

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季铵盐 与苯乙烯共聚合的研究*

陈尔凡^{1,2} 赵常礼² 程远杰² 周本濂¹

(¹ 中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

(² 沈阳化工学院高分子材料与工程系 沈阳 110021)

摘 要 以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代乙烷(MAEB)或丁烷(MABB)季铵盐与苯乙烯(St)为单体,采用溶液自由基共聚合方法,合成了一类新型阳离子两亲共聚物.详细地研究了聚合条件及共聚物的溶解性.共聚物“亲油”和“亲水”单元的无规结构被 IR、¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 所证实.最后,用线性化(YBR)法分别求得 MAEB/St 和 MABB/St 的单体竞聚率, $r_{\text{MABB}} = 0.44$, $r_{\text{St}} = 0.15$, $r_{\text{MAEB}} = 0.66$, $r_{\text{St}} = 0.36$.

关键词 两亲共聚物, 溴代烷基季铵盐, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 溶液聚合, 单体竞聚率

近几年来,因“亲油”和“亲水”单体聚合而得到两亲聚合物的特殊应用,其研究十分活跃.如用做生物相容材料^[1~3]、共分离膜^[4~6]、抗静电材料^[7~9]等^[10,11].

多数高分子具有绝缘性,极易积累电荷产生静电.通过分子设计,合成两亲聚合物,用做抗静电剂或抗静电材料.其兼具永久抗静电性和与高分子基的良好相容性^[12,13].

迄今为止,我们较少见到阳离子甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季铵盐与苯乙烯的两亲共聚物的研究报道.本文研究了以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代乙烷(MAEB)或丁烷(MABB)季铵盐与苯乙烯(St)为单体的溶液自由基共聚合反应.并通过红外光谱及核磁共振仪表征了共聚物的结构.最后用线性化(YBR)方法求得了 MABB/St 和 MAEB/St 的单体的竞聚率.

1 实验部分

1.1 原材料

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、苯乙烯、正溴丁烷、溴乙烷及所用溶剂均按经典方法纯化.

1.2 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季铵盐的制备

将含有 0.2% 氢醌单甲醚(阻聚剂)的 DMAEMA 与等量的正溴丁烷或溴乙烷加入装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和反应物二倍体积溶剂的三口反应瓶中,40℃ 反应 20h 后,反应体系冷却至室温.用乙醚沉淀并洗涤产物,室温真空干燥,得到白色晶体.熔点分别为 107.0~108.5℃ 和 109.5~111.0℃,经 ¹H-NMR 表征证实分别为 MABB 和 MAEB.

* 1998-07-28 收稿,1999-02-10 修稿;辽宁省自然科学基金资助项目(基金号 9523012)

1.3 MABB/St 和 MAEB/St 共聚物的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计及 N_2 导管的四口反应瓶中,依次加入季铵盐单体 MABB 或 MAEB 和溶剂,搅拌下使之完全溶解后,加入 St 并导入 N_2 , 30min 后,升温至反应温度,加入 AIBN 引发剂,恒温聚合一定时间,产物用乙醚沉淀,用丙酮洗涤,最后产物真空干燥至恒重。

1.4 表征

用日本岛津 IR-435 红外仪(KBr 盐片涂膜法)及 Broker A(CE)-250 核磁共振仪($CDCl_3$ 或 CD_3OD 为溶剂),表征产物结构(DEPT ^{13}C -NMR 谱 $130^\circ C$ 测定)。产物粘度在 NDJ-79 旋转粘度计上测定。用红外仪,通过聚苯乙烯结构单元(PS)的特征峰($700cm^{-1}$)和 MABB 或 MAEB 结构单元的特征峰($1720cm^{-1}$)的比值确定共聚物的组成,其值用美国 P-E240C 元素分析仪校对。

