

溶剂对聚(苯乙烯-环氧乙烷)嵌段大 单体与某些烯基单体自由基共聚 活性的影响*

王锦山 胡春圃 应圣康

(华东化工学院高分子材料系,上海)

摘 要

本文研究了溶剂对聚(苯乙烯-环氧乙烷)嵌段大单体(Poly(St-b-EO)-MA Macromer)与苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MA)自由基共聚活性的影响。其共聚活性同时受溶剂的介电常数(ϵ)、增长活性链与溶剂二者溶度参数差值($\Delta\delta$)的影响,并存在一定的线性关系。

关键词 溶剂、效应、自由基共聚反应、苯乙烯、大单体

大单体参与的共聚反应已有较多的报道^[1-4]。我们曾发现许多反应条件(尤其是溶剂)对共聚动力学及单体相对活性存在较大的影响^[4,5],并从理论上推导出同时受扩散控制和动力学控制的竟聚率表达式^[2,3]。本文研究了苯(Bz)、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂对Poly(St-b-EO)-MA与St、MMA、MA三组共聚体系共聚活性的影响,探讨了大单体共聚活性与溶剂结构参数之间的关系。

实 验 部 分

St、MMA、MA和偶氮二异丁腈(AIBN)按常法纯化。聚合用溶剂均为分析纯,经熔融氯化钙脱水重蒸。大单体合成同前文^[5]。

在预先反复抽空充氩的100ml聚合瓶中分别加入一定比例的大单体、小单体、引发剂和溶剂。充氩使聚合体系处于正压,于 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温槽中聚合。不同时间下称液取样,选择适宜的沉淀剂沉淀出共聚混合物,溶解、沉淀反复两次, 50°C 下真空干燥至恒重。

大单体转化率采用高分辨率的KNAUER 5050组合式GPC测得图谱后按文献[1]方法计算。小单体转化率用称量法测定。

结 果 与 讨 论

1. 溶剂对共聚活性的影响

按自由基共聚末端效应模型,若以 M_1 、 M_2 分别代表大单体和一般单体,则有 Mayo-

* 中国科学院科学基金资助课题;曾在1985年全国高分子年会上宣读;本刊1985年5月23日收到。

Lewis 共聚组成方程:

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \cdot \{(r_1[M_1] + [M_2]) / (r_2[M_2] + [M_1])\} \quad (1)$$

大单体共聚反应体系中由于大单体的分子量比小单体高二个数量级以上, 故 $[M_1] \ll [M_2]$, 式(1)可简化为 Kennedy^[6] 积分式:

$$r_2 = \ln(1 - P_2) / \ln(1 - P_1)$$

P_2, P_1 分别为一般单体及大单体 t 时刻的转化率。我们测定了三组共聚体系不同时刻的转化率^[9], 根据(2)式用最小二乘法回归求得了不同共聚体系的竞聚率, 见表 1。

表 1 Poly (St-b-Eo)-MA 大单体 (I) 与 St, MMA, MA (M_2) 共聚参数^a (60°C)

溶 剂		I ⁻ -St 体系			I ⁻ -MMA 体系			I ⁻ -MA 体系		
溶剂	介电常数 ϵ	r_2	$\ln 1/r_2$	$\Delta\delta^b$	r_2	$\ln 1/r_2$	$\Delta\delta$	r_2	$\ln 1/r_2$	$\Delta\delta$
苯	9.15	1.17±0.02	-0.16	0.05	0.47±0.07	0.76	0.15	1.10±0.02	-0.10	4.25
THF	9.9	1.39±0.03	-0.33	0.80	0.64±0.04	0.45	0.60	1.07±0.11	-0.07	3.50
DMF	12.1	1.69±0.31	-0.52	3.00	2.21±0.29	-0.79	2.80	0.55±0.05	0.60	1.30

a. 单体浓度: 20% (重量比), $[AIBN]$ 为 1.5×10^{-3} g AIBN/g 单体

b. 各活性链的溶度参数值取: $\delta_{\text{St}} = 9.1$, $\delta_{\text{MMA}} = 9.3$, $\delta_{\text{MA}} = 13.4$ ($\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$), $\Delta\delta = |\delta_{\text{MMA}} - \delta_{\text{MI}}|$.

c. 大单体分子量 $\bar{M}_n = 3000$, 摩尔组成 St/EO = 2/1。

从表 1 可知, 三组共聚体系中溶剂对共聚活性均存在很大的影响。而溶剂对 St, MMA 和 MA 共聚活性的影响程度不同。下面将详细讨论。

2. 共聚活性与溶剂的结构参数间的关系

许多研究者对一般共聚体系的溶剂效应作了大量研究, 一些体系中单体的相对活性与溶剂的某种特性常数(如介电常数 ϵ , 极性参数 E_T) 存在线性关系^[8,9]。大单体共聚体系比一般共聚体系受溶剂的影响更大^[1,4,7]。

