

甲基丙烯酸十六酯溶液聚合*

路之康** 葛增蓓 田遇霖** 殷銘鈞**

(中国科学院化学研究所)

聚甲基丙烯酸十六酯对改进润滑油粘度指数是一种有效的添加剂^[1]。为了对甲基丙烯酸十六酯在有机溶剂中进行聚合时,影响聚合体平均分子量的因素有所了解,从而更好地控制聚合体的性质,我们进行了甲基丙烯酸十六酯的溶液聚合。

烯类单体在有机溶剂中聚合时,聚合体平均分子量恒较在本体聚合中所得到的聚合体平均分子量有显著的下降。在单体浓度相同的条件下进行聚合时,由于溶剂分子在聚合过程中发生链转移作用^[2-4],使聚合体平均分子量因溶剂分子结构的不同而有显著的差异。

Mayo^[5]在沒有引发剂存在的情况下,利用聚合度与聚合过程中链的引发、生长、转移及终止的速度关系,导出了聚合度与溶剂浓度及单体浓度的关系式:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

式中 P 与 P_0 分别为自溶液聚合与本体聚合所得到的聚合体的平均聚合度, $[S]$ 与 $[M]$ 分别为溶剂及单体的克分子浓度, C_s 即为溶剂分子的链转移常数。在有引发剂存在的聚合体系中,当引发剂浓度 $[B]$ 与单体浓度 $[M]$ 的比值为—常数时,亦可应用上式计算溶剂分子在聚合过程中的链转移常数^[4]。

最近 Hardy 等^[6]测定了四氯化碳在甲基丙烯酸十六酯聚合过程中的链转移常数。他们的结果同我们的实验结果属同一数量级(参看表 4)。

我们选用了四氯化碳、三氯甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷及苯四种溶剂进行了甲基丙烯酸十六酯的溶液聚合。其中包括: (1)溶剂的链转移常数的测定。(2)溶剂对同一聚合体溶解性质的比较。(3)测定了在聚合过程中溶液增比粘度的变化。(4)聚合过程中聚合体平均分子量改变幅度的比较。(5)聚合速度的比较。

实 驗 部 分

试剂的制备与纯化

甲基丙烯酸十六酯的制备: 自十六醇及甲基丙烯酸甲酯经酯交换反应制备^[7]。其中含少量对苯二酚,使用前用 5% 氢氧化钠溶液洗去,并用水洗至中性,经干燥后在氮气下进行减压蒸馏。收集沸点 157—158°C/1 毫米汞柱(未经校正), n_D^{20} 1.4515, 皂化值 98.7—98.9% 部分进行聚合实验。

溶剂: 苯、四氯化碳、三氯甲烷皆为 E. Merck 保证试剂, 四氯乙烷是工业级产品,

* 1964 年 9 月 9 日收到。本工作完成于 1956 年 3 月。

** 现在中国科学院有机化学研究所。

用浓硫酸处理纯化^[8]。以上四种溶剂经分馏后使用。

引发剂: 将化学纯过氧化苯甲酰在三氯甲烷及甲醇中结晶两次, 熔点 103—103.5°C (未经校正)。

溶剂的链转移常数的测定

在特制的粘度计中(见图 1)按一定的克分子比例(见表 1)装入纯化好的甲基丙烯酸十六酯单体、溶剂及引发剂。在 A 处用活塞将粘度计封闭后, 即将粘度计底部放在干冰与丙酮的混合物中冷却(约 10—15 分钟)后, 经活塞将粘度计中的空气抽出(内压力为 1—2 毫米汞柱), 关闭活塞自干冰与丙酮的混合物中取出粘度计, 使其中固体自行融化, 以后再用干冰与丙酮的混合物将粘度计底部冷却, 再通过活塞抽出粘度计中残余的空气(内压力为 1—2 毫米汞柱)。在 B 处将粘度计封闭, 放入 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中进行聚合。随时观测其粘度的变化。自聚合作用开始后隔一定时间(转化率不超过 10%)将粘度计自恒温水浴中取出, 用干冰与丙酮混合物冷却约 10—15 分钟后再使其于室温中自行融化。自封闭处将粘度计打开, 倾出溶液, 加入含对苯二酚的甲醇 2—3 毫升, 经震荡后再加过量甲醇将聚合体自溶液中分出, 倾去上层溶液, 再用苯及过量甲醇将聚合体溶解, 沉淀一次, 以减少聚合体中单体的含量。在室温中经减压蒸发(1—2 毫米汞柱)除去溶剂, 至恒重为止。

