

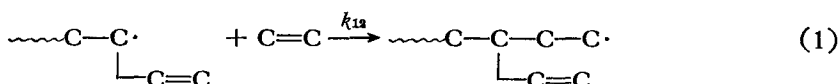
交联剂的研究——几种交联剂对常用乙烯型 单体交联活性与竞聚率的关系*

張鴻志 殷 彩 曹維孝 馮新德

(北京大学化学系)

双烯单体作为交联剂在提高塑料与合成橡胶制品的耐热性及机械强度,以及在合成离子交换树脂等方面都早已广泛应用。但到目前为止,对一种单烯选用哪种交联剂最为适宜主要是凭经验^[1-3]。一般对交联剂的要求主要是^[1]: (1)交联剂本身在存放时稳定; (2)有较强的交联能力(即用少量的交联剂就可使共聚体成体型结构); (3)共聚时凝胶化不宜过早(即交联活性不宜太高)。本工作就是希望通过对不同交联剂与不同单烯共聚时出现凝胶点早晚的研究,找出交联活性与竞聚率之间的关系;从而使有可能从单体结构来估计交联剂交联活性的高低。

1961年 Hwa 及 Miller^[4] 作了甲基丙烯酸酐对不同单烯交联活性的研究,得到如下结论:



其中 $\begin{array}{c} \sim\text{C}-\text{C}\cdot \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$ 表示甲基丙烯酸酐的一个双键参加聚合而成的自由基; $\text{C}=\text{C}$ 表示

单烯单体; $\begin{array}{c} \sim\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdot \\ | \qquad | \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \end{array}$ 表示共聚体中有悬挂双键(简称 PDB)生成。他们认为(1)

式反应愈快,则形成 PDB 愈多,而愈易交联;亦即 $k_{12}[\text{M}\cdot][\text{B}]$ 愈大,愈易交联($[\text{M}]$ 为双烯浓度, $[\text{B}]$ 为单烯浓度)。对于同一双烯、不同单烯的共聚来说, k_{12} 是共同的,当 $[\text{M}]$ 及 $[\text{B}]$ 不变时, k_{12} 愈大也就是竞聚率 r_1 愈小($r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$),愈易交联。这一结果与凝胶化统计理论的研究结果有出入。从统计理论得到凝胶点时转化率^[5]为

$$\chi_c = \frac{(r_2[\text{B}]^2 + 2[\text{M}][\text{B}] + r_1[\text{M}]^2)^2}{\bar{n}[\text{M}]([\text{B}] + [\text{M}])(r_1[\text{M}] + [\text{B}])^2} \quad (2)$$

其中 $\bar{n}$ 为聚合度; r_1, r_2 分别为双烯及单烯的竞聚率;当 $[\text{B}] \gg [\text{M}]$ 时,

$$\chi_c = \frac{r_2^2[\text{B}]}{\bar{n}[\text{M}]} \quad (3)$$

这一结果从定量关系上来看适用的局限性较大,但定性地用来估计凝胶点出现的早晚,应该是可以的。从公式(2)可见,对不同的双烯与单烯共聚来说, χ_c 大小与 r_1 及 r_2 值都有关系。但若考虑到在(2)式中分子、分母都有 r_1 , 对 r_1 值大的共聚体系从(2)式分子上来

* 1964年11月2日收到。

看 λ_c 将会大些;而从分母上来看则会小些;二者相互抵消一部分。故在(2)式中,当[B]及[M]不变及假定 $\bar{n}$ 也不变时, r_2 的改变较 r_1 的改变对 λ_c 有更为显著的影响。事实上,当[B] $\gg$ [M] 时, (2)式化为(3)式, 则 λ_c 与 r_1 完全无关。因之从上述凝胶化统计理论来看, 凝胶点出现的早晚(亦即交联活性的高低) r_2 值是比较主要的; r_2 愈小则交联活性愈高。而 Hwa 与 Miller 的结论则是主要决定于 r_1 , 二者颇有出入。

为了探明不同双烯与单烯共聚合时交联活性与竞聚率的关系究竟如何, 我们选择了甲基丙烯酸酐(MAN)、丙烯酸酐(AAN)、邻苯二甲酸二丙烯酯(DAP)及二丙烯基氰基乙酸乙酯(DAc)等四种交联剂分别与苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙酸乙烯酯(VAc)、 α -氯代丙烯酸甲酯(MCA)、丙烯酸甲酯(MA)及顺丁烯二酸酐(MaA)等六种单烯分别作共聚合,测定在凝胶点时的转化率;初步比较了不同的交联活性与竞聚率之间的关系。

