

α -甲基苯乙烯与苯乙烯阴离子共聚合研究

I. 共聚反应动力学及机理*

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。通过共聚反应动力学的研究, 提出了聚合机理, 求得了两种单体通过不同聚合活性种增长反应及解聚反应的速度常数及活性种间的络合平衡常数。

关键词 α -甲基苯乙烯、苯乙烯、阴离子反应共聚合、动力学、反应机理。

1944年, Mayo 和 Lewis^[1] 在研究自由基二元共聚的基础上, 建立了 Mayo-Lewis 共聚组成方程, 并引出竞聚率的概念。奠定了共聚反应的理论基础。1968年, Wittmer^[2] 研究了伴有解聚的自由基二元共聚体系。近年来, 程子圣、冯震国^[3] 研究了多活性种存在下无解聚反应的阴离子二元共聚体系。

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 -甲基苯乙烯同丁二烯共聚^[5]一样也是一个多活性种共存下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, 可使聚合物的使用温度提高, 而且也开发了 α -甲基苯乙烯的应用。本文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, 研究了共聚速度及两种单体分速度与[THF]的关系, 通过共聚反应机理和动力学研究, 求得了一系列的反应速度常数及络合平衡常数。

实 验 部 分

1. 原料及其精制 参照文献[5]。

2. 聚合反应

聚合反应在一带有夹套循环水的玻璃反应器内进行。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, 用重量分析单体转化率, 所得聚合

* 1990年6月16日收到; 国家自然科学基金资助项目。

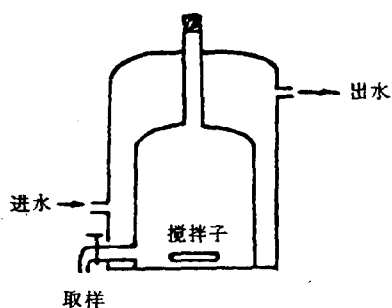
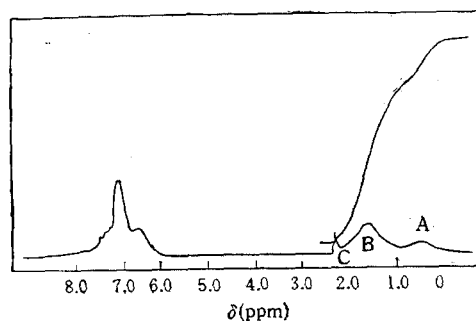


图1 聚合反应器示意图

图2 α -甲基苯乙烯与苯乙烯共聚物核磁共振全谱图 ($^1\text{H-NMR}$)

物放入 40°C 真空烘箱中烘干至恒重。

3. 聚合物组成分析

将不同添加剂浓度下,不同时间下所得聚合物作 $\text{H}^1\text{-NMR}$ 谱图分析,即可得不同转化率下共聚物组成。

核磁共振仪: JEOL FX-90Q 核磁共振仪。溶剂氘代氯仿。

由图2可得,共聚物中结合苯乙烯含量^[3]为:

$$m_1 = \left[(B + C) - \frac{2}{3} A \right] / \left[B + C + \frac{1}{3} A \right]$$

式中: m_1 ——共聚物中结合苯乙烯量;

A ——聚合物链中 $-\text{CH}_3$ 氢含量的峰面积

B ——聚合物链中 $-\text{CH}_2-$ 氢含量的峰面积

C ——聚合物链中 $\alpha\text{-H}$ 氢含量的峰面积

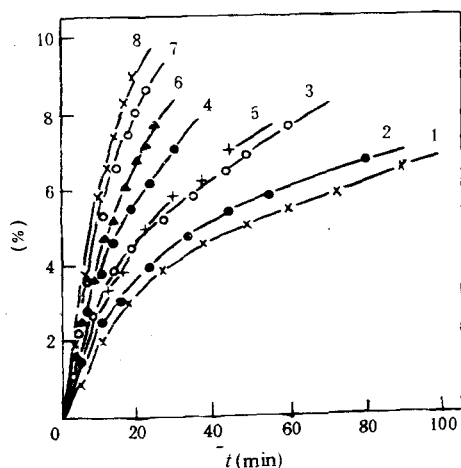


图3 单体总转化率曲线 30°C $[\alpha]_0/[\epsilon]_0 = \frac{6.16(\text{mol/l})}{0.41(\text{mol/l})}$ 从曲线1~8分别表示:

