

## 丙烯酸甲酯-异丁烯交替共聚反应机理和动力学研究\*

戚银城 武冠英 陆革军\*\*\* 魏永康\*\*

(北京化工学院高分子系, 邮政编码: 100029)

### 摘 要

本文研究了丙烯酸甲酯(MA)和异丁烯(IB)在  $AlEtCl_2$ , BPO 存在下的聚合反应机理及动力学。结果表明:当  $[IB] \geq [MA]$  时,共聚是按三元络合单体(T)均聚的机理进行,形成(MA)-(IB)的交替共聚物;当  $[IB] < [MA]$  时,则形成富MA的含MA嵌段序列的共聚物,共聚是由三元络合单体(T)和二元络合单体(B),按无规共聚机理进行的。

**关键词** 丙烯酸酯、异丁烯、交替共聚、动力学

自从1963年 Hirooka 等人,采用  $AlEtCl_2$  首次合成了丙烯腈与烯烃的交替共聚物以来,相继开发了一系列具有交替结构的共聚物。1975年美国 Dupont 公司实现了在  $BF_3$  存在下乙烯-丙烯酸甲酯弹性体的工业化<sup>[1]</sup>,日本的住友化学公司也合成了卤化烷基铝存在下,异丁烯与丙烯酸酯的交替共聚物<sup>[2]</sup>。有关路易斯酸存在下,交替共聚反应的机理有三种观点,第一是交叉增长机理,主要支持者是 Goluber、Zubov 等人。第二种是三元络合物机理,主要支持者是 Hirai 和 Gaylord<sup>[3]</sup>,另一种机理是络合自由基机理,提出者为 Hirooka<sup>[4]</sup>。有关丙烯酸甲酯-异丁烯的聚合机理和动力学研究,报道较少。

我们对 MA-IB 交替共聚物的合成与表征已经发表<sup>[5]</sup>,本文通过紫外光谱等手段,进一步研究了各组分之间的相互作用,进而提出了在不同单体配比下,聚合反应机理及动力学,并通过实验加以验证。

### 实 验 部 分

**原料:** 丙烯酸甲酯(MA),聚合级。北京东方化工厂提供;异丁烯(IB),聚合级。燕山石化总公司提供。以上单体用前均需经干燥处理。过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,经重结晶处理。 $AlEtCl_2$ ,化工部北京化工研究院提供。

**聚合:** 聚合物的合成方法参见文献[5],动力学实验是在膨胀计中进行,络合物光谱研究用日本岛津公司生产的 UV-260型紫外可见分光光度计。

\* 1991年10月8日收到; \*\* 加拿大 polysar 公司高级顾问,我院客座教授; \*\*\* 化工部外事局工作

## 结 果 与 讨 论

## 1. 三元络合物均聚的机理和动力学

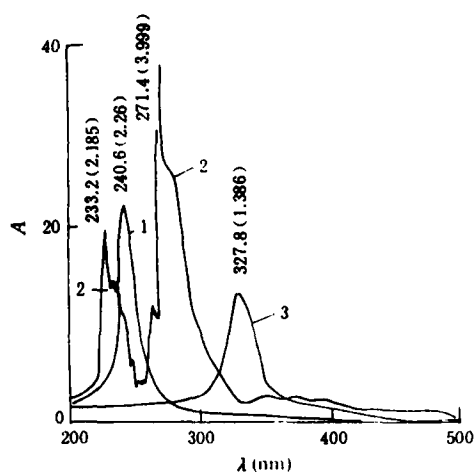
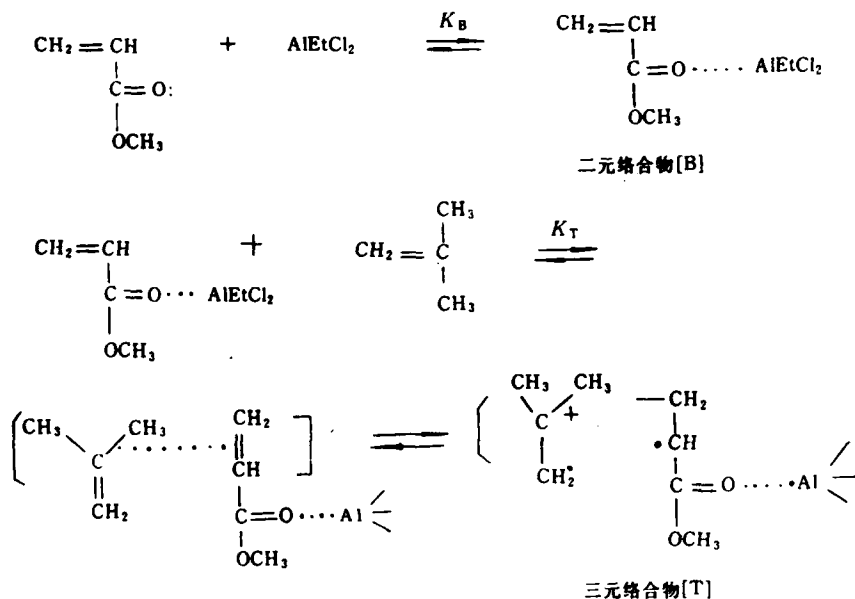


