

苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应

(I) 苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应

董宇平* 封麟先 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州, 310023)

沈家骢

(吉林大学化学系, 长春, 130027)

提要 电荷转移络合反应机理是研究苯乙烯-马来酸酐自由基交替共聚反应机理的关键。本文简述了苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应的研究进展。

关键词 苯乙烯, 马来酸酐, 电荷转移络合反应

早在 60 年代初, 美国 Sinclair 石油化学公司(ARCO Polymer 公司的前身)首先实现工业化生产交替苯乙烯-马来酸酐共聚物^[1]。其耐热性和机械强度都优于聚苯乙烯等树脂, 在与 PVC、ABS、PC 等树脂共混后形成的高分子合金具有良好的耐热、抗冲击、耐化学腐蚀性及加工性能, 目前正应用于家用电器业、汽车制造业等^[1~4]。而高分子量苯乙烯-马来酸酐无规共聚物是 80 年代初期发展起来的一种低成本新型材料, 具有良好的耐热性、化学稳定性、透明性等, 并且其熔体粘度低, 加工性能好, 是一种高性能专用树脂^[5]。

苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应是一种具有代表性的交替聚合反应类型, 一直是人们研究的热点之一。自 1946 年 Bartlett 等人^[6]发现苯乙烯与马来酸酐聚合生成交替聚合物, 而且这两种单体能够形成电荷转移络合物(CTC)以后, 这一现象引起许多化学工作者的兴趣, 进入 80 年代以后, 高分子量无规苯乙烯-马来酸酐共聚物作为新型材料得到迅速发展, 这也同时推动对苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应机理的研究, 以便为高分子分子设计以及指导工业化生产提供理论依据。

对苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应机理的认识基本分为两个阶段。80 年代以前, 一

部分人认为苯乙烯-马来酸酐交替共聚物的形成是由于电荷转移络合物的存在^[7~14]; 但另一部分人认为是由于自由单体加成聚合过程中有末端基效应存在, 而非电荷转移络合作用的结果^[15~18]。进入 80 年代以后, 人们认为在交替共聚反应中同时存在络合加成和自由单体加成反应, 提出几种模型, 如络合-自由单体共增长反应模型^[11, 19]和络合-分离增长反应模型^[20, 21]等, 并定量地表征各自在不同体系中所起的作用。但至今还没有一个为人们所共同接受的模型表征聚合反应机理, 其中关键问题是对苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应本质、络合物分子结构以及在聚合反应过程中作用尚没有明确认



董宇平 1963 年出生于辽宁省沈阳市, 1986 年吉林大学化学系毕业, 1992 年浙江大学高分子科学与工程系研究生毕业, 并获得理学博士学位, 1992~1994 年在北京大学化学系博士后流动站工作, 1994 年到北京理工大学工作至今。目前主要从事聚合反应新方法、纤维素硝化新技术等课题的研究。

* 联系人 现在地址: 北京理工大学化工与材料学院 100081。

识。本文将对苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应及其聚合反应机理的研究作一综述。

1 电荷转移络合

电荷转移络合 (Charge Transfer Complex, 简称 CTC) 的研究, 始于本世纪 20 年代^[22~24]。在许多体系中存在络合反应。CTC 系指两种分子以分子间相互作用力, 按一定化学计量而生成的分子复合物。这两种分子分别称为电子给体 (D) 和电子受体 (A)。目前只能从理论上推断络合物分子结构, 还无法众实验角度证明其分子结构。根据两个分子之间的作用强弱分为几类^[25]体系(表 1)

表 1 电荷转移络合物分类			
K	分类	举例	聚合反应
	A		无规共聚
0.01	B	二氧六环-马来酸酐	引发剂引发交替共聚
0.10	C	氯乙基乙烯基醚-马来酸酐	接近室温自发交替共聚(平衡参数随溶剂极性减少)
1.0		二甲氧基乙烯基醚-马来酸酐	
5.0	D	N-乙烯基吡啶-对四氯苯醌	自发阴离子聚合(平衡参数随溶剂极性减少)
∞	E	4-乙烯基吡啶-对四氯苯醌	形成稳定、可分离出的 CTC 络合物, 但不能聚合

