

· 研究简报 ·

对氯甲基苯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸酯类的 自由基共聚研究*

陆云 巫锦娣 林思聪

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

关键词 对氯甲基苯乙烯、自由基共聚、共聚物组成曲线、竞聚率、 Q 、 e 值

对氯甲基苯乙烯(p-CMS)是合成功能高分子的一个非常有用的起始单体, 利用它的均聚以及与其它烯类单体的共聚反应, 可制得含活性基团的高分子材料。但以往对该单体的聚合及共聚研究, 较多的是以邻、间、对位氯甲基取代苯乙烯的混合物作为研究对象^[1-3]。本文采用纯对氯甲基苯乙烯, 在开展对其基本性质、均聚反应机理研究^[4]的同时, 将其分别与丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)及甲基丙烯酸丁酯(BMA)进行自由基共聚, 测定了 p-CMS 的共聚参数。

p-CMS 自制^[4]。p-CMS 与各共聚单体的自由基共聚反应是在封管中 60℃ 下进行。在数根聚合管中分别加入不同比例的 p-CMS 和共聚单体, 然后按一定比例加入引发剂 AIBN, 溶剂苯 5ml。在液氮深冷下抽空充氮三次后, 在负压下封管。封好的聚合管放入

表1 p-CMS-AN 自由基共聚结果*

原料组成		共聚时间 (h)	转化率 (%)	共聚物组成	
p-CMS (mmol)	AN (mmol)			Cl (%)	[p-CMS] (mol %)
4.92	44.68	2	9.56	14.66	37.15
9.94	40.29	2	10.73	16.53	47.72
15.61	35.18	2	11.41	17.66	52.21
19.64	29.48	2	10.34	18.25	55.71
24.96	24.87	2	9.15	19.02	60.81
29.98	20.10	2	10.26	19.37	63.27
34.86	15.11	2	9.45	19.50	64.20
40.20	9.76	2	8.03	20.69	73.53
44.92	5.06	2	7.88	21.86	84.26

* 60℃, [AIBN] = 5×10^{-3} mol/l, 苯 5ml

* 1991年1月4日收到

表 2 p-CMS-EMA 自由基共聚结果*

原 料 组 成		共聚时间 (h)	转 化 率 (%)	共聚物组成	
p-CMS (mmol)	EMA (mmol)			Cl (%)	[p-CMS] (mol %)
5.01	45.27	2	4.17	5.91	20.28
9.72	39.64	2	4.27	9.24	32.98
14.35	35.06	2	3.05	12.09	44.69
19.95	30.36	2	4.61	14.43	54.96
24.96	25.81	2	5.17	16.46	64.35
29.54	19.44	2	5.90	17.60	69.83
34.41	15.09	2	3.20	20.35	83.85
38.94	10.16	2	4.38	21.52	90.14
45.14	6.03	2	3.97	22.86	97.60

* 60℃, [AIBN] = 5×10^{-3} mol/l, 苯 5ml.

表 3 p-CMS-BMA 自由基共聚结果*

原 料 组 成		共聚时间 (h)	转 化 率 (%)	共聚物组成	
p-CMS (mmol)	BMA (mmol)			Cl (%)	[p-CMS] (mol %)
5.43	44.88	2	2.84	5.77	23.50
9.60	39.76	2	2.55	8.27	33.95
15.01	34.76	2	2.42	10.95	45.31
19.89	30.08	2	3.54	13.28	55.33
25.02	25.04	2	1.50	15.36	64.40
29.27	20.00	2	3.23	16.39	68.93
35.00	14.80	2	5.20	18.01	76.12
39.87	10.29	2	3.00	19.46	82.66

* 60℃, [AIBN] = 5×10^{-3} mol/l, 苯 5ml.

表 4 p-CMS 的共聚参数

M_1	M_2	r_1^*	r_2^*	Q_1^{**}	e_1^{**}
p-CMS	AN	0.56	0.067	1.01	-0.61
p-CMS	EMA	1.29	0.36	1.29	-0.36
p-CMS	BMA	1.46	0.38	1.39	-0.26

* r_1, r_2 值系通过线性回归求得, 相关系数 R^2 均大于 0.978, $R - \frac{R}{\rho}$ 的标准偏差 S 均小于 ± 0.01 .** p-CMS-AN 体系以 AN 的 $Q = 0.60, e = 1.20$ 计算; p-CMS-EMA 体系以 EMA 的 $Q = 0.73, e = 0.52$ 计算; p-CMS-BMA 体系以 BMA 的 $Q = 0.78, e = 0.51$ 计算^[3]

60℃ 恒温水浴缸中聚合 2 小时, 转化率在 10% 以内。打开聚合管, 将其内容物倒入甲醇

中沉淀, 沉淀用苯溶解, 甲醇再沉淀。反复三次后, 聚合物在 78℃ 真空干燥 24 小时。用燃烧法及自动电位滴定仪测定样品氯含量, 计算得共聚物组成。各组共聚单体的竞聚率采用 Fineman-Ross 公式通过线性回归求得。p-CMS 的 Q 、 e 值按 Alfrey-Price 公式计算得。