2 结果与讨论

2.1 共聚溶剂

MABB 或 MAEB 和 St 分别为“亲水”和“亲油”单体,在其共聚反应中,选择合适的聚合溶剂十分重要。我们选择了数种具有高溶解度参数的溶剂和两种混合溶剂作为研究对象,考察其对共聚合的影响。

Table 1 Effect of the solvents on the copolymerization

Solvent	δ^a	Conversion(%)	PS(W% ^b)
Methanol	29.7	62.7	25.8
Ethanol	26.0	84.0	26.5
DMF	24.8	63.1	24.0
Trichloromethane ^c	19.0	99.0	28.8

a) Soluble parameter ($[J/cm^3]^{1/2}$), from reference 14; b) styrene weight fraction in the copolymer, c) 2h; d, $60^\circ C$, 5h, $[St/MABB(W/W)] = 1/2$, $[AIBN] = 2.67W\%$, $[M] = 0.5g/mL$

Table 2 Effect of solvent mixture of ethanol and water on the copolymerization

Ethanol(W%)	70	80	90	95	100
δ^a	32.6	30.4	28.2	27.1	26.0
Conversion(%)	69.3	68.7	69.7	71.7	84.0
PS(W%)	25.0	23.3	23.2	25.7	26.5

a) Calculated data according to reference 15; b) $70^\circ C$, 8h, $[St/MABB(W/W)] = 1/2$, $[AIBN] = 2.67W\%$, $[M] = 0.5g/mL$

Table 3 Effect of solvent mixture of trichloroethane and ethanol on the copolymerization

Trichloromethane(V%)	δ^b	Viscosity(mL/g)	Conversion(%)	PS(W%)
32	23.8	72	92.3	25.8
50	22.5	88	93.3	26.5
75 ^a	20.8	coherent	90.0	31.2

a) 3.5h; b) calculated data according to reference [15]; c) $60^\circ C$, 5h, $[St/MABB(W/W)] = 1/2$, $[AIBN] = 2.67W\%$, $[M] = 0.5g/mL$

从表 1~3 可以看出,具有溶解度参数从 $22[\text{J}/\text{cm}^3]$ 到 $27[\text{J}/\text{cm}^3]$ 的溶剂,特别是氯仿和乙醇的混合溶剂适合于甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季胺盐与苯乙烯的共聚.在三氯甲烷溶剂中,有凝胶产生.

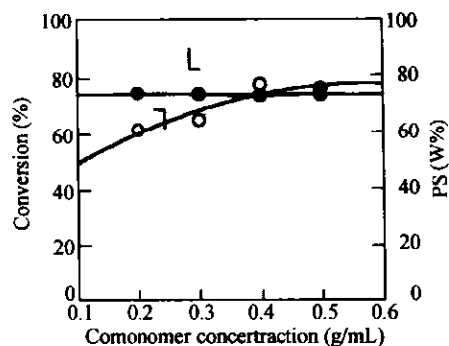


Fig. 1 Effect of comonomer concentration on copolymerization of St and MABB

60°C, 5h, $[\text{St}/\text{MABB} (\text{W}/\text{W})] = 1/2$, $[\text{AIBN}] = 1.33 \text{ W\%}$, trichloromethane/ethanol = 1 (W/W)

图 1 则表明,共聚单体的浓度不影响共聚物中的 St 链节的含量,仅影响单体的转化率.

2.2 共聚条件

我们以 MABB/St 为共聚单体,在氯仿/乙醇混合溶剂中,研究了聚合温度、时间及引发剂浓度等,均是控制甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季胺盐与苯乙烯的共聚合的影响因素.

共聚物的转化率(全部共聚单体的),随着聚合温度的升高(表 4)和聚合时间的增加(图 2)而提高,在 62~67°C 范围内可观察到较严重的自动加速效应.在聚合后期,聚合物的粘度有所下降,是由于后期生成较多的低分子聚

合物,使平均分子量下降.

随 AIBN 引发剂用量的增加,共聚物的粘度急剧下降;而其对共聚物的转化率影响不大.

