

苯乙烯-双烯 A 交联共聚 凝胶、溶胶的生成与转化*

杨 柏 高明远 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 邮政编码: 130023)

摘 要

本文结合提取、凝胶色谱等方法测定了苯乙烯-双烯 A 交联共聚过程的转化率曲线. 通过研究发现, 凝胶在交联共聚一开始就产生, 且整个反应过程都在不断地生成; 转化率40%以前几乎无溶胶生成, 此后生成的溶胶仍不断地向凝胶转化; 刚生成溶胶时其分子量高、分布窄, 其后分子量变低、分布变宽; T_g 以上温度的热处理发生进一步聚合反应, 当双烯 A 摩尔浓度 $< 3.3 \times 10^{-4}$ 时, 溶胶分数增加, A-MA 摩尔浓度 $> 5.0 \times 10^{-4}$ 时, 凝胶分数增加, 这是双烯 A 悬吊双键及单体苯乙烯进一步反应的结果.

关键词 交联共聚、凝胶溶胶的生成与转化、凝胶色谱

苯乙烯本体自由基聚合很慢, 不利于浇铸成型^[1]. 但如加入共聚单体^[2,3]或少量交联剂^[4], 可大大加快固化速度. 交联单体的不同, 聚合工艺条件的改变都将影响单体与交联单体的交联共聚过程; 共聚过程将直接影响共聚物的结构如共聚物的组成, 凝胶、溶胶分数, 溶胶分子量、分子量分布, 交联度等; 而共聚产物的结构又决定聚合物所具有的性能. 因此, 研究交联共聚反应过程与共聚物结构、性能的关系是很有意义的.

实 验 部 分

1. 试剂和原料

乙醇、氯仿等为 AR 级; THF 为 AR 级经精馏脱气除氧后使用; 苯乙烯为 CP 级经减压分馏精制, BPO 为 CP 级经重结晶精制.

2. 双烯 A(A-MA)的合成

192 ml H_2O 溶解 18.0 g KOH, 冷却后加入 22.8 g 双酚 A 搅拌溶解, 加入 30 ml CH_2Cl_2 及 0.6 g 四丁基溴化铵, 用 30 ml CH_2Cl_2 溶解 20 ml 甲基丙烯酰氯滴入反应器中, 水浴温度 5—15°C. 滴加完毕继续反应 0.5—1 h, 分去水层, 油层用去离子水洗至中性. 放出油层, 减压除去溶剂得白色粉末 A-MA, 熔点 70.5—71.5°C, 产率 $> 95\%$.

* 1991年7月30日收到; 国家自然科学基金资助项目

3. 交联聚苯乙烯样品的合成

按预定比例混合 A-MA 及苯乙烯,过滤,加入 0.2% 的 BPO 于 85—90℃ 水浴中预聚至一定粘度,浇入模具中,于 58℃ 固化 24 h, 81℃ 固化 9 h, 93℃ 固化 5 h, 113℃ 热处理 5 h, 冷却脱膜即得样品。

4. 凝胶、溶胶的分离

将准确称重的 0.5 g 左右上述样品置于预先处理、恒重的铜篮中,以 HCCl_3 为溶剂抽提一周,将铜篮及内部样品一并取出,于真空烘箱中除去氯仿至恒重,得提取前后的重量差为可溶部分,总量减去可溶量即为凝胶量。为方便起见,本文将可溶部分作单体小分子与高分子区分,其中的高分子部分称为溶胶。