实验结果与讨论

在 $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 及 0.75% (克分子)过氧化苯甲酰(BPO)引发下,使四种交联剂分别与六种单烯共聚合,所得凝胶点转化率数据,列成表 1—4。从四个表的最后一栏可见,当控制聚合转化率为 20% 左右时,测定共聚体的溶解性能, 则凡反应程度超过凝胶点转化率者,所得共聚体不溶;凡低于凝胶点转化率者,则可溶。说明共聚体在凝胶点时由线型结构转变成不溶的体型结构。由表 1 及表 2, 当 MAN 及 AAN 用量大于 0.1% 时, 对不同单烯测得凝胶点转化率都很低,分辨不清高低次序;当用量小于 0.1% 时,则可清楚的分辨开。由这四个表的凝胶点转化率数据排得交联活性次序如表 5。

表 1 MAN 与六种单烯的共聚合

单 烯	双烯/单烯 克分子	凝胶时间,分	凝胶点转化 率, %	分离共聚体时 溶剂, 沉淀剂	转化率为20% 时溶解性能 ^d
St	1/4	84	5.6	苯 甲醇	不溶 ^a
MMA	1/4	60	5.9	氯仿 甲醇	不溶 ^a
VAc	1/4	11	5.4	苯 甲醇	不溶 ^{a,c}
MCA	1/4	8	3.2	二氧六环 甲醇	不溶 ^b
MA	1/4	53	5.9	苯 甲醇	不溶 ^b
MaA	1/4	12	10.6	甲乙酮 石油醚	
St	1/100	60	4.4	苯 甲醇	
MMA	1/100	17	3.6	氯仿 甲醇	
VAc	1/100	18	3.2	苯 甲醇	
MA	1/100	8	2.1	苯 甲醇	
St	1/1000	240	5.2	苯 甲醇	
MMA	1/1000	85	11.3	氯仿 甲醇	
VAc	1/1000	245	35.9	苯 甲醇	

a. 溶解性能是以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,在 60°C , 24 小时;或在 120°C 浸泡 25 分钟测得。b. 以 DMF 为溶剂,于 60°C 泡 24 小时不溶;于 120°C 泡 25 分钟溶胀。c. 以 0.0117 克共聚体浸泡于 0.5 毫升二甲基亚砷(DMSO)(用硫酸钠干燥,蒸馏过)中,室温 24 小时;或 120°C 经 25 分钟都只溶胀而不溶解。d. 转化率是由聚合时间估计的。

为了比较所得的交联活性的次序与竞聚率的关系,我们测定了 DAc 与 VAc、St、MMA 及 MaA 共聚合的竞聚率 R_1 及 R_2 值^[6](表 6)。其他共聚体系的 R_1 及 R_2 值,是由结构相

似的两个单烯共聚的竞聚率近似估计的。由于

$$R_1 = \frac{2k_{11} + 2k_{12}}{k_{12}} \tag{4}$$

表2 AAN 与六种单烯的共聚合

单 烯	双烯/单烯 克分子	凝胶时间,分	凝胶点转化 率,%	分离共聚体时 溶剂 沉淀剂		转化率为20% 时溶解性能 ^d
St	1/4	25	4.8	苯	甲醇	不溶 ^a
MMA	1/4	8	2.6	氯仿	甲醇	不溶 ^b
VAc	1/4	10	5.6	苯	甲醇	溶胀 ^c
MCA	1/4	15	8.5	二氧六环	甲醇	
MA	1/4	5		ω-聚合体		
MaA	1/4	77	6.4	甲乙酮	乙醚	
St	1/1000	150	3.7	苯	甲醇	
MMA	1/1000	180	12.6	氯仿	甲醇	
VAc	1/1000	240	36.0	苯	甲醇	

a. 同表 1a. b. 同表 1 b. c. 用 0.0654 克共聚体浸泡于以 P₂O₅ 处理过的 2 毫升 DMF 中, 在 120℃ 经过 25 分钟共聚体溶胀;若 DMF 中的水分未除尽则可使共聚体全溶. d. 同表 1 d.