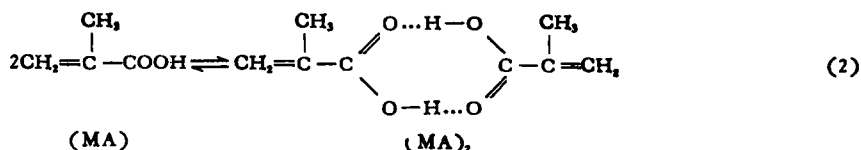
(1) 增长的自由基活性链在溶剂中物理形态影响共聚活性的考虑:

众所周知, 与一般共聚体系不同, 大单体共聚体系中大单体分子量较大, 粘度一直很高, 链增长反应始终同时受链的扩散控制和动力学控制^[9]。增长的自由基活性链在不同溶度参数的溶剂中物理形态各异, 对一般单体与活性中心的反应影响不大, 但对大单体来说, 由于大单体链较长, 扩散位阻大, 则它与反应活性中心的作用能力受活性链物理形态的影响显然要比一般单体大。这样活性链的物理形态是由活性链与溶剂的溶度参数之差引起的, 其差值可用 $\Delta\delta$ 表示。

人们还发现, 大单体与一般单体共聚时, 共聚物中大单体链节含量少, 两大单体链节间含有很多一般单体链节^[1,2]。对 r_2 来说, 很长一段增长的自由基活性链是由一般单体链节构成的, 从而参数 $\Delta\delta$ 表示溶剂与一般单体链节构成的活性链二者溶度参数差值, 后者可用对应的聚合物溶度参数值代表。

(2) 共聚活性 ($\ln 1/r_2$) 与 $\Delta\delta$ 及溶剂介电常数 (ϵ) 的关系: 根据表 1 所列数据, 用 $\ln 1/r_2$ 对 $\Delta\delta, \epsilon$ 作图, 得图 1、图 2。由图 1、图 2 看到: ①三组不同大单体共聚体系中, 大单体的相对活性 ($\ln 1/r_2$) 与溶剂介电常数及增长的自由基活性链与溶剂的相溶性之间都有一定的线性关系, 这证明了我们开始的考虑是有一定道理的。②从图 1 可知, 大单

体的相对活性随 $\Delta\delta$ 变大而变小,也就是说,溶剂溶解活性链能力越强($\Delta\delta$ 小),大单体相对活性 ($\ln 1/r_2$) 就越高,这是显而易见的。③从图 2 可知,对 I-St、I-MMA 两体系,随溶剂极性增加,大单体的相对活性愈小,这是由于聚(苯乙烯-环氧乙烷)嵌段大单体有环氧乙烷嵌段,溶剂与大单体形成的络合物要比与一般单体(St、MMA)稳定;随着溶剂极性增加,络合稳定性也愈大,对大单体参加反应的“屏蔽效应”越大,从而使得相对活性 ($\ln 1/r_2$) 降低。对 I-MA 体系则有与上相反的规律,应是所谓的“表观”溶剂效应造成的。我们知道甲基丙烯酸平常是以二聚体存在的:



由于分子间有氢键,二聚体 (MA)₂ 的共轭体系比单体 (MA) 更大,所以二聚体中的 C=C 双键理应具有更高的活性。如果加入的溶剂不干扰二聚体的形成,则单体 MA 应具有更高的活性;若加入的溶剂能与 MA 形成络合物,而该络合物的活性又比 MA 低,则 (MA)₂ 浓度降低,表观相对活性应该降低。I-MA 在苯、THF、DMF 中随着溶剂极性增加,溶剂与 MA 络合常数也增大,而且倍数很大^[10],使得 AM 活性降低很多,从而 $\ln 1/r_2$ 随 ϵ 增大而增长。

3. 溶剂对共聚活性影响定量处理的理论探讨

根据碰撞理论和过渡状态理论,大单体的相对活性 $\ln 1/r_2$ 可以用下式表示:

$$\ln 1/r_2 = \ln k_{11}/k_{22} = (\ln A_{21} - \ln A_{22}) - \frac{1}{RT} (E_{21} - E_{22}) \quad (4)$$

$$\ln 1/r_2 = (\Delta S_{21}^\ddagger - \Delta S_{22}^\ddagger)/R - (\Delta H_{21}^\ddagger - \Delta H_{22}^\ddagger)/RT \quad (5)$$

式中 A_{22} , A_{21} ; E_{22} , E_{21} ; ΔS_{22}^\ddagger , ΔS_{21}^\ddagger ; ΔH_{22}^\ddagger , ΔH_{21}^\ddagger 分别为以单体 2 (一般单体) 结尾的活性链与单体 2 (一般单体) 和单体 1 (大单体) 反应的频率因子;活化能;活化熵和活化热函。 R 为气体通用常数, T 为反应的绝对温度。

