

甲基丙烯酸甲酯与双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚反应动力学*

陈伟朱 赵芬芝 林雪** 宋正纪 何炳林

(南开大学高分子化学研究所,天津,邮政编码: 300071)

摘 要

本文研究了 α -甲基丙烯酸甲酯和双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯在致孔剂甲苯和 2-乙基丁醇存在下的共聚反应动力学,讨论了单体比例、致孔剂的性质和用量对共聚合反应动力学的影响。

关键词 聚合反应动力学、共聚合反应、大孔吸附剂、 α -甲基丙烯酸甲酯、双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯

自六十年代大孔离子交换树脂出现,聚合物化学在一些新的令人感兴趣的领域做出很大贡献,众所周知的有聚合物试剂、聚合物键合催化剂、固相合成、固定化酶和固定化细胞、以及聚合物色谱担体等。然而对大孔共聚物孔道结构形成机理的研究尚不够深入,据认为这些结构参数是共聚合反应的凝胶化点、相分离(浊度的发生和发展),以及共聚合反应动力学。在前人分散研究的基础上^[1-3],自1980年作者及其同事先后研究了苯乙烯/二乙烯苯^[4]、苯乙烯/一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯^[5]、甲基丙烯酸甲酯/双 α -甲基丙烯酸乙二醇酯^[6]三个体系的凝胶化点,相分离及聚合反应动力学。本工作是最后一个体系研究工作的一部分,主要研究它的聚合反应动力学。

实 验 部 分

1. 试剂

同文献[8]。

2. 聚合反应动力学曲线的测定

在若干个有橡胶垫密封的带盖小瓶中,装入一定配比的反应液,各放入一个小磁针,用液氮冷冻并用高纯氮排气两次,在磁力搅拌器上加热(油浴温度控制在 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$),观察小磁针从转动到颤动的交界点,此点为凝胶化点,取样时间为 1/4、1/2、3/4、1、2、3、4 小时(每次取一个小瓶),用液氮速将样品冷却以终止反应,加入正十四碳烷(内标物)的二硫化碳(溶剂)溶液,放置过夜。

用气相色谱法(上海分析仪器厂 100 型)测定反应体系在不同反应时间的单体残量,

* 1990年9月27日收到;国家自然科学基金资助课题;** 通讯联系人。

计算单体摩尔百分转化率对时间作图得到动力学曲线。

气相色谱操作条件: 5% 聚乙二醇 ($M = 10,000$) 柱 2 米, 10% 液晶柱 1 米, 担体为 6201 红色担体。以氮气为载气, 用氢火焰检测。温度: 柱温 160°C , 检测 150°C , 气化 280°C , 出口 120°C 。气体流速: N_2 10 毫升/分, H_2 30 毫升/分, 空气 580 毫升/分, 柱前压 1.6 公斤/平方厘米。

孔径分布及平均孔径测定同前文[8]。

结果和讨论

1. 共聚合反应动力学

在甲苯存在下, MMA/EGDM 共聚合反应可以做出三条动力学曲线, 一条是 MMA 单体的转化速率曲线, 一条是 EGDM 交联剂的转化速率曲线, 还有一条是两种单体总转化率曲线。三条曲线为一组。本工作共研究了六组曲线, 其中 EGDM 的用量分别为 10、20、40、60、80、100% (其余单体为 MMA, 总量构成 100%, 致孔剂甲苯用量为单体总量的 100%)。现以 EGDM 用量为 60% 一组曲线为代表 (见图 1) 加以说明。

从图 1 可见, 每一条曲线大体可以分为三个阶段: 从反应开始至凝胶化点为反应第一阶段, 此时产生初始网状结构, 其单体转化率较低, 一般在 10% 以内 (见表 1)。由于初始网状结构的贡献, 使体系中未反应单体的扩散受到影响, 从而产生了聚合反应的自加速效应, 形成反应的第二阶段, 这是单体转化为共聚物的主要阶段 (结果见表 2)。从前文[8]的浊度曲线可知相分离的发生和发展也在这段时间, 因此这是大孔结构生成阶段。反应的第三阶段单体转化速率变缓。

