

超声波辐照下聚氧化乙烯与甲基丙烯酸己酯非均相共聚反应研究*

张进 陈克强 刘启溶 徐僖

(成都科技大学高分子研究所, 成都)

摘 要

本文系统地研究了地超声波辐照下聚氧化乙烯 (PEO) 在其水溶液中与甲基丙烯酸己酯 (HMA) 的非均相共聚反应。结果表明, PEO 超声降解产生的自由基可引发 HMA 聚合, 形成 PEO-HMA 共聚物, 该共聚物在超声波辐照下可进一步降解。通过红外光谱、裂解气相色谱及核磁共振分析表明, 所得共聚物为嵌段共聚物。

关键词 超声波辐照、非均相共聚、聚氧化乙烯、甲基丙烯酸己酯

自 Henglein 首次通过超声波辐照合成了聚丙烯酰胺-丙烯腈以来^[1], 一系列共聚物的超声合成相继出现^[2-4]。由于超声合成可以制取用常规化学方法难以制备的共聚物, 近年来更受重视。

有关非均相体系共聚物的超声合成报道不多。本文选择聚氧化乙烯 (PEO) 在其水溶液中与甲基丙烯酸己酯 (HMA) 共聚, 旨在对非均相体系超声共聚特征进行研究, 共聚物中含有对流体有减阻作用的 PEO 链段, 又有油溶性长脂肪链的 HMA 链段, 因此, 该共聚物有可能是一种可供油田开发用的新型高分子材料。

实 验 部 分

1. 原料

PEO: 以乙醇/水(1:1, 体积)为溶剂, 在过滤后的 2% PEO 溶液中加入溶液量 2% 的冰醋酸, 用 1.2 倍乙醚沉淀, 沉淀物经乙醇溶解, 用乙醚再沉淀, 在 45—50°C 真空干燥至恒重。按 $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.78}$ (水, 30°C) 计算 $\bar{M}_v^{[5]}$, $\bar{M}_v = 9.96 \times 10^5$ 。

HMA: 以精馏的甲基丙烯酸甲酯/正己醇(1:4, 摩尔), 用 H_2SO_4 作催化剂, $FeCl_3$ 为阻聚剂进行酯交换反应, 蒸去甲醇及未反应低沸点物后, 比重 0.88, 折光率 1.4361。

2. 实验装置

采用 CSF-6 型超声波发生器, 频率 21.5kHz。圆锥形变幅杆, 长 250mm, 终端直径 20mm, 材质为不锈钢 (1Cr18Ni9Ti)。实验装置同文献[6]。

* 1989 年 10 月 24 日收到。

3. PEO/HMA 的超声共聚反应

按表 1 所列反应体系组成 (PEO 浓度为 0.5%, HMA 加入量为 3ml 时, 以 0.5—3 表示, 余类推), 将反应物于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 辐照不同时间 (声强以加在换能器上电功率表示, 330W), 反应器内充氮保持正压, 反应产物按图 1 程序分离。

4. PEO/HMA 共聚物结构鉴定

通过元素分析计算共聚物的组成。通过溶解性、红外光谱、裂解气相色谱和核磁共振确定共聚物结构。

5. 乳液粒子形态观察

表 1 PEO/HMA 反应混合物组成

试 样	1-1	1-3	1-5	0.5-3	1.5-3
PEO 水溶液浓度 (%)	1	1	1	0.5	1.5
PEO 水溶液用量 (ml)	50	50	50	50	50
HMA 用量 (ml)	1	3	5	3	3

