

烯烃与双烯烃共聚反应机理

V. 苯乙烯与一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯的共聚反应动力学、凝胶化及相分离的研究*

李效东 陈伟朱 刘为焱 何炳林

(南开大学化学系, 天津)

摘 要

苯乙烯与一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯进行本体和不同溶剂中的交联共聚。研究了动力学、凝胶化和相分离性质。测得两种单体的竞聚率(60°C)分别为0.54和1.85。测得凝胶化时间及转化率及交联剂浓度的关系。并研究了交联剂和溶剂对反应过程和产物结构的影响。还对一些实验事实用微凝胶理论作了解释。

用交联聚合方法制备和研究离子交换和吸附树脂的实践表明,不能仅仅依赖于对现成树脂骨架的功能基反应,而应对树脂骨架本身进行改性。在前工作^[1,2]的基础上,本文选用了一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(DEGDM)为交联剂与苯乙烯(S)进行共聚反应,以期了解这种具有发展前途的新型树脂^[3]的物性间的关系。为了便于研究,通常采用本体(或溶液)聚合来模拟实际中常用的悬浮聚合。

实 验 方 法

1. DEGDM 的合成

一缩二乙二醇与过量的 MMA 在 100°C 左右进行酯交换,浓硫酸为催化剂。反应产物经洗涤,蒸馏,柱色谱分离,最后得到 DEGDM, $n_D^{20} = 1.4590$ 。

2. 交联反应及凝胶化时间、动力学曲线的测定

一定配方的苯乙烯与 DEGDM 中加入 1% 的 AIBN,需要时再加入定量的一种惰性溶剂,包括甲苯($\delta = 8.9$)、异辛醇(9.5)、正己烷(7.3)、正丁酯(11.4)、甲醇(14.5)、乙二醇(15.7)、丙三醇(16.5)、硝基甲烷(12.6)等。多个平行样在安瓿中进行液氮深冷、抽空、通氮反复三次。封管后在 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温下反应。定时取样,用液氮深冷终止反应。用气相色谱(SP2305,固定相 OV-1,柱温 200°C,内标物正十四烷)测定其中被 CS_2 充分溶解后的残留单体浓度。上述反应中,用电磁搅拌带动封管内的一枚小钢针,观察其从转动到颤动的交界点,此点很明显,重复性也较好,具有特征性,此即可为凝胶化时间,体系在此完成三维网状结构^[4]。

* 中国科学院科学基金资助课题。曾在 1983 年中国化学会高分子学术论文报告会上宣读,本刊于 1983 年 12 月 31 日收到。

3. 相分离的测定

取与上述相同配方的样品于特制的小瓶内, 按上述手续处理后密封, 置于 ZE-01 型浊度分析仪中。恒温 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 当体系出现浊度时, 以入射光成 90° 角的散射光强来表示体系的浊度。随体系内转化率升高, 聚合物密度不断增大, 体系由光散射变为吸收。

与此同时按上述方法测定凝胶化时间, 结果与以上相应体系的观察值基本一致。

结果与讨论

1. 本体共聚时, S 与 DEGDM 单体在 60°C 时的竞聚率原则上可通过 Hild 等^[5] 提出的方程求出, 但因准确性太差, 只能近似得到 S 的竞聚率。但是当作出反应初期 DEGDM 在单体中的摩尔分数 f_D 和在聚合物中的摩尔分数 F_D 的关系曲线(图 1)时, 发现曲线形状与 $r_1 r_2 = 1$ 的理想二元共聚的情况非常相似。利用 Hild 等提出的方程式

$$\frac{d[S]}{d[D]} = \frac{[S]}{[D]} \cdot \frac{1}{2} \frac{r_s[S] + [D]}{2r_D[D] + [S]} \quad (1)$$

式中 $d[S]$ 与 $d[D]$ 为 S 和 DEGDM 在聚合物中的瞬时摩尔比, $[S]$ 、 $[D]$ 为体系中单体的瞬时摩尔浓度, r_s 和 r_D 分别为两者竞聚率。使上式中 $r_s \cdot r_D = 1$, 则有

$$\frac{F_D}{F_s} = 2r_D \frac{f_D}{f_s} \quad (2)$$

将图 1 中数据转换成 f_D/f_s 对 F_D/F_s 关系, 得到较好的直线(图 2)。从直线斜率求得 $r_D = 1.85$, 并可知 $r_s = 0.54$ 。