Table 4 Effect of the temperature on the copolymerization*

Temperature (°C)	Viscosity (mL/g)	Conversion (%)	PS (w % ^b)
40	40	78.0	20.8
50	81	85.0	21.0
60	102	99.3	27.0
62~67	Coherent	96.3	27.3

a) 60°C, 5h, $[\text{St}/\text{MABB} (\text{W}/\text{W})] = 1/2$, $[\text{AIBN}] = 1.33 \text{ W\%}$, trichloromethane/ethanol = 1 (W/W), $[\text{M}] = 0.5 \text{ g/mL}$;

b) styrene weight fraction in the copolymer

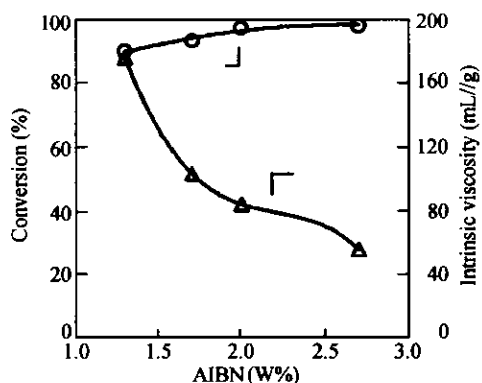
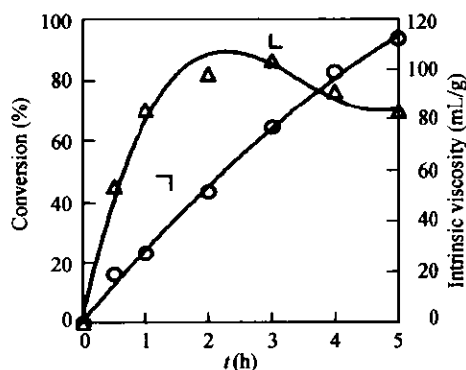


Fig. 2 Effect of the time on conversion and intrinsic viscosity

60°C, 5h, $[\text{St}/\text{MABB} (\text{W}/\text{W})] = 1/2$, $[\text{AIBN}] = 1.33 \text{ W\%}$, trichloromethane/ethanol = 1 (W/W), $[\text{M}] = 0.5 \text{ g/mL}$

Fig. 3 Effect of amount of AIBN on conversion and intrinsic viscosity

60°C, 5h, $[\text{St}/\text{MABB} (\text{W}/\text{W})] = 1/2$, trichloromethane/ethanol = 1 (W/W), $[\text{M}] = 0.5 \text{ g/mL}$

2.3 共聚物及均聚物的溶解性

表 5 表明, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯溴代烷季铵盐的均聚物及与苯乙烯的共聚物均易溶于极性溶剂, 如甲醇、乙醇、水和二甲基甲酰胺等, 但不溶于非极性溶剂. 亲水性基团含量较高时, 易溶于具有较高溶解度参数、较强氢键力和较大介电常数的极性溶剂; 当共聚物中亲油基团(苯乙烯基团)含量较高时, 如 St 单元占 47.5% 的 DMBB/St 共聚物, 表现为聚合物的水溶性下降.

Table 5 Solubilities of copolymers and homopolymer in various solvents

Solvents	H-bond ^f	δ^b	ϵ^d	P(DMBB)	P(DMBB-St) ^e	
					18.0%	47.5%
Water	s	47.9	80.1	++	++	+
Methanol	s	29.7	31.2	++	++	++
Ethanol	s	26.0	25.7	++	++	++
DMF	m	24.8	36.7 [*]	++	++	++
Dioxane-1.4	m	20.5	2.21 [*]	--	--	--
Acetone	m	20.3	1.02	--	--	--
Trichloromethane	p	19.0	4.9	+	+	+
Benzene	p	18.8	2.28	--	--	--
THF	m	18.6	7.88 [*]	--	--	--
Toluene	p	18.2	2.24	--	--	--
Cyclohexane	p	16.8	2.05	--	--	--