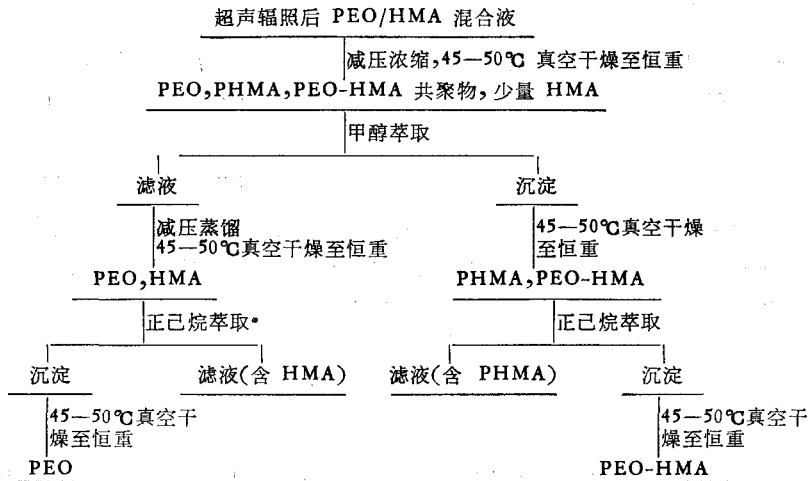


图 1 PEO/HMA 超声辐照反应混合液分离程序

通过透射电镜观察反应产物, 考察乳液粒子大小随辐照时间及反应物组成的变化规律。

结果与讨论

1. PEO/HMA 超声共聚反应

从表 2 可见, HMA 的聚合转化率随反应时间增加而增大, 反应 120min 后, 各组反应的转化率都大于 90%。当 PEO 用量一定时, 加入的 HMA 越多, 转化率上升越慢, 要达到高转化率所需反应时间越长。当 HMA 加入量一定时, PEO 用量过大或过小均会

表 2 HMA 转化率随时间的变化

编号	时间 (min)	30	60	90	120
1-1		0.94	0.96	0.98	0.93
1-3		0.34	0.84	0.98	0.95
1-5		0.16	0.31	0.69	0.96
0.5-3		0.13	0.54	0.85	0.92
1.5-3		0.26	0.80	0.95	0.98

使 HMA 的转化率上升减慢。因此要使 HMA 在较短的时间获得较高的转化率，HMA 和 PEO 用量要适当。图 2 表明，反应体系中 PEO 浓度先随反应时间逐渐降低，然后又

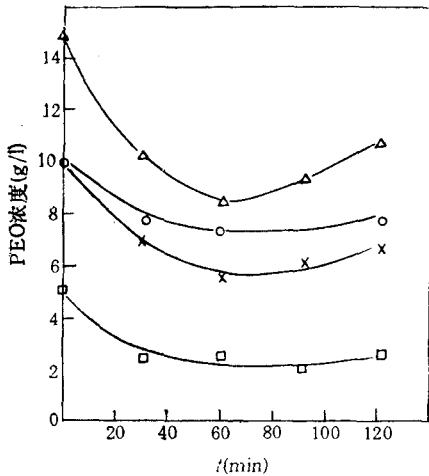


图 2 PEO 浓度随辐照时间的变化

—○—1-1, —×—1-3, —□—0.5-3, —△—1.5-3

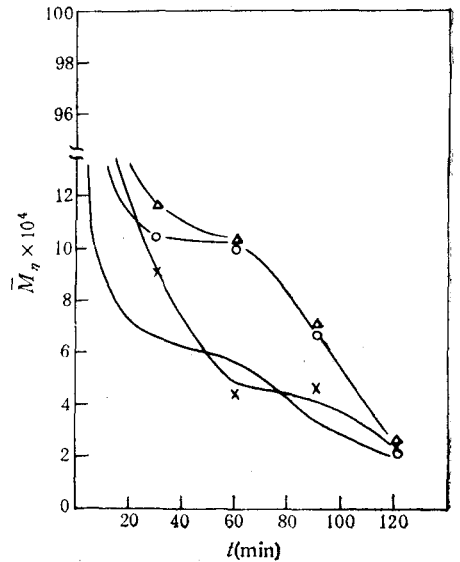


图 3 PEO 分子量与辐照时间的关系

—○—1-1, —×—1-3, —●—1-5, —△—1.5-3

出现回升，其原因显然是由于生成的共聚物中 PEO 链段发生了降解所致。图 3 为在反应过程中 PEO 分子量随辐照时间的变化。从该图可见，超声辐照初期由于 PEO 大分子断链，PEO 分子量迅速降低，随着共聚反应进行，生成的共聚物中 PEO 链段又发生降解，更小分子量 PEO 的生成导致反应体系中 PEO 的分子量的进一步下降。如图 4 所示，PHMA 浓度随辐照时间增加而增大。PHMA 均聚物可能来自链转移引起的 HMA 自聚反应以及已生成的共聚物中 HMA 链段发生了降解所致。

