

在超声辐照作用下聚氧化乙烯和 丙烯腈嵌段共聚的研究*

俞义珊** 徐 信 李惠林

(成都科技大学高分子研究所, 成都)

摘 要

本文研究了聚氧化乙烯(PEO)和丙烯腈(AN)在水溶液中的超声共聚。共聚速率和AN浓度成正比,存在AN浓度最低限。PEO的降解速率常数越大,它所共聚的AN量越大,表明AN的聚合是由PEO降解生成的大自由基引发生成的。通过元素分析和IR测定证明产物为PEO-AN共聚物。通过POM、TEM、DSC和WAXD测定证实共聚物为结晶嵌段共聚物。

关键词 超声波、聚氧化乙烯、丙烯腈、嵌段共聚

PEO具有优良的润滑性能,但对基材的粘结性能较差,如能制得PEO和AN的共聚物,则有希望为金属压力冷加工和油、气田开采提供一种既具有优良的减阻性能又对金属和砂石具有较强吸附能力的新的减阻材料。Jones等^[1-3]曾分别用化学方法研究过PEO与AN的接枝共聚和嵌段共聚,聚醚的氧化及其与AN的接枝共聚。本文用超声波辐照方法研究了PEO与AN的嵌段共聚反应。

实 验 部 分

1. 原料提纯

PEO的提纯是把PEO配成1%的水-乙醇(1:1体积)溶液,用2#玻砂漏斗过滤,然后加入1%的冰醋酸,用乙醚沉淀、洗涤,在50℃下真空干燥至恒重。按 $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.78}$ (水, 30℃)计算分子量^[4], $\bar{M}_n = 8.6 \times 10^5$ 。AN则用减压蒸馏纯化。

2. 实验装置

实验装置同文献[5]。超声波频率为19.2kHz。变幅杆为1Cr18Ni9Ti不锈钢,端头直径为20mm。反应器容积为100ml。

3. PEO的降解反应

降解反应在N₂保护下进行,反应温度为30±2℃,换能器电流为3.6A。降解前在PEO水溶液中加入对苯二酚(自由基终止剂)。

* 1985年4月27日收到,

** 现在上海科技大学。

4. PEO 与 AN 的共聚反应及共聚物的分离

反应气氛、温度、换能器电流与降解反应的相同。在 PEO 水溶液中加入预定量的 AN, 然后进行超声波辐照反应。反应后的溶液加入 1.1 倍的乙醇, 用乙醚沉淀。沉淀物经真空干燥 (50°C) 后用丙酮索氏萃取至恒重除去未反应的 PEO; 用二甲基甲酰胺 (DMF) 浸提 (5±5°C) 100 小时, 除去可能生成的聚丙烯腈 (PAN), 真空干燥得 PEO-AN 共聚物。

5. 聚合物的结构分析

提纯产物用 Nicolet MX-1 型红外光谱仪鉴定化学结构; 用 1106 型元素分析仪测定化学组成。

有关试样用 DMF 溶液成膜, 常压干燥 (80°C) 后用乙醚浸泡, 再真空干燥 (50°C) 至恒重。用 ROW 型偏光显微镜 (POM), 在正交偏光场中观察。用 JEM-100CX 型电镜 (工作电压 100kV) 作透射 (TEM) 观察。用 PE DSC-2C 型示差扫描量热计 (升温速度 20.0°C/min, N₂) 测定 T_m 。用 D_{max}-III A 型 X 射线衍射仪 (25kV, 20mA) 作宽角 X 射线衍射 (WAXD) 扫描。

