

苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应 (II) 苯乙烯-马来酸酐聚合反应机理

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 简要地综合苯乙烯-马来酸酐共聚反应机理和数学模型研究和进展。在一定程度上络合解离模型更能说明苯乙烯-马来酸酐共聚过程。

关键词 苯乙烯, 马来酸酐, 共聚反应机理

在前一部分对苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合反应的研究进行了综述。由于对苯乙烯-马来酸酐电荷转移络合物 (CTC) 分子构型存在争论, 所以对其在交替共聚反应中所起的作用尚没有普遍接受的认识, 为此人们提出各种苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应机理模型。以下将对此做一简单综述。

马来酸酐与一般的烯烃单体相比, 只有在特定的条件下, 可以得到马来酸酐均聚物。如在熔融温度 (55°C), 4.85% BPO 引发只能得到难以确定结构、低聚合度 ($DP \sim 25$) 的产物, 而要得到高分子量的聚马来酸酐比较困难。人们在研究苯乙烯-马来酸酐自由基共聚反应过程中均认为不存在马来酸酐的均聚嵌段, 其竞聚率为 0^[1]。

马来酸酐具有强烈的吸电荷特性, 可以与许多富电性的分子发生电荷转移络合反应。但这种作用比较弱, 易受外界影响, 这就在聚合过程中存在两种可能的机理: 增长链自由基和单体之间形成电荷转移的过渡态, 即自由单体机理^[2]; 或者是两种单体之间发生电荷转移形成络合物, 然后进行络合物引发、增长反应, 即络合物机理^[3]。由于这两种机理在解释交替共聚反应的某些现象时各有成功之处, 由此引起有关电荷转移络合物在交替共聚反应中是否起主要作用的争论。

1 溶液中共聚反应机理

Alfrey 等人^[4]首先应用终止模型分析共聚物组成。Barb^[5]考虑到该模型的局限性而提出了末端基效应模型, 认为链自由基的前一个链节对自由单体进一步发生增长反应有影响。该模型解释交替反应动力学, 甚至高压下的反应机理比较令人满意。但对于交替共聚反应过程中的高度交替性和生成的聚合物立体有序结构等现象的解释不能令人满意。

自从 Bartlett 和 Nozaki^[6]提出电荷转移络合反应在交替共聚反应中起着重要作用的论点以后, 人们进行了大量的研究。其主要贡献者有 Butler^[7-12] 和 Gaylord^[13-16] 等, 一些文献综述和专著对交替共聚合反应进行了归纳总结^[17-19]。络合物机理是把两个单体所形成的电荷转移络合物作为一个单体, 将共聚反应转化成均聚反应, 在较宽单体组成比范围内 (0.1~0.9) 均生成交替共聚物^[20-23], 这就使人更加相信电荷转移络合物在共聚反应中的作用。Iwatsuki 等^[24-25]对交替共聚单体对的三元共聚反应进行了系统的研究, 他们从以下几个方面论

* 联系人

现在地址: 北京理工大学化工与材料学院 100081

证络合物机理的存在。

(1) 交替共聚单体对之间存在相互作用。具有富电性的单体和马来酸酐相混合可以形成电荷转移络合物, 这是对络合机理的有力支持;

(2) 将含有交替共聚单体对的三元共聚反应转化为络合物与第三单体之间的共聚可以给出很好地理论解释。通过选择一个和交替共聚单体对之间相互作用比较小或者没有作用的第三单体, 只能按络合物与第三单体的二元共聚处理, 规律性很好。表明了两种络合物的增长自由基活性是一致的, 从而进一步证明络合物机理的合理性;

(3) 在含有交替共聚单体对的三元共聚体系中, 溶剂效应使共聚物组成发生很大的变化, 单体活性随溶液的稀释而改变, 这不同于一般的自由基共聚。但各种溶剂的极性及其对络合物活性的影响有些矛盾, 目前还不能作出明确的解释;

(4) 交替共聚物的微观结构, 也被看成是络合物机理参与共聚的依据。丁二烯本身以及自由基均聚和一般共聚反应中, 都是以 *S*-反式构象为主, 而在与 MA 或 SO_2 发生交替共聚时, 生成共聚物中主要以顺式结构为主, 这是自由单体机理所无法解释的;