表3 DAP 与六种单烯的共聚合

单 烯	双烯/单烯 克分子	凝胶时间 小时	凝胶点转化 率,%	分离共聚体时 溶剂 沉淀剂		转化率为20% 时溶解性能 ^c
St	1/4	69	42.9 ^b	苯	甲醇	可溶
MMA	1/4	44	33.7	氯仿	甲醇	可溶
VAc	1/4	37	12.5	苯	甲醇	溶胀 ^a
MCA	1/4	7.8	19.0	二氧六环	甲醇	
MA	1/4	2.1	16.4	苯	甲醇	溶胀 ^a
MaA	1/4	3.4	9.2	甲乙醇	乙醚	不溶 ^a

a. 溶解性能是用苯及 DMF 为溶剂室温浸泡 2 天, 60° 泡 2 天测得. b. 反应物粘度慢慢增大, 无突变, 到体系成胶冻状, 停止反应测得转化率. c. 同表 1d.

表4 DAc 与六种单烯的共聚合

单 烯	双烯/单烯 克分子	凝胶时间 小时	凝胶点,转 化率,%	分离共聚体时 溶剂 沉淀剂		转化率为20% 时溶解性能 ^c
St	1/4	26.7	54.6 ^b	苯	甲醇	可溶
		22	48.8 ^b	苯	甲醇	可溶
MMA	1/4	3.25	25.2	氯仿	甲醇	可溶
		4	25.6	氯仿	甲醇	可溶
VAc	1/4	4.3	8.2	苯	甲醇	溶胀 ^a
		4.4	9.0	苯	甲醇	溶胀 ^a
MCA	1/4	0.67	18.1	二氧六环	甲醇	—
MA	1/4	0.4	13.7	苯	甲醇	溶胀 ^a
MaA	1/4	6.75	19.3	甲乙酮	乙醚	不溶 ^a
		4	19.1	甲乙酮	乙醚	不溶 ^a
		4.5	20.7	甲乙酮	乙醚	—

a. 同表 3 附注 a. b. 同表 3 附注 b. c. 同表 1 附注 d.

表5 四种交联剂对不同单烯的交联活性次序

交 联 剂	交 联 活 性
MAN	St>MMA>VAc
AAN	St>MMA>VAc
DAP	MaA>VAc>MA>MCA>MMA>St
DAc	VAc>MA>MCA~MaA>MMA>St

表6 DAc 与四种单烯共聚合的竞聚率的测定

单 烯	单烯浓度[B] 克分子	双烯浓度[M] 克分子	[M]/[B]	共聚体组成		R ₁	R ₂
				含氮 %	单烯/双烯 [B] _{cop} /[M] _{cop}		
St*	0.00225	0.0238	10.6	3.08	2.52	0	16.1
MMA*	0.0023	0.0235	10.2	4.05	1.53	0	5.4
VAc	0.00322	0.0238	7.39	6.36	0.306	0.30	0.75
	0.0086	0.0251	2.92	5.46	0.740		
	0.0182	0.0159	0.875	4.80	1.15		
MaA	0.00322	0.0226	7.03	4.93	0.930	0.04	1.4
	0.00988	0.0208	2.10	4.78	1.02		
	0.0169	0.0174	1.04	4.12	1.50		

* 当双烯用量减少时,所得共聚体中含氮量很低,很难测准,故用一点法来求竞聚率^[14,15],即假定 R₁ = 0, 求 R₂ 值。

$$R_2 = \frac{k_{22}}{2k_{21} + 2k_{2c}} \tag{5}$$

可近似视作

$$R_1 \doteq \frac{2k_{11}}{k_{12}} = 2r_1 \tag{6}$$

$$R_2 \doteq \frac{k_{22}}{2k_{21}} = \frac{1}{2} r_2 \tag{7}$$

其中 r₁ 及 r₂ 为结构相似的两个单烯共聚的竞聚率。如 MAN 与单烯共聚合的 R₁ 及 R₂ 值,可用 MMA 与单烯共聚时的 r₁ 及 r₂ 值,由(6)及(7)式近似估计; AAN 与单烯共聚的 R₁ 及 R₂ 值,可由 MA-单烯的 r₁ 及 r₂ 值估计; DAP 则用乙酸丙烯酯的 r₁, r₂ 值来估计(见表7)。