$[\text{n-BuLi}]_0 \times 10^3 (\text{mol/l})$ 5.35, 5.35, 5.35, 5.62, 3.75, 4.55, 4.01, 4.41

$[\text{THF}] (\text{mol/l})$ 0.011, 0.028, 0.054, 0.107, 0.161, 0.268, 0.428, 0.535

结果与讨论

1. 共聚反应动力学分析

在聚合温度恒定及引发剂浓度基本恒定条件下,随 $[\text{THF}]$ 增大, α -甲基苯乙烯与苯乙烯共聚反应速度加快,如图 3。

通过不同转化率下共聚组成分析,得到两种单体分转化率与反应时间的关系,见图 4、图 5。

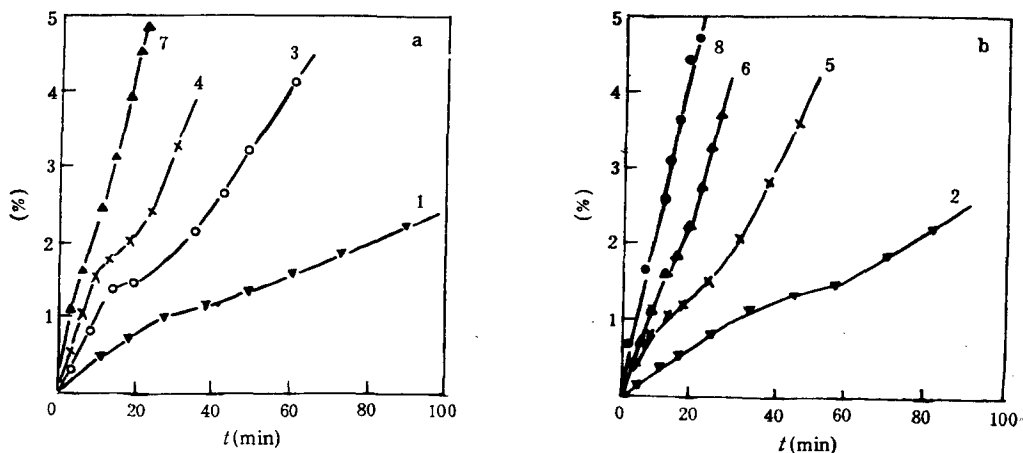


图 4 α -甲基苯乙烯单体分转化率与共聚反应时间的关系(条件同图 3)

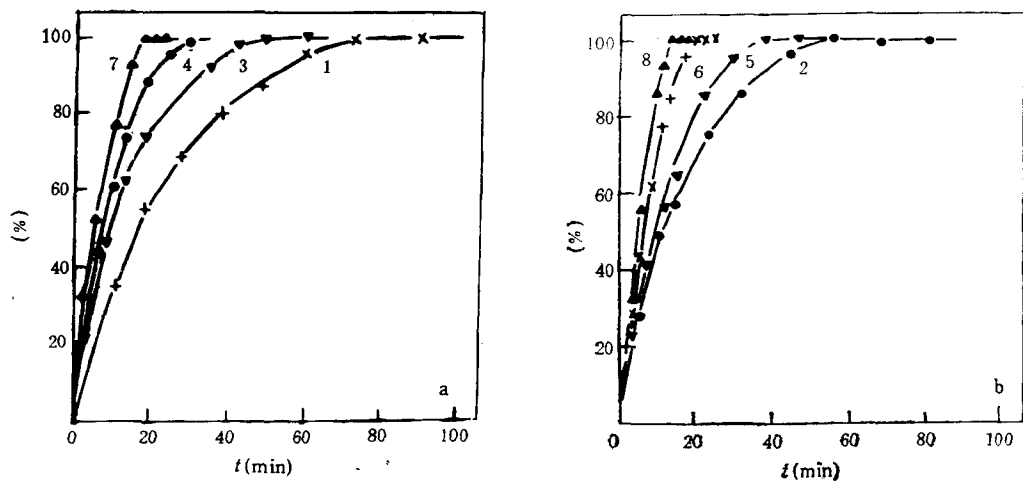
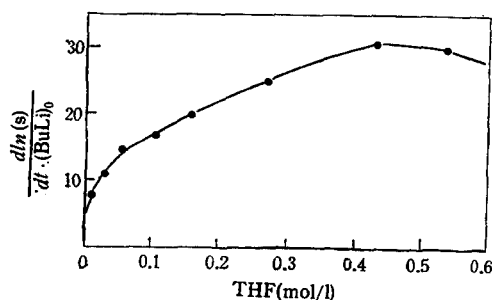