5. 溶胶部分的 GPC 测定

将可溶部分转移至 THF 中,用日本岛津 LC-4A 型高效液相色谱仪,吉林大学产 1010 混合填料凝胶色谱柱,紫外检测 270 nm,室温测定。

结果与讨论

1. 凝胶色谱法测定交联共聚反应的单体转化率

单体转化率(P)是研究聚合反应过程的重要参数,对于线性自由基聚合反应,测定单体转化率的方法很多,一般多采用分离聚合物称重法和膨胀计法。对于交联聚合产物,沉淀分离困难,聚合时产生气泡及高转化率时体积收缩的非直线关系等影响,使膨胀计法测定单体转化率时往往带来误差。本文采用溶剂(HCCl_3)提取样品的可溶部分,凝胶色谱测定可溶部分的小分子单体含量的方法,准确地测定了聚合产物中的单体转化率。在紫外检测波长 270 nm 下用已知的标准样品标定单位重量的 PS、A-MA 及单体苯乙烯的紫外吸收值之比。如图 1A 线是用标准物 PS、A-MA 及苯乙烯,重量比为 69.82:14.62:15.56 的混合物所测的 GPC 流出曲线,其吸收峰面积比为 19.86:27.03:53.11。经计算得单位重量物质的紫外吸收值之比为 PS:A-MA:St=1:6.5:12.0。可见单体苯乙烯的紫外吸收值比 PS 高一个数量级,因此本方法测苯乙烯含量的灵敏度很高,特别适用于测定苯乙烯含量较低的样品,并且,根据样品中苯乙烯含量的高低可选择合适的波长,苯乙烯单体含量低时,降低波长有利,因为波长越短苯乙烯的紫外吸收值越高。典型的可溶部分凝胶色谱如图 1B 线所示,其中 A-MA 含量很少几乎不能检测到。用本方法测得 A-MA 摩尔浓度为 40×10^{-4} 的共聚体系预聚、固化过程中单体转化率的实验数据如图 3A 线所示,最后的单体转化率达 99.6%。

2. 苯乙烯交联共聚与均聚固化速度比较

为了解苯乙烯本体交联共聚反应速率与苯乙烯均聚的差异,用如上方法测定了预聚反应后于 58℃ 固化时,两个体系不同时间的单体转化率如图 2 所示。发现:(1)凝胶的形成对体系的粘度贡献很大,同样浇铸粘度下,均聚体系的单体转化率为 10% 左右,而交联体系只有 1% 左右;(2)交联共聚体系有明显的自加速过程,苯乙烯均聚时几乎没有自加速过程,只在 50 h 至 54 h 左右转化率变化稍大(66.7—80.8%),在这以前,转化率与固化时间几乎为直线关系;(3)交联共聚体系在该温度下的最高转化率(98.6%)高于均聚体系

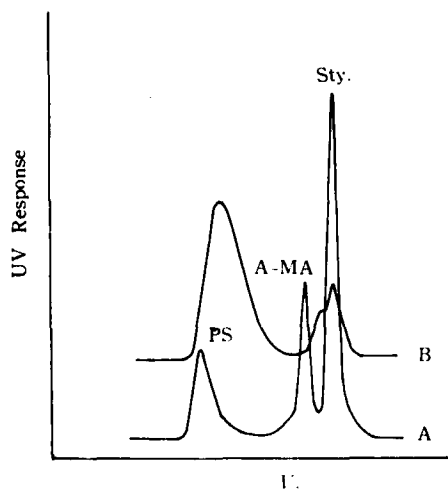


Fig. 1 GPC chromatograms of sample and standards

A: The standards of mix-sample, ratio of weight is;

$$PS:A-MA:St = 69.82:14.62:15.56$$

B: Sol of one of crosslinked copolymer

(91.6%); (4) 达到该温度下最高转化率的时间差别很大, 交联共聚体系为 24 h, 均聚体系为 70 h. 这说明 A-MA 与苯乙烯单体有较大的共聚活性, 使体系聚合速率加快. 由于聚合热、粘度等因素的影响较大, 交联体系有明显的自加速现象. 在自加速反应过程中, 体系的温度升高, 超过水浴温度 (58°C), 从而与均聚体系相比能达到较高的单体转化率.

3. 交联共聚过程中凝胶、溶胶的生成

如图 3B 线是 A-MA 摩尔浓度为 40×10^{-4} 共聚体系凝胶含量随反应时间、反应温度等条件变化的实验数据. 预聚阶段 (温度 85—90°C) 凝胶含量 0.9%, 24 h 后达 92.0%, 此时反应已基本完成, 单体转化率已达 98.6%; 升温固化阶段体系中凝胶含量及单体转化率已不再增加很多.

于 T_g 以上温度 (110—115°C) 的热处理对共聚产物中凝胶含量有一定的影响. 如图 4 是热处理前后不同交联剂含量样品凝胶分数变化的实验数据, 可见 A-MA 含量较多时, 热处理后凝胶含量均有增加, 其量为 2% 左右. 其可能的原因: (1) T_g 以上温度, 体系从玻璃态变为高弹态, 聚合物链段的运动增加了分子间的碰撞几率; (2) 110—115°C 时苯乙烯可以热引发聚合, 增加了自由基的浓度; (3) A-MA 共聚过程中由于在分子链中不利位置等因素的影响, A-MA 分子可能只有一端参与聚合反应, 而另一端处于悬吊状态, T_g 以上温度时为这种不利的悬吊双键提供了能量, 增加了处于有利空间位置的几率.