6. 相对粘度 η_r 的测定

以 DMF 为溶剂, 用 Ubbelode 粘度计测定 η_r 。温度为 30°C, PEO-AN 浓度为 0.2g/100ml。

结果和讨论

1. PEO 的超声降解

PEO 的粘均分子量 \bar{M}_η 按下式^[6]换算为数均分子量 \bar{M}_n 。

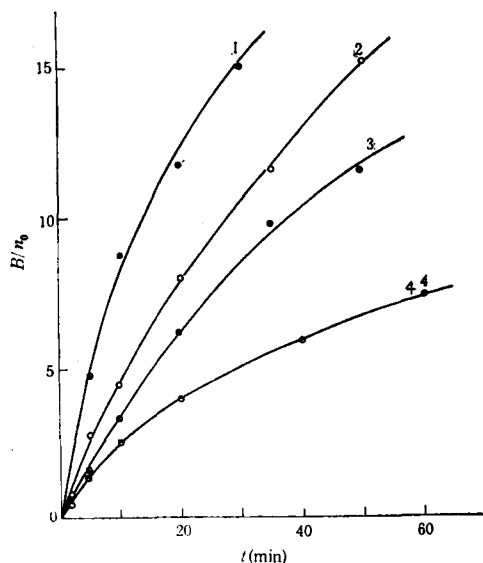


图 1 PEO 在水溶液中平均断裂次数和辐照时间的关系
反应温度: 30±2°C; 换能器电流 3.6A; PEO 浓度 (g/100ml): ⊕0.25; ○0.50; ⊙0.75; ⊖1.0

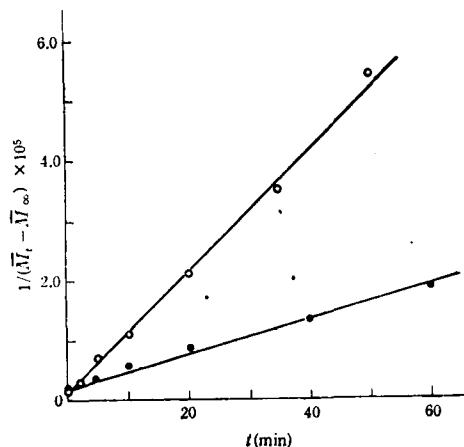


图 2 PEO 在水溶液中 $1/(\bar{M}_w - \bar{M}_n) \times 10^5$ 和辐照时间的关系
条件同图 1; PEO 浓度 (g/100ml): 1. 0.50; 2. 1.0

$$(\bar{M}_n/\bar{M}_0)^\alpha = \gamma(3 + 2)/2^{(\alpha+1)}$$

式中 γ 表示伽马函数, α 为 Mark-Houwink 公式中的参数.

由数均分子量的变化, 用下式计算 PEO 分子链的平均断裂次数

$$B/n_0 = \bar{M}_0/\bar{M}_t - 1$$

式中 B 为辐照时间 t 时体系中聚合物分子的总断裂次数, n_0 为辐照前聚合物的分子数, \bar{M}_0 和 \bar{M}_t 分别为辐照前和辐照时间 t 时聚合物的数均分子量. 图 1 为不同浓度下 PEO 的平均断裂次数与辐照时间的关系.

在超声波辐照下, PEO 在水中的降解服从 $1/(\bar{M}_t - \bar{M}_\infty) = kt + 1/(\bar{M}_0 - \bar{M}_\infty)$ (图 2), 此结果和文献 [8] 相同. 图中直线斜率为降解速率常数. 由实验测得 PEO 浓度为 0.5g/100ml 和 1.0g/100ml 时, 降解极限分子量 \bar{M}_∞ 分别为 1.8×10^4 和 4.0×10^4 , 降解速率常数 k 分别为 1.03×10^{-6} 和 $2.71 \times 10^{-7}(\text{min}^{-1})$.

2. 超声共聚

表 1 表明, 随 AN 浓度增加 PEO 的共聚转化率增大, 共聚物中 AN 的含量增高. 表 2 则表明随辐照时间延长, 共聚物中 AN 含量增高.

