

苯乙烯-马来酸酐无规共聚合进展

曹 堃 于在璋 李伯耿

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

提要 本文系统介绍并评述了苯乙烯-马来酸酐无规共聚合研究的发展概况。讨论了共聚合动力学、聚合技术等对共聚物结构与性能的影响。认为该系列是一类具有广泛应用前景的耐热材料和共混助剂。

关键词 苯乙烯-马来酸酐共聚物, 无规共聚物, 本体聚合

传统的苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)多为低分子量、交替结构的聚合物^[1], 广泛应用于分散助剂、水溶性涂料、密胺固化涂料及地板蜡泡沫塑料等。高分子量无规苯乙烯-马来酸酐共聚物(R-SMA)是70年代后期才发展起来的一类新型材料^[2], 具有良好的耐热性、熔体粘度较低, 加工性能优异, 能和多种高分子品种共混改性, 同时其发泡性能、化学稳定性、透明性及硬

度等其他性能也较优良, 近20年来得到迅速发展, 美国 Kosstoff 咨询公司^[3]将 SMA 归属高性能专用树脂, C. H. Kline 公司^[4]在关于“特种聚合物共混体及合金”报告中, 将 SMA 合金列为16种快速发展的共混品种之一, 除了性能优良外, 其价格明显低于一般工程塑料, 表1^[5]列举了名为 Cadon 的 SMA 三元共聚物的价格和其他重要工程塑料的价格比较。

表1 R-SMA 和其他工程塑料的价格对照表

品种	Cadon	聚甲醛	聚碳酸酯	聚矾	Nylon 66	ABS	Dythem D208
价格, \$/kg	2.43	3.26	3.57	8.42	3.99	2.31	2.54

ABS—苯乙烯-丁二烯-丙烯腈三元共聚物。

价廉物美, 使 SMA 得到广泛应用, 可以制成板材、电镀品、发泡体等, 主要用作汽车的顶篷、缓冲垫圈、灯罩、仪表面板和元件、建筑材料等, 也可以制作工具手柄、磁带盒部件、办公机械、医用器具、食品用盘碟等, SMA 系列合金的用途就更为广泛。

有关 R-SMA 的合成工艺及动力学, 在国外仅限于专利发表, 还未见详细的研究报道, 许多关键因素并未阐明, 国内的研究也才起步, 上海交大^[6]、成都科大^[7]等已进行了一些实验研究, 但还未见到成功开发的报道, 更没有厂家正式生产。考虑到利用国内苯乙烯和马来酸酐资源, 立足国内进行 R-SMA 共聚物系列产品开

发研究, 以填补国内耐热树脂的一项空白, 并开辟国内市场是十分必要的, 具有重大的经济效益, 对我国高分子材料科学的发展也有其深远的意义。



曹 堃 生于1967年。1989年毕业于浙江大学高分子化工专业, 保送直读浙江大学高分子材料专业(含化学工程), 1992年毕业并获工学硕士学位, 同年留母校任教。1989年以来, 重点从事乳液和本体聚合的科研工作, 并涉及流动、混合、传热及

粘弹性聚合物系脱挥等的工程研究。发表及待发论文近10篇。

1 国外发展趋势及技术水平

1974年,美国 Arco 化学公司^[8]首先开发了商品名为 Dylark 系列 SMA 无规共聚物的工程塑料及塑料改性剂,目前已有多种牌号的产品,共聚物中 MA 含量为5%~20%,其物性数据见表2^[1]。1976年美国 Dow 化学公司^[9]合成了 SMA 三元共聚物(苯乙烯-丁二烯-马来酸酐),商品名为 XP5272,1979年日本积水化成工业公司^[10]引进 Arco 技术,生产出自己牌号为 Dielark 的产品,1981年美国 Monsanto 公司^[11]又分布了商品名为 Cadon 的系列产品,系 R-SMA 与 ABS 的塑料合金,同年日本引进

