

· 研究简报 ·

## 丙烯酸 $\beta$ -羟丙酯与苯乙烯共聚合的研究\*

郑承超 冯波

(河南大学化学化工系, 开封, 邮政编码: 475001)

**关键词** 丙烯酸  $\beta$ -羟丙酯、自由基共聚、竞聚率、 $Q$ 、 $e$  值、序列分布

丙烯酸  $\beta$ -羟丙酯 (HPA) 是一种具有多种反应功能的丙烯酸酯类单体, 由它制得的大分子同时带有羧基、酯基和羟基, 因而可用它制备特定功能的大分子如耐火树脂、涂料、油田助剂及水处理剂等<sup>[1,2]</sup>, 国内外对 HPA 的共聚合活性报道很少, CHOW 曾研究过 HPA 与苯乙烯 (St) 的共聚合, 并用 Mayo-Lewis 方程法计算出它们的竞聚率<sup>[3]</sup>. 本文研究了 HPA 与 St 在甲苯溶液中的自由基共聚合, 用 Mayo-Lewis 方程法、FR 法、YBR 法及 K-T 法四种方法分别计算出 St-HPA 共聚合出竞聚率  $r_1$ 、 $r_2$  及 HPA 的  $Q$ 、 $e$  值, 作出了共聚物组成曲线, 并由此计算出 St-HPA 共聚物的平均序列长度及序列长度分布.

原料和试剂: 丙烯酸  $\beta$ -羟丙酯 (HPA), 江苏丹阳后巷化工厂, 用前经减压蒸馏, 取沸点 78—80°C/133.3Pa 馏分; 苯乙烯 (St), 上海试剂一厂, 用前经减压蒸馏精制; 偶氮二异丁腈 (AIBN) 和过氧化苯甲酰 (BPO) 为化学纯, 重结晶两次后使用; 甲苯和丙酮为分析纯, 用前重新蒸馏.

聚合: 采用自由基溶液聚合法, 将两种单体 (HPA 和 St)、引发剂 (AIBN) 及溶剂甲苯依次加入用高纯  $N_2$  置换数次的聚合管中, 在预定温度下聚合一定时间后, 用去离子水凝聚, 再加丙酮溶解, 重复沉淀三次, 于真空烘箱中 60°C 干燥至恒重, 测定共聚合转化率.

共聚物的表征: 共聚物  $[\eta]$  用乌式粘度计在丙酮中于  $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$  测定, 用一点法  $[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}$  计算, 共聚物元素组成用意大利 1106 型元素分析仪测定. 红外光谱用岛津 IR-460 测定. 共聚物的圆二色谱用日本 JASCO-J20c 自动记录旋光仪测定.

### 1. 共聚参数的确定

取不同摩尔比  $[\text{St}]/[\text{HPA}]$  在甲苯中于 80°C 进行共聚合, 引发剂 AIBN 的浓度为 0.084 mol/l, 控制共聚合转化率小于 7%, 将产物三次重沉淀精制, 真空干燥至恒重后进行元素分析, 并计算出共聚物中不同链节的摩尔比, 其元素分析数据及计算结果列于表 1.

利用以上数据, 分别用 Mayo-Lewis 方程法<sup>[3]</sup>、FR 法<sup>[5]</sup>、YBR 法<sup>[6]</sup>及 K-T 法<sup>[7]</sup>计算出 St 与 HPA 的竞聚率, 并根据 Alfrey-Price 公式计算出不同  $r_1$ 、 $r_2$  值时的  $Q$ 、 $e$  值, 这些计算结果列于表 2.

\* 1992 年 4 月 8 日收到

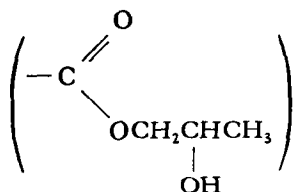
Tab. 1 Experimental results for St( $M_1$ )-HPA( $M_2$ ) system

Run no.	Initial monomer mole ratio $[M_1]/[M_2]$	Elementary analysis of copolymer			Copolymer mole ratio $d[M_1]/d[M_2]$
		C(%)	H(%)	O(%)	
1	0.176	63.40	9.91	28.69	0.359
2	0.429	68.15	8.03	23.82	0.688
3	0.818	71.65	7.93	20.42	1.010
4	1.500	74.50	8.30	17.20	1.434
5	3.000	78.90	7.83	13.27	2.228
6	9.000	84.55	7.92	7.53	4.881