现在可以利用表7 竞聚率的数据来讨论表5 的交联活性的实验结果。根据 Hwa 及 Miller 的看法, k₁₂ 愈大,交联活性愈高。由(4)式,由于对同一个双烯,不同单烯来说, k₁₁ 及 k_{1c} 是共同的,故 k₁₂ 愈大,也就是 R₁ 愈小,交联活性愈高。应得到如表8 的交联活性次序。比较表8 及表5,可见 Hwa 及 Miller 的看法能与 MAN 及 AAN 的实验结果符合,而不适用于 DAP 及 DAc。对后二者,理论与实验结果出入颇大。

根据上述凝胶化的统计理论研究的结果,若假定对不同单烯的聚合度 $\bar{n}$ 近似相同¹⁾时,则 r₂ 愈小,交联活性愈大;亦即 R₂ 愈小,交联活性愈大。而与 R₁ 关系较为次要,尤其当双烯用量小时,交联活性主要取决于 R₂ 大小。由表7 排得交联活性次序如表9,比较表

1) Walling^[7]曾在 60℃ 以 0.10 克/克分子 BPO 引发 MMA 及 VAc 作本体聚合,测定所得聚合体 $\bar{n}$ 分别为 4860 及 4300,甚相近。

表 7 交联剂与单烯共聚时的竞聚率

M	B	r_1	r_2	R_1	R_2
MAN	St	0.46	0.52	0.92	0.26
MAN	MMA	1	1	2	0.5
MAN	VAc	20	0.015	40	0.008
AAN	St	0.20	0.75	0.4	0.38
AAN	MMA	0.49	3.92	0.98	1.96
AAN	VAc	9	0.10	18	0.05
DAP	St	0.01	90	0.02	45
DAP	MMA	0	23	0	11.5
DAP	VAc	0.45	0.60	0.90	0.30
DAP	MA	0	5	0	2.5
DAP	MaA	0.0075	0.13	0.015	0.06
DAc	St	—	—	0	16.1
DAc	MMA	—	—	0	5.4
DAc	VAc	—	—	0.30	0.75
DAc	MaA	—	—	0.04	1.4

表 8 按 R_1 愈小,交联活性愈高排得次序

交 联 剂	交 联 活 性
MAN	St>MMA>VAc
AAN	St>MMA>VAc
DAP	MMA~MA>MaA>St>VAc
DAc	St~MMA>MaA>VAc

表 9 按 R_2 愈小交联活性愈高排得次序

交 联 剂	交 联 活 性
MAN	VAc>St>MMA
AAN	VAc>St>MMA
DAP	MaA>VAc>MA>MMA>St
DAc	VAc>MaA>MMA>St

9 与表 5, 按 R_2 大小排得的次序与 DAP 及 DAc 的交联活性次序实验结果一致, 而 MAN 及 AAN 两个交联剂对 VAc 的交联活性与实验结果则出入很大。因此, 可见只考虑 R_1 或只考虑 R_2 来估计共聚体系的交联活性都是不全面的。

我们认为共聚体是否容易形成交联结构, 应取决于以下两个方面问题: (i) 共聚体中有无足够多的悬挂双键(PDB)以供交联; (ii) 共聚合时单烯自由基是否容易进攻 PDB, 以形成交联(可以从 R_2 大小来判断)。所以一个交联剂(即共聚时环化率不太高的双烯)的交联活性应当取决于它和共聚单烯的交替共聚的好坏, 亦即 R_1 及 R_2 都小则该体系的交联活性高。麻生、贞方^[8]在研究二甲基丙烯酸乙二酯的共聚合时曾指出, 当它的一个双键转变成 PDB 时, 其反应活性只为原来的 1/7.5。可见, 双烯的双键在成为 PDB 时活性会下降很多。这就使我们在考虑形成交联结构时, 不但要看共聚体中是否有 PDB, 而且还要

考虑 PDB 的活性是否足够以形成交联的问题。

根据我们的看法即同时考虑 R_1 及 R_2 值,由表 7 排得交联活性次序为表 10。比较表 10 与表 5,可见能比较满意地与实验结果相符合。因此也就不难理解为什么当以 MAN 或 AAN 与不同单烯共聚时,若双烯浓度大于 0.1% 时,凝胶点转化率都很低,分辨不清对不同单烯交联活性次序的现象。因为这两种交联剂的双键活性都很大,在成为 PDB 时仍有足够的聚合活性。我们在作 MAN^[9] 及 AAN^[10] 聚合时,都发现所得聚合体即使在室温放置,其 PDB 仍可进一步反应,使聚合体中 PDB 含量下降。由于共聚体中 PDB 仍有足够的聚合活性,所以在共聚合时很易形成交联;此时共聚单烯自由基对 PDB 进攻的难易,对是否能成交联结构的影响变为次要。这样,当聚合活性大的交联剂用量较多时,对不同单烯的凝胶点转化率都很低,而且分辨不清交联活性次序来。只有当交联剂用量很小(如 0.1% 以下),生成 PDB 很少,这时共聚单烯自由基进攻 PDB 难易对交联活性的影响才显示出来。

