

·研究简报·

基团贡献法研究甲基丙烯酸酯聚合物特性参数*

冯亚凯 孙经武 黄家贤 李春荣 朱端慧 王志军 胡 静

(天津大学应用化学系 天津 300072)

(南开大学化学系 天津 300071)

关键词 基团贡献, Mark-Houwink 方程, 甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3-四氟丙酯, 甲基丙烯酸酞基氧乙酯, 甲基丙烯酸(β -缩水甘油醚基)乙酯, 自由基聚合

含氟的甲基丙烯酸酯聚合物中的氟原子可使基折光指数 n_D 很低, 这是光导纤维皮材的首要条件^[1], 这类材料的大分子主链与作为芯材的聚甲基丙烯酸甲酯具有相同的结构, 因此其间的相容性和粘结性好, 有利于光的全反射; 其热稳定性也好, 可用于共挤出法制造塑料光导纤维^[2]. 甲基丙烯酸酞基是优良的光聚合基团, 工业上已大量地将甲基丙烯酸酯类单体及其聚合物用于感光印刷材料、紫外光固化型胶粘剂和光致阻焊剂中^[3]. 在研究紫外光聚合的基础上^[4, 5], 本文合成的甲基丙烯酸酞基氧乙酯类单体具有 UV 聚合速率快、光固化效果显著的优点. 而且由于分子内有两种酞基, 且支链较长, 因此聚合物性能优异, 韧性突出, 已成功地用于制造液体感光 and 固体感光印刷材料. Van Krevelen 系统地总结了前人的大量工作, 使得以基团贡献为主要内容的研究聚合物性能的方法得以确立^[6]. 我们曾经利用基团贡献法研究了环型聚苯乙烯溶液流体力学参数^[7]. 但有关采用基团贡献法研究具有含极性基团较长支链甲基丙烯酸酯类聚合物的报道较少.

1 单体及其均聚物的合成

1.1 甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3-四氟丙酯(MATFP)的合成 参照文献[8, 9]的方法合成, 产率 72%; $n_D = 1.3723$, 与文献值相符.

1.2 甲基丙烯酸酞基氧乙酯(MAAE)的合成 将甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEM) 50.4g 及适量的三乙胺、 CuSO_4 、吩噻嗪溶于苯中. 于 20℃ 搅拌下, 向其中滴加与 HEM 等摩尔的乙酞氯, 并于 40℃ 反应 30h, 经过一系列处理, 减压精馏, 于 96.3~96.7℃/9.5Pa 得无色透明单体 MAAE, 产率 56.6%, $n_D = 1.4369$, $d_{25} = 1.068\text{g/cm}^3$, 以类似方法合成了单体甲基丙烯酸丙酞基氧乙酯(MAPE) bp 为 95.0~98.0℃/3.5Pa, 产率 74.3%, $n_D = 1.4350$, $d_{25} = 1.042\text{g/cm}^3$, 单体甲基丙烯酸正丁酞基氧乙酯(MANBE) bp 为 100~101.5℃/3.0Pa, 产率 67.3%, $n_D = 1.4382$, $d_{25} = 1.0182\text{g/cm}^3$, 单体甲基丙烯酸异丁酞基氧乙酯(MAIBE) bp 为 108~110℃/2~3Pa, 产率 48.5% $n_D = 1.4370$, $d_{25} = 1.0133\text{g/cm}^3$.

1.3 甲基丙烯酸(β -缩水甘油醚基)乙酯(MAGEE)的合成 将 57.0g 甲基丙烯酸钾加入过量 6 倍的 β -氯乙基缩水甘油醚, 1.0g 四乙基碘化铵和 0.57g 吩噻嗪, 控制反应温度为

* 1996-12-04 收稿; 1998-02-10 修稿

100℃, 搅拌反应 5h, 冷却后过滤, 在滤液中加入 0.57g 吩噻嗪和 0.57g 沉降硫, 减压蒸馏, 将未反应的 β -氯乙基缩水甘油醚蒸出回收, 继续减压蒸馏, 收集 86~95℃/3.5Pa 的馏分, 向其中加入吩噻嗪和沉降硫各 1%, 然后用 40cm 长的米格分馏柱进行分馏, 收集 86~88℃/3Pa 的馏分(常温下为无色透明黏稠液体) $n_D = 1.4591$, $d_{25} = 1.1049\text{g/cm}^3$.