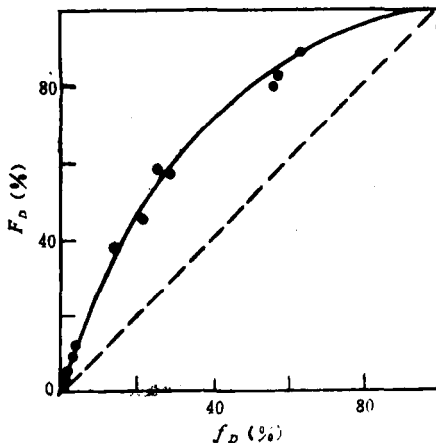


图 1 共聚物中和单体中 DEGDM 摩尔分数的关系

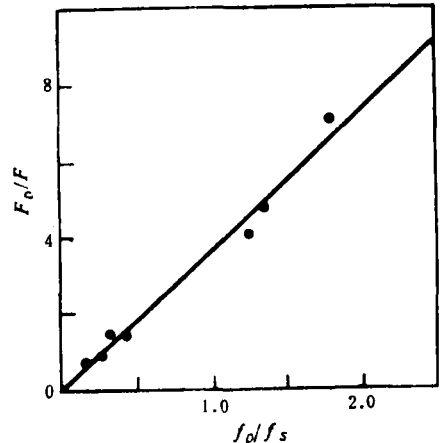


图 2 DEGDM-苯乙烯的理想共聚

实验还证明, 在不同浓度的甲苯和异辛醇等溶剂的存在下, 虽然稀释作用使反应速率显著降低, 但在 $F_D \sim f_D$ 图中(图 1), 几乎所有的点都在曲线附近。所以认为, 溶剂的存在对竞聚率影响不大。这与 Lewis 等^[6]关于 S 和 MMA 共聚的结果相符。

2. 在溶剂的溶解性不很差的情况下, 聚合体系在一定的时间出现凝胶化, 凝胶化时间

t_g 随 DEGDM 浓度 $[D]$ 增加而降低, 这个关系可用经验式表示(图 3)。

$$t_g = A/[D]^x$$

其中 A 和 x 均为大于 0 的常数。

3. 在溶剂的溶解性很差的情况下, 聚合体系在一定的时间后出现明显的沉淀现象。沉淀物放置很长时间后也不会发生交联, 保持松散的形状, 说明体系不会出现三维网状结构引起的凝胶化。

4. 当溶剂对聚合物的溶解性处于良溶剂和很差溶剂之间时, 或溶解性较好但交联剂浓度很高时, 体系在一定时间后出现不同程度的相分离。相分离程度随交联剂浓度增加而加剧。(图 4、5)。另外交联剂浓度相同时, 相分离程度随溶剂的溶解性降低而加剧, 如异辛醇体系, 甲苯体系, 本体体系(任何条件下均无相分离)。

以上两个现象, 可分别归结为有效交联点增加引起的 γ 脱缩效应和溶剂-聚合体系的溶解度参数差的绝对值 $\Delta\delta$ 增加引起的 χ 脱缩效应^[7]。但用 $\Delta\delta$ 预言相分离程度时, 有个别例外, 如在较差溶剂硝基甲烷中, 体系不发生相分离。