图 3 表明, 在诱导期后, AN 的聚合几乎是匀速进行的, 由此可得到 AN 的聚合速率和聚合动力学曲线(图 4). 聚合速率和 AN 浓度成正比, 其关系可以表示为

$$R = 6.0 \times 10^{-3}([M] - 0.43) \quad (\text{mol/l} \cdot \text{min})$$

图 4 中直线和横坐标相交于 $[M] = 0.43\text{mol/l}$, 这表明共聚反应存在 AN 浓度最低限. 当 AN 浓度低于这个限度时, 在所研究的时间内不会有共聚物生成(见图 3).

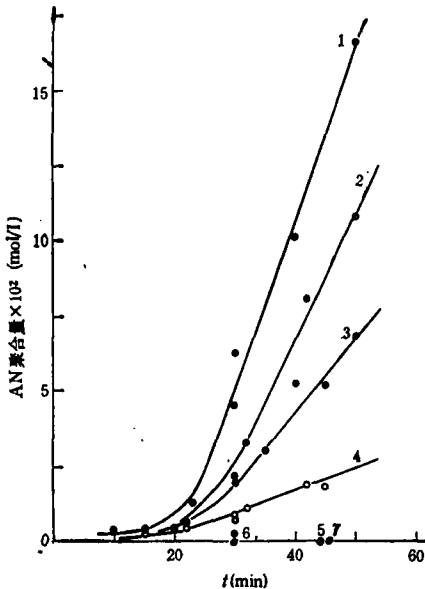


图 3 AN 浓度对共聚物的影响

条件同图 1; PEO 浓度: 1.0g/100ml;
AN 浓度 (g/100ml): ● 0.149; ● 0.296; ● 0.440;
○ 0.581; ⊖ 0.854; ⊕ 1.12; ⊕ 1.37

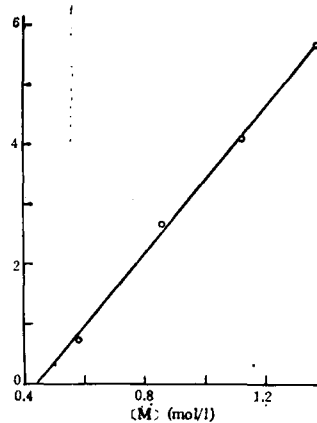


图 4 共聚速率与 AN 浓度的关系

PEO 浓度: 1.0 g/ml

表 1 AN 浓度对共聚物组成和 PEO 的共聚转化率的影响

| AN 浓度 (mol/l) | PEO 共聚率 (%) | 共聚物中 AN 组份(%) | |
|------------------|----------------|---------------|-------|
| | | 物料衡算 | 元素分析 |
| 0.581 | 15.89 | 19.60 | 16.67 |
| 0.854 | 25.60 | 29.56 | 27.26 |
| 1.12 | 27.42 | 32.70 | / |
| 1.37 | 35.83 | 49.47 | 49.66 |

PEO 浓度: 1.0g/100ml; 辐照时间: 30min; 反应温度: 30±2℃.

表 2 辐照时间对共聚物组成和 PEO 共聚转化率的影响

| t (min) | PEO 共聚率(%) | 共聚物中 AN 组份(%) | |
|------------|------------|---------------|-------|
| | | 物料衡算 | 元素分析 |
| 10 | 26.03 | 25.06 | 26.39 |
| 17.5 | 34.96 | 60.06 | 52.96 |
| 25 | 52.04 | 73.53 | 73.44 |
| 35 | 63.11 | 79.95 | 78.74 |

PEO 浓度: 0.50g/100ml; AN 浓度 1.37mol/l; 反应温度: 30±2℃.

