

α -甲基苯乙烯与苯乙烯阴离子共聚合研究*

II. 共聚组成及单体表现竞聚率

陈 绯 应 圣 康

(华东化工学院材料科学研究所, 上海, 邮政编码: 200237)

摘 要

本文研究了以正丁基锂为引发剂、四氢呋喃为极性添加剂, 在环己烷中进行 α -甲基苯乙烯与苯乙烯阴离子共聚合。通过共聚组成及聚合活性种研究, 由反应机理推导了该体系的共聚组成方程, 求得了不同 [THF] 下的表现竞聚率值 $\bar{r}_1$ 和 $\bar{r}_2$ 。

关键词 α -甲基苯乙烯、苯乙烯、阴离子共聚合反应、共聚组成、竞聚率

Mayo-lewis 方程^[1]适用于无解聚的自由基二元共聚体系; Wittmer 方程^[2]适用于伴有解聚的自由基二元共聚体系; 多活性种存在下的阴离子二元共聚, 若无解聚反应存在, 表现上也能满足 Mayo-lewis 方程^[3]。

α -甲基苯乙烯的阴离子聚合是一个典型的多活性种共存的平衡聚合^[4]。因此, α -甲基苯乙烯与苯乙烯阴离子共聚同 α -甲基苯乙烯与丁二烯共聚^[5]一样, 也是一个多活性种共存下的伴有解聚的共聚合反应。用 α -甲基苯乙烯与苯乙烯共聚物来取代热塑性弹性体 SBS 中聚苯乙烯段, 可使聚合物使用温度提高。同时, 也开发了 α -甲基苯乙烯的应用。

本文研究了以正丁基锂为引发剂、四氢呋喃为极性添加剂, 在环己烷中 α -甲基苯乙烯与苯乙烯阴离子共聚合, 在反应动力学研究^[6]基础上, 进行了共聚组成的研究, 求得了不同 [THF] 下的单体表现竞聚率值 $\bar{r}_1$ 和 $\bar{r}_2$ 。

实 验 部 分

1. 原料及其精制

苯乙烯: 上海高桥化工厂聚合级产品, 经固体氢化钙干燥一周后, 在氩气保护下减压蒸出。

四氢呋喃: 上海试剂一厂分析纯试剂, 经固体氢化钙干燥一周后, 用金属钠丝回流 48h, 在氩气

保护下蒸出。

其它原料及精制方法见文献 [5]。

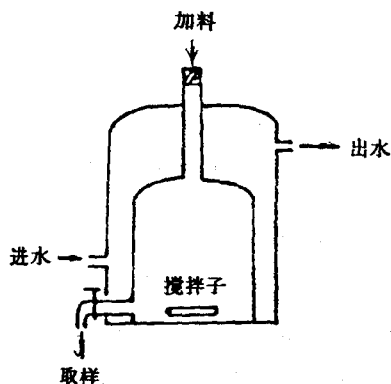


图1 聚合反应器示意图

* 1990年6月6日收到; 国家自然科学基金资助项目。

2. 聚合反应

聚合反应在一带有夹套循环水的玻璃反应器中进行。如图 1 所示。加料前, 聚合反应器在真空下用小火烘烤干燥, 将精制好的溶剂、单体、添加剂依次定量地加入, 所有操作均在氩气保护下进行。体系恒温后再加 $n\text{-BuLi}$ 引发, 通过超级恒温槽使聚合体系温度控制在 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 计时取样, 用乙醇作终止剂及沉淀剂, 用重量法分析单体转化率。

3. 聚合物组成分析

参考文献 [10]。

结果与讨论

以 α 和 S 分别代表 α -甲基苯乙烯与苯乙烯, 通过测定不同单体转化率下共聚物中苯乙烯单体单元的含量 (见图 2), 得到共聚物微分组成 $d[\alpha]/d[S]$ 与单体组成 $[\alpha]/[S]$ 的关系, 如图 3 所示。