图 5 苯乙烯单体的分转化率与共聚反应时间的关系(条件同图 3)

从图 4 可见, α -甲基苯乙烯转化率随共聚反应时间的变化可明显分为三个阶段:第一阶段,曲线斜率近直线;第二阶段,曲线斜率随反应时间的增加先减少后增加;第三阶段,曲线斜率保持不变。第三阶段斜率 ρ 列于表 1 中,由表 1 可见,斜率 ρ 随 $[\text{THF}]$ 的增加而增加。

图 6 苯乙烯单体的消失速度常数与 $[\text{THF}]$ 的关系(条件同图 3)

从图 5 可见,对苯乙烯单体,当其转化率小于 50% 时,消失速度与单体浓度呈一级动力学关系,且一级反应速度常数 $-d \ln [\text{st}]/dt \cdot [\text{Buli}]_0$ 依赖于 $[\text{THF}]$, 见图 6。

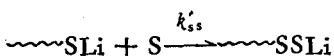
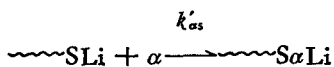
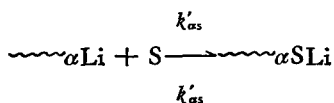
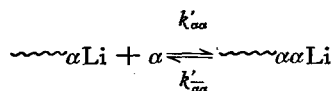
表 1 x_a 与 t 呈线性关系时直线的斜率 ρ

编号	$[\text{n-BuLi}] \times 10^3$ (mol/l)	$[\text{THF}]$ (mol/l)	斜率 $\rho \times 10^3$	$\frac{A_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0}$	$\frac{\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0}$
1	5.35	0.011	0.334	0.118	0.330
2	5.35	0.028	0.500	0.171	0.479
3	5.35	0.054	1.33	0.456	1.28
4	5.62	0.107	2.29	0.747	2.09
5	3.75	0.161	1.82	0.889	2.49
6	4.55	0.268	3.24	1.31	3.67
7	4.01	0.428	3.79	1.73	4.84
8	4.41	0.535	4.42	1.84	5.15

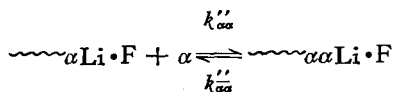
2. 共聚反应机理

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,而仅末端为 α -甲基苯乙烯,前末端为苯乙烯单元时,活性链不发生解聚^[7]。以 α 和 S 分别表示 α -甲基苯乙烯和苯乙烯,在较高 $[\text{THF}]/[\text{BuLi}]_0$ 比条件下,缔合体浓度可忽略不计^[3]。以单量体 ($\sim\text{SLi}$, $\sim\alpha\text{Li}$)、一络合体 ($\sim\text{SLi} \cdot \text{F}$, $\sim\alpha\text{Li} \cdot \text{F}$) 及二络合体 ($\sim\text{SLi} \cdot 2\text{F}$, $\sim\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F}$) 共同参与的共聚反应历程可描述为:

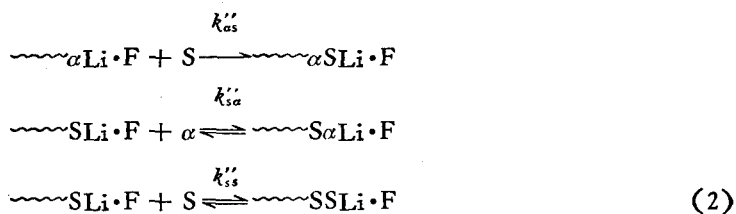
单量体:



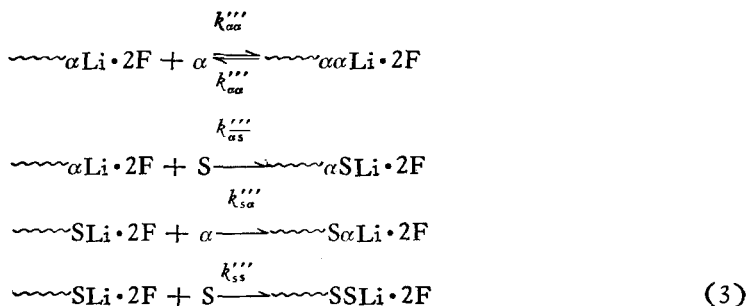
一络合体:



(1)

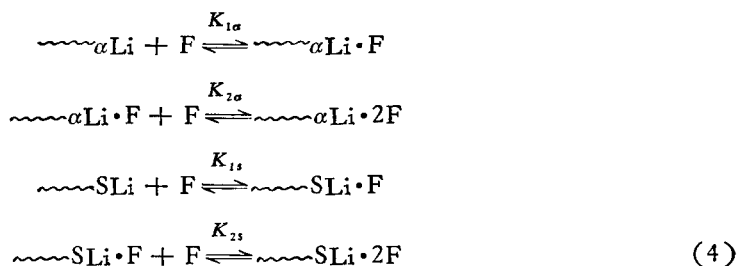


二络合体:



式中, 例如 $k''_{\alpha\text{s}}$ 表示一络合体 $\sim\alpha\text{Li}\cdot\text{F}$ 与单体 S 的反应速度常数; $k'''_{\alpha\alpha}$ 表示末端及前末端均为 α 单体单元的一络合体 $\sim\alpha\alpha\text{Li}\cdot\text{F}$ 的解聚反应速度常数, 余者类推。

活性种之间的平衡关系为:



式中, $K_{1\text{s}}$ 表示单量体 $\sim\text{SLi}$ 与一络合体 $\sim\text{SLi}\cdot\text{F}$ 之间的平衡常数, 余者类推。

根据(4)可得:

$$\begin{aligned}
 [\alpha\text{Li}\cdot\text{F}] &= K_{1\alpha}[\alpha\text{Li}][\text{F}] \\
 [\alpha\text{Li}\cdot 2\text{F}] &= K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\alpha\text{Li}][\text{F}]^2 \\
 [\text{SLi}\cdot\text{F}] &= K_{1\text{s}}[\text{SLi}][\text{F}] \\
 [\text{SLi}\cdot 2\text{F}] &= K_{1\text{s}}K_{2\text{s}}[\text{SLi}][\text{F}]^2
 \end{aligned} \quad (5)$$

因此, 根据(1)、(2)、(3)、(5), α 与 s 的消失速度可分别表示为:

$$-d[\alpha]/dt = A_1[\alpha\text{Li}][\alpha] + B_1[\text{SLi}][\alpha] - \bar{A}_1[\alpha\alpha\text{Li}] \quad (6)$$

$$-d[\text{s}]/dt = A_2[\text{SLi}][\text{s}] + B_2[\alpha\text{Li}][\text{s}] \quad (7)$$

式中,

$$\begin{aligned}
 A_1 &= k'_{\alpha\alpha} + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[\text{F}] + k'''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2 \\
 \bar{A}_1 &= k'_{\alpha\alpha} + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[\text{F}] + k'''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2 \\
 B_1 &= k'_{\alpha\text{s}} + k''_{\alpha\text{s}}K_{1\text{s}}[\text{F}] + k'''_{\alpha\text{s}}K_{1\text{s}}K_{2\text{s}}[\text{F}]^2 \\
 A_2 &= k'_{\text{s}\text{s}} + k''_{\text{s}\text{s}}K_{1\text{s}}[\text{F}] + k'''_{\text{s}\text{s}}K_{1\text{s}}K_{2\text{s}}[\text{F}]^2 \\
 B_2 &= k'_{\text{s}\text{s}} + k''_{\text{s}\text{s}}K_{1\text{s}}[\text{F}] + k'''_{\text{s}\text{s}}K_{1\text{s}}K_{2\text{s}}[\text{F}]^2
 \end{aligned} \quad (8)$$

当苯乙烯单体转化率很高时($>95\%$), (6)式可简化为:

$$-d[\alpha]/dt = A_1[\alpha\text{Li}][\alpha] - \bar{A}_1[\alpha\alpha\text{Li}] \quad (9)$$

由于 α 单体转化率始终很低 (<0.05), 在共聚反应后期, α_s 与 t 呈线性关系, 如图 3, 直线斜率为:

$$\rho = (A_1[\alpha\text{Li}][\alpha]_0 - \bar{A}_1[\alpha\text{Li}])/[\alpha]_0 \quad (10)$$