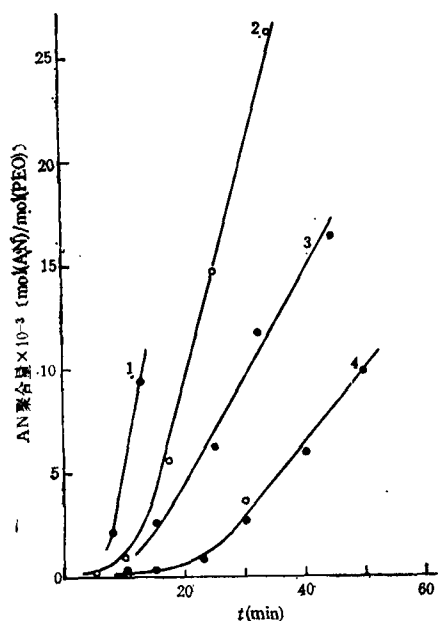


图 5 PEO 浓度对共聚反应的影响
反应条件同图 1; AN 浓度: 1.37g/100ml
PEO 浓度 g/100ml: ⊕ 0.25; ○ 0.50;
⊙ 0.75; ⊖ 1.0

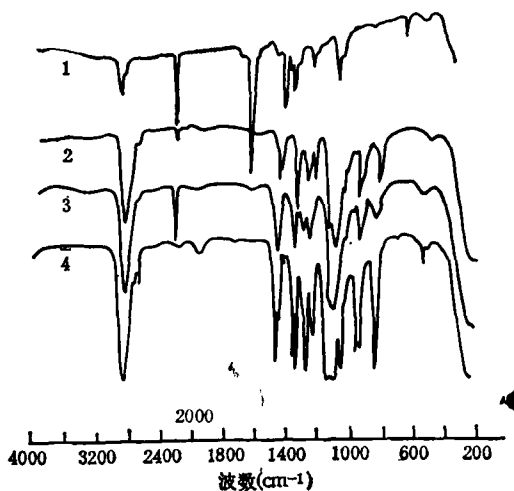


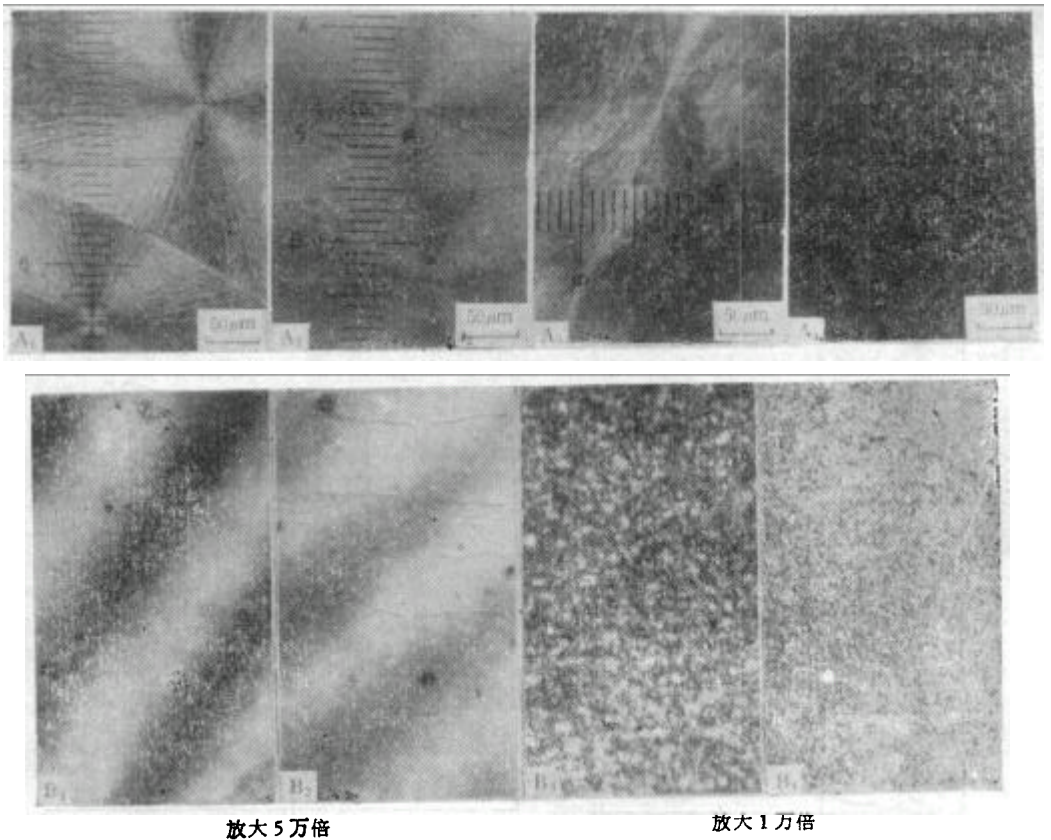
图 6 PAN, PEO 和 PEO-AN 的 IR 图
1. PAN; 2, 3 分别为含 0.581 和 1.37mol/l AN
的 1.0g/100ml PEO 水溶液辐照 30 分钟后的提纯
产物; 4. PEO