1.4 均聚物的合成 将单体 MATFP(MAAE、MAPE、MANBE、MAIBE、MAGEE)40.0g 及 AIBN 200mg 中溶于 ETAc160.0g 中, N_2 保护下于 75℃ 反应 18h, 经处理得到可溶于 THF 中的聚合物 PMATFP(PMAAE、PMAPE、PMANBE、PMAIBE、PMAGEE), 产率 80.0%.

2 均聚物的沉淀分级

将均聚物 PMATFP、PMAAE、PMAPE、PMANBE、PMAIBE 和 PMAGEE 的 1% ETAc 溶液于 20℃ 用沸程为 60~90℃ 的石油醚进行分级沉淀, 得各级分.

3 有关参数的测定

使用乌氏粘度计, KMX-6 型小角激光散射仪和 Waters 208 型高压凝胶渗透色谱仪(色谱柱 10^2nm 、 10^3nm 、 10^4nm 和 10^5nm , 标样为 Waters 公司的聚苯乙烯标样, 柱压 250psi, 淋洗速度为 1mL/min) 分别测定合成的和分级的聚合物样品的特性粘数、重均分子量和分子量分布指数, 所用溶剂为 THF, 工作温度为 25℃. 采用 KMX-16 型示差折光仪测定未分级的均聚物的 dn/dc , 溶剂为 THF, 温度为 30.0℃.

4 均聚物 PMATFP 及其共聚物的折光指数

根据以光的电磁波理论而提出的摩尔折射度:

$$R_{\parallel} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V \quad (1)$$

经整理得折射率基团贡献法计算方程:

$$n = \left[\frac{1 + 2 \frac{R_{\parallel}}{V}}{1 - \frac{R_{\parallel}}{V}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

表1列出了计算折射率所需的摩尔折射度. 根据基团贡献的摩尔性质的可加性估算

Table 1 Structure group contribution of polymethacrylates to the molar refraction and the molar volume at 25℃

Structure group	$R_{\parallel}$	$V(\text{cm}^3/\text{mol})$	Structure group	$R_{\parallel}$	$V(\text{cm}^3/\text{mol})$
$-\text{CH}_3$	5.644	33.5	$-\text{COO}-$	6.237/6.206	18.0
$-\text{CH}_2-$	4.649	16.1	$-\text{F}$	0.898	18.0
$-\text{C}-$	2.580	-19.2			

均聚物 PMATFP 及其共聚物的折光指数值, 得到了与实验值相当一致的结果(表 2), 这肯定了基团贡献理论在折光指数方面具有指导意义. 因此可很好地将其应用于有机高分子光导纤维的选材.

Table 2 The index of refraction of homopolymethacrylates and their copolymers

Polymer samples	Molar ratio(%)	n_D (calculated)	n_D (determined)
PMATFP	100	1.407	1.421
PMAAE	100	1.506	1.491
PMMA	100	1.484	1.490
PMATFP/MMA	16.7	1.476	1.478
PMATFP/MMA	25.0	1.469	1.469
PMATFP/MMA	37.5	1.461	1.462
PMATFP/MAAE	20.2	1.486	1.485
PMATFP/MAAE	40.4	1.466	1.468
PMATFP/MAAE	60.6	1.446	1.448

5 均聚物的折光指数增益 dn/dc

以 $\Delta n/dc$ 对 c 线性回归,外推至 $c=0$ 时,求出各均聚物的 dn/dc .利用基团贡献法也可估算出各均聚物 dn/dc ,根据 Goedhart 提出的基团贡献法估算均聚物 dn/dc 公式:

$$dn/dc = \frac{n_p - n_s}{\rho_p} = \frac{V}{M} \times \left(\frac{R_v}{M} - n_s \right) \quad (3)$$