实验测得 α -甲基苯乙烯平衡单体浓度为 $2.8(\text{mol/l})^{[9]}$, 即有:

$$[\alpha]_e = \bar{A}_1/A_1 = 2.8 \quad (11)$$

根据(10)(11), 可求得 $A_1[\alpha\text{Li}]$ 、 $\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]$ 值, 见表 1, 此时,

$$[\alpha\text{Li}] \approx [\text{BuLi}]_0/(1 + K_{1a}[\text{F}] + K_{1a}K_{2a}[\text{F}]^2) \quad (12)$$

因此,

$$\frac{A_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0} = \frac{k'_{aa} + k''_{aa}K_{1a}[\text{F}] + k'''_{aa}K_{1a}K_{2a}[\text{F}]^2}{1 + K_{1a}[\text{F}] + K_{1a}K_{2a}[\text{F}]^2} \quad (13)$$

$$\frac{\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0} = \frac{k'_{aa} + k''_{aa}K_{1a}[\text{F}] + k'''_{aa}K_{1a}K_{2a}[\text{F}]^2}{1 + K_{1a}[\text{F}] + K_{1a}K_{2a}[\text{F}]^2} \quad (14)$$

当苯乙烯的单体转化率小于 50% 左右时, (7) 式可简化成:

$$-d[\text{s}]/dt = A_2[\text{SLi}][\text{S}] \quad (15)$$

因此, 苯乙烯的消耗速度与其浓度呈一级动力学关系, 此时,

$$[\text{SLi}] \approx [\text{BuLi}]_0/[1 + K_{1s}[\text{F}] + K_{1s}K_{2s}[\text{F}]^2] \quad (16)$$

由此,

$$-\frac{d \ln [\text{S}]}{dt \cdot [\text{BuLi}]_0} = \frac{k'_{ss} + k''_{ss}K_{1s}[\text{F}] + k'''_{ss}K_{1s}K_{2s}[\text{F}]^2}{1 + K_{1s}[\text{F}] + K_{1s}K_{2s}[\text{F}]^2} \quad (17)$$

替代简化式(13)、(14)、(17), 经多元曲线拟合 (非线性模型中参数的确定——高斯-牛顿法^[10]) 计算机程序处理后, 得到不同活性种的增长及解聚反应速度常数:

$$k'_{aa} = 0.0492(1/\text{mol} \cdot \text{min}) \quad k''_{aa} = 0.674(1/\text{mol} \cdot \text{min}) \quad k'''_{aa} = 3.42(1/\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$k'_{ss} = 1.75(1/\text{mol} \cdot \text{min}) \quad k''_{ss} = 14.5(1/\text{mol} \cdot \text{min}) \quad k'''_{ss} = 186(1/\text{mol} \cdot \text{min})$$

$$k'_{aa} = 0.0146(1/\text{min}) \quad k''_{aa} = 1.87(1/\text{min}) \quad k'''_{aa} = 9.56(1/\text{min})$$

不同活性种之间的络合平衡常数:

$$K_{1a} = 14.3(1/\text{mol}) \quad K_{2a} = 1.73(1/\text{mol})$$

$$K_{1s} = 75.5(1/\text{mol}) \quad K_{2s} = 0.262(1/\text{mol})$$

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**, p140-170.
- [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] O'Driscoll, K.F. and Gasparro, F.D., *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, **1967**, A1(4), 643.
- [7] Lowry, G.G., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 42, 463.
- [8] 冯 康, 数值计算方法, 国防工业出版社, **1978**年, p154.
- [9] 郭少华、应圣康, 高等学校化学学报, **1986**, 6, 549.

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND α -METHYLSTYRENE*

(I) KINETICS AND MECHANISM

CHEN Fei and YING Shengkang

(*Institute of Material Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, Post code: 200237*)

ABSTRACT

A kinetic study of copolymerization of styrene and α -methylstyrene initiated by n-butyllithium in cyclohexane with tetrahydrofuran as a polar additive has been carried out. Through the investigation of kinetics and mechanism of copolymerization in the presence of multiple active species accompanied with depropagation, the propagation rate constants and depropagation rate constants of the two monomers with regard to different species as well as the complexation equilibrium constants between various types of active species were obtained.

Key words Styrene, α -Methylstyrene, Kinetics and mechanism, Anionic copolymerization

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