实验结果表明, p-CMS 同 EMA 和 BMA 进行自由基共聚时, r_1 分别为 1.29 和 1.46, 均大于 1; 而 r_2 分别为 0.36 和 0.38, 均小于 1, 即无论是 p-CMS 链自由基抑或 EMA 及 BMA 的链自由基与 p-CMS 单体反应的倾向都大于它们同 EMA 或 BMA 单体共聚的倾向, 因此 F_1 总是大于 f_1 。反映在共聚物组成曲线中, $F_1 \sim f_1$ 曲线始终处于恒比共聚线(对角线)上方。这与 Shuji Kondo^[6] 等人所得到的 p-CMS 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的共聚结果 (r_1 、 r_2 均小于 1) 略有不同。这可能是由于共聚单体 EMA 或 BMA 中羧基的吸电子性因烷基的增大而减小, 使单体本身双键带较少的正电性以及随烷基增大而产生的空间位阻效应所致。当 p-CMS 同 AN 共聚时, r_1 为 0.56, r_2 为 0.067, 均小于 1, 故 $F_1 \sim f_1$ 曲线上有一交点:

$$(f_1)_A = (F_1)_A$$

此点为恒比共聚点。在此点:

$$(f_1)_A = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = 0.68$$

由表 4 还可见, p-CMS 的 Q 值大于 1, 说明其形成自由基的能力较苯乙烯的强。p-CMS 的 e 值为负值, 但绝对值比苯乙烯 ($e = -0.8$) 小, 负值是由于苯环的共轭效应所致, 而其绝对值较苯乙烯的略低是由于氯甲基 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) 的诱导效应所引起的。从各共聚单体对的竞聚率求出之 p-CMS 的 Q 、 e 值的一致性较差, 这可能与共聚转化率的高低不一以及 Q 、 e 公式的半经验性有关。

参 考 文 献

- [1] Hiroshi, N., Eiichi, T., Eishun, T., Yoshimi, K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16(10), 2453;

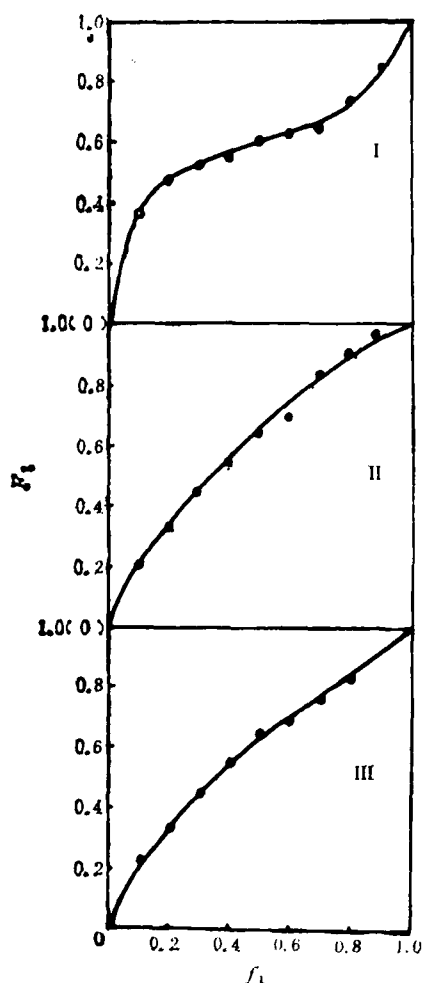


图 1 p-CMS 与各共聚单体的共聚物组成曲线

I. p-CMS-AN; II. p-CMS-EMA;
III. p-CMS-BMA

Chem. Abstr., 1980, 90, 6860.

- [2] Babakhanov, G. A., Dzhililov, A. T., Askarov, M. A., Nabiev, M., *Vysokomol. Soedin., Ser.*, 1978, B, 20 (11), 850; *Chem. Abstr.*, 1979, 90, 88027.
- [3] Tomoki, G., Toshio, I., Yoshio, S., *Japan Kokai* 1976, 76, 103089; *Chem. Abstr.*, 1977, 86, 6131.
- [4] 林恩聪、陈景平、关建宁、巫锦娣、陆云, 高分子学报, 1991, 2, 238.
- [5] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975, II-397, 400, 401.
- [6] Shuji Kondo, Toshiyuki Ohtsuka, Kiyoshi Ogura, Kazuichi Tsuda, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1979, A13(6), 767-775.

STUDIES ON FREE-RADICAL COPOLYMERIZATION OF p-CHLOROMETHYLSTYRENE WITH ACRYLONITRILE AND ETHYL OR BUTYL METHACRYLATE

LU Yun, WU Jingdi, LIN Sicong

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)

ABSTRACT

p-Chloromethylstyrene (p-CMS) is a useful monomer for the preparation of functional polymers. Radical copolymerization of this compound with acrylonitrile (AN), ethyl methacrylate (EMA) and butyl methacrylate (BMA) were studied at 60°C. The compositions of the copolymers were determined by the elementary analysis of chlorine. The monomer reactivity ratios (r_1 and r_2) were obtained by the Fineman-Ross method. The Q, e values of p-CMS were calculated by the Q, e scheme of Alfrey and Price.

Key words p-Chloromethylstyrene, Free-radical copolymerization, Copolymer composition curve, Monomer reactivity ratio, Q, e values