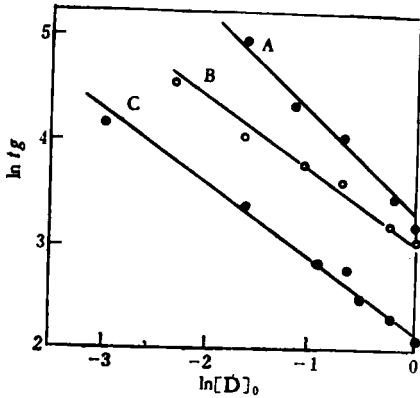


图 3 凝胶化时间与交联剂的关系 A: 甲苯 (1:1); B: 异辛醇 (1:1); C: 本体。

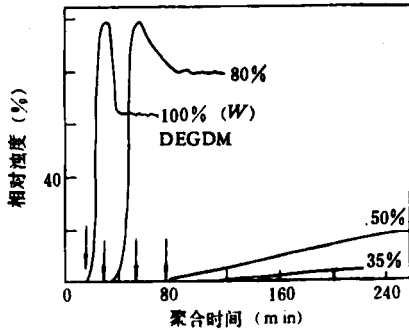


图 4 在甲苯存在下, 苯乙烯与不同浓度的 DEGDM 共聚反应的相分离箭头表示 t_g , DEGDM/甲苯 = 1/1

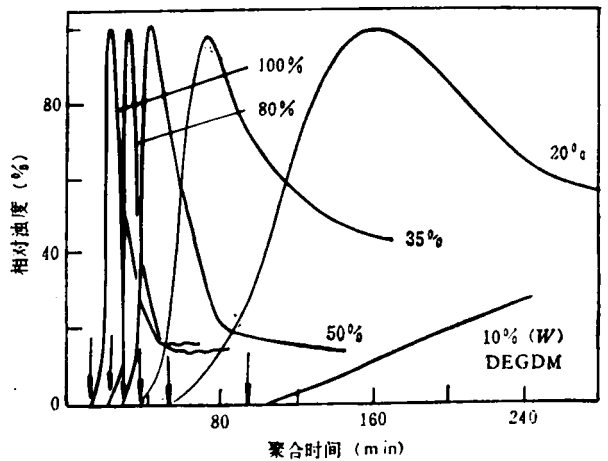


图 5 在异辛醇存在下, 苯乙烯与不同浓度的 DEGDM 共聚反应的相分离 DEGDM/异辛醇 = 1/1

从以上可知, 溶剂性质和交联剂浓度直接影响相分离和凝胶化, 从而也影响聚合产物的性质。将这些关系综合起来可得图 6。图中

$$\Delta\delta = \left| \sum_{s1} \phi_{s1} \delta_{s1} - \delta_p \right|$$

其中 ϕ 为体积分数; δ 为溶解度参数; 下标 S 和 P 分别表示溶剂和聚合物。 $\delta_p = 9.1$ 。

图中区域 I 为一般本体或低交联时含良溶剂(甲苯)的聚合情况。反应体系始终为均相, 即虽发生凝胶化, 但不发生相分离。在此区域条件下合成的树脂为传统的凝胶无孔型。

区域 II 为上述结果(4)的情况(如在异辛醇、正丁醇、高交联时甲苯等溶剂体系中)。此时凝胶化和相分离均发生, 以致形成的交联物中出现很多宏观的永久性孔道。只有在此区域中, 才可能合成大孔型的树脂。

区域 III 为结果(3)发生的情况(在大量正己烷、甲醇等溶剂体系中)。在此区域条件下只发生相分离而不发生凝胶化, 不适于合成树脂。

区域 IV 为 $\Delta\delta$ 约大于 3.2, 如在乙二醇、丙三醇、水中。单体与“溶剂”不再混溶, 在强烈的搅拌下, 即为典型的悬浮聚合。

5. 在上述(4)中, 相分离起始时间与凝胶化时间的一般规律是: 溶剂的溶解性差, 交联剂浓度大时, 相分离略先于凝胶化; 反之, 相分离略后于凝胶化。这个规律也有个别例外, 但是两者发生的时间都很接近, 甚至同时发生。图 4、5 的体系及区域 II 内, 其它溶剂体系均无例外。这说明两者之间必然存在一种因果关系。可以认为在此类体系中, 凝胶化引起相分离。因为没有导致凝胶化的初级网状结构, 相分离只能使体系发生沉淀。

这个现象可用微凝胶 (microgel) 理论来解释。Dusek 等^[8]认为, 在体系达到凝胶化以前, 增长的分子链交联后聚集形成许多单个的微凝胶, 后者长到一定程度后, 相互交联而形成凝胶体系。

在相分离先于凝胶化的体系中, 成熟的微凝胶在热力学上可能已处于不稳定状态, 趋于脱缩析出。但因其处于快速运动(无规热运动和机械搅拌迴旋运动)中, 溶剂分子的反作用力使微凝胶网张开, 使之既不能脱出溶剂, 也不能收缩, 仍处于一种假溶液状态, 推迟了相分离的发生。一旦将发生凝胶化时, 微凝胶运动受阻, 则立刻脱缩, 出现相分离。

在相分离后于凝胶化的体系中, 因溶剂化程度较高, 凝胶化发生后, 聚合反应加速, 网状链密度剧增, 故使体系很快发。相分离。

6. 尽管凝胶化时间随交联剂浓度变化很大, 但在本体和甲苯溶液聚合时, 凝胶化时的总转化率 U_g 却与交联剂浓度无关, 而保持在 15% 左右(图 7), 这与 Shah^[9]、Malinsky^[10] 等的实验事实完全一致。但在异辛醇溶液体系中, U_g 随交联剂浓度增加而略下降。

一般认为, U_g 应随悬挂双键的增多而下降^[7], 但实际上还受体系链自由基数目的影响, 因为交联反应必须牵涉到以上二者。在很多情况下, 双烯单体具有较高的二倍竞聚