4. 交联共聚过程中凝胶与溶胶的竞争

由于 A-MA 具有丙烯酸酯结构, 与苯乙烯的共聚活性很高^[2,3], 因此反应一旦开始 A-MA 首先参与聚合生成凝胶, 而几乎没有溶胶产生. 这与多官能度缩合聚合反应的凝胶化过程恰好相反. 实验表明, 在固化反应初期 (固化反应 10 h 以前), 可溶部分没有溶胶, 聚合的苯乙烯全部形成凝胶; 固化 13 h 左右, 用凝胶色谱在可溶部分中能检测到溶胶的存在, 其含量很小占可溶部分的 6%, 总量的 2.4%. 如图 3C、D 线是溶胶所占可溶部分及样品总量的百分含量随时间、温度条件变化的实验数据. 将凝胶、溶胶含量对单体转化

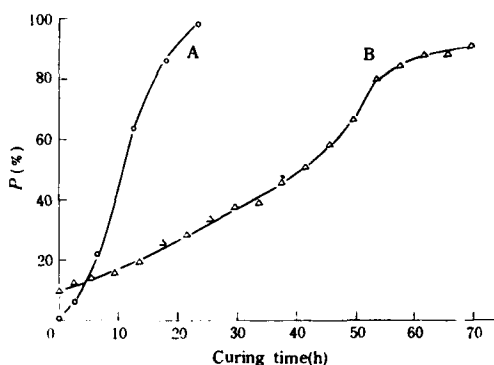


Fig. 2 The relations between conversion P and

reaction time in the cured period at 58°C

A: Copolymerization of A-MA and Styrene

B: Homopolymerization of Styrene

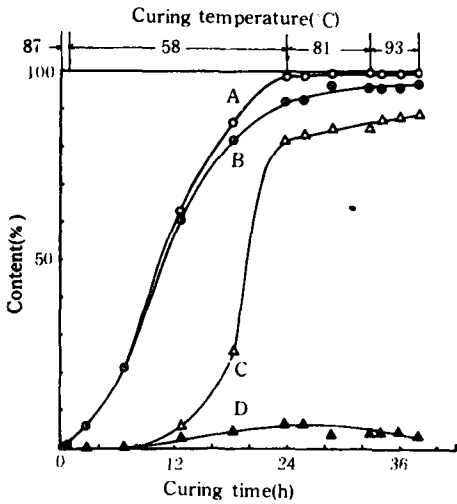


Fig. 3 The relations of reaction time and conversion (A), gel fraction (B), Soluble parts (C) and sol fraction (D) at different cured temperature. The content of A-MA in Styrene is 40×10^{-4} mol

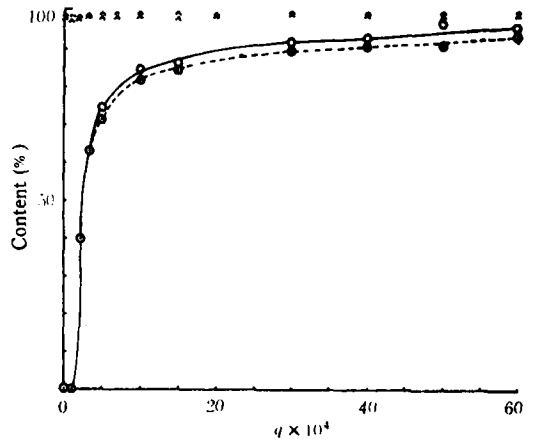


Fig. 4 The variation of gel fraction and monomer conversion of the crosslinked copolymer for various contents of A-MA after the heat treatment at 110—115°C. Distance of symbol Δ represents the variation of monomer conversion, before heat treatment, — after heat treatment

率做图(如图5),可见转化率40%以前无溶胶生成,以后开始产生溶胶,在高转化率时可溶部分的苯乙烯才大比例地生成溶胶,如图5B线所示,但其所占样品的含量也很低(<7%).在以后的升温固化阶段,溶胶含量有所下降,这说明生成的溶胶还可以转化为凝胶,如图3中D线所示。

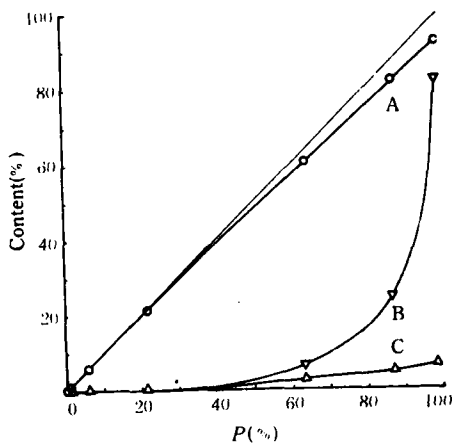


Fig. 5 The relation of monomer conversion and gel fraction (A), soluble part (B) and sol fraction (C)

