

$$-\frac{d \ln [M_1]}{dt} = k_{11}[\sim M_1^*] + k_{21}[\sim M_2^*] = \bar{k}_{sp1} \quad (8)$$

$$-\frac{d \ln [M_2]}{dt} = k_{12}[\sim M_1^*] + k_{22}[\sim M_2^*] = \bar{k}_{sp2} \quad (9)$$

$\bar{k}_{sp1}$ 和 $\bar{k}_{sp2}$ 分别为 M_1 和 M_2 的表观速率常数,在一定温度下,是引发剂浓度的函数。联立 (7)、(8) 和 (9) 三个线性方程得:

$$\frac{\bar{k}_{sp1}}{\bar{k}_{sp2}} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} = \nu_1 = \frac{1}{\nu_2} \quad (10)$$

及

$$\frac{k_{11}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{22}} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

将 (11) 与 (12) 式比较可获得 X 的定量表达式:

$$X = (K_1/K_2)^{1/2} \quad (12)$$

据此可清楚地看出 O'Driscoll 理论中 X 的含义: 当两个不同链端的活性种缔合程度相当时,即 $K_1 = K_2$ 时 $X = 1$,此时 $k_{11} = k_{21}$ 、 $k_{12} = k_{22}$ 。表明两种活性链的增长活性相等。当 $K_1 < K_2$ 时, $X < 1$,此时 $k_{11} < k_{21}$, $k_{12} < k_{22}$ 。表明不易缔合的活性链,其增长活性也小,反之亦然。由此可见,根据活性链的活性大小可以判别活性链缔合的

难易程度,也可确定 X 的大小。

由此可见,在非极性溶剂中的阴离子共聚合,当二缔合体与单量体活性种存在络合平衡,且仅当缔合常数极大,二缔合体的相对活性极小,共聚体系符合 Mayo-Lewis 式的诸前提下, O'Driscoll 理论才能满足, X 才有确切的物理含义。

2. α -甲基苯乙烯与苯乙烯的阴离子共聚体系

研究了 30°C 时不同引发剂浓度下, α -甲基苯乙烯与苯乙烯在环己烷中的阴离子共聚时,发现两种单体的聚合分速度均符合一级动力学关系。例如如图 1 所示。

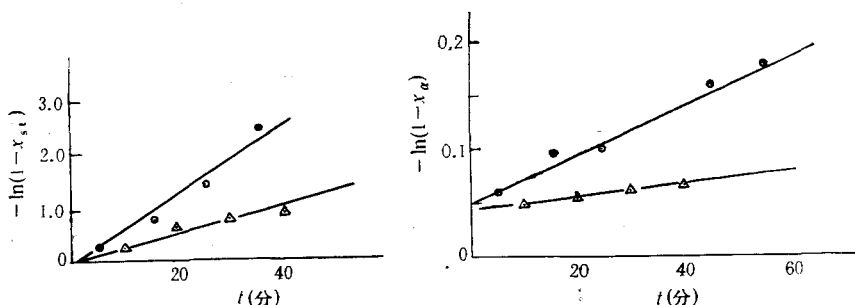
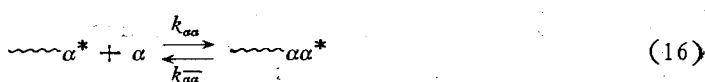


图 1 30°C 时 BuLi 引发 α -甲基苯乙烯在环己烷中共聚的单体转化率随反应时间的变化
 $-\Delta-$ $[\text{BuLi}] = 0.0126 \text{ mol/l}$; $-O-$ $[\text{BuLi}] = 0.0654 \text{ mol/l}$; X -转化率,
 $[\alpha\text{-MS}]_0/[\text{St}]_0 = 5$ (摩尔比)。

α -甲基苯乙烯均聚时,在增长反应的同时会伴随着解聚反应,而当它参与共聚反应时,只有当增长活性链端的 α -甲基苯乙烯单元等于或超过 2 时,才可能存在解聚反应^[9],缔合体的增长反应活性比单量体的增长活性小得多^[10]。故共聚链增长基元反应式如下:



由于 α -甲基苯乙烯单体的反应活性比苯乙烯单体小得多,在苯乙烯单体还未反应之前形成以 α -甲基苯乙烯为链端的活性种的机会很小。因此,在转化率不高的情况下,活性链末端有连续两个以上的 α -甲基苯乙烯的链节的几率几乎为零,也即 $[\sim \alpha\alpha^*] \approx 0$ 。所以基元反应 (16) 式所发生的解聚反应的几率可忽略。故 α -甲基苯乙烯与苯乙烯的增长反应速率表达式可写成:

$$-\frac{dS}{dt} = \{k_{ss}[\sim S^*] + k_{as}[\sim \alpha^*]\}[S] \quad (17)$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \{k_{sa}[\sim S^*] + k_{aa}[\sim \alpha^*]\}[\alpha] \quad (18)$$