表 10 按 R_1, R_2 都小交联活性高排得次序

交 联 剂	交 联 活 性
MAN	St>MMA>VAc
AAN	St>MMA>VAc
DAP	MaA>VAc>MA>MMA>St
DAC	VAc>MaA>MMA>St

至于为什么只从 R_1 值大小来判断交联活性,则结果适于 MAN 及 AAN 两种交联剂,而不适于 DAP 及 DAC;又只从 R_2 大小来看,则适于 DAP 及 DAC 而不适于 MAN 及 AAN 的共聚体系,也就不难理解了。对 DAP 及 DAC 来说,这两种交联剂的双键活性都较差,在转变成 PDB 时,活性还要降低,可见对这两种交联剂在共聚合时能否形成交联结构,更主要地取决于共聚单烯自由基对 PDB 的进攻,也就是 R_2 值大小起了决定性的作用; R_2 愈小,愈易交联。MAN 及 AAN 的双键活性都很高,成 PDB 时虽然活性有所下降但仍有足够的活性,较易形成交联结构。使得 R_2 值大小,亦即单烯自由基是否容易进攻 PDB 对形成交联结构的难易影响较为次要。而在交联剂用量很少的情况下,就要同时考虑形成 PDB 的多少及单烯自由基进攻 PDB 的难易两个因素,也就是要 R_1 及 R_2 都小,交联活性才高。

实 验 部 分

单体提纯

MMA 经减压蒸馏,沸点 45.5—46℃/100 毫米, $n_D^{20} = 1.4115$; VAc 反复蒸馏三次,收集 71.8—72.8℃ 馏份, $n_D^{20} = 1.3949$; St, 用 10% 氢氧化钠溶液洗涤,再用水洗三次,用无水硫酸钠干燥后,减压蒸馏,沸点为 63.6—64℃/46 毫米, $n_D^{20} = 1.5433$; MCA^[11] 是按文献^[12]合成的,沸点 56.5—57.5℃/54 毫米, $n_D^{20} = 1.4408$; MA, 蒸馏后沸点为 78.5—79.5℃, $n_D^{20} = 1.4021$; MaA, 在氯仿中重结晶,熔点 53.5—54℃; MAN^[11] 沸点 65—68℃/3—4 毫米, $n_D^{20} = 1.4539$; AAN^[10] 沸点 70—71℃/11 毫米, $n_D^{20} = 1.4440$, $n_D^{25} =$

1.4462; DAP 减压蒸馏, 收集154—156°C/3毫米馏份, $n_D^{20} = 1.5170$; DAC^[13] 沸点133—135°C/23 毫米, 107—109°C/2.5 毫米, $n_D^{20} = 1.4492$ (纯度较前报^[13]稍低, 用溴价法测得双键值为1.92), $d_{19} = 0.9723$.

凝胶点转化率的测定^[1]

用内径12毫米的玻璃管拉成聚合管, 按下列配料比加入单体及引发剂: 单烯1克; 双烯与单烯的克分子比为1:4; 过氧化苯甲酰用量为整个体系的0.75% (克分子)。在冰水冷却下通氮5分钟, 封管。冷后摇荡聚合管, 使引发剂全溶后, 放入60±0.2°C 恒温槽中聚合, 隔一段时间后, 倒立聚合管, 测定液体中气泡上升所需时间与共聚合反应时间作图, 当曲线变为垂直上升时即到达凝胶点。将聚合管投入冰盐水中冷却, 然后用减重法称取一定重量的共聚物胶冻, 溶于溶剂中, 再用沉淀剂沉淀 (见表1—4), 吸滤, 用沉淀剂洗涤, 在50°C (约) 在20 毫米减压下恒重, 得凝胶点转化率。