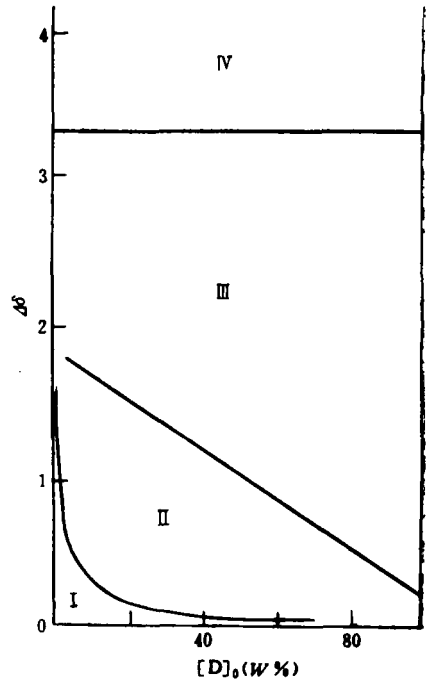


图 6 不同交联剂浓度和 $\Delta\delta$ 条件下所得共聚物形态

- I. 凝胶化-无孔凝胶; II. 凝胶化和相分离-多孔凝胶; III. 相分离-松散沉淀; IV. 单体悬浮-无孔凝胶小球

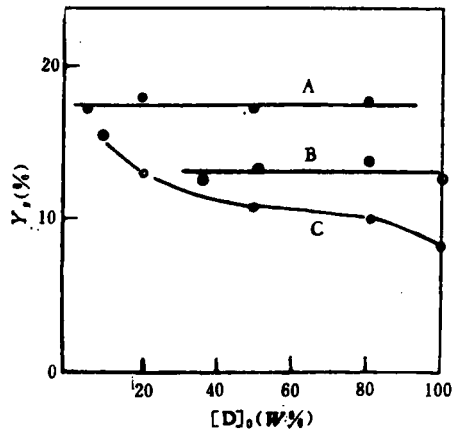


图7 凝胶化转化率与交联剂浓度的关系

A: 本体; B: 甲苯(1:1); C: 异辛醇(1:1)

率,即使浓度很低时,某结构单元也能在初始链段中占很大比例,以致悬挂双键数远远大于自由基数。故交联速率主要取决于后者,而与交联剂浓度无关。

在溶解性较差的异辛醇中,大分子链呈卷曲状态,形成的微凝胶比较致密,悬挂双键间距离较近,交联反应易于在微凝胶内进行^[11]。尤其当交联剂浓度大时,悬挂双键在链上密度增大,交联反应可在其中继续进行。因此链增长速率相对降低,以致在总转化率较低时,完成了网状结构。

参 考 文 献

- [1] 陈伟朱, R. 库宁, J.H. 坝累特, 中国化学会功能高分子学术论文报告预印集, 昆明, 1981, 9, p. 80, 82.
- [2] He Binglin, Chen Weizhu, Zhao Fenzhi, Lin Xue, Song Zenji, IUPAC 29th International Symposium of Polymers, Bucharest, 1979.
- [3] McGarrey, F. X. and Gattlieb, N. C., 40th Annual Meeting International Water Conference, Pittsburgh, 1979.
- [4] Odian, G., "Principles of Polymerization" McGraw-Hill, New York, 1970, p. 98.
- [5] Hild, G. and Rempp, P., *Pure Appl. Chem.*, 1981, 53, 1541.
- [6] Lewis, F. M., Walling, C., Cummings, C., Briggs, E. R. and Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1519.
- [7] Dusek, K., "Polymer Network-Structure and Mechanical Properties", Plenum, New York, 1971, p. 245.
- [8] Dusek, K., Galina, H. and Mikes, J. *Polym. Bull.* 1980, 3, 19.
- [9] Shah, A. C., Parsons, Ian W. and Haward, R. N., *Polym.* 1980, 21, 825.
- [10] Malinsky, J., Klaban, J. and Dusek, K., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1971, A5, 1071.
- [11] Simpson, W. and Holt, T., *J. Polym. Sci.*, 1955, 18, 335.

THE KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF VINYL AND DIVINYL MONOMERS

V. A Study on Kinetics, Phase Separation and Gelation of Styrene and Diethylene Glycol Dimethacrylate Copolymerization

LI Xiaodong, CHEN Weizhu, LIU Weiyan and HE Binglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The crosslink copolymerization of styrene (S) and diethylene glycol dimethacrylate (DEGDM) was carried out in and without the presence of diluents, and the kinetics, phase separation and gelation were investigated. The reactivity ratios (60°C) were found to be $\gamma(\text{DEGDM})=1.85$ and $\gamma(\text{S})=0.54$. The dependence of both time and conversion at the onset of gelation on concentration of DEGDM were obtained. And the effect of properties of the reaction and product on crosslinker and diluents were examined systematically. Some experimental results were explained with microgel formation theory.