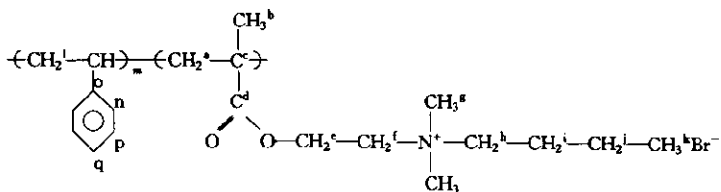
a) (++)readily soluble (10%, r. t); (--)insoluble; (+)soluble; b) Solubility parameter ($[J/cm^3]^{1/2}$) from reference [14]; c) H-bond; Hydrogen bond; S-strongly M-moderately P-poorly; d) dielectric constant (20℃); * 25℃; from reference [16]; e) weight fraction of styrene in the copolymers are 18.0% and 47.5%, respectively

2.4 结构表征

我们用红外光谱表征了纯化后的 MABB、MAEB、MABB 的均聚物和 MABB-St、MAEB-St 的共聚物. 其表明了羰基和酯键的特征吸收 $1720cm^{-1}$ 和 $1160cm^{-1}$, 而 $1650cm^{-1}$ 和 $1450cm^{-1}$ 分别为苯环的特征吸收. $760cm^{-1}$ 和 $700cm^{-1}$ 为苯环的单取代特征吸收. 表 6 和表 7 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱(包括在 130℃ 所做的 DEPT 谱)则表明 MABB、MABB、MAEB 的单体和均聚物及与苯乙烯的共聚物的结构完全符合结构式 1 和 2 的结构. 证明共聚物为无规共聚物.

Table 6 ^1H -NMR data of MABB, MAEB, poly(MABB) and MABB-St, MAEB-St copolymer

Sample	Chemical shift											
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l m
MABB	5.74	6.20	2.01	4.67	3.85	3.25	3.51	1.86	1.48		1.07	
MAEB	5.77	6.01	2.01	4.67	3.85	3.24	3.66				1.46	
poly(MABB)		1.16	1.98	4.60	3.64	3.32	3.56	1.87	1.52	1.08		
MABB-St	1.1~2.4	1.1~2.4	7.24	7.31	1.30~2.40	0.60~1.30	4.10~4.70	3.4~4.0	2.9~3.4	3.4~4.0	1.80	1.47 1.07
MAEB-St	1.1~2.4	1.1~2.4	7.31	7.31	1.25~2.40	0.50~1.250	4.20~4.70	3.4~4.0	2.9~3.3	3.4~4.0		1.42



MABB-St copolymer

Scheme 2

2.5 元素分析-红外校正曲线

红外光谱是一种确定结构的简便方法,但受样品厚度及测试环境湿度等因素的影响,准确度不是很高.用聚合物中的羰基吸收(1720cm^{-1})和苯环的吸收(700cm^{-1})的比值与通过元素分析方法所得出的含量做校正曲线(图4),可以较准确地用红外光谱中的比强度在校正曲线上得出各组成含量.

2.6 单体竞聚率

选择不同的单体投料比,控制共聚合在动力学范围内(转化率 $<10\%$),在乙醇和三氯甲烷的等体积混合溶剂中,进行单体竞聚率测定实验.表8列出了季铵盐单体(MABB或MAEB)在投料中的摩尔分数 $[M_1]$ 与共聚物中季铵盐单元的摩尔分数 $d[M_1]$.图5则为各共聚单体的共聚物组成曲线.