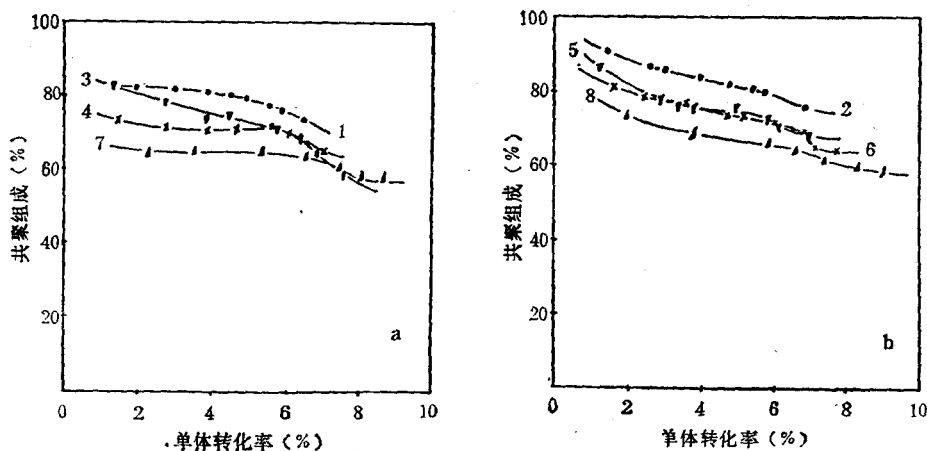
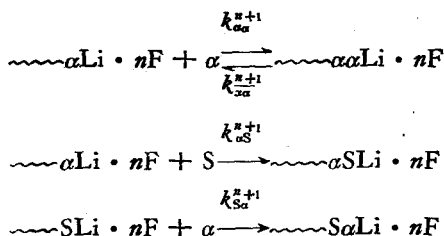


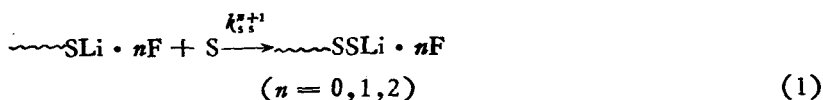
图 2 共聚物中结合苯乙烯量与单体转化率关系

$$30^\circ\text{C } [\alpha]_0/[S]_0 = \frac{6.16(\text{mol/l})}{0.41(\text{mol/l})}$$

从曲线 1—8 分别表示: $[n\text{-BuLi}]_0 \times 10^3(\text{mol/l})$: 5.35, 5.35, 5.62, 3.75, 4.55, 4.01, 4.41, $[\text{THF}] \times 10^3(\text{mol/l})$: 1.10, 2.80, 5.40, 10.7, 16.1, 26.8, 42.8, 53.5

当末端及前末端均为 α -甲基苯乙烯单体单元时, 活性链可能发生解聚, 而末端为 α -甲基苯乙烯, 前末端为苯乙烯单体单元时, 活性链不发生解聚^[7]。在较高 $[\text{THF}]/[n\text{-BuLi}]_0$ 条件下, 缔合体浓度可忽略不计^[8]。以单量体 ($n=0$)、一络合体 ($n=1$)、二络合体 ($n=2$) 六种活性种共同参与的共聚反应历程可描述为:





式中, k_{as}'' 表示一络合体 $\sim\alpha\text{Li} \cdot \text{F}$ 与单体 S 的反应速度常数, k_{aa}'' 表示单量体 $\sim\alpha\alpha\text{Li}$ 的解聚反应速度常数, 余类推。

不同活性种间的平衡关系可表示为:

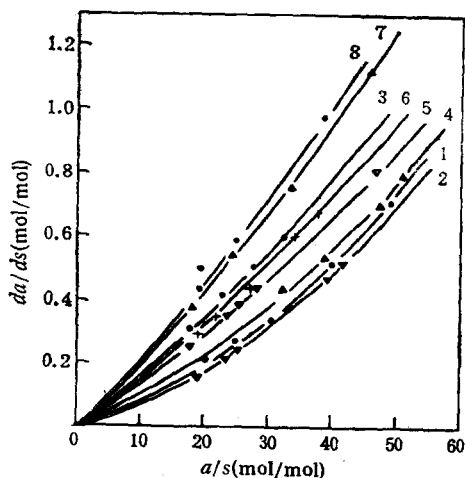
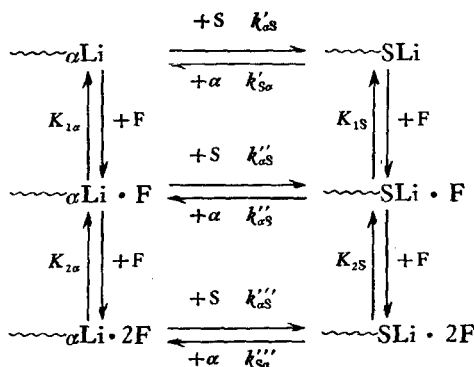


图3 共聚物微分组成 $d[\alpha]/d[S]$ 与单体组成 $[\alpha]/[S]$ 的关系(条件同图3)



式中 K_{1s} , 表示单量体 $\sim\text{SLi}$ 与一络合体 $\sim\text{SLi} \cdot \text{THF}$ 之间的平衡常数, 其他依此类推。

故有:

$$\begin{aligned} K_{1\alpha} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha\text{Li} \cdot \text{F})_i]}{[\text{F}] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha\text{Li})_i]} \\ K_{2\alpha} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F})_i]}{[\text{F}] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha\text{Li} \cdot \text{F})_i]} \\ K_{1s} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} [(\text{SLi} \cdot \text{F})_i]}{[\text{F}] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [(\text{SLi})_i]} \\ K_{2s} &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} [(\text{SLi} \cdot 2\text{F})_i]}{[\text{F}] \cdot \sum_{i=1}^{\infty} [(\text{SLi} \cdot \text{F})_i]} \end{aligned} \quad (2)$$

因此, 单体 α 与 S 消失速度可分别表示为:

$$-d[\alpha]/dt = A_1[\alpha] \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha\text{Li})_i] + B_1[\alpha] \sum_{i=1}^{\infty} [(\text{SLi})_i] - \bar{A}_1 \sum_{i=2}^{\infty} [(\alpha\text{Li})_i] \quad (3)$$

$$-d[S]/dt = A_2[S] \sum_{i=1}^{\infty} [(SLi)_i] + B_2[S] \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha Li)_i] \quad (4)$$

其中,

$$\begin{aligned} A_1 &= k'_{\alpha\alpha} + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[F] + k'''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[F]^2 \\ \bar{A}_1 &= k'_{\alpha\alpha} + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[F] + k'''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[F]^2 \\ B_1 &= k'_{s\alpha} + k''_{s\alpha}K_{1s}[F] + k'''_{s\alpha}K_{1s}K_{2s}[F]^2 \\ A_2 &= k'_{ss} + k''_{ss}K_{1s}[F] + k'''_{ss}K_{1s}K_{2s}[F]^2 \\ B_2 &= k'_{\alpha s} + k''_{\alpha s}K_{1\alpha}[F] + k'''_{\alpha s}K_{1\alpha}K_{2s}[F]^2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中, 例如 $[(\alpha Li)_i]$ 表示从末端链节算起刚好含连续 i 个 α 链节的单量体增长链的浓度, 余者类推。

由不同活性种之间的稳态式, 可得:

$$\begin{aligned} &\left\{ k'_{\alpha s} \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha Li)_i] + k'_{s\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} [(SLi \cdot F)_i] + k'_{ss} \sum_{i=1}^{\infty} [(\alpha Li \cdot 2F)_i] \right\} [S] \\ &= \left\{ k'_{s\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} [(SLi)_i] + k'_{\alpha s} \sum_{i=1}^{\infty} [(SLi \cdot F)_i] + k'_{ss} \sum_{i=1}^{\infty} [(SLi \cdot 2F)_i] \right\} [\alpha] \end{aligned} \quad (6)$$