Cadon 的生产技术^[12],1983年日本的三菱孟山都化成公司^[13]首次用马来酰亚胺代替了马来酸酐制成耐热性、耐化学性更佳的 SMA 系列产品,其商品名是 SUPEREX。另外世界上还有许多家生产商,如美国 GE 公司^[14],西德 BASF 公司^[15]和 Ko. Sinclair^[16],日本三菱油化及旭道化成公司^[17,18]等也在积极从事 R-SMA 类产品开发。表3^[19]列出了 R-SMA 的主要物理性能。

2 R-SMA 二元共聚合研究

2.1 理论基础

苯乙烯是带推电子基团的单体($Q_1 = -0.80, e_1 = 1.00$, Q 为单体共轭效应参数, e 为单

表2 SMA 共聚物的物理性能

物 理 性 能	mol%				
	0	5	18	25	33
$M_n \times 10^{-3}$ (渗透压法)	87.5	82	75.4	79.6	75.2
$M_n \times 10^{-3}$ (GPC)	90.4	82	84.0	79.6	65.1
$M_w \times 10^{-3}$ (GPC)	195.1	175.2	184.3	177.6	146.4
M_w/M_n (GPC)	2.16	2.14	2.20	2.26	2.25
η (10% 丁酮溶液)	4.06	3.92	4.07	3.96	4.19
$\delta, (J/cm^3)^{1/2}$	18.8	19.1	19.9	20.2	20.3
$T_g, ^\circ C$	—	106	—	—	155
DTA 最大吸热温度, $^{\circ}C$	95	111	131	133	153

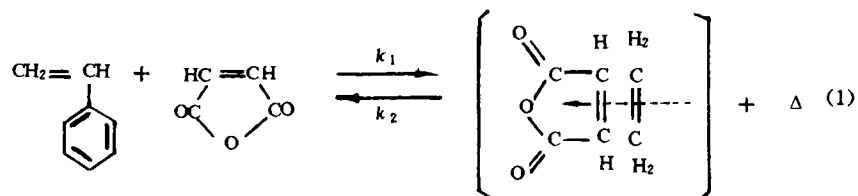
表3 Dylark 的一般物性

性 能	ASTM 试验方法	*232	*240	*250	*265	*332	*350
透明性		透明	—	—	—	透明	—
成形收缩率, %	D995	0.5	0.5	0.6~0.7		0.5	0.5~0.6
密度, $10^3 kg/m^3$	D792	1.08	1.06	1.06	1.16	1.10	1.08
拉伸强度, $10^7 Pa$	D638	5.00	4.02	3.33	2.35	5.10	3.14
拉伸弹性模量, Pa	D638	30.4	24.5	22.6	16.7	32.4	22.6
伸长率, %	D638	1.8	14	20	19	1.7	10
弯曲强度, $10^7 Pa$	D790	8.63	7.26	5.98	4.32	8.73	6.18
弯曲弹性模量, Pa	D790	31.4	25.5	22.6	18.6	33.3	23.5
热变形温度, $^{\circ}C$ (荷重 $18.56 kg/cm^2$, $90^{\circ}C$ 退火)	D648	113	112	112	110	121	117
维卡软化点, $^{\circ}C$	D1525	118	117	116	117	131	132
悬臂梁冲击强度(缺口), J/m^2	D256	0.22	0.80	1.33	0.70	0.22	0.80
洛氏硬度	D785	108	95	80			
线膨胀率, $10^{-5} m/m/^{\circ}C$	D696	1.9	2.0	2.0			

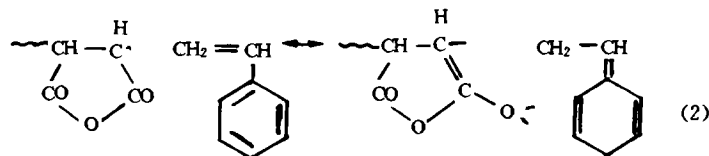
* — Dylark 商品名。

体及其自由基极性效应参数),马来酸酐是带强吸电子基团的单体($Q_2=0.23, e_2=2.25$),在室温下 $r_1=0.01, r_2=0.00, r_1 \times r_2 \rightarrow 0$ (r 为竞聚率),可见其共聚时有强烈的交替倾向^[20]。关于