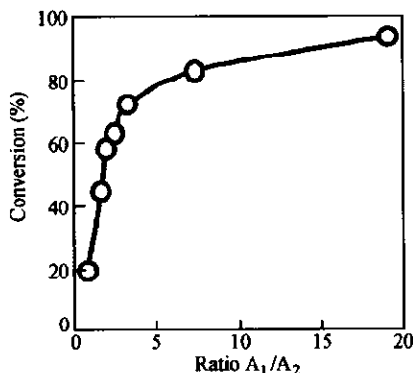


Fig. 4 IR plot rectified by EA

Table 8 Relationship of the composition and feed

System	Feed Composition		Copolymer Composition	
	$[M_1](\text{W}\%)$	$X = [M_1]/[M_2]$	$[M_1](\text{W}\%)$	$Y = d[M_1]/d[M_2]$
MABB-St	20.00	0.08838	51.71	0.37874
	25.00	0.11794	58.63	0.50280
	35.00	0.19048	62.54	0.59058
	40.00	0.23579	64.98	0.62946
	45.00	0.28949	65.81	0.68095
	50.00	0.33130	72.80	0.94666
MAEB-St	22.28	0.11210	41.42	0.27649
	25.86	0.13636	42.95	0.29433
	39.02	0.25016	48.79	0.37250
	52.24	0.42755	66.77	0.79115
	71.95	1.00280	72.62	1.03707
	79.27	1.49501	75.28	1.19058
	85.71	2.34560	89.54	3.34937

60°C , $[\text{AIBN}] = 1.22\text{W}\%$, $[\text{M}] = 0.5\text{g/mL}$

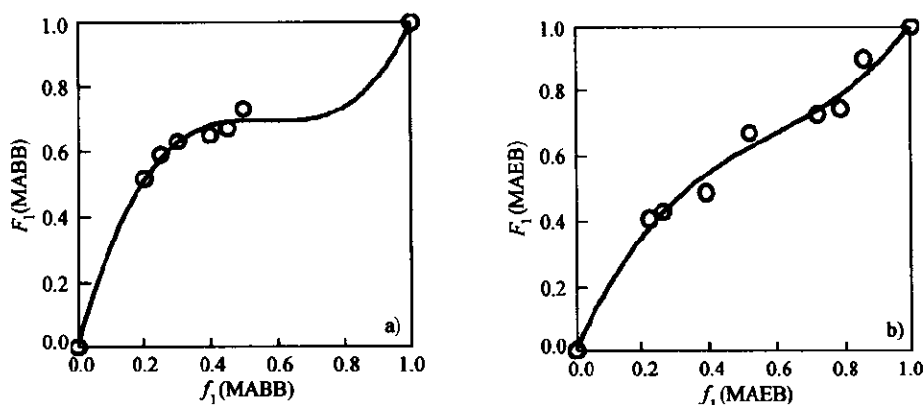


Fig. 5 Variation of the copolymer composition as a function of the comonomer feed

我们用 YBR 法求出单体竞聚率, $r_{\text{MABB}}=0.44$ 和 $r_{\text{St}}=0.15$ 及 $r_{\text{MAEB}}=0.66$ 和 $r_{\text{St}}=0.36$. YBR 方法是 Yezrielev 等在 1969 年重排了 Finemann-Ross 方法^[17]中的等式, 得到了对称形式的等式^[18]. 用 Alfrey-Price 方法^[19], 取 $Q_{\text{St}}=1.0$ 和 $e_{\text{St}}=-0.8$, 则 $Q_{\text{MABB}}=1.79$, $e_{\text{MABB}}=0.85$ 和 $Q_{\text{MAEB}}=1.06$, $e_{\text{MAEB}}=0.40$. 从其值可以看出, 碳链短的季节盐单体(MAEB)与苯乙烯共聚活性高于碳链长的季胺盐单体(MABB).