将一定量的聚合体溶解在一定体积的苯中, 于 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 用 Ubbelohde 式稀释粘度计测定其粘度。用比浓对数粘度 $\left(\frac{\ln \eta_r}{c}\right)$ 对浓度 c 作图, 用外推法求出聚合体

表 1 甲基丙烯酸十六酯溶液聚合时的链转移常数

溶 剂	溶剂/单体 克分子比	聚 合 条 件			[η]	$P \times 10^4$	$\frac{1}{P} \times 10^{-4}$	$C_S \times 10^6$
		温 度 ℃	引 发 剂					
			种 类	用 量 按单体重量计				
CCl_4	2.0	60 ± 0.1	Bz_2O_2	1.0%	1.053	0.583	1.72	6.0
	5.0				0.696	0.265	3.78	
	8.7				0.549	0.168	5.94	
	9.0				0.554	0.171	5.84	
CHCl_3	1.5	60 ± 0.1	Bz_2O_2	1.0%	1.354	0.943	1.06	2.5
	5.0				0.994	0.523	1.91	
	8.0				0.849	0.387	2.58	
C_6H_6	1.5	60 ± 0.1	Bz_2O_2	1.0%	1.201	0.750	1.33	2.0
	5.0				0.992	0.521	1.92	
	8.8				0.820	0.362	2.76	
	10.0				0.808	0.352	2.84	
$(\text{CHCl}_2)_2$	1.5	60 ± 0.1	Bz_2O_2	1.0%	1.457	1.085	0.92	1.5
	5.0				1.192	0.739	1.35	
	8.0				1.023	0.552	1.81	

的特性粘数 $[\eta]$ ^[9],代入

$$[\eta] = KM^\alpha, K = 5.54 \times 10^{-4}, \alpha = 0.524$$

求出聚合体的平均分子量。 α 与 K 值是用光散射法得到的^[10]。

用聚合度倒数 $1/P$ 对溶剂与单体克分子数的比值作图,其斜率即为 C_s 。实验结果见表1及图2。

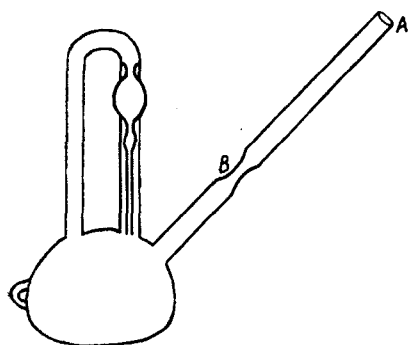


图1 粘度计

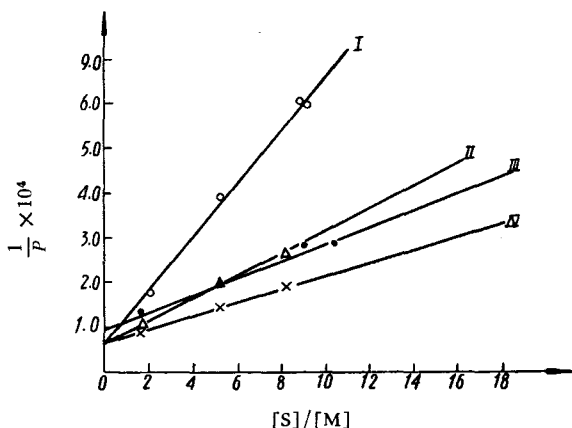


图2 聚合度倒数对溶剂与单体克分子数比值图
I. CCl_4 II. CHCl_3 III. C_6H_6 IV. $(\text{CHCl}_2)_2$

溶剂对聚甲基丙烯酸十六酯溶解性质的比较

用同一聚合体分别在四种溶剂中配制成与溶剂的克分子比为0.06的溶液(聚合体克分子数按单体分子量计),在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中测定其相对粘度。结果见表2。