Fig. 1 UV spectra

1-MA in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Reference  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 2-MA-AlEtCl<sub>2</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Reference MA in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 3-(MA-AlEtCl<sub>2</sub>)-IB in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Reference MA-AlEtCl<sub>2</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

(1)二元络合物(B)与三元络合物(T)的形成 Ebdon 和 Gabbott 曾提出, MMA 和  $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  能形成络合物, 得到平衡常数  $K > 100 (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$  的二元络合物<sup>[6]</sup>. 这种络合物的形成是由于 MMA 中羰基上未偶合的电子对与 Al 原子的空轨道相互作用的结果. 本实验采用 UV 分光光度计, 考察了当向 MA 中加入  $\text{AlEtCl}_2$  之后, 在波长为 271.4 nm 处, 出现了较强的吸收峰, 而且颜色发生了变化, 如图 1 (以 MA 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液做参比) 表明: MA 与  $\text{AlEtCl}_2$  发生了络合作用, 继续向该溶液中通入 IB, 则吸收峰位置向长波方向移动, 在 327.8 nm 处又出现了较强的吸收峰, 这些现象表明, 发生了如下的反应.

式中:  $K_B, K_T$  分别为二元络合物、三元络合物络合反应的平衡常数.



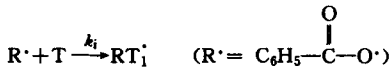
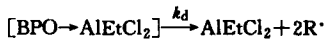
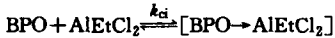
在该体系中, 做为路易斯酸的  $\text{AlEtCl}_2$ , 由于其缺电子性, 很容易与带有多电子的 MA 发生络合作用, 从而降低了 MA 双键的电子云密度, 成为受电子体; 而异丁烯单体中的两个  $-\text{CH}_3$  的推电子性, 成为给电子体. 这一对电子授受体进一步形成电荷转移的三元络合

物[T]. 以此络合物为单体, 进行链增长反应, 从而形成交替共聚物, 即与 Furukawa、Gaylard 等人提出的三分子络合机理一致。

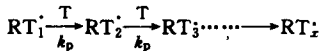
(2) 三元络合物均聚机理及动力学研究 根据上述实验结果, 我们提出如下反应机理:

链引发: 做为自由基聚合的引发剂为 BPO, 在  $AlEtCl_2$  的存在下, 可以降低其分解活化能<sup>[5]</sup>, 因此,  $AlEtCl_2$  也参与了链引发反应。

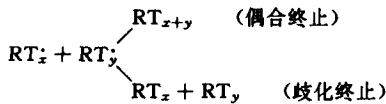
链引发:



链增长:



链终止:



式中:  $K_{ci}$  为引发剂 BPO 与  $AlEtCl_2$  络合反应平衡常数;  $k_d$ 、 $k_i$ 、 $k_p$  分别为引发剂分解速率常数、链引发和链增长速率常数。

按照上述反应历程, 可以得到如下结果:

引发剂浓度:

$$[BPO \rightarrow AlEtCl_2] \rightleftharpoons K_{ci} [BPO] [AlEtCl_2] \quad (1)$$

二元络合物浓度:

$$[B] = K_B [MA] [AlEtCl_2] \quad (2)$$

三元络合物浓度:

$$[T] = K_T [B] [IB] = K_B \cdot K_T [MA] [IB] [AlEtCl_2] \quad (3)$$

引发速率方程:

$$R_i = 2fk_d [BPO \rightarrow AlEtCl_2] = 2fk_d K_{ci} [BPO] [AlEtCl_2] \quad (4)$$