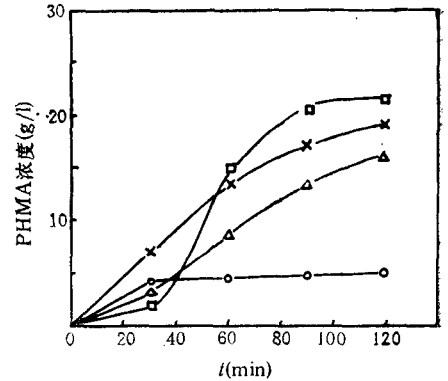


图 4 PHMA 浓度与辐照时间的关系

—○—1-1, —×—1-3, —□—0.5-3, —△—1.5-3

由图 5 可知，共聚物产率随反应物组成的

不同而变化。在 HMA 含量较大的体系中, 反应过程中虽然发生共聚物降解, 但是体系中尚有 HMA 可被引发共聚。在 HMA 含量较小的体系中, HMA 被耗尽后, 不再生成共聚物, 共聚物产率下降。图 6 表明, 共聚物中 PEO 含量随辐照时间增加而下降。

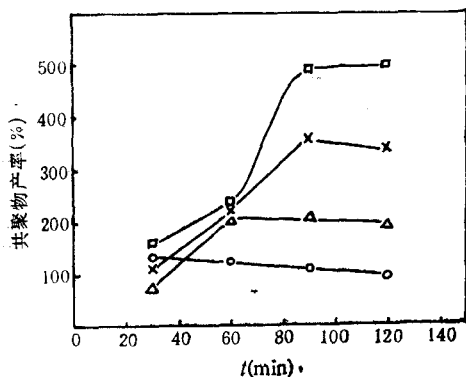


图 5 共聚物产率随辐照时间的变化

—○—1-1, —×—1-3, —□—0.5-3, —△—1.5-3

$$\text{共聚物产率, \%} = \frac{\text{共聚物重量}}{\text{加入 PEO 重量}} \times 100\%$$

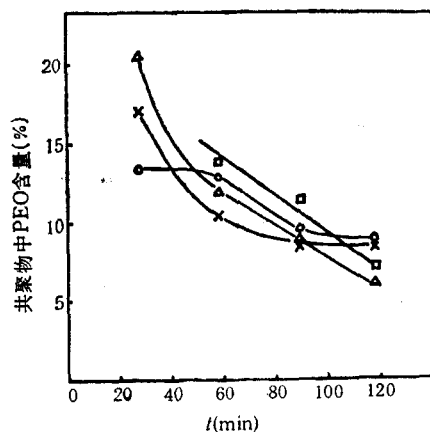


图 6 共聚物组成的变化

—○—1-1, —×—1-3, —□—0.5-3, —△—1.5-3

2. 共聚物的结构鉴定

表 3 所列为 PEO-HMA (9.35/90.65, 重量) 共聚物与其组成相同的共混物在 40°C 分别用正己烷和甲醇抽提 60 小时的结果。共混物中各组分在相应溶剂中基本抽提完全, 而共聚物则完全未被抽提, 表明所得反应产物是共聚物而非共混物。

表 3 PEO-HMA 共聚物与共混物的溶解性

溶 剂	正 己 烷			甲 醇		
	抽提前 (g)	抽提后 (g)	重量变化(%)	抽提前 (g)	抽提后 (g)	重量变化(%)
共混物	0.3070	0.0356	-88.4	0.3141	0.2846	-9.39
共聚物	0.2087	0.2092	+0.2	0.2018	0.2020	+0.1