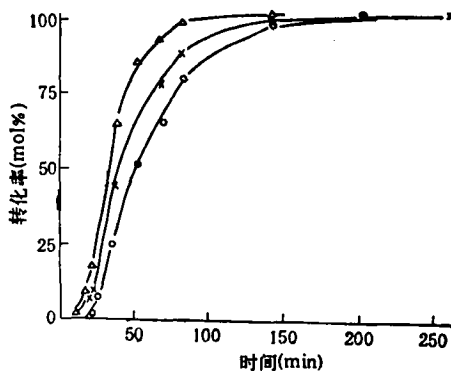


图 1 EGDM 60% 共聚合反应动力学曲线
(Δ) EGDM, (\square) MMA, (\times) EGDM + MMA

表 1 凝胶化点转化率*

EGDM 用量 V(%)	单体总转化率 (mol %)	EGDM 转化率 (mol %)
10	4.6	24
20	4.2	17
40	4.0	5.3
60	6.0	18.5
100	7.0	/

* 反应温度 60°C , 致孔剂为甲苯 100%(V/V)

表 2 反应后期转化率*

EGDM 用量 V(%)	单体总转化率 (mol %)	EGDM 转化率 (mol %)
10	79	98.5
20	74.5	99
40	77	85
60	75	90.5
100	61.5	/

* 反应温度 60°C , 致孔剂为甲苯 100%(V/V)

从反应动力学曲线还可以看到, EGDM 聚合速率高于 MMA 单体聚合速率, 其后果是双烯单体在反应期间生成的聚合物体内分布不均, 这种共聚物组分的不均匀性在

EGDM 用量低于 20% 情况下无意义,因为几乎得不到大孔结构的树脂。当 EGDM 用量大于 20% 可以看到,在总转化率达到 80% 左右 EGDM 几乎全部消耗,而此时尚有 20% 的 MMA 单体残留于共聚物中,但随着 EGDM 在起始单体混合物中浓度的增加,这种差别变的不明显。

2. EGDM 用量的影响

双烯烃单体进行自由基聚合时,是一个双键先反应,另一个以悬挂双键的形式存在^[3],所以在反应第一阶段中 EGDM 的一个双键先打开参加聚合,同时生成了含有悬挂双键的链自由基 $P\cdot$,随着单体转化率的提高, $P\cdot$ 的大小和数目都增加,在凝胶化点时悬挂双键含量达最高值(结果见表 3)。

表 3 悬挂双键的测定

聚合反应时间 min	2	7	50	120	240	360
C = C (%)	4.68	3.86	2.65	2.11	2.00	1.79

EGDM 80%, 甲苯 150% 60°C 反应,凝胶化时间为 2 分

在链增长过程中 $P\cdot$ 可能发生两种反应:一种是链内悬挂双键与末端自由基发生链内环化反应,另一种是与其它链反应产生链间的交联,但这两种反应的竞争在各种交联度下的进行情况是不同的。

(1) 内环化现象:链内交联是随交联剂浓度的增大及致孔剂用量的增加而增加,但是当体系中的 $P\cdot$ 的大小和数量增加到一定的时候,则体系中的 $P\cdot$ 将发生链间的交联反应,形成初始网状结构(凝胶化点)。

(2) 自加速效应:在反应的第二阶段,由于 $P\cdot$ 被限制在网状结构中,所以链终止反应相对变慢,而链增长反应相对加快,可看出聚合反应的自加速效应。图 2 为在甲苯(单体用量的 100%)存在下不同 EGDM 用量对共聚合体系聚合反应动力学曲线,从中看到随交联剂用量的增加自加速效应增强,但到 EGDM 100% 时自加速效应反而变弱。可能是单体的扩散受阻所致,总的规律是自加速效应随 EGDM 用量而变化:80% > 60% > 40% > 20% > 10% > 100% (见图 2)。其规律与前文浊度曲线规律一致,即自加速效应

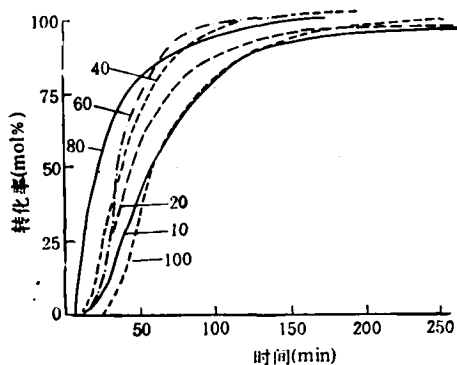


图 2 各种交联度下单体总转化率动力学曲线 (图中所标数字为 EGDM %)