增长速率方程:

$$R_p = -d[T]/dt = k_p [T \cdot] [T] \quad (5)$$

终止速率方程:

$$R_t = -d[T \cdot]/dt = 2k_t [T \cdot]^2 \quad (6)$$

根据稳态假设:  $R_i = R_t$ , 得到

$$[T \cdot] = \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (7)$$

将(3)(7)代入(5), 令  $K = k_p \left( \frac{fk_d K_{ci}}{k_t} \right)^{1/2} K_T K_B$  则得到动力学方程为:

$$R_p = K [BPO]^{1/2} [AlEtCl_2]^{3/2} [MA] [IB] \quad (8)$$

(3) 三元络合物均聚的动力学实验证据 为了验证上面推出的动力学方程, 我们利用

膨胀计做了几组时间~转化率关系曲线如图2,3,取低转化率下曲线斜率(K)对 $[\text{AlEtCl}_2]^{3/2}$ , $[\text{BPO}]^{1/2}$ 作图,得到图4,5结果.

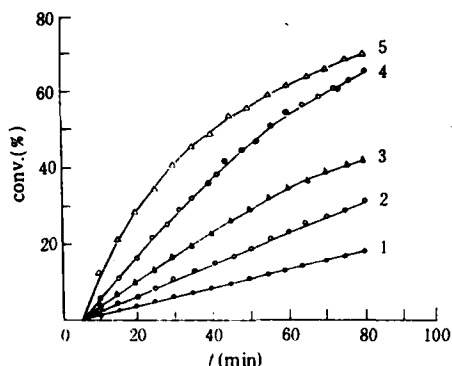


Fig. 2 Correlation between conversion and time of different  $[\text{AlEtCl}_2]$

1.  $[\text{AlEtCl}_2]=0.035 \text{ mol/l}$ ; 2.  $[\text{AlEtCl}_2]=0.060 \text{ mol/l}$ ;
3.  $[\text{AlEtCl}_2]=0.080 \text{ mol/l}$ ; 4.  $[\text{AlEtCl}_2]=0.100 \text{ mol/l}$ ;
5.  $[\text{AlEtCl}_2]=0.140 \text{ mol/l}$ ;  $T=40^\circ\text{C}$   $[\text{MA}] =$   
 $[\text{IB}]=1 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{BPO}]/[\text{MA}]=0.005$

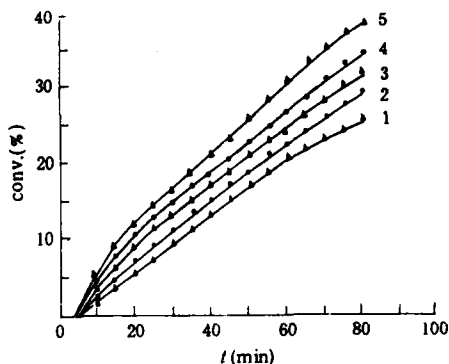


Fig. 3 Correlation between conversion and time of different  $[\text{BPO}]$

1.  $[\text{BPO}]=0.002 \text{ mol/l}$ ; 2.  $[\text{BPO}]=0.003 \text{ mol/l}$ ;
3.  $[\text{BPO}]=0.004 \text{ mol/l}$ ; 4.  $[\text{BPO}]=0.005 \text{ mol/l}$ ;
5.  $[\text{BPO}]=0.007 \text{ mol/l}$ ;  $T=40^\circ\text{C}$