聚合过程中溶液增比粘度的测定

仪器装置及操作步骤同前。在聚合作用开始后随时测定反应器中溶液的粘度。实验条件及结果见图3。

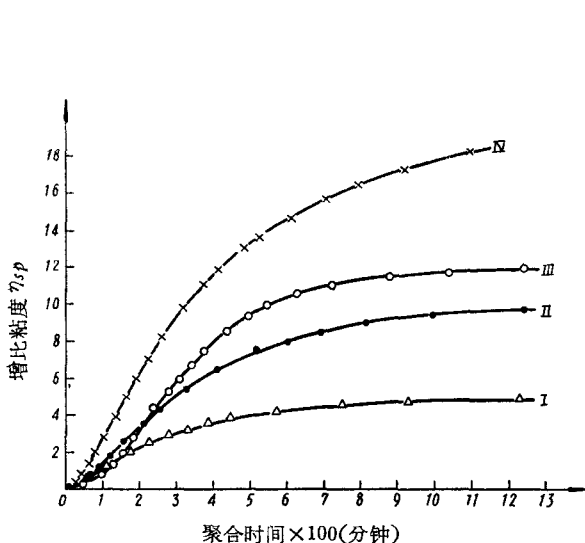


图3 聚合过程中的溶液粘度变化
I. CCl_4 II. CHCl_3 III. $(\text{CHCl}_2)_2$ IV. C_6H_6

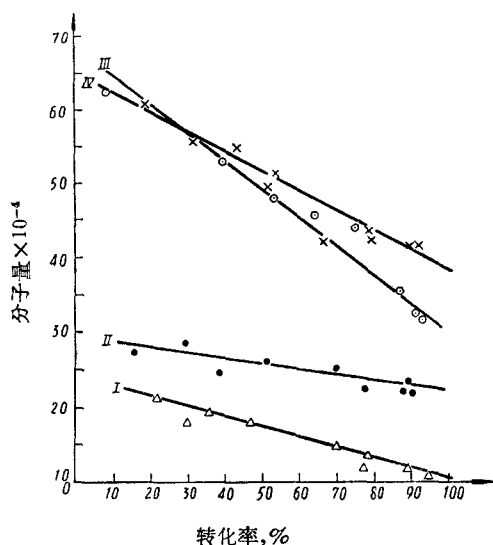


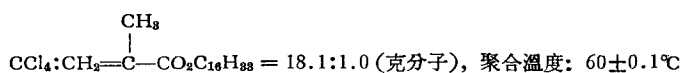
图4 聚合过程中的分子量变化
I. CCl_4 II. CHCl_3 III. $(\text{CHCl}_2)_2$ IV. C_6H_6

表 2 聚甲基丙烯酸十六酯在四种溶剂中的粘度

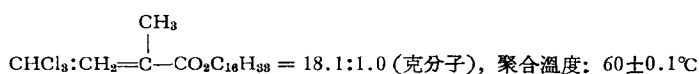
温度: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

溶 剂	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6	$(\text{CHCl}_2)_2$
聚合体 溶剂 (克分子比)	0.06	0.06	0.06	0.06
相 对 粘 度	2.107	1.902	1.875	1.670

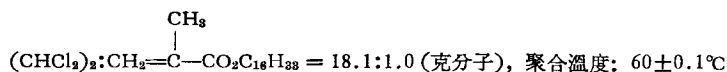
表 3 甲基丙烯酸十六酯溶液聚合在不同转化率时的平均分子量



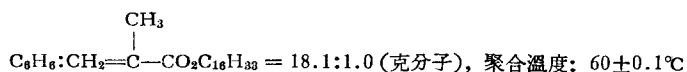
聚合时间(分)	30	60	90	120	181	363	474	527	910	1670
转化率(%)	5.7	21.5	29.6	35.8	47.2	70.2	77.2	78.5	89.1	94.8
$[\eta]$	.258	.341	.312	.327	.313	.284	.248	.271	.247	.238
分子量 $\times 10^5$	1.24	2.10	1.78	1.94	1.79	1.48	1.15	1.36	1.14	1.06