式中 R_v 为 Vegel 的摩尔折射度, V 为摩尔体积, S, P 下标分别为溶剂和聚合物,此外,按照 Gladstone 和 Dale 所提出的摩尔折射度的定义可推出^[8]:

$$\frac{dn}{dc} = \frac{V}{M} \left(1 + \frac{R_{(il)}}{V} - n_s \right) \quad (4)$$

Table 3 The results of dn/dc for homopolymers from experiment and calculating according to group contribution

Homopolymers	M	$(dn/dc)^*$ Determined	R_v	R_{GD}	$(dn/dc)_v^{**}$	$(dn/dc)_{GD}$	(dn/dc) Average
PMATFP***	200	0.043	283	57.2	0.033	0.071	0.052
PMAAE	172	0.082	253	68.7	0.049	0.087	0.068
PMAPE	186	0.089	274	76.5	0.085	0.088	0.087
PMANBE	200	0.069	294	82.3	0.058	0.077	0.068
PMAIBE	200	0.075	294	84.3	0.053	0.086	0.070
PMATPE	214	0.070	315	92.0	0.058	0.095	0.076
PMAGGE	186	0.088	282	77.2	0.070	0.154	0.112

* dn/dc was determined at 30.0°C in THF; ** the result of group contribution is at 25.0°C; *** dn/dc was determined at 30.0°C in acetone

从表 3 的结果可发现 Goedhart 法和 Gladstone 和 Dale 法对于所合成的聚甲基丙烯酸酯类聚合物的 dn/dc 估算结果有的极其一致,然而也有偏差较大,例如 PMATFP 和 PMAGGE.如果将上述两种估算方法加合取平均,则估算值与测定值较为吻合,这说明这两种估算方法各有优缺点,对于新型聚合物采用取平均值的方法是最佳的.

6 均聚物的 Mark-Houwink 方程

将聚甲基丙烯酸酯类的分级样品进行特性粘数 $[\eta]$ 、重均分子量 M 、分子量分布指数

d 的测定,即可最终确定该类聚合物的 Mark-Houwink 方程.根据文献[9],当溶剂和聚合物的溶度参数之差的绝对值小于或等于 3 时,Mark-Houwink 方程指数为:

$$\alpha = 0.8 - 0.1 \times |(\delta_s - \delta_p)| \quad (5)$$

中的 δ_p 值可通过实验测得;也可根据聚合物的内聚能 E 和摩尔体积 V 计算求得:

$$\delta = (E_{\text{coh}}/V)^{1/2} \quad (6)$$

采用基团贡献法计算 E 值共有两个途径,一是通过聚合物的结构单元分子片断中的基团对内聚能的贡献的加合得到,另一个是根据:

$$E_{\text{coh}} = F^2/V \quad (7)$$

通过基团对摩尔吸引常数 F 的贡献的加合得到.

表 4 表明估算值与实验值相吻合,这说明上述估算方法对于含极性基团和较长支链甲基丙烯酸酯类聚合物的 Mark-Houwink 方程参数计算适用.这是因为该法能够对内聚能和摩尔体积较为准确地估算,因此最终估算结果较为理想.

Table 4 Mark-Houwink equation of homopolymers and the results of group contribution

Homopolymers	$K(10^{-3})$	α_D	δ	α_c	Homopolymers	$K(10^{-3})$	α_D	δ	α_c
PMATFP	3.54	0.73	19.86	0.76	PMAIBE	2.43	0.76	19.70	0.74
PMAAE	31.1	0.59	19.15	0.76	PMATPE	21.0	0.59	17.27	0.58
PMAPE	2.44	0.77	19.90	0.76	PMAGGE**	34.6	0.50	14.59	
PMANBE*	10.6	0.61	19.34	0.68					

* In acetone solvent; ** The difference of solubility parameter is greater than 3

7 均聚物的 K_Θ 测定与估算

根据 Kirkwood-Riseman 聚合物流体力学模型,经过 Taylor 级数展开并整理,得到下述公式^[10,11]

$$\ln K_\Theta = \ln[2(1-\alpha)K] + \left(\alpha - \frac{1}{2}\right) \ln M_0 \quad (8)$$

即
$$\ln[2(1-\alpha)K] = \ln K_\Theta - \left(\alpha - \frac{1}{2}\right) \ln M_0 \quad (9)$$

式中 K 和 α 分别为 Mark-Houwink 方程中的参数 K 和 α ; M_0 为参照分子量.