K—络合平衡常数。

如果电子给体 (D) 和电子受体 (A) 形成 1:1 络合物, 则络合平衡方程:

$$A + D = CTC \tag{1}$$
$$K = \frac{[CTC]}{[A][D]} = \frac{[CTC]}{([A]_0 - [CTC])([D]_0 - [CTC])} \tag{2}$$

式中 $[D]_0$, $[A]_0$ 为混合体系中电子给体和电子受体初始浓度。

当 $[D]_0 \gg [A]_0$, 可用 Benesi-Hildebrand 方法^[26,27]确定络合平衡常数 K

$$\frac{L}{d[A]_0} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K} \times \frac{1}{[D]_0} \tag{3}$$

式中 d —吸光值;
 L —样品池厚度;
 ϵ —CTC UV 吸收系数。

但 Benesi-Hildebrand 方程有其局限性。当络合程度很小(即 K 值较小)或者形成的络合物浓度 $[CTC]$ 不在 $10\% [A]_0 < [CTC] < 90\% [A]_0$ 范围内或者有极性溶剂明显参与络合时, 该方程求出的 K 值误差较大^[28]。另外, 由表 2 中可以看出, 不同波长所测得的络合平衡常数不相等。

表 2 络合物平衡参数(25℃) ^[29]								
$\lambda_m \mu$ K_N ϵ			$\lambda_m \mu$ K_N ϵ			$\lambda_m \mu$ K_N ϵ		
马来酸酐- 苯			马来酸酐- 甲苯			马来酸酐- 苯乙烯		
276	0 .66	3140	282	0 .59	3860	306	1 .4	1490
280	0 .60	3050	286	0 .58	3720	310	1 .1	1940
284	0 .64	2520	290	0 .61	3350	315	1 .0	1700
290	0 .67	1780	300	0 .60	2520	320	1 .1	1320
300	0 .85	730	310	0 .60	1680	330	1 .3	840

λ —CTC 最大吸收波长; K_N —CTC 络合平衡参数; ϵ —CTC 吸收系数。

由于 UV 方法所存在的问题, 人们将准确快捷的 NMR 技术被应用测定电荷转移络合平衡常数^[30,31]。在络合体系中, 络合状态的质子与未络合状态的质子之间存在快速交换。NMR 所观察到的质子化学位移 δ_{bs} 是自由分子的质子化学位移 δ 和络合分子的质子化学位移 δ_{TC} 的重量平均:

$$\delta_{bs} = \delta \frac{[A]}{[A] + [CTC]} + \delta_{TC} \frac{[CTC]}{[A] + [CTC]} \tag{4}$$

由此可以得到 Hanna-Ashbaugh 关系式^[30]:

$$\frac{1}{\Delta_{bs}} = \frac{1}{K[D]_0 \Delta_{TC}} + \frac{1}{\Delta_{TC}} \tag{5}$$

$$\text{式中 } \Delta_{bs} = \delta_{bs} - \delta \tag{5a}$$

$$\Delta_{TC} = \delta_{TC} - \delta \tag{5b}$$

由 UV、NMR 方法测定苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合平衡常数 K 列于表 3。

CTC 分子结构比较松散, 受外界影响, 特别是温度的影响比较大, 温度升高, 络合物解离几率增加。Seymour 等^[36]研究了温度与络合常

数 K 的关系(图 1), 认为在 80°C 以上, 没有电荷转移络合物存在。

表 3 不同条件下的苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合平衡常数 K

K	温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶剂	方法	文献
0.26	60	C_6H_{14}	NMR	[7]
0.045	25	丁酮	UV	[12]
0.34	28	C_6H_{14}	UV	[17]
0.25	60	C_6H_{14}	UV	[17]
0.27	25	CCl_4	UV	[32]
0.289	60		NMR	[33]
0.05	25	CHCl_3	UV	[34]
0.30	25	C_6H_{14}	NMR	[9]
0.336	30	C_6H_{14}	NMR	[7]
0.30	45	C_6H_{14}	NMR	[7]
0.07	27	CHCl_3	NMR	[35]