聚合时间(分)	31	59	114	171	224	350	569	790	902	1291
转化率(%)	11.3	15.5	29.0	38.5	51.1	69.7	77.9	88.2	89.5	90.6
$[\eta]$	.142	.391	.401	.369	.382	.375	.352	.349	.361	.348
分子量 $\times 10^5$	3.95	2.73	2.87	2.45	2.61	2.52	2.24	2.20	2.34	2.19



聚合时间(分)	30	100	158	210	300	423	797	1260	1440	
转化率(%)	7.4	29.0	39.4	53.1	63.8	75.3	87.2	91.4	93.2	
$[\eta]$	.602	.703	.552	.525	.512	.502	.447	.427	.423	
分子量 $\times 10^5$	6.22	8.37	5.27	4.79	4.57	4.40	3.53	3.23	3.17	



聚合时间(分)	30	57	110	205	220	244	624	652	1267	1481
转化率(%)	11.2	18.7	31.9	43.7	51.7	53.7	79.0	79.9	90.3	91.8
$[\eta]$	.535	.594	.569	.564	.534	.544	.498	.492	.487	.486
分子量 $\times 10^5$	4.97	6.07	5.59	5.50	4.95	5.13	4.33	4.24	4.15	4.14

不同转化率聚合体的制备及其平均分子量的测定

聚合温度 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 溶剂: 单体 = 18.1:1.0 (克分子). 实验结果见表 3, 图 4 与图 5.

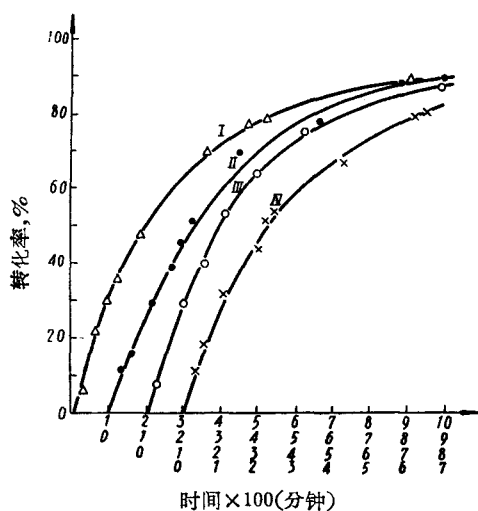


图5 聚合转化率-时间图
I. CCl_4 II. CHCl_3 III. $(\text{CHCl}_2)_2$ IV. C_6H_6

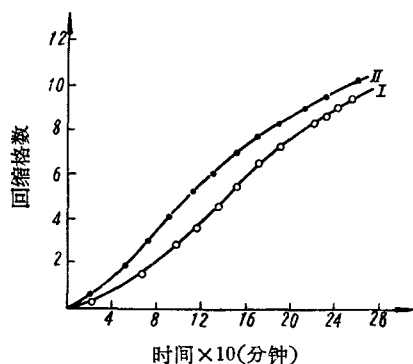


图6 聚合反应的膨胀计实验
I. C_6H_6 II. $(\text{CHCl}_2)_2$

讨 论

有关溶剂的链转移常数

由表1中可以看出四种溶剂的链转移常数 (C_s) 是按下列次序递减的, $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 > (\text{CHCl}_2)_2$ 。除 CCl_4 外其他三种溶剂 C_s 的差别都较小, 同时前三种溶剂都较甲基丙烯酸甲酯在相同溶剂中进行聚合所测定的 C_s 小(参看表4)。这就说明了单体结构对溶剂 C_s 是有影响的。可能是由于酯基较大影响了聚合体的活化中心对溶剂分子的链转移作用。

表4 四种溶剂对甲基丙烯酸十六酯和甲酯聚合时的链转移常数

单 体	$C_S \times 10^5$				聚 合 条 件			备 注
					温 度 ℃	引 发 剂		
	CCl_4	CHCl_3	C_6H_6	$(\text{CHCl}_2)_2$		种 类	用 量 按单体重量计	
甲基丙烯酸十六酯	6.0	2.5	2.0	1.5	60 ± 0.1	过氧化苯甲酰	1.0%	本工作
同上	9.83	—	—	—	70	同上	0.9—1.0%	Hardy ^[6]
甲基丙烯酸甲酯	24.0	17.7	8.3	—	60	同上	0.5%	Kauper ^[11]
同上	23.94	14.0	0.75	12.0	80	—	—	Basu ^[4]