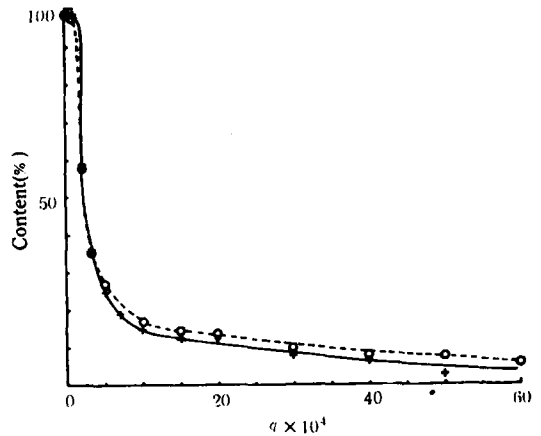


Fig. 6 Variation of sol fraction of the crosslinked copolymer after heat treatment for various content of A-MA

5. T_g 以上温度热处理溶胶向凝胶的转化

由于 T_g 以上温度的热处理,具有悬吊双键的高分子(包括凝胶及溶胶两部分)及单

体苯乙烯、A-MA 都可能进一步发生聚合反应,使凝胶量增加. 究竟有否悬吊双键参与反应,溶胀向凝胶转化量占凝胶增加总量部分的多少?为此我们将热处理前后样品的溶胶分数变化的实验数据绘入图6. 可见,当交联单体 A-MA 含量高时,热处理后溶胶量低于热处理前,其量与小分子单体减少量相比占凝胶增量的大部分. 这说明交联共聚过程中体系中确有悬吊双键,而热处理时由于具有悬吊双键的溶胶参与反应使溶胶含量减少、凝胶增加;当 A-MA 含量较低时未反应的 A-MA 及悬吊双键很少,热处理只使小分子进一步聚合生成高分子,连到凝胶上的高分子很少,因此,溶胶量增加,小分子含量相对减少而凝胶量几乎不变. 实验结果证实了这一点,如图6A-MA 低含量部分. 而导致热处理前后溶胶增、减的 A-MA 含量分界线是摩尔浓度 $3.3-5 \times 10^{-4}$,相应的凝胶分数为65—70%.

除溶胶含量下降外,热处理使小分子单体含量减少,转化率有所增加. 如图7所示,热处理后可溶部分溶胶相对含量增加,小分子含量相对减少,这是单体参与聚合反应的结果. 热处理带来的不仅是进一步的交联反应,也使单体聚合生成高分子,包括溶胶和凝胶. 因此,对苯乙烯本体聚合产物适当的热处理不仅会减少和消除样品中的聚合应力,也使产物进一步聚合完全,降低小分子挥发物的含量.

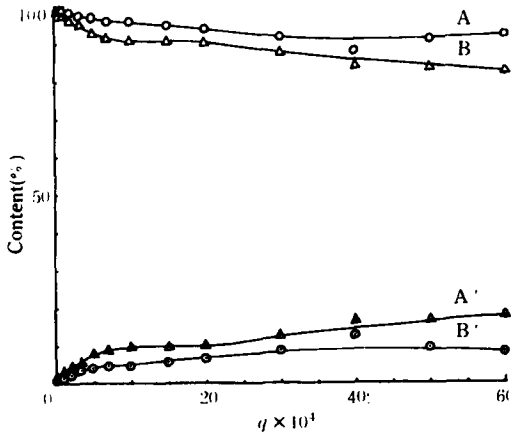


Fig. 7 The change of content of sol and monomer in soluble part. B and A represent the content of sol before and after heat treatment; B' and A' represent the content of monomer before and after heat treatment

6. 交联共聚过程中溶胶的分子量变化

为讨论交联共聚过程中溶胶向凝胶转化时溶胶的分子量特征,将固化阶段溶胶的凝胶色谱进行比较如图8. 可见随固化时间的增加,单体转化率的提高,溶胶分子量上限有变低趋势. 这说明在低温固化阶段样品中的溶胶含量上升时也有溶胶向凝胶的转化. 但分子量上限的变低与下限相比,其幅度还相差很大. 由前面的讨论可知溶胶的产生是在体系流动性很差(单体转化率及凝胶含量 $>50\%$)以后,这时由于单体浓度还比较大,最初生成的溶胶其分子量较高. 随着固化的进行,单体转化率及凝胶量的增加,单体浓度下降,单体聚合时受到浓度和空间阻碍的限制,生成的溶胶分子量越来越低,使溶胶总体的平均分子量下降,分子量分布变宽.