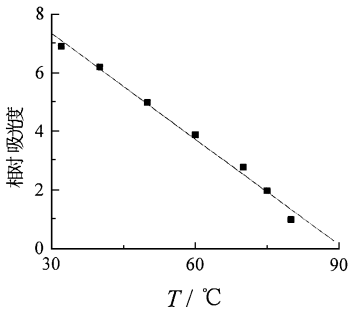


图 1 醋酸乙烯酯-马来酸酐的络合常数与温度的关系

2 电荷转移络合物分子结构

1953 年 Andrews 等人^[29]利用 UV 方法研究了马来酸酐、丁二酸酐与苯及其衍生物之间电荷转移络合反应, 没有检测到丁二酸酐与电子给体之间的络合 UV 吸收。因此人们认为, 当电子受体中同时有碳碳双键和腈基或羰基存在时, 只有碳碳双键才和电子给体发生电荷转移络合反应, 而腈基或羰基这类强吸电荷基团除了增强碳碳双键部分接受电荷能力外, 本身

不参与络合作用。根据此结论 Ellinger^[37]最早提出“T-级”络合物分子结构(图 2)。认为在苯乙烯和马来酸酐分子之间存在电荷转移过程。

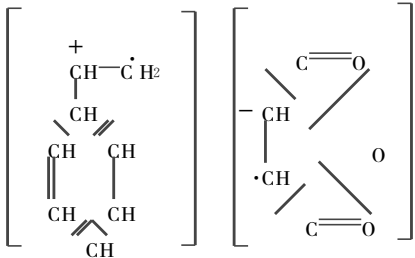


图 2 “T-级”络合物分子结构

由于在苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合物分子中没有发现电子转移, 人们又提出其它分子结构模型, 如 Tsuchida 等人^[7]提出碳碳双键相互作用模型(图 3)。

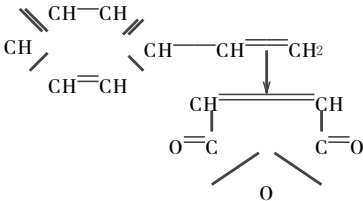


图 3 Tsuchida 等人^[7]提出的苯乙烯-马来酸酐络合物分子模型

Butler^[38]应用定域化微扰分子轨道理论(PVCILO)和第一套间略微分重叠(INDO/1)两种方法计算络合物的稳定化能, 设计最稳定的络合物分子构型。他们认为络合分子以“环内、环外桥接”两种构型最为稳定(图 4)。

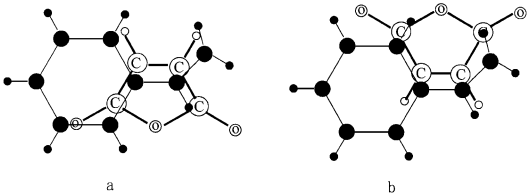


图 4 Butler 等人提出的苯乙烯-马来酸酐络合物分子结构模型

a—环外桥接式;b—环内桥接式

上述各作者都认为苯乙烯分子中的乙烯基与马来酸酐分子中的碳碳双键是形成电荷转移络合物的主要因素, 而羰基不参与络合作用, 只

是起到增强碳碳双键的络合能力。但是,从文献报道可以知道,象丙酮等极性溶剂都可成为电荷转移络合物中的组成之一^[15,39],也就是说,羰基等基团可以参与络合反应。这就使人联想到在马来酸酐分子中的羰基也有参与电荷转移络合反应的可能性。Caze 等人^[40]首次应用 PV-CILO 方法,研究了醋酸乙烯酯-马来酸酐电荷转移络合物分子结构(图 5),