(5) 络合单体对的共聚反应速率比各单体的均聚反应速率大得很多, 而且在 1:1 配比时可以得到最大聚合速率和最高分子量。

但许多实验结果与上述论点相矛盾, 如某些络合体系的电荷转移络合平衡常数并不与聚合反应速率成正比, *N*-乙烯基吡啶/马来酸二乙酯、马来酸酐/苯乙烯、马来酸酐/ π -甲基苯乙烯, 最大聚合反应速率不是出现在 1:1 单体配比时候, Iwatsuki 等人^[24~25]解释为这是溶剂效应所致, 但是在某些非极性溶剂体系中有这种问题, 无法用络合模型解释 (图 1, 2)

Raetzsch^[27~28]提出以下根据否定络合物机理

(a) 电荷转移络合作用是一种比较弱的作用, 其形成熵是 (5~10) kJ/mol, 而共聚反应过

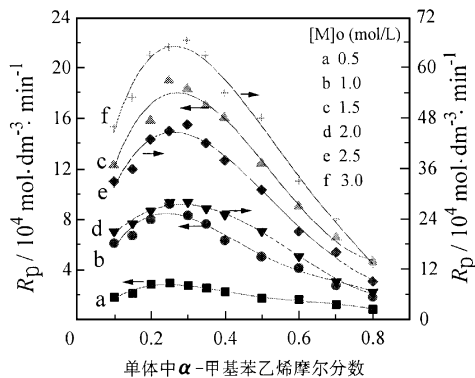


图 1 π -甲基苯乙烯-马来酸酐在丁酮溶剂中的聚合反应速率与单体组成比之间的关系^[26]

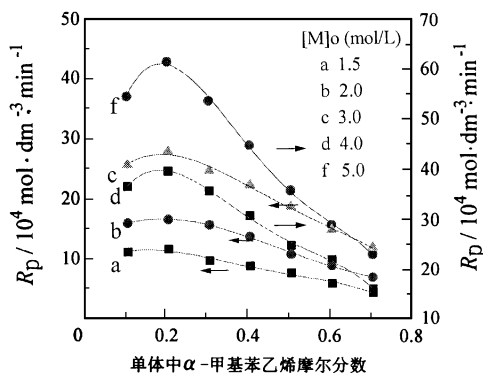


图 2 π -甲基苯乙烯-马来酸酐在苯溶剂中的聚合反应速率与单体组成比之间的关系^[26]

程中单体加成反应所放出的热量为 50 kJ/mol, 这么高的热量足以使络合物单体对发生解离;

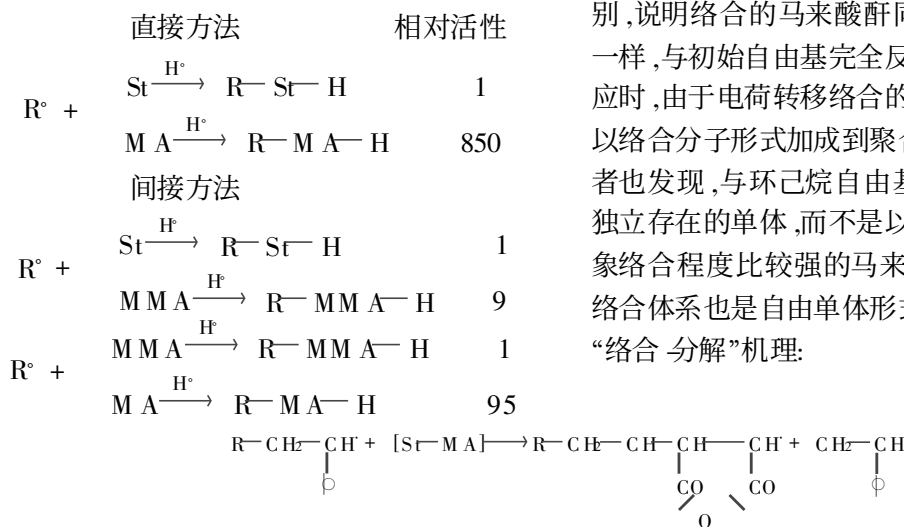
(b) CTC 的寿命非常短, 其形成和分解速率是聚合速率常数的 2~3 个数量级^[29], 以致在与增长自由基发生加成反应时是以单体形式进行;