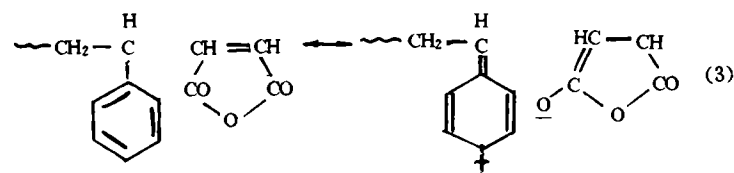
交替聚合机理^[21],目前流行两种说法,其一是两种单体之间发生电荷转移形成电荷转移络合物(CTC),然后由该络合物引发、增长,反应式如下:



另一种是自由单体交替加成机理,认为极性不同的单体对可以交替加成,反应如下:



或



无规共聚正是需要破坏苯乙烯-马来酸酐之间的这种电荷转移络合物或交替加成倾向。办法有两种,其一是升高温度,使 CTC 平衡式(1)向左移动,降低其平衡常数;另外从竞聚率角度考虑,聚合温度升高,可使 $r_1 \times r_2 \rightarrow 1$,这将使共聚反应向理想共聚方向变化。苯乙烯和马来酸酐共聚时, Seymour 和 Garmer 等人^[22]认为聚合温度小于 80℃ 时为交替共聚,大于 90℃ 时无规趋势增加,当聚合温度达 125℃ 以上则无交替倾向存在。其二是加极性溶剂^[23],目的是破坏单体间的极性效应,存在溶剂与单体间的平衡竞争,从而导致体系的 CTC 浓度下降。

从图1共聚物组成曲线上($r_1=0.01, r_2=0.00$)可发现,大量 St 和少量 MA 共聚时,当然也可以使共聚物组成偏离交替,但其组成与链段分布都极宽,序列分布极可能是苯乙烯均聚和苯乙烯-马来酸酐交替共聚的嵌段物,其性能是

不理想的。

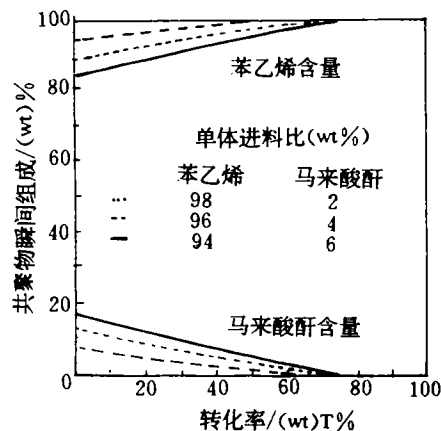


图1 共聚反应中瞬时共聚物组成与转化率关系

众所周知,研究共聚合反应过程最重要的问题是要确定单体组成和共聚物组成之间的关系,即必需确定共聚物组成式。

1944年 Mayo 和 Lewis 等人^[24]分析了二

元共聚合反应,假定增长链的活性仅取决于末端单体链节的类型,从4种链增长反应推导出瞬时共聚物组成式,并引出了竞聚率的概念,奠定了共聚合反应的理论基础。

Merz、Alfrey、Goldfinger 等人^[25]考虑到某些共聚体系有所谓前末端效应,即末端单体链节的前一个单体链节也影响其增长链的活性,这种情况下有 $M_1M_1^*$ 、 $M_2M_1^*$ 、 $M_1M_2^*$ 、 $M_2M_2^*$ 4种增长活性中心和8种链增长反应,由此共聚模型得 Merz - Alfrey - Goldfinger 共聚物组成式如下:

$$Y = \frac{d[M_2]}{d[M_1]} = 1 + \frac{r'_1 X [(1 + r_1 X)/(1 + r'_1 X)]}{1 + (r'_2/X) [(1 + r_2 X)/(1 + r'_2/X)]} \quad (4)$$