Tab. 2 Reactivity ratios and Copolymerization parameters for St( $M_1$ ) with HPA( $M_2$ )

Calculated method for $r_1, r_2$	$r_1$	$r_2$	$Q_1$	$e_1$
Mayo-Lewis	0.45	0.36	0.76	0.55
FR	0.48	0.32	0.70	0.57
YBR	0.46	0.34	0.73	0.56
K-T	0.48	0.33	0.71	0.56

从表 2 看出, 使用 Mayo-Lewis 方程法计算时得到  $r_1 = 0.45$ ,  $r_2 = 0.36$ , 这与 CHOW C. D. 使用 Mayo-Lewis 方程法得到的竞聚率结果完全一致<sup>[3]</sup>, 当使用 F-R 法、YBR 法及 K-T 法计算竞聚率时, 后三种方法计算所得  $r_1$  和  $r_2$  之值虽然有些波动但变化并不大, 这说明用不同的计算方法可得到基本一致的竞聚率数值。另外, 从 Table 2 还可看出 HPA 的  $Q$  值小于 1, 这说明 HPA 单体形成 HPA 自由基的能力小于苯乙烯单体形成苯乙烯自由基的能力, 而 HPA 的  $e$  值为正值, 说明羟丙酯基



对 HPA 双键的电子效应为吸电子效应, 其结果使 HPA 的双

键带有一定程度的正电性, 使 HPA 易于进行自由基聚合。而苯乙烯的  $e = -0.8$ , 因此 St-HPA 共聚合属于两种单体的  $Q$  值相差不大但  $e$  值相差较大的二元共聚合, 其  $r_1 \cdot r_2 = 0.158$  (K-T 法), 这种共聚合倾向于交替共聚合。

以下就以 K-T 法得到的竞聚率之值进行具体讨论。

## 2. 共聚物组成曲线

根据共聚物组成中 St 链节所占摩尔分数  $F_1$  与单体混合物中 St 所占摩尔分数  $f_1$  的关系, 可以作出 St-HPA 共聚物组成曲线 (图 1)。因为已求得  $r_1 = 0.48$ ,  $r_2 = 0.33$ , 均小于 1, 所以共聚物组成曲线与恒比对角线应相交于一点, 即 St-HPA 共聚合属于有恒比点的非理想共聚合, 此点为恒比共聚点, 在此点

$$F_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = 0.56$$

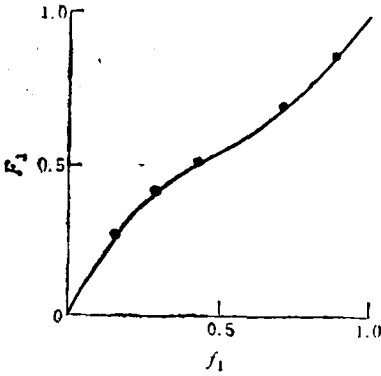


Fig. 1 St-HPA Copolymerization curve

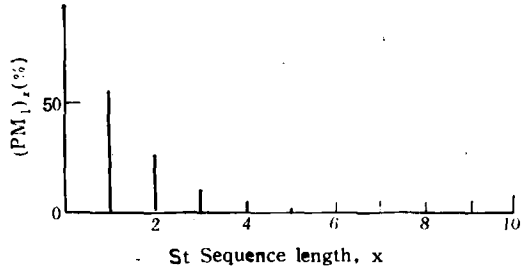


Fig. 2 Sequence-length distribution for St-HPA cop.

( $r_1 = 0.48, r_2 = 0.33, [M_1]/[M_2] = 1.50$ )

3. 共聚物的平均序列长度与序列长度分布

共聚物的微观结构可以定义为  $M_1$  和  $M_2$  序列的各种长度的分布, 即序列长度分布, 而在一个序列之中  $M_1$  和  $M_2$  链节的平均数量即为  $M_1$  和  $M_2$  的平均序列长度. 平均序列长度 ( $\bar{L}$ ) 可由以下公式得出<sup>[4]</sup>

$$\bar{L}_1 = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1$$

$$\bar{L}_2 = r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1$$

现将依据上公式计算出的平均序列长度列于表 3.