(c) 烯烃与自由基加成取决于静电作用和空间位阻, 末端自由基和一个富电荷的烯烃单体间的作用要大于相同的末端自由基与 CTC 单体对之间的作用。考虑到 CTC 的浓度相对较低, 这就要求与自由基发生加成反应的 CTC 的活性比自由单体的活性高, 而这种假设尚无证据;

(d) 对于大多数单体对, $[M_1][M_2]^z$ 次幂 z 等于或小于 0.5, 这只能用自由单体机理加以

解释。对于马来酸酐-苯乙烯体系引发阶段的反应速率与单体的配比有关,共聚反应的最大速率不一定出现在 1:1 配比时,这是络合机理所无法解释的。

根据 Giese 方法^[30~31], Raetzsch 等人^[27~29]研究了苯乙烯和马来酸酐的共聚反应活性。

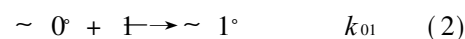
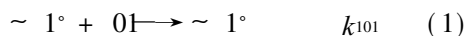


同时,在考虑终止反应类型(交叉终止以及自终止)的前提下,只应用终止模型和均聚反应的速率常数研究了出现最大速率的因素^[32]。他们的分析结果对于在丙酮中马来酸酐-苯乙烯共聚反应给予很好解释。

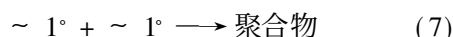
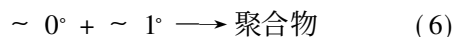
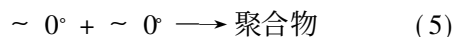
由于络合物机理和末端基效应模型都不能全面解释实验现象,前者可以很好解释交替共聚物的立体结构形成过程,但后者可以解释交替过程中最大反应速率出现在非 1:1 单体比位置的原因,因此有人就提出了自由单体和络合物机理同时存在模型,并推导出某些公式定量地表征两者在聚合过程中所占的比例。比较有代表性的模型是 Shirota 等人^[33~35]提出的模型。他们的基本思想源于引发阶段共聚反应速率在 1:1 单体配比时不是最大,如果根据平衡原理,此时的络合物浓度最大,这是络合物机理所无法解释的。作者通过把自由单体模型和络合模型结合在一起,认为在共聚体系中二者同时存在,只是各自贡献不同。他们推导出的定量表示式如下:

他认为,苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯之间的电荷转移络合反应程度要比苯乙烯与马来酸酐之间的电荷转移络合反应程度弱得多。当苯乙烯-马来酸酐的单体比为 80:1 时,可以认为马来酸酐全部与苯乙烯反应。由于直接方法和间接方法得到的单体聚合活性比没有明显的差别,说明络合的马来酸酐同未络合的马来酸酐一样,与初始自由基完全反应。但在进行聚合反应时,由于电荷转移络合的作用很小,以至不能以络合分子形式加成到聚合分子链上。同时,作者也发现,与环己烷自由基反应的单体是各自独立存在的单体,而不是以络合形式加成,即使象络合程度比较强的马来酸酐-异丁基乙烯醚络合体系也是自由单体形式加成。因此,他提出“络合-分解”机理:

增长阶段



终止阶段



式中 0, 1——自由单体 1 和 2;

10, 01——络合物单体;

0°, 1°——共聚增长链自由基;

$k_{01}, k_{10}, k_{101}, k_{010}$ ——链自由基 (0° 或 1°)

与自由单体 (0 或 1)、络合物单体 (10 或 01) 进行共聚增长反应速率参数。

共聚反应的总的速率 R_p 分为两部分: 自由

单体共聚速率 $R_p(f)$ 和络合单体共聚速率 $R_p(CT)$

$$R_p = R_p(f) + R_p(CT) \quad (8)$$

$$R_p(f) = k_{01}[0^\cdot][1] + k_{10}[1^\cdot][0] \quad (9)$$

$$R_p(CT) = k_{010}[0^\cdot][10] + k_{101}[1^\cdot][01] \quad (10)$$

由此得到马来酸酐 / α -甲基苯乙烯分别在苯和丁酮中的聚合反应动力学 (图 3)