根据 (3)、(4)、(6), 得到共聚组成方程式为:

$$\begin{aligned} \frac{d[\alpha]}{d[S]} &= \left\{ 1 + \bar{r}_1 \frac{[\alpha]}{[S]} - \bar{r}_1 \frac{[\alpha]_e}{[S]} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{[\alpha]}{[\alpha]_e} + \frac{[S]}{\bar{r}_1[\alpha]_e} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left[\left(1 + \frac{[\alpha]}{[\alpha]_e} + \frac{[S]}{\bar{r}_1[\alpha]_e} \right)^2 - \frac{4[\alpha]}{[\alpha]_e} \right]^{1/2} \right\} \right\} / \left\{ 1 + \bar{r}_2 \frac{[S]}{[\alpha]} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

其中,

$$\begin{aligned} \bar{r}_1 &= A_1/B_2 \\ \bar{r}_2 &= A_2/B_1 \\ [\alpha]_e &= \bar{A}_1/A_1 \end{aligned} \quad (8)$$

(7) 式与伴有解聚的自由基二元共聚组成方程 (Wittmer 方程^[2]) 具有相似的形式, 两者的区别在于 (7) 式中的参数 $\bar{r}_1$ 、 $\bar{r}_2$ 及 $[\alpha]_e$ 均是各活性种贡献的总和, 是 [THF] 的函数。

根据图 3 所示 $d[\alpha]/d[S]$ 与 $[\alpha]/[S]$ 的关系, 用初期曲线拟合法^[3]可求得不同 [THF] 下的表观竞聚率。但这一方法的缺点是所得结果往往带有一定主观性, 然而若能对所得竞聚率用曲线拟合法在整个实验范围内求值, 得到的就是适用于此实验的最佳竞聚率值 $\bar{r}_1$ 和 $\bar{r}_2$ 。

以 x 和 y 分别表示实验测得的共聚物组成及按所求得的竞聚率经 (7) 式计算得到的相应值。设 i 为实验次数的序数, $i = 1, 2, \dots, n$, 则每个实验值与由式 (7) 计算值差 d_i 为:

$$d_i = x_i - y_i \quad (9)$$

d_i 来源于两个方面, 一是随机误差 ε_i , 二是 $\bar{r}_1$ 、 $\bar{r}_2$ 的初值与最小二乘方值 $\bar{r}_1^0$ 、 $\bar{r}_2^0$ 的偏离。

$$d_i = x_i - y_i = \beta_1 \left(\frac{\partial y}{\partial r_1} \right) + \beta_2 \left(\frac{\partial y}{\partial r_2} \right) + \varepsilon_i \quad (10)$$

式中 $\left(\frac{\partial y}{\partial r_1}\right)$ 、 $\left(\frac{\partial y}{\partial r_2}\right)$ 可由式(7)求得。

由各 i 组实验的 d_i 、 $\frac{\partial y}{\partial r_1}$ 、 $\frac{\partial y}{\partial r_2}$ 数据, 据(10)式线性方程用线性最小二乘法可求得 β_1 、 β_2 。为保证收敛, 采用 Box 改进法^[9], 所得阻尼系数为:

$$\nu_{\min} = \frac{1}{2} + \frac{S_0 - S_1}{4(S_1 - 2S_{1/2} + S_0)}$$

则有

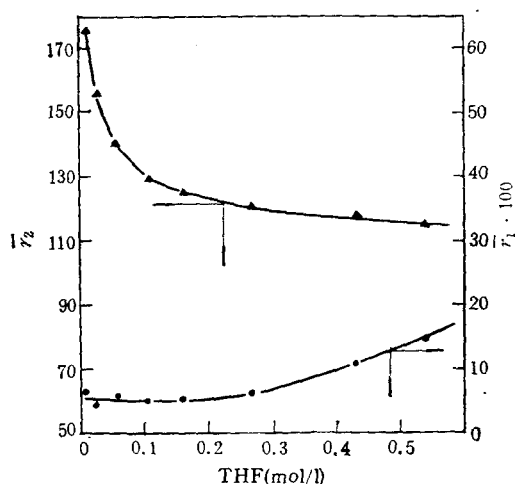
$$\bar{r}_1^{i+1} = \bar{r}_1^i + \nu_{\min}\beta_1 \quad (11)$$