Basu^[4] 等在甲基丙烯酸甲酯的溶液聚合中曾指出: 溶剂的 C_s 是随溶剂分子在同一碳原子上氯原子的增加而增加, 在相邻碳原子上氯原子的增加而减小的。这一说法与我们的实验结果, $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3 > (\text{CHCl}_2)_2$, 基本上相符合。

在实验过程中, 我们曾发现在四氯乙烷溶液中有气泡发生, 而实验结果是苯的 C_s 几乎与四氯乙烷的 C_s 相等, 恰与甲基丙烯酸甲酯(参看表4)的聚合相反。由于当时未能对放出的气体进行分析, 因而不能对上述现象给以适当的解释。但这可能是降低其 C_s 的原因。

在图2中四条直线经外推后应在纵坐标轴上交于一点(此点即自本体聚合所得聚合

体的聚合度的倒数),但在图 2 中的直线不能在纵轴上交于一点。在甲基丙烯酸甲酯溶液聚合中曾有人^[4]遇到过类似的现象。由于在溶液聚合过程中活化中心对溶剂分子、单体、聚合体与引发剂等链转移作用的复杂性,以及经转移作用所生成的新活化中心活泼程度的不一致性,对上述现象尚无法解释。

溶剂对转化率与聚合体平均分子量改变幅度的影响

在溶液聚合中溶剂结构对引发剂过氧化苯甲酰的分解速度有一定程度的影响,在我们选用的实验条件下由于反应温度较低,这种影响并不显著^[13],在下面的讨论中没有被考虑进去。

(1) 不同溶剂对聚合速度的影响: 由图 5 中可以看出甲基丙烯酸十六酯在选用的四种溶剂中的聚合速度几乎是相同的。Suess^[12]在苯乙烯的溶液聚合中也曾遇到过类似的现象。因此在溶液聚合中当聚合条件(溶剂与单体的克分子比、聚合温度、引发剂用量等)相同时,溶剂仅对聚合体平均分子量有影响,而与聚合速度无关的说法,在我们所选定的实验条件下也是适用的。

为了肯定甲基丙烯酸十六酯分别在四氯乙烷与苯中聚合时是否有加速现象,我们曾在相同的条件($60^{\circ}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 溶剂:单体 = 18.1:1.0 克分子)下,在膨胀计中进行聚合。结果见图 6。在图 6 中并未发现有明显的加速现象。

(2) 在高转化率的情况下溶剂对聚合体平均分子量的影响: 自图 4 中可以看出在上述四种溶剂中进行聚合,当聚合转化率低于 30% 时,聚合体平均分子量与表 1 中溶剂的链转移常数的次序是一致的。当转化率在 30% 左右时,在四氯乙烷与苯中进行聚合得到聚合体的平均分子量几乎相等。当转化率大于 30% 时,随转化率的增高聚合体平均分子量有较为显著的下降。在 $C_{SI}[\text{C}_6\text{H}_6] > C_{SI}[(\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ 的情况下(参看表 1),出现了聚合体平均分子量 $[\text{C}_6\text{H}_6]$ 大于聚合体平均分子量 $[(\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ 的反常现象。

对这一反常现象,我们由表 3 中可以看出溶剂对溶解聚合体的良好程度是苯优于四氯乙烷。即在我们所选用的实验条件下,高聚物分子在苯中较在四氯乙烷中要松散一些,表现为溶液粘度较大,因而在聚合过程中引起聚合体活化中心的链终止常数的减小。所以我们认为这是苯的链转移常数虽较四氯乙烷的链转移常数大,但在高转化率情况下聚合体平均分子量反而较大的原因。