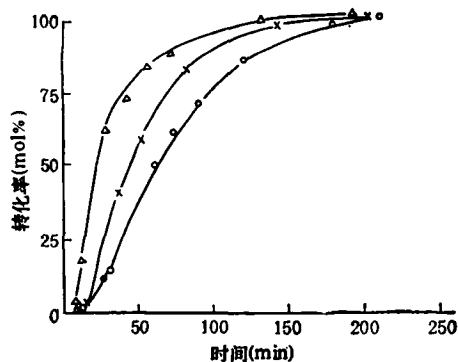


图 3 甲苯用量对 MMA/EGDM 共聚合反应动力学的影响 (Δ) 100%, (\times) 150%, (\square) 200% 甲苯

以及有效交联与体系的相分离的发生和发展相呼应,宏观上则表现为大孔结构中孔分布的变化(随 EGDM 用量增加孔分布变宽,其中 100% 时有例外)。

3. 致孔剂用量的影响

以甲苯为致孔剂对共聚合体系主要起到稀释作用,从动力学曲线看,聚合反应总的速率明显降低(图 3)。前文已提出,网状聚合物内存在一种弹性收缩力(γ -induced syneresis)同时又存在甲苯的溶剂化力,由于甲苯用量的增加使后一种力变大,因此脱缩推迟产生,从共聚物的微观结构看,则表现为孔径 $r(V/2)$ 加大,孔分布变宽;图 4 为 EGDM 80%、甲苯用量不同对孔分布的影响。

4. 致孔剂性质的影响

与甲苯不同, α -乙基丁醇为共聚物的非良溶剂,所以实质上聚合过程为沉淀聚合,即在很低的交联(EGDM 10%)和较低致孔剂用量(α -乙基丁醇 100%)时反应开始不久即有明显的相分离而且浊度发展是很迅速的。这种吸附剂的孔结构与甲苯做致孔剂不同,孔分布要宽一些,平均孔径也大一些(见图 5)。

以二乙基丁醇为致孔剂共聚合反应动力学曲线的变化规律与甲苯做致孔剂时大体一致。图 6 为在相同交联下,致孔剂用量均为 100% 时不同致孔剂对动力学曲线影响的对比图。

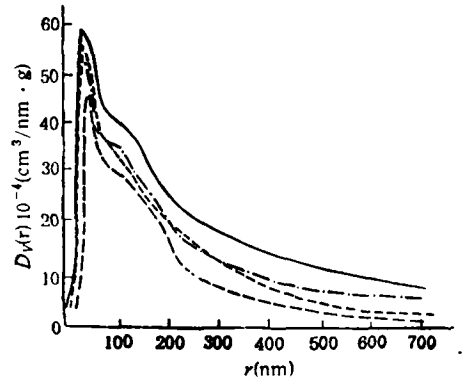


图 4 致孔剂用量对孔分布的影响

EGDM 80%, 甲苯用量分别为 100, 150、200、230%, 编号与平均孔径分别为 MET-801 $r(V/2) = 150 \text{ \AA}$ 、MET-802 $r(V/2) = 21.0 \text{ nm}$ 、MET-803 $r(V/2) = 26.0 \text{ nm}$ 、MET-804 $r(V/2) = 47.0 \text{ nm}$

从图 6 看到,致孔剂的性质对动力学曲线影响不大。主要起到稀释作用。使动力学

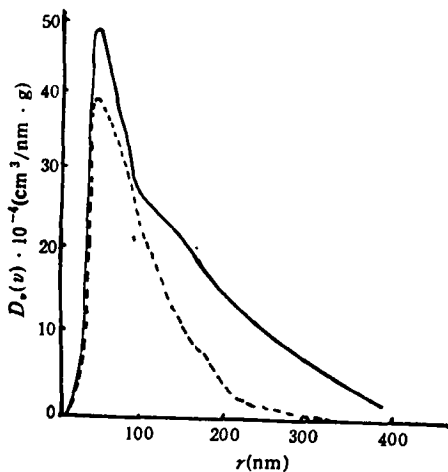


图 5 致孔剂性质的影响

曲线,为 MEE-401, $r(V/2) = 16.8 \text{ nm}$, 曲线 2 为 MET-401, $r(V/2) = 9.9 \text{ nm}$, 交联剂 EGDM 均为 40% 用量