竞聚率的测定

于聚合管中按计算量 (见表6) 称入单烯及双烯使总重量约为5克左右, 及0.75% (克分子) 的BPO。通氮封管后, 于60±0.2°C 恒温槽中聚合, 观察反应体系粘度改变的情况, 控制转化率在7% 以下终止反应。将反应物溶解、沉淀反复纯化三次。所得共聚体于50°C (约), 3 毫米减压下恒重, 用 Kjeldahl 法测定含氮量, 再根据下式计算^[6]

$$R_2 = \frac{[M]}{[B]} \left\{ \frac{[B]_{\text{cop}}}{[M]_{\text{cop}}} \left(1 + R_1 \frac{[M]}{[B]} \right) - 1 \right\}$$

其中 $[M]_{\text{cop}}$ 及 $[B]_{\text{cop}}$ 分别为共聚体中双烯及单烯的浓度、用直线交叉法求得 R_1 及 R_2 值。

摘 要

本文通过对甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、邻苯二甲酸二丙烯酯及二丙烯基氰基醋酸乙酯四种交联剂分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、 α -氯代丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯及顺丁烯二酸酐六种单烯共聚合时凝胶点转化率的研究, 发现交联剂与单烯交替共聚合愈好, 亦即竞聚率 R_1 及 R_2 都愈小, 则交联活性愈高; 并指出只从 R_1 或只从 R_2 去判断交联活性高低是不够全面的。对聚合活性高的交联剂来说, 只有在用量很少的情况下 (如小于0.1%) 才能分辨出它对不同单烯的交联活性的高低, 否则都在转化率很低时即行凝胶。还测定了二丙烯基氰基醋酸乙酯分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯及顺丁烯二酸酐的 R_1 与 R_2 值, 分别为: 0, 16.1; 0, 5.4; 0.30, 0.75; 0.04, 1.4。

参 考 文 献

- [1] 冯新德、张鸿志, 北京大学学报(自然科学) No. 4, 331 (1958).
- [2] S. D. Ross, M. Markarian, M. M. Young Jr., M. Nazzewski, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1133 (1950).
- [3] S. D. Ross, M. Markarian, J. Polymer Sci. **9**, 219 (1952).
- [4] J. C. H. Hwa, L. Miller, J. Polymer. Sci. **55**, 197 (1961).
- [5] T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" Interscience, New York, 1952, p. 177.
- [6] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯 **7**, 448(1965).
- [7] C. Walling, J. Am. Chem. Soc. **67**, 444 (1945).
- [8] 麻生忠二、贞方一夫, 工业化学杂志(日本) **62**, 1610 (1959).

- [9] 冯新德、张鸿志、曹维孝, 高分子通讯 **7**, 120(1965).
[10] 谢 察, 北京大学毕业论文, 1964.
[11] 张文儒, 北京大学毕业论文, 1964.
[12] 乐嘉伟, 高分子通讯 **1**, 174(1957).
[13] 冯新德、张鸿志、曹维孝、沈 鹏、习 复、韩锦芝、纪雪桥, 高分子通讯 **5**, 19 (1963).
[14] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1529 (1948).
[15] K. W. Doak, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1525 (1948).

STUDIES ON CROSS-LINKING AGENT—RELATION BETWEEN REACTIVITY RATIO AND CROSS-LINKING ACTIVITY OF SEVERAL CROSS-LINKING AGENTS TOWARD VINYL MONOMERS

CHANG HUNG-TSE, YIN TSIA, CHAO VE-HSIAO, AND VOONG SING-TUH

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

This paper presents a preliminary study of copolymerization conversion at gel point of four cross-linking agents, viz. methacrylic anhydride, acrylic anhydride, diallyl phthalate, and diallyl-cyanoethylacetate with six monomers, viz. styrene, methylmethacrylate, vinyl acetate, α -chloro-methyl-acrylate, methyl acrylate, and maleic anhydride respectively. It was found that the cross-linking agent would show higher activity toward vinyl monomer as both of the two reactivity ratios, R_1 and R_2 , were smaller. So certain previous suggestion to judge crosslinking activity from either R_1 or R_2 value only was not reliable. For crosslinking agent with high activity, it would be possible to differentiate their reactivity toward vinyl monomer only when small amount around or below 0.1% was used, otherwise it would gel even at very low conversion. Four pairs of reactivity ratio R_1 and R_2 for diallylcyno-ethylacetate with styrene, methylmethacrylate, vinyl acetate, and maleic anhydride were determined to be 0, 16.1; 0, 5.4; 0.30, 0.75; and 0.04, 1.4 respectively.