Tab. 3 St-HPA Copolymer mean sequence length

No.	$[M_1]/[M_2]$	mean sequence length	
		$\bar{L}_1$	$\bar{L}_2$
1	0.176	1.08	2.88
2	0.429	1.21	1.77
3	0.818	1.39	1.40
4	1.500	1.72	1.22
5	3.000	2.44	1.11
6	9.000	5.32	1.04

$\bar{L}_1$ : Mean sequence length of  $M_1$ (St)  
 $\bar{L}_2$ : Mean sequence length of  $M_2$ (HPA)

从表 3 看出, 随着  $[M_1]/[M_2]$  摩尔比的增加, St 的平均序列长度增加, 而 HPA 的平均序列长度降低.

按照数量链段序列分布函数, 共聚物的序列长度分布是以  $x$  个  $M_1$  序列形成的几率  $(PM_1)_x$  和  $x$  个  $M_2$  序列形成的几率  $(PM_2)_x$  来表示<sup>[4]</sup>, 现用此分布函数处理, 并将

St-HPA 共聚物  $M_1$  单元 (St) 和  $M_2$  单元 (HPA) 的序列长度分布分别绘于图 2 和图 3。

从图 2、图 3 看出, St 和 HPA 共聚合时, 不同序列长度的 St 链段与 HPA 链段出现的几率随序列长度的增加而递减; 在 St 链段序列分布中 1St 段, 2St 段, 3St 段, 4St 段……出现的几率分别为 58.1%, 24.3%, 10.2%, 4.27%……而在 HPA 链段序列分布中, 1HPA 段, 2HPA 段, 3HPA 段, 4HPA 段……出现的几率分别为 82.0%, 14.8%, 2.7%, 0.5%……表现了 HPA 链段的序列分布比 St 链段的序列分布更向短链段分布的方向集中。

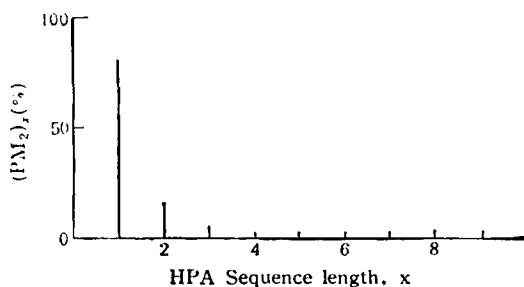


Fig. 3 Sequence-length distribution for St-HPA cop.

( $r_1 = 0.48$ ,  $r_2 = 0.33$ ,  $[M_1]/[M_2] = 1.50$ )

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Whittum, H. A., Hjelm, M. J., U. S. 3940549, 1976, 2, 10
- [ 2 ] Carlos, D. D., Hick, D. D., U. S. 3928667, 1975, 12, 6
- [ 3 ] Chow, C. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 309
- [ 4 ] 潘祖仁, 高分子化学, 化学工业出版社, 北京, 1936, 91
- [ 5 ] Fineman, M., Ross, S. D., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 269
- [ 6 ] Yezrielev, A. I., Brokhina, E. L., Roskin, Y. S., *Vysokomol. Soedin.*, 1969, A 11(8), 1670
- [ 7 ] Kelen, T., Tudos, F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1975, A9(1), 1
- [ 8 ] Kotzeva, L., Mateva, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 1325

## STUDY ON COPOLYMERIZATION OF $\beta$ -HYDROXYPROPYL ACRYLATE AND STYRENE

ZHENG Chengchao, FENG Bo

(Department of Chemistry, Henan University, Kaiheng, Post code: 475001)

### ABSTRACT

$\beta$ -Hydroxypropyl acrylate (HPA) and styrene (St) were copolymerized with ABIN as initiators. The reactivity ratios of the monomers were determined by several methods and the following data were obtained:

$r_{\text{HPA}} = 0.36$ ,  $r_{\text{St}} = 0.45$  (Mayo Lewis method);  $r_{\text{HPA}} = 0.32$ ,  $r_{\text{St}} = 0.48$  (FR method);  $r_{\text{HPA}} = 0.34$ ,  $r_{\text{St}} = 0.46$  (YBR method);  $r_{\text{HPA}} = 0.33$ ,  $r_{\text{St}} = 0.48$  (K-T method). Sequence distribution of HPA-St copolymer were also studied.

**Key words**  $\beta$ -Hydroxypropyl acrylate, Free-radical copolymerization, Reactivity ratios,  $Q, e$  values, Sequence distribution