(3) 溶剂对聚合过程中聚合体平均分子量改变幅度的影响: 由图 4 中可以看出在我们选用的四种溶剂中进行聚合时,聚合体平均分子量随转化率的升高逐渐下降,但所引起的下降幅度是不同的。它们的次序是: 四氯乙烷 > 苯 > 四氯化碳 > 三氯甲烷。它与表 3 中四种溶剂对溶解聚甲基丙烯酸十六酯的良好程度的次序是一致的。即聚合体在四种溶剂中以在三氯甲烷中最为松散,溶液粘度最大,在聚合过程中随转化率的增高其平均分子量下降的幅度最小。反之,在四氯乙烷中聚合体平均分子量下降的幅度最大。但它与甲基丙烯酸十六酯在聚合过程中溶液粘度的次序(参看图 3: 苯 > 四氯乙烷 > 三氯甲烷 > 四氯化碳)并不一致。我们认为这也是由于高聚物分子在不同溶剂中呈现不同的分子形态,表现为具有活化中心的高分子的链终止常数的减小所引起的。即在聚合过程中由于单体浓度逐渐下降所造成的聚合体平均分子量下降的结果,由不同程度的粘度效应而得到不同程度的补偿。因而在高转化率的聚合过程中聚合体平均分子量出现了不同

幅度的下降。它与聚合体在溶剂中由不同平均分子量所表现的不同粘度无关。

摘 要

甲基丙烯酸十六酯在有机溶剂中聚合时,溶剂结构对聚合速度没有显著影响。聚合体的平均分子量主要是受溶剂的链转移常数控制的,但在聚合过程中当生成的高聚物分子具有近似平均分子量时,由于高聚物分子在不同溶剂中具有不同的分子形态所产生的不同程度的粘度效应,对高转化率聚合体的平均分子量产生影响;同时,在高转化率聚合过程中聚合体平均分子量的均匀性与高聚物分子在溶剂中的形态有关,而与由聚合物的不同平均分子量在溶剂中所表现的不同粘度无关。

参 考 文 献

- [1] 田遇霖、路之康、葛增蓓、乐嘉伟,“中国科学院第一次高分子化学会议会刊”,科学出版社,1957,40页。
- [2] J. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. **59**, 241 (1937).
- [3] J. W. Breitenbach, A. Maschin, Z. physik. Chem. **A 187**, 175 (1940).
- [4] S. Basu, J. Sen, S. R. Palit, Proc. Roy. Soc. **A 202**, 485 (1950); **A 214**, 2247 (1952).
- [5] F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943).
- [6] G. Hardy, K. Nyitrai, N. Fedorova, G. Kovacs, Magy. Kem. Folyoirat **69**, 42 (1963); C. A. **58**, 9234 (1963).
- [7] 葛增蓓,“甲基丙烯酸十六酯的制备”,中国科学院有机化学研究所研究报告,1954.
- [8] A. I. Vogel, “A Textbook of Practical Organic Chemistry”, Longmans, London, 2nd ed., 1951, p. 174.
- [9] 钱人元、张德和、施良和,化学通报,396 (1955).
- [10] 施良和,私人通讯。
- [11] S. L. Kapur, J. Sci. Ind. Research (India) **10B**, 186 (1951).
- [12] H. Suess, A. Sprügel, Z. physik. Chem. **A181**, 81 (1937).
- [13] A. V. Tobolsky, R. B. Mescobian, “Organic peroxides”, Interscience, New York, 1954, p. 73.

SOLUTION POLYMERIZATION OF CETYL METHACRYLATE

LU CHIH-KANG, KE TZENG-PEI, TIEN YÜ-LIN AND YIN MING-CHÜN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In order to find polymerization conditions for polycetyl methacrylate with homogeneous molecular weight in higher conversion, we have studied the solution polymerization of cetyl methacrylate in carbon tetrachloride, chloroform, benzene, and sym-tetrachloroethane.

From the experimental data, the following conclusions can be drawn: (1) the chain transfer constants of the solvents selected above are lower than those in the polymerization of methyl methacrylate under similar conditions; (2) the solution polymerization rates of cetyl methacrylate in the four given solvents are nearly the same; (3) in higher conversions, the molecular weights of polycetylmethacrylate depend mainly on the chain transfer constants of the solvents, but under certain conditions the viscosity effect induced by polymeric molecular shape in the solvents might have some influence on the molecular weights of the polymer obtained; (4) homogeneity of the molecular weight of the polymer is related probably to the polymeric molecular shape in the solvents, but not to the apparent viscosity of the solution.