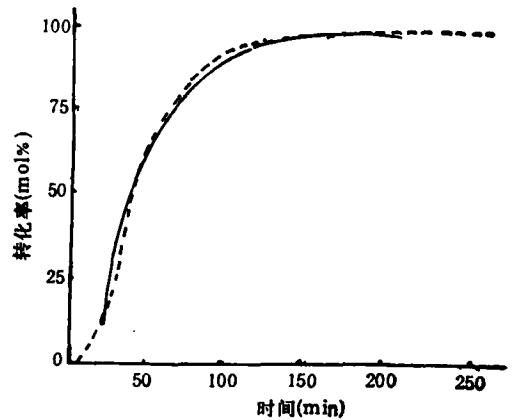


图 6 不同致孔剂对动力学曲线的影响

实线为甲苯致孔剂,虚线为 α -2 乙基丁醇致孔剂

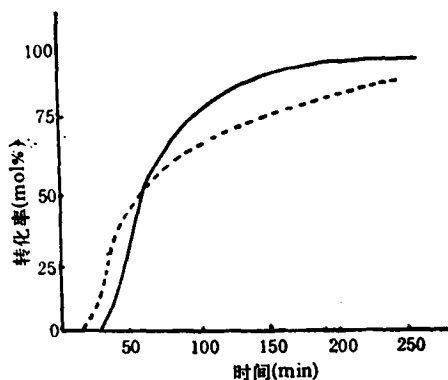


图7 两种不同致孔剂聚合反应动力学曲线比较
虚线为 α -乙基丁醇为致孔剂, 实线为甲苯致孔剂

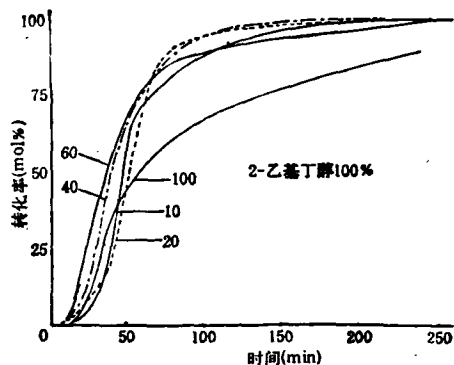


图8 各种交联度下, 单体总转化率动力学曲线
图中所标数字为 EGDM %

曲线变缓, 但在 100% 交联时两种致孔剂对动力学曲线有较明显的差异, 这可能与高交联下 α -2乙基丁醇对聚合物的沉淀效果更好有关, 在沉降的网状结构中单体活动受阻较大, 因而动力学曲线上上升较缓, 结果见图 7。

图 8 为在 α -乙基丁醇(单体用量的 100%)存在下不同 EGDM 用量对共聚合体系聚合反应动力学曲线, 从中看到随交联剂用量的增加对体系共聚合自加速的影响与甲苯为致孔剂略有不同, 总的规律 EGDM 用量变化, 其自加速的变化为: 60% > 40% > 10% > 20% > 100%。

参 考 文 献

- [1] Aso, C., *J. Polym. Sci.*, 1959, 39, 475.
- [2] Horak, D., Svec, F., Ribeiro, C. M. A. and Kalal, J., *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 87, 127
- [3] Shah, A. C., Parsons, Ian W. and Haward, R. N., *Polymer*, 1980, 21, 825
- [4] Guyot, A. and Bartholin, M., *Prog. Polym. Sci.*, 1982, 8, 277
- [5] Dusek, K., "Polymer Network Structure and Mechanical Properties", Plenum, New York, 1971, p. 245
- [6] 陈伟朱, 库宁, R., 坝累特, J. H., 中国化学会功能高分子学术论文报告会预印集, 昆明, 1981, p.80
- [7] 李效东, 陈伟朱, 刘为焱, 何炳林, 高分子通讯, 1986, 2, 144
- [8] 林雪, 陈伟朱, 杨益忠, 何炳林, 高分子学报, 1988, 1, 13
- [9] Rowe, G. R., Furnas, C. C., and Bliss, H., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1944, 16, 37

KINETICS OF COPOLYMERIZATION METHYL METHACRYLATE AND ETHYLENE DIMETHACRYLATE

CHEN Weizhu, ZHAO Fenzhi, LIN Xue, SONG Zhengzi

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin, Post code: 300071*)

ABSTRACT

Kinetic behavior of MMA-EGDM copolymerization was investigated in the presence of toluene and 2-ethylbutanol. Effect of monomers ratio, properties and amounts of porogenic agent is discussed for the kinetics of copolymerization.

Key words Kinetics, Copolymerization, methacrylate, Ethylene dimethacrylate.