REFERENCES

- 1 Zheng Guodong(郑国栋), Wang Lijiang(王清江), Feng Zhiliu(冯之榴), Xu Guanpan(许观藩), Lui Nanan(刘南安). Polymer Bullton(高分子通报), 1983, 4: 314~318
- 2 Okano T, Aoyagi T, Kataoka K, Abe K, Sakurai Y. J Biomed Mater Res, 1986, 20: 919~928
- 3 Qiu Yongxing, Yu Xiaojie, Feng Linxian, Yang Shilin. Ch J Polym Sci, 1993, 11(1): 67~75
- 4 Su Minghua(苏明华), Chen Yimin(陈一民). Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures through Hydrophilic-Hydrophobic IPN Membranes. In: Symp Polym Prep(高分子论文报告会). Hefei(合肥): National University of Defense Science, 1997. c103~104
- 5 Chern T R, Koros W L, Hopfenberg H B, Stannett V T. Materials Science of Synthetic Membrane. In: ACS Symp, Series 269 Washington DC: American Chemical Society, 1985. 25~27
- 6 Nyssen G A, Jones M M, Jernigan J D, Harbison R D, MacDonald J D. J Inorg Nucl Chem., 1977, 39(10): 1889~1901
- 7 Kakaba Keiji. Japanese Patent, C08L, 73753. 1986-08-15
- 8 Li Xiaoyu(李效玉), Chen Gouju(陈国举), Jiao Shuke(焦书科), Yu Dingsheng(余鼎声). Synthesized Resins and Plastics(合成树脂及塑料), 1995, 12(1): 15~18
- 9 Zhao Changli(赵常礼), Cheng Yuanjie(程远杰), Li Jing(李晶), Chen Erfan(陈尔凡). J Shenyang Ins Chem Tech(沈阳化工学院学报), 1996, 10(3): 238~246
- 10 Ikada Y, Iwata H, Nagaoka S, Horii F. J Macromol Sci Phys, 1980, B17(2): 191~201
- 11 Kawaguchi Y, Nakahara H, Fukuda K. Thin Solid Films, 1985, 133: 235~244
- 12 Federl A R, Kipouras G R. US Pat, C08L, 4588773. 1986-05-13
- 13 Jing Song(敬松). Huagong Keji Dongtai(化工科技动态), 1993, 5: 17~18, 5
- 14 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. 2nd. New York: Des Wiley, 1975. IV-347-348
- 15 Jin Riguang(金日光), Hua Youqing(华幼卿). Polymer Physics(高分子物理). Beijing(北京): Chemical Industry, Press (化学工业出版社), 1995. 197~198

- 16 Cheng Nenglin(程能林), Hu Shengwen(胡声闻). Solvent Handbook(溶剂手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986. 118~437
- 17 Finemann M, Ross S. J Polym Sci, 1950, 5:259~265
- 18 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). Principles of Copolymerization(共聚合原理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 163~167
- 19 George Odian. Principles of Polymerization, 3rd. New York: Wiley-interscience, 1991. 489~491

STUDY ON COPOLYMERIZATION OF QUATERNARY ALKYL SALTS OF DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE WITH STYRENE

CHEN Erfan^{1,2}, ZHAO Changli², CHENG Yuanjie², ZHOU Benlian¹

(¹ Institute of Metal Research, Chinese Academy Sciences, Shenyang 110015)

(² Department of Polymer Materials and Engineering,

Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021)

Abstract A new kind of amphiphilic random copolymers has been synthesized by radical copolymerization of quaternary alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate (QASDMAEMA) with styrene (St) in solution, in which the salts are butyl-bromide salt (MABB) and ethyl-bromide salt (MAEB), respectively. Various experimental parameters of the copolymerization and the solubility of copolymers were studied in detail. The structure of copolymers was determined by the spectra of IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, which are perfectly consistent with the expected macro-molecular structure of the random copolymer with both hydrophobic and hydrophilic chain units. Finally, monomer reactivity ratios of MABB/St and MAEB/St were obtained, $r_{\text{MABB}} = 0.44$, $r_{\text{St}} = 0.15$; $r_{\text{MAEB}} = 0.66$, $r_{\text{St}} = 0.36$, using YBR method.

Key words Amphiphilic copolymer, Quaternary alkyl salt monomer, Dimethylaminoethyl methacrylate, Styrene, Solution polymerization, Reactivity ratios