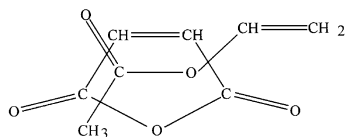


图 5 Caze 等人提出的醋酸乙烯酯-马来酸酐络合物分子模型

从构型来看,马来酸酐是以整个分子作为参与对象,而不是以过去所认为的碳碳双键作为参与对象。这说明羰基除增强碳碳双键络合能力外,也参与络合反应。同样对于马来酸酐与苯乙烯络合体系是否存在羰基直接参与络合过程需要重新进行研究。

本文作者利用 NMR 方法研究了马来酸酐及其模型化合物-丁二酸酐分别与乙苯、苯乙烯、乙烯基吡啶络合反应^[35]。结果表明丁二酸酐比马来酸酐更强地与电子给体形成络合物,这说明羰基具有与电子给体形成络合物能力;同时表明在丁二酸酐分子中引入碳碳双键,使其成为共轭分子(即马来酸酐分子),将会降低形成电荷转移络合物的能力,而在电子给体-乙基苯分子中引入碳碳双键(即苯乙烯分子),将增加形成电荷转移络合物的能力,这与丁二酸酐正相反(表 4)。

表 4 丁二酸酐、马来酸酐与乙基苯、苯乙烯、乙烯基吡啶络合参数

	丁二酸酐	马来酸酐
乙基苯	0.083	0.038
苯乙烯	0.110	0.070
乙烯基吡啶	0.327	0.227
	0.847*	0.555*

* 四氯化碳为溶剂,其它氯仿为溶剂。

¹³C NMR 的实验结果更加说明丁二酸酐具

有比马来酸酐更强络合能力(表 5)。

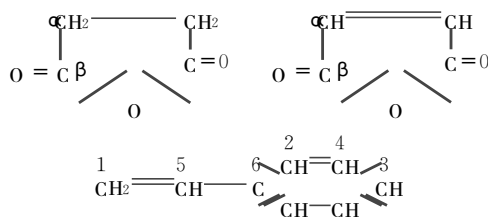
表 5 马来酸酐、丁二酸酐与苯乙烯在络合体系中各碳原子化学位移变化

络合体系	$\Delta C-\alpha$	$\Delta C-\beta$	$\Delta C-1$	$\Delta C-2$	$\Delta C-3$	$\Delta C-4$	$\Delta C-5$	$\Delta C-6$
丁二酸酐	1.874	4.288	1.950	1.999	1.950	1.950	2.408	1.999
苯乙烯								
马来酸酐	2.584	2.145	1.950	1.950	1.902	1.902	2.048	1.999
苯乙烯								

$$\Delta C = \delta_{C, \text{free}} - \delta_{C, \text{CTC}}$$

$\delta_{C, \text{free}}$ — 自由分子的碳原子化学位移;

$\delta_{C, \text{CTC}}$ — 络合分子的碳原子化学位移。



同时说明丁二酸酐或马来酸酐分子是以整体作用于苯乙烯分子。而在与马来酸酐或丁二酸酐作用时,苯乙烯分子中乙烯基上的两个碳(1, 5)和与之相连的苯环的碳(6)的化学位移没有变化,但苯环邻、间、对位的化学位移变化在丁二酸酐中比在马来酸酐中大,这表明前者的作用比后者的大,可以认为,苯乙烯在与马来酸酐或丁二酸酐发生电荷转移络合作用时,苯环与羰基之间的作用是主要的作用。通过应用第二套全略微分重叠(CNDO/2)方法计算得到苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合物分子构型^[41](图 6),进一步证明¹³C NMR 实验结果。