对于一般共聚体系,溶剂对共聚活性的贡献主要是它与单体、活性种发生化学作用使

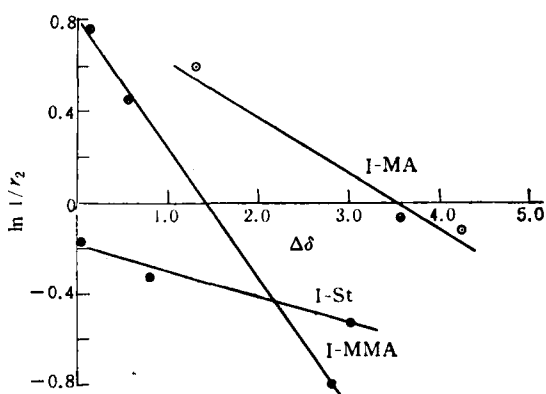


图 1 $\ln 1/r_2$ 与活性链-溶剂的相溶性 ($\Delta\delta$) 的关系

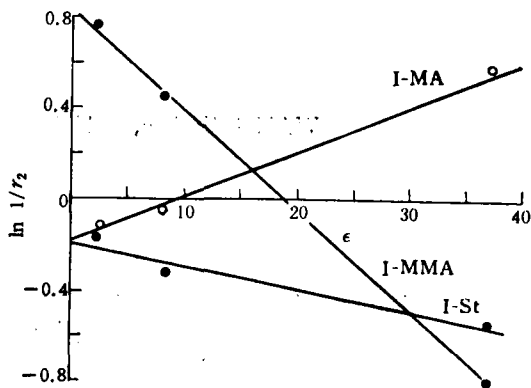


图 2 $\ln 1/r_2$ 与溶剂介电常数 (ϵ) 的关系

活化热函发生变化引起的。而活化熵的变化可以忽略,(6)式中 $(\Delta S_{21}^{\ddagger} - \Delta S_{22}^{\ddagger})/R$ 近似为零^[8,10]。

对大单体共聚反应体系情形则有所不同。不同溶剂中活性链与一般单体反应的活化熵,(5)式中的 ΔS_{21}^{\ddagger} 变化不大,但因为大单体的空间位阻大,活性链与它发生反应在各溶剂中的活化熵 (ΔS_{21}^{\ddagger}) 就有很大的变化了,这样,溶剂对共聚活性的贡献除了是引起活化热函的变化外,活化熵的变化就不能忽略,则(5)式中 $(\Delta S_{21}^{\ddagger} - \Delta S_{22}^{\ddagger})/R$ 不等于零,而且不同溶剂中其值不尽相同。若溶剂对活性链溶解能力越强 ($\Delta\delta$ 越小),活性链越伸展,增长活性中心被活性链包裹程度愈小,大单体与之碰撞频率及有效性越大, ΔS_{21}^{\ddagger} 增长, $(\Delta S_{21}^{\ddagger} - \Delta S_{22}^{\ddagger})/R$ 值也增大, $\ln 1/r_1$ 亦变大,从理论上证实了图 1 的结果。

参 考 文 献

- [1] 胡春圃, 应圣康等, 华东化工学院学报, 1983(3), 346.
- [2] 胡春圃, 应圣康, 华东化工学院学报, 1984(1), 9; (4), 411.
- [3] Schulz, G. O., Milkovich, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4773.
J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1984, 22, 1633.
- [4] 陈栋, 华东化工学院硕士论文, 1984.
- [5] 王锦山, 胡春圃, 应圣康, 华东化工学院学报, 1986(3), 293.
- [6] Kennedy, J. P., Lo, C. Y., *Polym. Bull.*, 1982(8), 63.
- [7] 王锦山, 胡春圃, 应圣康, 化学通报, 待发表.
- [8] Saini, G., Leoni, A. and Franco, S., *Makromol. Chem.*, 1971, 144, 235; 1971, 146, 165; 1973, 165, 97.
- [9] Cameron, G. G., Esslemont, G. F., *Polymer*, 1972, 13, 435.
- [10] 应圣康, 余丰年编, 《共聚合原理》, 化学工业出版社, 1984, p. 326.

THE SOLVENT EFFECT ON RADICAL COPOLYMERIZATION OF POLY(ST-B-EO)-MA MACROMER WITH ST, MMA AND MA

WANG Jinshan, HU Chunpu and YING Shengkang

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT

The radical copolymn. of poly(St-b-EO)-MA macromer (I) with St, MMA, MA(M_2) has been studied in various solvents: benzene, THF, DMF. The reactivity ratios (r_2) were calculated by the Kennedy's equation. It is observed that in all these systems there is a marked solvent effect on $\ln(1/r_2)$, which can be correlated to the different dielectric constants (ϵ) and to the difference between solubility parameter of growing active chain and that of solvents.

Key words Solvent, Effect, Radical copolymerization, Styrene, Macromer