式中 X —— 聚合体系中两单体摩尔浓度比;

k —— 反应速率常数;

$r_1 = k_{111}/k_{112}$, $r'_1 = k_{211}/k_{212}$;

$r_2 = k_{222}/k_{221}$, $r'_2 = k_{122}/k_{121}$;

$[M_1]$ —— 体系中单体1的浓度;

$[M_2]$ —— 体系中单体2的浓度。

一般工艺条件下 MA 不能自聚,故 $r_2 = r'_2 = 0$, Barb^[26]、Dodgson^[27]、Hill、^[28] Show - Anchen^[29] 等人研究了 60~80 °C 条件下的 St - MA 二元共聚体系,发现其 $r'_1 > r_1$,可见有较强前末端效应存在。

2.2 聚合工艺

根据以上分析,要合成苯乙烯-马来酸酐无规共聚物,可采用溶液法、本体法和本体悬浮聚合。下面就这几种聚合方法作一简要评述。

溶液聚合^[12]采用强极性溶剂(丙酮、甲乙酮、氯化烃及 C_{1-6} -OH 等),溶剂用量在 40% 左右,温度控制在 60~80 °C,引发剂多为 AIBN(偶氮双异丁腈)、BPO(过氧化苯甲酰)等。虽其体系粘度较低,聚合温度容易控制,但使用的溶剂既多又贵,聚合后处理量增加,从经济角度看,应用于工业化生产并不合算。

本体法^[30]是近期发展的方向。早期工艺因

其反应热移除和产品均一性等问题长期未能彻底解决,因此应用受到限制。经过多年的探索和改进,目前通过采用特别构型的反应器与搅拌装置,可大大增加其传热、传质能力,通过改进工艺流程及强化脱挥等措施,基本上打通了工艺上的难点,解决了散热调控、沟流现象、以及单体残留等问题。少量溶剂的使用增加了高粘体系的流动性和传热效果,使生产控制更为稳定。工艺装备的现代化,使工艺参数的精确控制得到了可靠的保证。为使本体法能适应多种产品的生产,国外在设计反应器时,对减少装置内的滞留体积作了充分的考虑,并选用易转换的操作条件,不仅使产品品种易变,而且大大减少了等外品的产生。在环境保护及能耗方面,本体法更是占有十分有利的地位。为得到共聚物组成均匀且为无规分布的 SMA,国外报道采用连续本体聚合方法^[31,32],即将溶有马来酸酐的苯乙烯溶液缓慢加到含或不含引发剂的苯乙烯中,在一定温度下聚合,然后除去过量苯乙烯,得无规共聚物。聚合温度在 110~130 °C 左右,流程要点是补加马来酸酐,控制体系中 MA 浓度,滴加速度等。而且由于聚合是剧烈的放热反应,放热量为 63~75 kJ/mol,因此用本体法合成高分子量窄分布 R-SMA 有一定难度,要求反应比较平稳及良好的传热、传质条件。一般采用多釜串联的方法,第一釜为立式釜,转化率为 30%~60%;第二釜为卧式釜,转化率为 40%~80%;第三釜为卧式釜,转化率为 60%~95%,各釜都有其特殊单体配比、加料速度、平均停留时间和混合时间,而且聚合后期温度要上升 10~30 °C,具体例子见表 4^[31]。

本体法-悬浮法是聚合初期为本体聚合,达到一定转化率后转为悬浮聚合的方法,它克服了本体法后期粘度过高带来的问题,如美国 Steel 公司^[14]于 1979 年就用此法缓和后期的传递搅拌上的困难,三菱孟山都^[33]也采用了此法。但由于马来酸酐在水介质中易水解成马来酸,影响了共聚合速率、组成及其分布,同时后处理时必须使酸重新脱水成酐,工艺条件复杂,