由图 1 所示的动力学结果可知两直线的斜率 $\bar{k}_{spS}$ 和 $\bar{k}_{sp\alpha}$ 分别为:

$$\bar{k}_{spS} = k_{ss}[\sim S^*] + k_{as}[\sim \alpha^*] \quad (19)$$

$$\bar{k}_{ap\alpha} = k_{sa}[\sim S^*] + k_{aa}[\sim \alpha^*] \quad (20)$$

α -甲基苯乙烯与苯乙烯在环己烷中的阴离子共聚体系和非极性溶剂中丁二烯类单体的阴离子共聚体系一样,活性种之间存在着二缔体和单量体间的缔合平衡。因此,各活性种的浓度总和也可用(7)式来表示。同理可得:

$$\frac{\bar{k}_{apS}}{\bar{k}_{ap\alpha}} = \frac{k_{ss}}{k_{sa}} = \frac{k_{as}}{k_{aa'}} = \nu_1 = \frac{1}{\nu_2} \quad (21)$$

$$\frac{k_{ss}}{k_{sa}} = \frac{k_{sa}}{k_{aa}} = \left(\frac{K_s}{K_a}\right)^{1/2} = X \quad (22)$$

由(21)式可看出, $\nu_1 \cdot \nu_2 = 1$, 即符合“理想”共聚规律。从实验求得的 $\bar{k}_{apS}$ 和 $\bar{k}_{ap\alpha}$ 值, 即可获得不同引发剂浓度下的竞聚率 ν_s 和 ν_a 值。见表 2。

表 2 30°C 时不同引发剂浓度下的 ν_s 和 ν_a 值

[BuLi] ₀ × 10 ² (mol/l)	ν_s	ν_a
1.26	35.6	2.81 × 10 ⁻²
3.38	34.2	2.89 × 10 ⁻²
6.54	35.0	2.86 × 10 ⁻²

从表中可看出 ν_s 、 ν_a 基本上不随引发剂浓度而改变, 本共聚体系为“理想”共聚体系, 并符合前节所述的适用范围。

3. 实验

(1) 原料及其精制参照文献 [5]。

(2) 合成: 正丁基锂的合成及浓度分析参照文献 [6]; 聚合反应参照文献 [11]。

(3) 气相色谱分析: 取定量的滤液加入定量的内标异丙苯^[7], 滤液中未反应单体的定量分析用内标法^[8]。

参 考 文 献

- [1] Mayo, F. R. and Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1594.
- [2] Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2656; Szwarc, M., *Nature*, **1956**, 178, 1168.
- [3] Young, R. N., Quirk, R. P. and Fetters, L. J., *Adv. in Polymer Sci.* **1984**, 56, 62.
- [4] O'Driscoll, K. F. and Kuntz, I., *J. Polymer Sci.*, **1962**, 61, 19.
- [5] 郭少华、应圣康, 华东化工学院学报, **1986**, 12, 521.
- [6] 陈伟洁、应圣康、余丰年、王用威、穆瑞凤, 大连工学院学报, **1981**, 20, 增刊 1.
- [7] Szwarc, M., *Trans. Faraday Soc.*, **1962**, 58, 2036.
- [8] 上海化工学院分化教研室等编, 分析化学下册, **1978** 年, p. 147.
- [9] Lowry, G. G., *J. Polymer Sci.*, **1960**, 42, 643.
- [10] Bywater, S. and Worsfold, D. J., *J. Organomet Chem.*, **1967**, 10, 1.
- [11] 郭少华、应圣康, 高等化学学报, **1986**, 6, 549.
- [12] Bywater, S. and Worsfold, D. J., *Macromol.* **1972**, 5, 384.
- [13] Morton, M. "Current Status of Anionic Polym.", *Anionic Polymerization Kinetics; Mechanisms; and Synthesis*, Acs. Symposium, Series. Am. Chem. Soc., Washington, D. C., **1981**, 17—40.
- [14] O'Driscoll and Pstisga, *J. Polymer Sci.* **1965**, A3, 1037.
- [15] Kuntz, I., *J. Polymer Sci.*, **1961**, 54, 569.
- [16] Rakova, G. V. and Korotkov, A. A., *Doklady Akad. Nauk.*, **1958**, 119, 982.
- [17] O'Driscoll, K. F., and Tobolsky, A. V., *J. Polymer Sci.*, **1959**, 35, 259.

[18] Kelly, D. J. and Tobolsky, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1597.

COMMENTS ON O'DRISCOLL THEORY OF IONIC COPOLYMERIZATION

HU Qunhua, GUO Shaohua and YING Shengkang

(*East China University of Chemical Technology, Shanghai*)

ABSTRACT

The relationship between ideal copolymerizing behavior and the nature of reactive species of anionic copolymerization in nonpolar solvent has been inherently analyzed. The quantitative expression of in O'Driscoll-Kuntz theory has been unambiguously exploited and elucidated. It is postulated that system of anionic copolymerization in nonpolar solvent becomes "ideal" copolymerization system, only if reactive species coexist in dimeric and monomeric. Only in these cases O'Driscoll-Kuntz theory is adaptable.

Key words Alpha-methylstyrene, Styrene, Anionic, Copolymerization