表 3 试样组成

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----|--------|--------|--------|-----|-----------|-----------|
| 试样 | PEO | PEO-AN | PEO-AN | PEO-AN | PAN | PEO + PAN | PEO + PAN |
| 组成 (AN含量,%) | — | 16.67 | 49.66 | 78.74 | 100 | 15.20 | 49.70 |

表 4 DSC 测定结果

| No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 |
|-----------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PEO 晶体熔点 (K) | 外推始点 | 333.81 | 330.65 | 327.69 | 316.89 | 335.21 |
| | 峰尖处 | 339.83 | 337.09 | 335.79 | 33.49 | 340.59 |



放大 5 万倍

放大 1 万倍

图 7 偏光显微镜照片(正交偏光)(A)和透射电镜照片(B)
图中下标为试样编号, 对应于表 3 中试样编号

比较图 5 和图 1 可以知道, 在相同辐照时间下, PEO 分子的平均断裂次数越多, 参与共聚的 AN 量越大, 亦即 PEO 的降解速率常数越大, 与 PEO 共聚的 AN 量越多。因

表 5 共聚物的溶解性能

| 共聚物中 AN 含量 (%) (元素分析) | 溶 剂 | | | DMF 萃取 100 小时 (5±5℃) |
|-----------------------------|--------------------------|-------|-----|-------------------------|
| | H ₂ O (室温) | DMF | | |
| | | 5±5℃ | 40℃ | |
| 16.67 | 溶 解 | 不 溶 胀 | 溶 解 | 不 失 重 |
| 26.39 | 溶 胀 | 不 溶 胀 | 溶 解 | 不 失 重 |
| 49.66 | 溶 胀 | 不 溶 胀 | 溶 解 | 不 失 重 |
| 52.96 | 轻度溶胀 | 不 溶 胀 | 溶 解 | 不 失 重 |
| 73.44 | 较难溶胀 | 溶 胀 | 溶 解 | 不 失 重 |
| 78.74 | 难 溶 胀 | 溶 胀 | 溶 解 | 失重<15% |

此可以认为 AN 的聚合是 PEO 降解产生的大分子活性链(自由基)引发产生的。PEO 分子中仲氢原子发生链转移的可能性较小,生成的共聚物主要是嵌段共聚物。

3. 共聚物的鉴定

图 6 中 (2) 和 (3) 为提纯产物的红外光谱图,图中既有表征 C—O—C 醚键的 1105 cm^{-1} 吸收峰,也有表征 C≡N 基的 2250 cm^{-1} 吸收峰,说明产物为 PEO-AN 共聚物。