但此方法只能适用于完全交替的体系,而

实际上许多体系只是生成近似交替产物。同时,在应用假稳态条件时,他们只是假定了自由单体增长时存在上述条件,

$$k_{01}[0^\cdot][1] = k_{10}[1^\cdot][0] \quad (11)$$

而没有考虑络合物增长时也有同样可能:

$$k_{010}[0^\cdot][10] = k_{101}[1^\cdot][01] \quad (12)$$

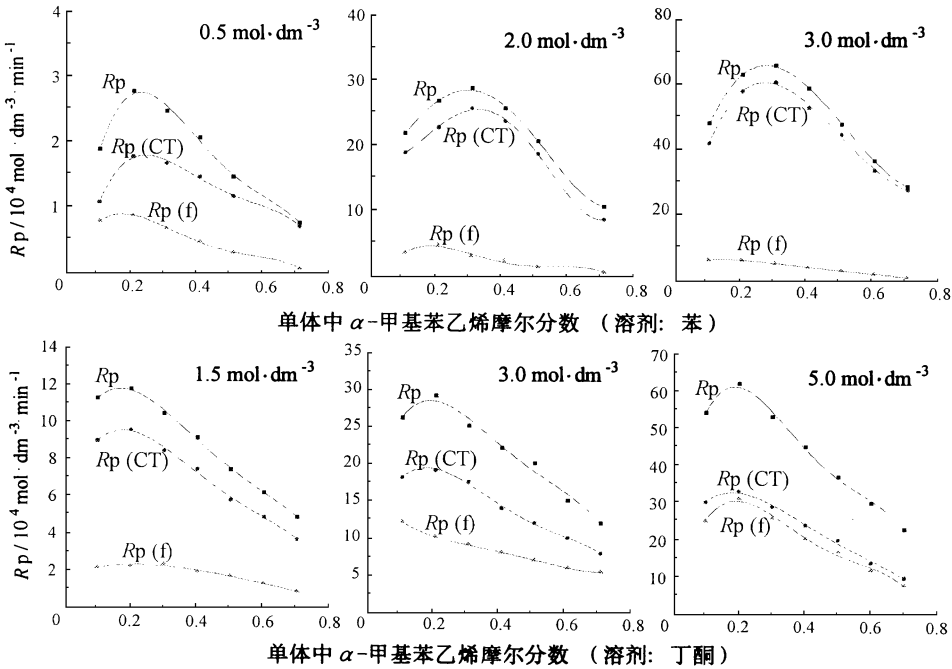
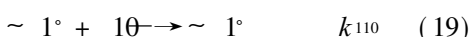
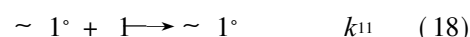
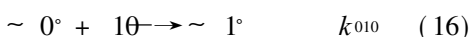
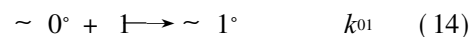


图 3 α -甲基苯乙烯与马来酸酐共聚反应总速率 R_p 、自由单体加成共聚速率 $R_p(f)$ 和络合物共聚速率 $R_p(CT)$ 在不同单体浓度以及不同溶剂中与单体组成含量的关系

Hill等人^[36]对 Shirota等人的络合参与模型进行了完善,并利用概率理论定量表述



$$r_0 = k_{00}/k_{01} \quad q_0 = k_{001}/k_{01} \quad s_0 = k_{010}/k_{10}$$

$$r_1 = k_{11}/k_{10} \quad q_1 = k_{110}/k_{10} \quad s_1 = k_{101}/k_{10}$$

$$P_{00} = r_0[0] \approx 0 \quad P_{01} = [1] \approx 0$$

$$P_{010} = s_0[01] \approx 0 \quad P_{001} = s_0q_0[01] \approx 0$$

$$P_{10} = [1] \approx 1 \quad P_{11} = r_1[1] \approx 1$$

$$P_{110} = s_1q_1[01] \approx 1 \quad P_{101} = s_1[01] \approx 1$$

$$\Sigma 0= r_0 [0] + [1] + s_0 [01] (1+ q^0)$$

$$\Sigma 1= [0] + r_1 [1] + s_1 [01] (1+ q^1)$$

$$X(1)= \frac{(1+ P_{00})(P_{10}+ P_{11})+ (1- P_{10})(P_{01}+ P_{001})}{(1- P_{01})(P_{10}+ P_{11})+ (1- P_{11})(P_{01}+ P_{001})}$$