$$\bar{r}_2^{i+1} = \bar{r}_2^i + \nu_{\min}\beta_2$$

再轮回计算, 得 $S_r = \epsilon(d_i)^2$, 比较 S_r 是否小于 S_0 , 如 $S_r < S_0$, 则取该 ν 值代入式(11)中求 $\bar{r}_1^{i+1}$ 、 $\bar{r}_2^{i+1}$, 进行迭代计算, 如果 $S_r > S_0$, 说明反而扩大了残差平方和, 可将 β_1 、 β_2 减半后重新计算 ν 值, 直至 $S_r < S_0$ 为止。然后再按前面所述迭代计算 $\bar{r}_1$ 、 $\bar{r}_2$, 直至达到规定判据, 如此循环便可得所需精度的 $\bar{r}_1$ 、 $\bar{r}_2$ 值。

计算所得结果见图 4。

图 4 单体的表现竞聚率与 [THF] 的关系 (30℃; 条件同图 3)



从图 4 可见, $\bar{r}_2$ 随 [THF] 增大而减小, $\bar{r}_1$ 随 [THF] 增大而增大, 由此趋于无规共聚。因此, 在用阴离子聚合法来合成 α -甲基苯乙烯与苯乙烯共聚物取代 SBS 中 S 段的热塑性弹性体时, 可通过控制 [THF] 来有效地调节 α -甲基苯乙烯与苯乙烯的共聚组成, 从而可得预先设定的硬段玻璃化转变温度为某一定值的热塑性弹性体, 亦由此而提高了热塑性弹性体的使用温度。

另外, 在合成聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物时, 由于常温下 α -甲基苯乙烯平衡转化率较低(最多可达 80%), 因此, 在 α -甲基苯乙烯聚合达到平衡后, 加入适量的苯乙烯单体与未反应的 α -甲基苯乙烯共聚, 可使其转化率进一步提高。

参 考 文 献

- [1] Mayo, F. R. and Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594.
- [2] Wittmer, P., "Multicomponent Polymer System" (*Adv. Chem. Series* 99), *Am. Chem. Soc.*, **1970**, 140—174.
- [3] 程子圣、应圣康, 高等学校化学学报, **1984**, *5*(6), 890.
- [4] Bergeron, T. Y., and Leonard, J., *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1986**, *27*(1), 145.
- [5] 郭少华、周克俭、高英、应圣康, 高等学校化学学报, **1988**, *9*(10), 1057.
- [6] 陈排、郭少华、应圣康, 中国化学会“高分子合成—聚合反应与机理”论文报告会预印集, 南京, **1988**年.
- [7] O'Driscoll, K. F. and Gasparro, F. D., *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, **1967**, *A1*(4), 643.
- [8] Lowry, G. G., *J. Polym. Sci.*, **1967**, *A1*(4), 643.
- [9] 应圣康、余丰年, 共聚原理, 化学工业出版社, **1984**年, p.149, p.169.
- [10] 陈排、应圣康, 高分子学报, **1991**, *(5)*, 594.

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND* α -METHYLSTYRENE

II. COPOLYMER COMPOSITION AND REACTIVITY RATIOS

CHEN Fei and YING Shengkang

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Chemical Technology,*

(*Shanghai, Post code: 200237 Tel 4394280*)

ABSTRACT

Copolymerization of styrene and α -methylstyrene initiated by n-butyllithium in cyclohexane with tetrahydrofuran as a polar solvent has been performed. Through the investigation of copolymer composition and active species, the copolymer composition equation which applies in this system was derived based on the mechanism. The apparent reactivity ratios of two monomers were obtained. The effect of tetrahydrofuran concentration on the apparent reactivity ratios of monomers was discussed.

Key words Styrene, α -Methylstyrene, Anionic copolymerization, Copolymer composition, Apparent reactivity ratios

* The projects were supported by the National Fund of Natural Sciences of China.