4. 共聚物的聚集态结构

表 3 中试样的 POM 和 TEM 观察结果(图 7)表明: AN 含量较低的共聚物的晶体形态接近于 PEO 的球晶结构,其 POM 照片(A₂)有相似于 PEO 球晶的黑十字消光图案。试样 2 的 TEM 照片仍为黑白相间的层状图形,黑色区域相应于球晶中的片晶结构。照片 B₂ 的黑色区域不如 B₁ 均一,表明共聚物中的 PAN 链段已经嵌入 PEO 链段生成的片晶结构。试样 3 的 POM 照片只显示出球晶的痕迹,其 TEM 照片已是黑白相间的团状图形(B₃)。试样 4 的晶体已是细小的微晶(B₄),这些杂乱的微晶在偏光显微镜下不呈现解偏振效应(A₄)。DSC 和 WAXD 证实试样 4 中的确有 PEO 晶束存在。WAXD 还表明共聚物中有 PAN 晶体存在。

表 4 列出了试样的晶体熔点。共聚物中 PEO 链段的结晶熔点低于 PEO 的结晶熔点,而与试样 3 组成相同的混合物仍具有纯 PEO 的熔点。

5. 共聚物的溶解性能

表 5 表明共聚物的水溶性随 AN 含量增加而下降。由实验得知,在 1.0g/100ml 的 PEO 水溶液中,AN 浓度为 0.581mol/l 时合成的水溶性共聚物中所含 AN 链节摩尔分数最高值为 14%。由实验还得知,经较长辐照时间后,共聚物的 η_r 值有突然增大的趋势(图 8)。

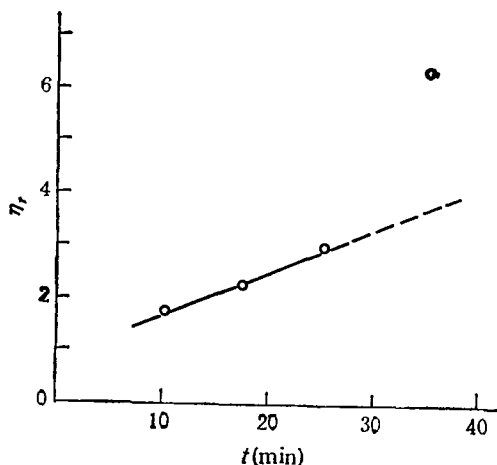


图8 共聚物的相对粘度和辐照时间的关系
浓度: 0.2g/100ml; 溶剂: DMF; 温度: 30°C

致谢 化工部晨光化工研究院、四川大学化学系、中科院成都有机所和分析测试中心及本校理化测试中心协助进行分析测试工作,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Evan, I. J., Leslie, B. M., John, F. L. R., Stanley, M. T., Brit. 715, 194, Sept. 8, 1954.
- [2] Suzuki, T., Murakami, Y. & Takegami, Y., *Polym. J.*, 1982, 14, 431.
- [3] 孙燕慧, 丘坤元, 冯新德, 高分子通讯, 1983, (1), 39.
- [4] Bailey, F. E. & Koleske, J. V., "Poly (ethylene oxide)", Academic Press, New York, 1976, p. 40.
- [5] 李文端, 徐僖, 高分子通讯, 1983, (1), 31.
- [6] Ovenall, D. W., *J. Polym. Sci.*, 1960, 42, 458.
- [7] Lueb, H. A. & Schoon, G. F., *J. Polym. Sci.*, Part C, 1976, 57, 147.
- [8] 胡星琪, 徐僖, 化工学报, 1982, 4, 319.

STUDIES ON ULTRASONIC BLOCK COPOLYMERIZATION OF POLY (ETHYLENE OXIDE) WITH ACRYLONITRILE

YU Yishan XU Xi and LI Huilin

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science & Technology, Chengdu)

ABSTRACT

PEO-AN block copolymers were synthesized in aqueous solution by using ultrasonic technique. The polymerization of AN was initiated by macroradicals produced during ultrasonic degradation of PEO. The rate of reaction was proportional to AN concentration, and the amount of AN copolymerized with per mole of PEO increased with the degradation rate constant of PEO. And the structure of the copolymers was identified by elementary analysis, IR, POM, TEM, DSC and WAXD.

Key words Ultrasonic, Poly (ethylene oxide), Acrylonitrile, Block copolymerization