(22)

式中 [0] [1] [01]或 [10]—— 苯乙烯 (St) 马来酸酐 (MA) 单体及其络合物浓度;
 k 和 K —— 增长反应速率参数和络合平衡参数;
 r, q, s —— 聚合反应活性比;
 P —— 能够进行聚合反应的几率;
 $\Sigma 0, \Sigma 1$ —— 与自由基 0 和 1 进行增长反应速率总和;
 $X(1)$ —— 共聚物中马来酸酐的摩尔分数

作者对 Dodgson 等人^[37]的实验数据进行了重新处理,求得各个参数的最佳值如下(表 1)

表 1 利用络合-参与模型拟合苯乙烯-马来酸酐 60℃ 本体共聚反应各个反应参数

参 数	数	值		
r_S	0.01	0.1	1	10
q_S	0.060	0.15	20	50
s_{St}	1.5	0.0063	42	590
r_{MA}	0	0	0	0
q_{MA}	0	0	0	0
s_{MA}	0.14	5.6	49	32
K	0.26	0.26	0.26	0.26
s_Y	0.0055	0.0055	0.0053	0.0054

其中设定: $r_{MA} = q_{MA} = 0; K = 0.26$

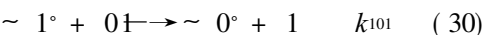
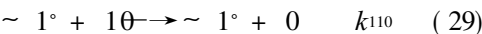
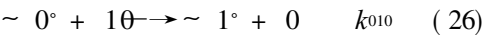
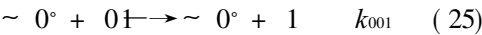
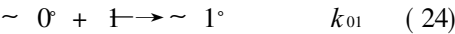
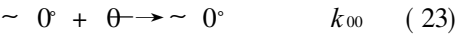
统计偏差 $s_Y = [(Y_1 - Y_2)^2 / (N - P)]^{1/2}$;
 Y_1 —— 聚合物组成实验值; Y_2 —— 聚合物组成计算值; N —— 实验点数; P —— 模拟公式中设

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{([1] + s_0' [01])(r_1' [1] + [0] + s_1' [01] + q_1' [01])}{([0] + s_1' [01])(r_0' [0] + [1] + s_0' [01] + q_0' [01])}$$
 (32)

拟和结果表明,络合-解离模型比络合-参与模型更能准确地表征马来酸酐-苯乙烯共聚反应机理,特别是当共聚反应生成非交替共聚

物时。作者对 Dodgson 等人^[37]的实验数据进行了重新处理,求得 7 个参数的最佳值如下(表 2)

定参数。
这种确定参数的方法可以得到多个解,而且都能与共聚物组成的实验数据相吻合,各个参数之间没有较大的关系。这明显不能真实反映聚合反应机理
Karad 和 Schneider^[38]提出络合-解离模型: 马来酸酐链自由基与络合物中的马来酸酐之间的排斥力引起络合物分子的解离,加成反应由络合机理转化为自由单体机理。该模型为研究某些共聚反应提供了重要的方法,对那些络合键比较弱络合比较差或者络合物的组成单元与增长链端自由基之间存在较强的相互作用力的体系比较适用。在共聚体系中,络合反应的作用或是增强或是减低成络合态的链端自由基对自由单体的反应活性。Hill 等人^[39]在以前工作的基础上,应用概率理论推导出络合-解离模型数学表达式:



$$r_0' = k_{00} / k_{01} \quad q_0' = k_{001} / k_{01} \quad s_0' = k_{010} / k_{01}$$

$$r_1' = k_{11} / k_{10} \quad q_1' = k_{110} / k_{10} \quad s_1' = k_{101} / k_{10}$$

共聚物中单元 1 对单元 0 的摩尔组成为:

表 2 Hill等人的拟合结果

参 数	最佳值	选值范围
r_0'	0. 028	0. 008~ 0. 05
q_0'	5×10^{-6}	0~ 0. 08
s_0'	2. 9	1. 6~ 10
r_1'	0. 31	0. 27~ 0. 35
q_1'	9. 2	8. 6~ 9. 8
s_1'	16. 5	15. 7~ 17. 4
K	2. 2	0. 6~ 100

θ- 马来酸酐; 1- 苯乙烯; K 单位 mol/dm^{-3}

虽然他们的拟合共聚物组成与实验数据相吻合,但络合常数选值范围和最佳值都与实验值存在很大差距(在 60℃时 $K=0.289$)。这说明该拟合结果存在一定的问题

2 本体中共聚反应机理

以往人们的研究主要是在 80℃以下,并有溶剂存在^[27,40]。他们认为在温度高于 80℃时,温度越高,络合物浓度越低,并趋于零,结果无规程度越高。而作者研究了温度对本体共聚反应的影响^[41]。结果发现(表 3),在 140℃以下,随着温度的升高,共聚物的组成趋向 1: 1,当温度超过 140℃,共聚物中的马来酸酐含量减少,这是由于无规共聚反应的可能性增强。另外温度对共聚物的极限转化率的影响较小。

表 3 温度对苯乙烯-马来酸酐本体共聚反应极限转化率(X)和组成(F)的影响

$T/^\circ\text{C}$		70	85	100	120	140	160
X	A	23%	18. 5%	27%	23%	18%	18%
	B	39%	36%	43. 3%	45. 3%	46%	44%
F	A	41%	43. 4%	44. 9%	48. 4%	49. 4%	47. 3%
	B	42. 8%	45. 7%	47. 1%	47%	49. 6%	47. 3%

实验条件: $[M A]_0/[M]_0$: A 0. 2391; B 0. 4141
引发剂: 70℃~ 100℃ BPO; 120℃~ 160℃ DPO
BPO- 过氧化苯甲酰; DPO- 过氧化二异丙苯

同时,苯乙烯的均聚反应速率随温度的升高而增加,在 140℃时反应初始速率与共聚反应的初始速率相等;苯乙烯的聚合反应接近 100% 转化(图 4~ 5),随着单体中马来酸酐含量增加,共聚物的极限转化率增加。由于马来酸

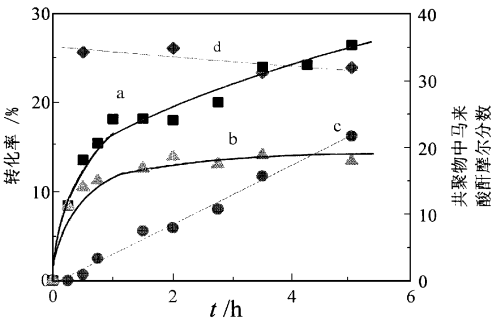


图 4 苯乙烯-马来酸酐在 70℃本体共聚反应转化率、组成与反应时间关系

$[M A]_0/[M]_0=0.239$; $[I]=2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$
转化率(组成): 总转化率 a; 共聚反应 b(d); 均聚反应 c

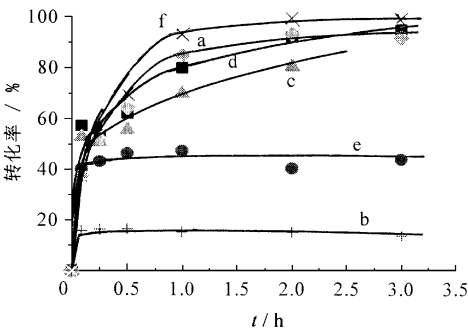


图 5 苯乙烯-马来酸酐在 140℃本体共聚反应转化率与反应时间关系

$[M A]_0/[M]_0=0.239(0.414)$
转化率: 总转化率 a(d); 共聚反应 b(e); 均聚反应 c(f)