因此使用受到一定限制。

表4 连续聚合中工艺条件对产品性能的影响

St 流量,kg/h		第Ⅰ聚合釜			第Ⅱ聚合釜			第Ⅲ聚合釜			α	生成共聚物		全光线透过率 %	备注
		温度 C	MA kg/h	St Conv. kg/h	温度 C	MA kg/h	St Conv. kg/h	温度 C	MA kg/h	St Conv. kg/h		收率 wt%	MA %		
实例1	6.395	130	0.366	2.499	142	0.270	1.811	—	—	—	0.002	70.2	12.9	91	
实例2	6.481	111	0.378	2.502	115	0.207	1.342	—	—	—	0.003	62.5	13.2	90	[1]2×10 ⁻⁴
实例3	6.481	129	0.376	2.517	140	0.265	1.626	—	—	—	0.010	67.0	13.4	92	
实例4	6.395	129	0.331	2.223	123	0.126	0.964	—	—	—	0.014	53.0	12.5	90	
实例5	6.395	105	0.437	2.328	107	0.208	1.236	—	—	—	0.014	59.5	15.3	91	[1]3×10 ⁻⁴
实例6	6.395	128	0.370	2.450	141	0.314	1.777	—	—	—	0.019	69.2	13.9	92	
实例7	6.481	130	0.319	2.290	131	0.225	1.219	—	—	—	0.034	57.5	13.4	90	
实例8	5.650	110	0.205	1.578	115	0.229	1.633	130	0.358	2.529	0.009	70.1	11.5	91	[1]3×10 ⁻⁴
实例9	6.650	111	0.205	1.578	115	0.229	1.633	121	0.245	2.003	0.014	59.3	12.1	92	
比较1	6.481	129	0.327	2.319	133	0.332	1.553	—	—	—	0.048	64.0	14.4	85	
比较2	6.395	111	0.362	2.508	115	0.261	1.255	—	—	—	0.046	62.3	14.2	86	[1]2×10 ⁻⁴
比较3	5.650	111	0.362	2.508	115	0.261	1.255	125	0.358	1.676	0.061	60.1	14.0	82	

$\alpha=|x_1-x_2|$, x —进料单体中马来酸酐含量(wt%);1,2—第1,2釜; 1—1,1-二(叔丁基过氧化物)-3,3,5-三甲基乙烷。

一般说来,R—SMA 的热性能取决于合成方法,具有最佳热性能的高分子量 R—SMA 是采用本体法聚合而得到的^[13]。综上所述,要制得无规高分子量的 SMA,拟用本体聚合为妥。

3 最近研究展望^[34]

最近的研究方向主要集中在 SMA 系列的改性和品种完善方面。针对 Cadon 牌号的改性,Zimmerman 和 O'Connor 通过用丙烯酸乙酯取代丙烯腈及二烯类弹性体上接枝 SMA 来提高其延展性。Lee 和 Tremontozzi 研究以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、或丙烯酸乙酯替代丙烯腈及用橡胶改性等类似方法改性苯乙烯-马来酸酐-丙烯共聚物。日本化学家研制了 DPDM 改性的 SMA,Mitsubishi Rayon 则采用 α -甲基苯乙烯代替苯乙烯以进一步改善其耐热性。