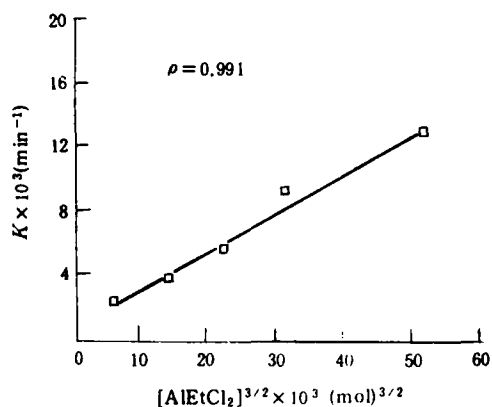


Fig. 4 Correlation between polymerization rate and  $[\text{AlEtCl}_2]^{3/2}$

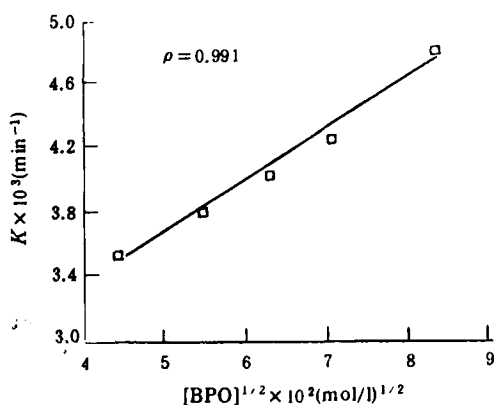


Fig. 5 Correlation between polymerization rate and  $[\text{BPO}]^{1/2}$

为了考察反应速率与单体浓度的关系,实验研究了反应速率与单体总浓度的关系如图6,  $\frac{1}{1-x}$ 与 $t$ 基本上呈直线关系,表明反应速率与单体总浓度呈二级关系,又研究了与 $[\text{MA}]$ 的关系,如图7,8,表明与 $[\text{MA}]$ 呈一级关系,由于 $\text{MA}$ 与 $\text{IB}$ 以1:1络合形式存在,因此可以说明反应速率也与 $[\text{IB}]$ 呈一级关系,上述实验结果与前述理论推导基本一致,说明三元络合物均聚机理的可靠性.

## 2. 三元络合物与二元络合物无规共聚机理

当投料时单体中 $[\text{MA}]>[\text{IB}]$ 时,所得共聚物中 $\text{MA}$ 含量明显增加,元素分析和 $^{13}\text{C}$ -NMR表明它是含 $\text{MA}$ 嵌段的无规共聚物<sup>[5]</sup>. Hirai曾指出,类似情况下的共聚是按三元

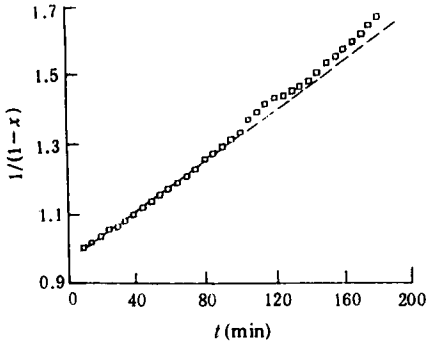


Fig. 6 Correlation between  $1/(1-x)$  and time [BPO] = 0.004 mol/l, [MA]=[IB]=1.0 mol/l, [AlEtCl<sub>2</sub>] = 0.05 mol/l  
 $x$ : conversion.  $T=30^{\circ}\text{C}$

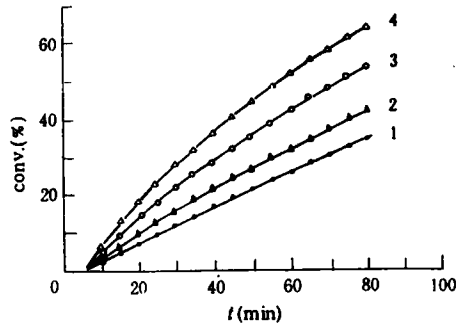


Fig. 7 Correlation between conversion and time of different [MA]  
 1. [MA]=0.8mol/l; 2. [MA]=1.0 mol/l;  
 3. [MA]=1.2 mol/l; 4. [MA]=1.4mol/l;  
 [AlEtCl]/[MA]=0.05 [BPO]/[MA]=0.005  
 $T=40^{\circ}\text{C}$

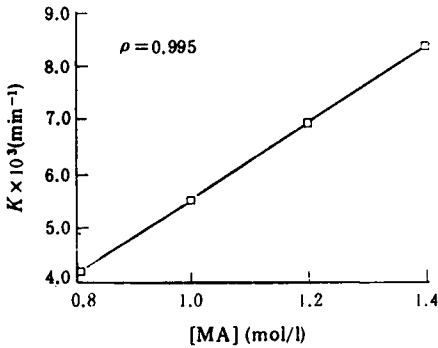


Fig. 8 Correlation between polymerization rate and [MA]