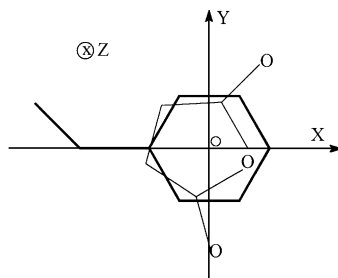


图 6 苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合物分子最稳定构型^[41]

通过实验和理论分析两个方面证明,马来酸酐分子在发生络合反应时是羰基部分和碳碳双键部分共同参与的结果,而羰基部分和苯环部分在电荷转移络合反应中起主要作用。同时从量化理论角度确定了苯乙烯与马来酸酐电荷转移络合物分子构型,羰基与苯环的作用是电荷转移络合反应中的主要形式。为研究电荷转移络合反应在交替共聚反应中的作用提供了依据。

目前对苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应机理研究仍在继续,随着此项研究的深入,对进一步认识苯乙烯马来酸酐共聚反应(无规或交替)机理会有重要应用。

3 参考文献

- 1 General Electric·W Ger,2755845.1978
- 2 Deutsche Texaco A G·W Ger 1795845.1978
- 3 Anon·Eur Plastics,1981,8(6):6
- 4 Trivedi B C, Culbertson B M·Maleic Anhydride, New York:Plenum Press,1986
- 5 Malcolm W R·Plastics Technology,1985,31(7):625
- 6 Bartlett, Nozaki K·J Am Chem Soc,1946,68:1495
- 7 Tsuchida E, Tomono T·Makromol Chem,1971,141:265
- 8 Farmer R G, Hill D J T, O'Donnell J H·Macromolecules, 1981,14:51
- 9 Deb P C, Meyerhoff G·Eur Polym J,1984,20(7):713
- 10 Butler G B, Olson K G, Tu C-L·Macromolecules, 1984, 17:1884,2480,2486
- 11 Hill D J T, O'Donnell J, O'Sullivan P W·Macromolecules,1985,18:9
- 12 Tsuchida E, Toda F, Kosugi M, et al·J Polym Sci, A1, 1971,9:2423
- 13 Barb W G·J Polym Sci,1957,11:117
- 14 Iwatsuki S, Yamashita Y·Makromol Chem,1965,89:205; 1967,104:263
- 15 Dodgson K, Ebdon J R·Eur Polym J,1977,13(10):791
- 16 Alfrey Jr T, Goldfinger G·J Chem Phys,1944,12:205
- 17 Raetzsch M, Schicht G·Acta Polym,1980,31(7):419
- 18 Mayo F R, Lewis F M·J Amer Chem Soc,1944,66:1594
- 19 Cais R E, Farms R G, Hill D J T, et al·Macromolecules, 1979,12:835
- 20 Hill D J T, O'Donnell J, O'Sullivan P W, Macromolecules,1983,16:1295
- 21 Karad P, Schneider C·J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1978,16:1137
- 22 Rossotti F J C, Rossotti H·The Determination of Stability Constants, New York:McGraw-Hill,1961
- 23 Foster R·in: Molecular Complees, Vol 2, Foster R·ed· London:Paul Elek,1974
- 24 Foster R·Organic Charge-Transfer Complexes, London: Academic Press,1969
- 25 Nomori H, Hatano M, Kambara H·J Polym Sci,1966,B4: 261
- 26 Benesi H A, Hildebrand J H·J Am Chem Soc,1949,71: 2703
- 27 Scott R L·Rec Trav Chim Pays-Bas,1956,75:787
- 28 Person W B·J Am Chem Soc,1965,87:167
- 29 Andrews L J, Keefer R M·J Am Chem Soc,1953,75: 3776
- 30 Hanna M W, Ashbaugh A L·J Phys Chem,1964,68:811
- 31 Sandoval A A, Hanna M W·ibid,1966,70:1203
- 32 Seymour R B, Garner D P·Polym News,1978,4(5):209
- 33 Rzaev Z M, Dzhabarov R V, Kyazimov Azerb S K·Khim Zh,1974,1:76
- 34 Matsuda M, Abe K·Kogyo Kagaku Zasshi,1968,71:425
- 35 董宇平,封麟平,杨士林,沈家骢·高等学校化学学报, 1992,13(7):1002
- 36 Seymour R B, Garner D P, Sanders L J·J Macromol Sci, Chem,1979,A13:173
- 37 Ellinger L P·Advances in Macromolecular Chemistry, Vol 1 New York:Academic Press,1968,169
- 38 Butler G B, Do C H, Zerner M C·J Makromol Sci,Chem, 1989,A26(8):115
- 39 Caze C, Loucheux C D·J Macromol Sci,Chem,1975,A9: 29
- 40 Chesquiere D, Arnaud R, Caze C·J Phys Chem,1979,83: 2029
- 41 Dong Y P, Feng L X, Yang S L, Shen J C·"Asia Symposium on Polymerization and Fine Polymers"(ASYMP/ 1995) Preprint, Apr.20~25,1995,Kaifeng,181