另一类改性途径就是从酸酐基团入手,防止该共聚物“受潮”,高分子链中用马来酰亚胺取代马来酸酐,其工艺路线有两种,一是用马来酰亚胺直接取代马来酸酐与苯乙烯等共聚,其

缺点是马来酰亚胺可自聚,给动输、储存及工艺等带来麻烦;二是先将马来酸酐与苯乙烯等共聚,然后再酰亚胺化,此法较可靠,但工艺流程较前者复杂。

4 参考文献

1 Trivedi B C, Culbertson B M. Maleic Anhydride. New York: Plenum, 1982

2 Hall D M, Peppin A, Bannish M. Modern Plastics Encyclopedia, 1984~1985:98

3 Malcolm W. Riley ,Plastics Technology, 1985,31(7):625~627

4 Malcolm W. Riley ,Plastics Technology 1990,36(7):101~105

5 程秀红,张菊华,蔡兴贤. 化工新型材料,1986,14(5):12~16

6 李凌云等. 全国聚烯烃树脂行业第二届年会文集,1986:289

7 程秀红,江璐霞,蔡兴贤. 塑料工业,1987,5:16~20

8 河南彰. Plastics Age, 1979,25(12):92~96

9 編集部. プラスチックス,1981,32(12):13~17

10 伊熊贞男,JP 57-74313,1982

11 友野博美,五十嵐纯夫. 合成树脂(日),1983,29(11):8~11

- 12 Adolf Echte ,Ernist Tetzlaff, US 3954722,1976
- 13 John Charles,Goossens,DE 2755845,1978
- 14 Louis A,Robert E,US 4145375,1979
- 15 Schalk W,Weinhold P, Gudel D. DE 1919722,1970
- 16 Allen Wambach. Modern Plastics,1990,67(11):104
- 17 Malcolm W. Riley, Plastics, Technology, Manufacturing Handbook,1990~1991
- 18 高梨玲二. プラスチックス,1984,35(9):58~60
- 19 Eiichi Asayama, Japan Plastics Age,1979,17(169):17
- 20 潘祖仁,于在璋. 自由基聚合,北京:化学工业出版社,1983
- 21 Cowie J M G. Alternating copolymers, New York:Plenum, 1985
- 22 Seymour R B, Garner D P. J. Cont. Technol,1976,48(612): 41~45
- 23 阿部充雄,马渡政明,神谷明. JP 58-11514,1983
- 24 Mayo F R, Lewis F M. J. Am. Chem. Soc,1944,66:1594
- 25 Merz E, Alfrey T, Goldfinger G. J. Polym. Sci,1946,1:75
- 26 Barb W G. J. polym. Sci,1953,11:117
- 27 Dodgson K, Ebdon J R. Eur. Polym. J,1977,13:791
- 28 Hill D J T, O'Donnell J H, O'Sullivan P W. Macromolecules,1985,18:9
- 29 CHEN S-A, CHANG G-Y. Makromol. Chem,1986,187: 1597
- 30 尾见信三. 化学装置,1988,12:63
- 31 中村史朗,加藤正辛. JP 55-50961,1980
- 32 Tanaks Atsushi, Chiba Toshiyubi, Miysta Hirotaka. EP 0027274,1980
- 33 伊熊贞男,坂本晃. JP 56-41214,1981
- 34 Seymour R B. Polymer Preprints, 1986,27(1):484

Recent Advance of Styrene - Maleic Anhydride Random Copolymerization

Cao Kun, Yu Zaizhang, Li Bogeng

(Dept. of Polymer Sci. & Eng, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary Recent advance of random styrene-maleic anhydride(R-SMA)copolymerization made a systematic review. The relationships between the kinetic, polymerization technology and recipes, the structures and perporties of copolymers were discussed. It is considered that a series of R-SMA copolymers may be a good type of heat-resistant matericals and mixtures.

Key words Styrene and maleic anhydride copolymer, Random copolymer, Bulk copolymerization

(上接第85页)

- Chem. Ed,1981,19:1697
- 48 Sen A, et al. J. Am. Chem. Soc,1986,108:4096
- 49 沈琪等. 催化学报,1990,11:458
- 50 Hall H K, et al. Macromolecules, 1987,20:1464

Recent Progress in the Initiators of the Vinyl Cationic Polymerization

Liang Hui, Deng Yunxiang

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Gnanzhou, 510275)

Summary In this article, we reviewed the recent progress in the initiators of the vinyl cationic polymerization including living and common cationic polymerization. We briefly described the main kinds of the new initiators and the mechanism of initiating.

Key words Vinyl cationic polymerization, Cationic initiators, Living cationic polymerization