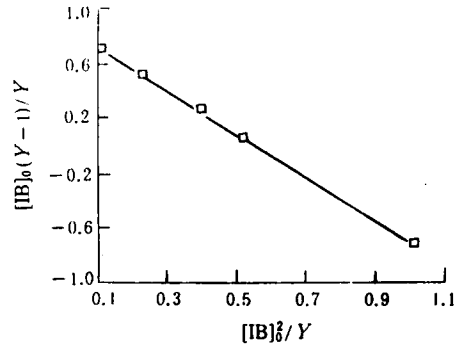
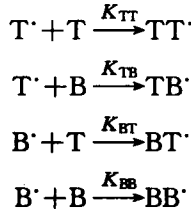


Fig. 9 Correlation between  $[\text{IB}]_0(Y-1)/Y$  and  $[\text{IB}]_0^2/Y$

络合物与二元络合物无规共聚机理进行的<sup>[3]</sup>。据此,共聚反应,应有以下几种情况:



代入 Mayo-lewis 二元共聚微分方程式,得到如下结果:

$$\frac{d[\text{T}]}{d[\text{B}]} = \frac{[\text{T}]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{T}]r_{\text{T}} + [\text{B}]}{[\text{B}]r_{\text{B}} + [\text{T}]} \tag{9}$$

$$\text{令: } \frac{d[\text{T}]}{d[\text{B}]} = y, \quad \frac{[\text{T}]}{[\text{B}]} = x$$

$$r_{\text{T}} = K_{\text{TT}}/K_{\text{TB}}, \quad r_{\text{B}} = K_{\text{BB}}/K_{\text{BT}}$$

式中:  $\frac{d[T]}{d[B]}$  是共聚物中交替链段与均聚链段之比,  $[T]/[B]$  是三元络合物与二元络合物浓度之比,  $\gamma_T, \gamma_B$  分别为三元络合物和二元络合物的竞聚率。

由于  $[T] = K_T[B][IB] = K_T[B]([IB]_0 - [T])$

因  $[IB]_0 \gg [T]$

故  $[T] = K_T[B][IB]_0$

$[T]/[B] = K_T[IB]_0$

(9)式整理后得到: 
$$[IB]_0 \frac{y-1}{y} = \frac{r_T K_T [IB]_0^2}{y} - \frac{Y_B}{K_T} \quad (10)$$

若(10)式成立,则以  $[IB]_0 \frac{y-1}{y}$  对  $[IB]_0^2/y$  作图应得到一直线,如图9所示. 表明,二者呈现很好的直线关系,因此我们认为:当  $[MA] > [IB]$  时,聚合反应是按三元络合物与二元络合物无规共聚机理进行的。

### 参 考 文 献

- [1] Logothetics, A. L., Mckean, J. M., *J. Polym. Sci.*, **1974**, B12, 131
- [2] Mitsutani, A., *Chem. Econ. Eng. Rew.*, **1977**, 9(1), 18
- [3] Hirai, H., *J. Makromol. Sci., Chem.*, **1975**, A9, 883
- [4] Hirooka, M., *J. Polym. Sci.*, **1972**, B10, 171
- [5] G. Y. Wu, Y. C. Qi, G. J. Lu, Y. K. Wei, *Polymer Bulletin*, **1989**, 22, 393-400
- [6] Ebdon, J. R., Gabbott, N. P., *Polymer*, **1983**, 24, 565

## THE KINETICS AND MECHANISM OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE AND ISOBUTYLENE

QI Yincheng, WU Guangying, LU Gejue, WEI Yongkang

(Department of Polymer Science, Beijing Institute of Chemical Technology, Post code: 100029)

### ABSTRACT

The kinetics and mechanism of copolymerization of methyl acrylate (MA) and isobutylene (IB) in the presence of  $AlEtCl_2$  and benzoyl peroxide (BPO) has been examined. It is suggested that when  $[IB] \geq [MA]$ , the copolymerization proceeds via a homopolymerization of a three-component complexed monomer (T) to form the alternating MA-IB copolymer. When  $[MA] > [IB]$ , the formation of a MA-IB copolymer rich in MA and containing MA blocks may occur through the copolymerization of a three-component complexed monomer (T) and a two-component complexed monomer (B), or simply MA.

**Key words** acrylate, isobutylene, Alternating copolymerization, Kinetics