酐单体很难自聚^[11],以及马来酸酐单体与苯乙烯单体的共聚反应活性在 20℃以上时将超过苯乙烯单体间均聚反应活性 850 倍^[27~28],即苯乙烯自由基与自由的马来酸酐单体的反应远大于与自由的苯乙烯的反应($k_{11} < k_{10}$),故在由络合-解离模型拟合反应参数时设定:

$$r_0' = 0 \quad r_1' = 0 \quad (70^\circ\text{C 除外})$$

应用逐项逼近法计算其余 4 个反应活性参数和络合平衡参数^[41](表 4)。

通过对 70℃聚合生成的共聚物中苯乙烯与马来酸酐摩尔数比值的拟合,其结果与实验数据基本吻合(图 6)^[41]。

表 4 络合-解离模型对不同温度下的本体聚合反应活性参数和络合常数的拟合数据

$T, ^\circ\text{C}$	70	100	120	140
r_0'	0	0	0	0
q_0'	24.955	0.475	3.461	0.491
s_0'	41.191	1.109	22.153	13.410
s_0' / q_0'	1.651	2.333	6.447	27.310
r_1'	-2.58(0)*	0	0	0
q_1'	324.198	524.113	156.144	163.170
s_1'	180.714	2034.195	928.170	7660.903
s_1' / q_1'	0.557	3.881	5.944	46.950
K	0.315	0.0497	0.0231	0.00643
Q	9.8×10^{-5}	7.8×10^{-5}	7.8×10^{-5}	1.3×10^{-5}

$Q = (X_{\text{calcu.}} - X_{\text{exptl.}})^2$;
 X —共聚物中苯乙烯与马来酸酐摩尔之比;
* —该值设定为 0

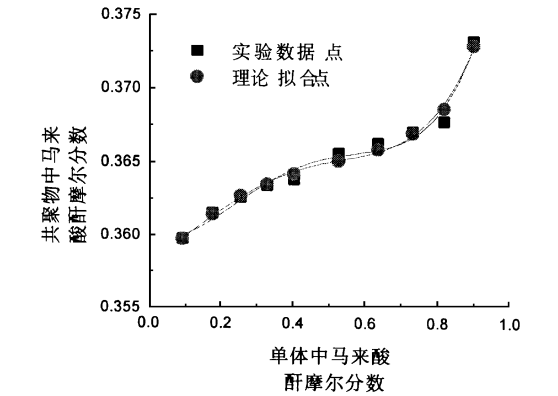


图 6 在 70℃ 苯乙烯-马来酸酐共聚反应拟合结果与实验值之比较^[41]

对于 s_1' / q_1' 随温度的升高而升高,表明在与马来酸酐链段自由基反应时,络合物中苯乙烯分子与之反应程度增加,而马来酸酐减小,交替共聚反应几率增大。从 s_1' / q_1' 和 s_1' / q_1' 与温度之间的关系也可以说明在与链端自由基进行加成反应时,温度越高,对络合物单体的选择性越强,进而发生交替共聚反应的几率也就越大,同时温度的升高,降低络合物分子的浓度,但却增大了剩余的络合物分子的聚合反应活性。使苯乙烯-马来酸酐本体自由基共聚反应在高温时生成交替共聚物。