图 7 为红外光谱图。图中 1728cm^{-1} 及 1150cm^{-1} 系 PHMA 中 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 及 —C—O—C— 的吸收峰, 1105cm^{-1} 及 850cm^{-1} 分别为 PEO 中 —C—O—C— 及 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 的吸收峰。共聚物谱图为谱图 I 及 II 的迭加, 表明所得产物确系 PEO 及 HMA 的共聚物。

图 8 为核磁共振谱图。在 PEO 谱图中 3.65 ppm 为 $\text{—CH}_2\text{—OR}$ 的化学位移,

PHMA 谱图中 $3.93, 1.31, 0.91\text{ ppm}$ 分别为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—CH}_2\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—COOR}$, $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$

CH_2 的化学位移。共聚物谱图表现为二者的迭加, 峰形及峰相对面积与均聚物一致。因此, 可以认为在这些位置的氢未被取代形成接枝点, 反应产物是嵌段共聚物。

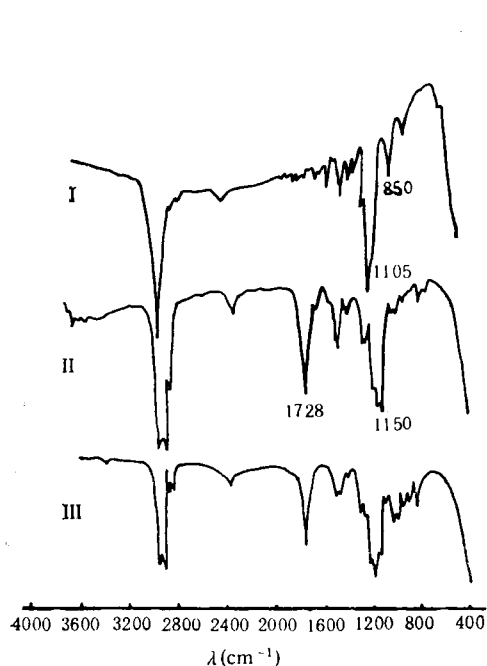


图7 PEO(I)、PHMA(II)、PEO-HMA 共聚物 (III) 红外光谱图 (Nicolet, FT-IR).

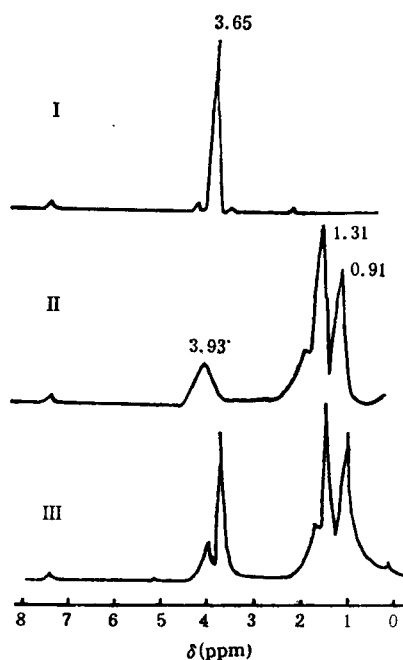


图8 PEO(I)、PHMA(II)、PEO-HMA 共聚物 (III) 核磁共振氢谱 (Bruker).

3. 乳液粒子形态

透射电镜观察发现, 随辐照时间增加, 乳液粒子不断长大。从图9可见, 随 HMA 加入量的增大, 乳液粒子变大。单个乳液粒子呈球形边界很薄 (图10), 可以认为粒子是 HMA 链段或 HMA 均聚物与单体形成的溶液, 边缘是共聚物中 PEO 链段。