表 5 结果表明 K_Θ 测定值与估算值较为接近.

Table 5 K_Θ of homopolymethacrylates and the results of group contribution

Polymers	K_Θ determined (10^2)	K_Θ calculated (10^2)
PMANBE	4.6	4.5
PMAIBE	3.6	4.4

通过测定三种不同情况(温度或溶剂)的 Mark-Houwink 方程参数 K 和 α ,以 $\ln[2(1-\alpha)K]$ 对 $(\alpha - 1/2)$ 作图,得一直线,该直线的截距和斜率分别为 K_Θ 和 M_0 .

根据基团贡献法,摩尔极限粘数函数 K 和 Mark-Houwink 系数 K_Θ ,以及 K 与大分子结构单元在主链上的原子数 Z 之间存在以下定量关系:

$$K_\Theta = (K/M_{\text{mon}})^2$$

$$K = \sum n_i K_i + 4.2Z \quad (10)$$

式中 K_i 为组成结构单元的各基团对摩尔极限粘数函数的贡献值; M_{mon} 为结构单元的分子量.

致谢 本课题组的杨俊彦、吕 刚、王 琰、屠 娟和杨 凯等参加了部分工作.

REFERENCES

- 1 Toshiumi K, Michiya F, et al. Review of the Electrical Communication Laboratories, 1984, 22(3):478~482
- 2 Beasley J K, Beckerbauer R, et al. US Pat. 4138194, 1979
- 3 Huang J X, Li C R, Zhu D H, et al. Polymeric materials Science and Engineering, 1995, 11(6):98~102
- 4 Feng Y K, Huang J X, Li C R, et al. Chemical World, 1995, 9:474
- 5 Huang J X, Feng Y K, Zhu D H, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 1994, 10(4):23~27
- 6 Vankrevelen D W. Properties of Polymers Their Estimation and Correlation with Chemical Structure: Elsevier Amsterdam Press, 1976, 177~197
- 7 Huang J X, Li C R, Zhu D H, et al. Journal of Physical Chemistry, 1992, 8(2):197~203
- 8 Gladstone D J, Dale T P. Trans Roy Soc, London: A 148, 1858, 887~891
- 9 Vankrevelen D W, Hoftyer P J. J Appl Polymer Sci, 1967, 11:2180
- 10 Chee K K. Polymers Communications, 1986, 27:136~140
- 11 Fujita H, Taki N, Norisuye T. J Polym Sci Polym Phys Edn. 1997, 15:2255~2260

STUDY ON PARAMETERS OF POLY(METHACRYLATE) BY THE METHOD OF GROUP CONTRIBUTIONS

FENG Yakai, SUN Jingwu

(Applied Chemistry Department of Tianjin University, Tianjin 300072)

HUANG Jiaxian, LI Chunrong, ZHU Duanhui, WANG Zhijun, HU Jing

(Chemistry Department of Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A series of methacrylate monomers, such as 2, 2, 3, 3-tetrafluoropropyl-, acetoxyethyl-, propionyloxyethyl-, butyloxyethyl-, isobutyloxyethyl-, tertpentanoxyethyl- and (2-glycidyl ether) ethyl methacrylate, were synthesized. Their homopolymers and copolymers with high molecular weight were obtained by radical polymerization. By measuring with light scattering and viscosity, the Mark-Houwink equations of those homopolymers were determined. The group contribution method was used to calculate the values of index of refraction, dn/dc and parameters of Mark-Houwink equations of those homopolymers based on cohesive energy, molar volume and molar attraction constant.

Key words Group contribution, Mark-Houwink equation, Poly(2, 2, 3, 3-tetrafluoropropyl methacrylate), Akyloxyethyl methacrylate, Methacrylate (2-glycidyl ether ethyl ester, Radical polymerization