(下转第16页)

5 参考文献

- Gray D G · Appl Polym Symp, 1983, 37:179
- Nishio Y, Yamana T, Takahashi S · J Polym Sci, Polym Phys, Ed, 1985, 223:1043
- Kozakiewicz J J · J Appl Polym Sci, 1987, 34:1109
- 黄勇, 陈鸣才, 李历生 · 化学学报, 1988, 46:367
- Huang Y, Chen M C, Li L S · Chin J Polym Sci, 1989, 7:340
- Jiang S H, Huang Y · J Appl Polym Sci, 1993, 50:607
- Huang Y · J Macromol Sci, Phys, 1989, B28:131
- Huang Y, Wu B K, Jiang S H · Mol Cryst Liq Cryst, 1990, 188:177
- De Vries A · Acta Crystallogr, 1951, 4:219
- Jiang S H, Huang Y · J Appl Polym Sci, 1993, 49:125
- Huang Y, Jiang S H · Liquid Crystalline Polymers, Edited by C. Carfagna, PERGAMON, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1994, 189
- Flory P J · Macromolecules, 1978, 11:139
- 王新久 · 物理, 1991, 19:685
- Jiang S H, Huang Y, Shen J R · J Appl Polym Sci, 1995, 57:493
- Huang Y, Jiang S H · Polym Bull, 1992, 27:535
- Huang Y, Loos J, Yang Y Q, Petermann J · J Polym Sci Polym Phys Ed, in press
- Huang Y, Yang Y Q, Petermann J · Polymer, in pre
- Giasson J, Revol J F, Ritcey A M, Gray D G · Biopolym, 1988, 27:1999
- Huang Y, Shen J R · Liq Cryst, 1995, 19:313

Ehtyl-cyanoethy Cellulose/Polyacrylic Acid Composites and the Morphology and Structure of Macromolecular Cholesteric Liquid Crystals

Huang Yong

(Laboratory of Cellulose & Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 1122, Guangzhou 510650)

Summary Liquid crystalline behavior and mesophase textures of ethyl-cyanoethyl cellulose/acrylic acid liquid crystalline solutions, the polymerization of acrylic acid in the liquid crystalline solutions and the variation of the structure during the polymerization were reviewed in this paper. The relationship between the properties and the structures of the composites, and the structural features of macromolecular cholesteric liquid crystals were also discussed.

Key words Macromolecular cholesteric liquid crystals, Lyotropic liquid crystals, Ethylcyanoethyl cellulose, Morphology and structure

(上接第 50 页)

The Free Radical Copolymerization of Styrene-Maleic Anhydride (I) The Charge Transfer Complex of Styrene and Maleic Anhydride

Dong Yuping, Feng Linxian, Yang Shilin

(Department of Macromolecular Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changcun 130023)

Summary This article reviews the charge transfer complex between styrene and maleic anhydride, and molecular structure of the complex.

Key words Styrene, Maleic anhydride, Charge transfer complex