随着对苯乙烯-马来酸酐共聚反应机理的

研究不断深入,人们会更加全面深刻认识其聚合反应过程,为指导理论研究和生产实践提供依据。

3 参考文献

- 1 Trivedi B. C., Culbertson B. M. Maleic Anhydride, New York: Plenum Press, 1986
- 2 Deb P. C., Meyerhoff G. Eur. Polym. J., 1984, 20(7): 713
- 3 Alfrey Jr T., Goldfinger G. J. Chem. Phys., 1944, 12: 205
- 4 Alfrey Jr T., Price C. C. J. Polym. Sci., 1947, 2: 101
- 5 Barb W. G. Proc. Soc. London, 1952, A212(66): 177
- 6 Bartlett P. D., Nozaki K. J. Am. Chem. Soc., 1946, 68: 1495
- 7 Butler G. B., Olson K. G., Tu C.-L. Macromolecules, 1984, 17: 1884
- 8 Olson K. G., Butler G. B. ibid., 1984, 17: 2480; 2486
- 9 Barton J. M., Butler G. B., Chapin E. C. J. Polym. Sci., A1, 1965, 3: 501
- 10 Butler G. B., Badgett B. T., Sharabash M. J. Macromol. Sci., Chem., 1950, A4: 51
- 11 Fujimori K., Butler G. B. J. Macromol. Sci., Chem., 1972, A6: 1609
- 12 Fujimori K., Butler G. B. J. Macromol. Sci., Chem., 1973, A7: 415
- 13 Gaylord N. G. J. Polym. Sci., 1970, D4: 209
- 14 Gaylord N. G., Maiti S., Patnaik B. K., Takahashi A. J. Macromol. Sci., Chem., 1972, A6: 1459
- 15 Gaylord N. G., Tomono T., Mandal B. M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, 14: 1283
- 16 Ragab Y. A., Gaylord N. G. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, 19: 1175
- 17 单国荣,翁志学,黄志明等. 高分子通报, 1996(3): 184
- 18 Cowie J. M. G. (ed.). Alternating Copolymer, New York: Plenum Press, 1985
- 19 Raetzsch M. Prog. Polym. Sci., 1988, 13: 277
- 20 Bamford C. H., Bard W. G. Discuss. Faraday Soc., 1953, 14: 208
- 21 Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, 1(6): 482
- 22 Butler G. B., Do C. H. Makromol. Chem. Suppl., 1953, 15: 93
- 23 Brown A., Fujimori K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1989, 27: 3315
- 24 Yamashita Y., Iwatsuki S., Kokubo K. J. Polym. Sci., 1968, C(23): 753
- 25 Iwatsuki S., Itoh T. Macromolecules, 1979, 11: 497

26

Javni I, Fles D, Vukovic R. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1982, 20 977

27

Raetzsch M, Arnold M, Hoyer R. Plaste Kautsch, 1977, 24 731

28

Raetzsch M, Steinert V. Makromol Chem, 1984, 185 2411

29

Brevard C, Lehn J M. J Am Chem Soc, 1970, 92 4987

30

Giese B, Meister J. Chem Ber, 1977, 110 2588

31

Giese B, Meixner J. Angew Chem, 1980, 92 215; 1979, 91 167

32

Raetzsch M, Arnold M. Acta Polym, 1981, 32(7): 300

33

Yoshimura M, Nogami T, Yokayama M, et al. Macro-molecules, 1976, 9 211

34

Yoshimura M, Mikawa H, Shirota Y. Macromolecules, 1978, 11 1085

35

Shirota Y, Yoshimura M, Matsumoto A, Mikawa H. Macromolecules, 1974, 7 4

36

Hill D J T, O' Donnell J, O' Sullivan P W. Macro-molecules, 1985, 18 9

37

Dodgson K, Ebdon J R. Eur Polym J, 1977, 13(10): 791

38

Karad P, Schneider C. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1978, 16 1137

39

Hill D J T, O' Donnell J, O' Sullivan P W. Macro-molecules, 1983, 16 1295

40

Tsuchida E, Tomono T, Sano H. Makromol Chem, 1972, 151 245

41

董宇平,封麟先,杨士林,沈家骢. 95 亚洲聚合反应及精细高分子研讨会论文集,河南,开封, 1995, P181~ 182

The Free Radical Copolymerization of Styrene-Maleic Anhydride

(II) The Copolymerization Mechanism Between 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, Changchun 130023)

Summary This article reviews the mechanism of alternating polymerization between styrene and maleic anhydride based on the charge complex formation.

Key words Styrene, Maleic anhydride, Copolymerization mechanism

(上接第 16页)

依据我们的实验结果,无论从无规线团到蜷曲球还是从蜷曲球到无规线团的转变都涉及到 4个独立的状态: 无规线团,皱缩线团,融化蜷曲球和完全蜷曲球。虽然前两个状态可由现存理论来描述,但对融化球蜷曲和完全蜷曲球的定量描述仍然是一个富有挑战性的理论问题。对蜷曲球而言,理论和实验上的偏差,有部分可能来自于图 10所示的不同的链段密度分

布。定性而言,随着溶剂性质的变坏链段间有效接触的概率会增加;同时,由于链间平均距离的减少,因布朗运动而产生的接触频率也随之增加。链蜷缩过程中,这两个因素的共同作用使得链段间粘结概率逐步增加。即,链蜷缩可能是一个自加速过程。所以,通常实验上观察得到的转变区域要比理论上的计算值窄很多。

(转下期)