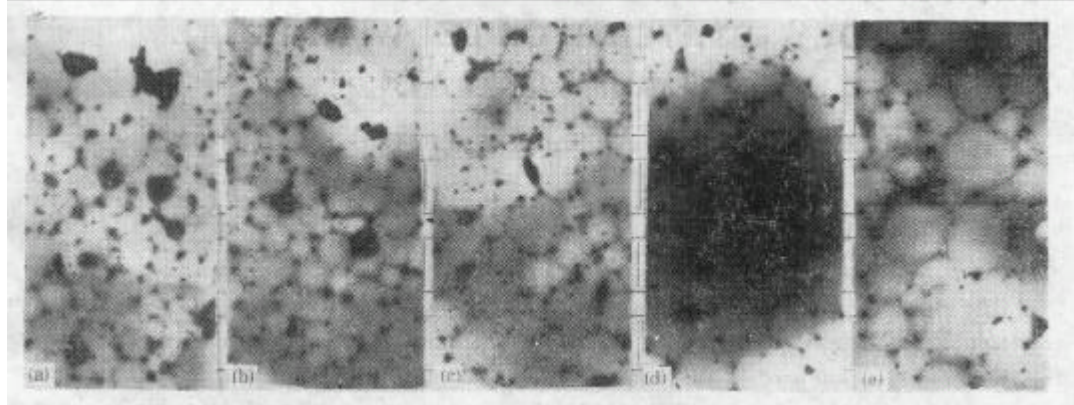
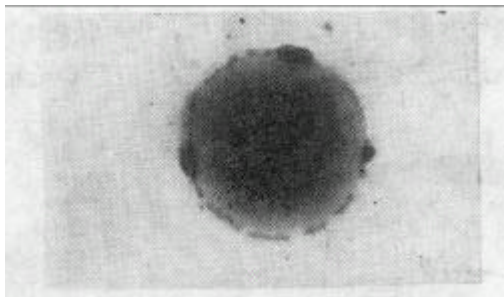


图9 不同 HMA 含量试样形成的乳液粒子 ($\times 10000$, 反应时间 120min)
(a) 1-1, (b) 1.5-3, (c) 1-3, (d) 0.5-3, (e) 1-5.

实验结果表明, PEO 与 HMA 的非均相共聚反应系按如下方式进行。在超声波辐照下, HMA 呈液滴分散在 PEO 水溶液中, PEO 降解形成的大分子自由基与液滴表面

图 10 单个乳液粒子形态($\times 27000$)

接触引发 HMA 聚合。由于在生成的 PEO-HMA 共聚物中, PEO 为亲水性链段, PHMA 为亲油性链段, 因此 PHMA 链段朝向液滴内部, 而 PEO 链段向外侧伸展, 在液滴外围形成亲水性保护层使液滴不发生凝聚, 位于水相中 PEO 链段可以进一步降解, 位于未反应单体中 PHMA 链段也可发生降解, 整个反应过程中, 同时存在非均相共聚和降解两种过程。

致谢 化工部晨光化工研究院有机硅研究中心、中国科学院成都分院分析中心和有机化学研究所以及我校理化中心协助进行部分测试工作, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Henglein, A., *Makromol. Chem.*, 1954, 14, 128.
- [2] Melville, H. W., *Trans. Plast. Inst.*, 1955, 26, 146.
- [3] Hu Xingqi, Xu Xi, *J. Chem. Ind. & Eng.*, (China), 1982, 4, 319.
- [4] Shen Ye, Chen Keqiang, Wang Qi, Li Huilin and Xu Xi, *J. Makromol. Sci. -Chem.*, 1986, 23(12), 1415—1431.
- [5] Bailey, F. E. and Koleske, J. V., *Poly(ethylene oxide)* Academic Press, New York, 1978, p. 48.
- [6] Li Wenduan, Xu Xi, *Polym. Commun. (China)*, 1983, 1, 60—69.

ULTRASONIC HETEROGENEOUS COPOLYMERIZATION OF POLY (ETHYLENE OXIDE) WITH HEXYL METHACRYLATE

ZHANG Jin, CHEN Keqiang, LIU Qirong and XU Xi

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengda)

ABSTRACT

The ultrasonic heterogeneous copolymerization of poly (ethylene oxide) (PEO) in its aqueous solution with hexyl methacrylate (HMA) was studied. The experimental results show that the macroradicals produced in the ultrasonic degradation of PEO can initiate the polymerization of HMA. The copolymer (PEO-HMA) thus formed will be degraded further as the irradiation goes through. The structure of the copolymer was identified by IR, PGC and NMR, it is a block one.

Key words Ultrasonic irradiation, Heterogeneous copolymerization, Poly (ethylene oxide), Hexyl methacrylate