总之,决定共聚交联反应体系凝胶、溶胶竞争的因素,除了共聚过程中单体浓度和凝胶分数外,主要是交联单体的共聚活性. 共聚活性高的交联单体使聚合反应一开始就生成

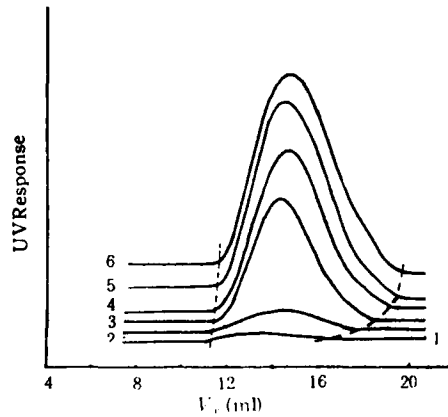


Fig. 8 GPC chromatograms of sol of the crosslinked copolymer in various conditions of cured time and temperature.

The content of A-MA is 40×10^{-4} mol

No.	temp. (°C)	time (h)	temp. (°C)	time (h)	temp. (°C)	time (h)	temp. (°C)	time (h)	Conversion (%)
1	58	13							63.1
2	58	18.5							86.6
3	58	24							98.6
4	58	24	81	2					98.7
5	58	24	81	10	93	3			99.44
6	58	24	81	10	93	3	113	5	99.69

凝胶,最后产生溶胶;共聚活性低的交联单体使聚合反应先生成溶胶后形成凝胶,以上两种情况都会生成一定量的溶胶.溶胶分数越小,交联度越高,聚合产物的耐热、耐磨、耐溶剂、表面硬度、抗蠕变性越好^[5].因此,只有当共聚单体活性适当时,生成的共聚物具有较大的凝胶分数和交联度,材料才有更好的性能.

参 考 文 献

- [1] Calvin E. Schildknecht, Irving Skeist, *Polymerization Processes*, John Wiley & Sons, 1977, 62
- [2] Kerber R., *Makromol. Chem.*, 1966, 96, 30
- [3] Nikolayev A. F., Gal'perin V. M., *Vysokomol. Soed.*, 1967, A9 2469
- [4] Beattie J. O., *Mod. Plast.*, July, 1956, 33, 109
- [5] Tony Kaiser, *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 373-450

THE FORMING AND TRANSFORMING OF GEL AND SOL IN THE CROSSLINKING COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH BISMETHYL ACRYLATE BISPHENOL-A

YANG Bai, GAO Mingyuan, SHEN Jiacong

(*Chemistry Department, Jilin University, Changchun, Post code: 130023*)

ABSTRACT

In this paper, abstraction and gel permeation chromatography (GPC) were used to determine the monomer conversion in the crosslinking copolymerization of styrene with bismethyl acrylate bisphenol-A. It is indicated that A-MA possesses high copolymerizing reactivity with styrene. Affected by heat of polymerization and viscosity of the system, the crosslinking copolymerization has obvious self-acceleration. In the self-acceleration, the temperature of the system is higher than the water bath temperature (58°C), so the crosslinking copolymerization will reach high monomer conversion comparing to homopolymerization of styrene. The experimental results showed that because of the high copolymerization reactivity of A-MA, gel forms as soon as the reaction starts, but sol forms very little, before the monomer conversion rises to 40%. When sol forms 2.4% in the system, the monomer conversion will reach 63.1%, and the sol is continuously transfer to gel in the whole polymerization. This is opposite to the gelation in the condensing polymerization of multi-functional groups. Gel fraction of crosslinking copolymer is affected by the heat treatment at temperature above T_g . When A-MA is up to a certain content ($A-MA > 5.5 \times 10^{-4}$), the gel fraction will increase. At the same time, the amount of styrene will decrease after heat treatment; The sol fraction will decrease when the concentration of A-MA is high ($> 5.5 \times 10^{-4}$) and increase when the concentration of A-MA is low ($< 3.3 \times 10^{-4}$), because of the reaction of the double bond suspending in the system. The initial formed sol has very high MW. Through studying the GPC curves, it is found that the higher the monomer conversion is, the lower the MW of forming sol becomes. This lead to the widening of MW distribution and the lowering of MW of whole sol in the sample.

Key words Crosslinking copolymerization, The forming and transforming of gel and sol, GPC