

甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物微观结构研究*

邹友思 戴李宗 潘容华

(厦门大学化工系 厦门 361005)

林东海

(厦门大学核磁共振实验室 厦门 361005)

摘 要 用 ^{13}C -NMR研究了由基团转移共聚得到的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物的微观结构,共聚物中单体链节的三元组含量从季碳和羧碳的共振信号测得,实验测得的三元组分数与通过竞聚率和单体组成比按末端基效应模式的计算值相符.丙烯酸丁酯由于具有大得多的竞聚率值而呈现较强的均聚倾向.

关键词 基团转移共聚,序列分布,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯, ^{13}C 核磁共振

用基团转移聚合的方法可以在室温下合成具有可控分子量,分散性较小的丙烯酸酯无规共聚物^[1].已报道的均为单体同属甲基丙烯酸酯类的无规共聚.由于甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯在基团转移聚合活性上的较大差异,这两类单体的无规共聚一直被认为无法进行^[2].前文研究了丙烯腈和丙烯酸酯^[3],甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的基团转移无规共聚^[4],用 ^1H -NMR法测定竞聚率.包括序列分布和立体化学异构性的共聚物微观结构是决定共聚物的物理和化学特性的重要因素^[5].有关甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯基团转移共聚物微观结构的研究至今报道较少,本文用 ^{13}C -NMR研究了甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的基团转移共聚产物的微观结构,将归属后的共聚物谱峰的相对强度,与通过假定符合末端基效应模式的共聚理论,即1次Markov链的计算值进行比较.

1 实验部分

1.1 试剂

引发剂二甲基乙烯酮甲基三甲硅氧基缩醛(MTS)的制备同文献[6],并经 ^1H -NMR和IR确证.催化剂四丁基苯甲酸氢铵(TBABB)的制备和使用同前文^[7].单体和溶剂四氢呋喃的纯化同前文^[3].

1.2 共聚步骤

室温通 N_2 下,约2mL的单体混合物和溶剂搅拌均匀后加入引发剂和催化剂,当温度升高约 10°C 时,立即加入1mL甲醇中止聚合以控制较低的转化率($<15\%$).聚合产物在1:1的甲醇-水混合溶剂中沉淀,并经再溶解-沉淀纯化,真空烘箱 40°C 至恒重.

1.3 ^{13}C -NMR测定

^{13}C -NMR谱在Varian Unity Plus 500型核磁共振仪上测定,共振频率为125MHz,10%的 CDCl_3 溶液,测试温度 50°C ,谱宽25KHz,数据点为16K,弛豫延迟4s.

2 结果和讨论

不同投料比所得共聚物和两种相应均聚物的 ^{13}C -NMR 谱图及谱峰归属见图 1.



Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra (125MHz) of homopolymer and copolymer samples prepared by group transfer copolymerization of MMA and BA at 22°C . Spectrum a, PMMA; spectrum b, copolymer with $f_M = 0.90$; spectrum c, copolymer with $f_M = 0.74$; spectrum d, copolymer with $f_M = 0.48$; spectrum e, copolymer with $f_M = 0.20$; spectrum f, PBA

2.1 PMMA 的 ^{13}C -NMR 谱

由 TBABB 催化的基团转移均聚物 PMMA 的 ^{13}C -NMR 谱图见图 1 的谱图 a, 从位于 $\delta = 44 \sim 46$ 的季碳谱峰的积分高度可得到持续比 $\rho = 2(m)(r)/(mr)$ 为 0.98, 靠近 1 的这一数值表明 PMMA 均聚物在立体化学异构性上符合柏努利 (Bernoulli) 概型的无规分布^[8]. 有关数据见表 1, 间同结构为主. 这些数值和已报道以 H_2F^- 为催化剂进行基团转移聚合得到的 PMMA 的数值相近^[9]. 同时, 得到结构参数 $\sigma_{\text{MM}} = 0.24$.

Table 1 Experimentally determined triad tacticities (quaternary carbon atom) of PMMA prepared by GTP

mm	mr + rm	rr	m	r	ρ
0.06	0.38	0.56	0.25	0.75	0.98

2.2 PBA 的 ^{13}C -NMR 谱

PBA 的 ^{13}C -NMR 谱见图 1 的谱图 f. 位于 $\delta = 174.40$ 羰碳谱峰未见分裂, 从位于 $\delta = 34 \sim 37$ 的主链 $-\text{CH}_2-$ 谱峰显示了构象效应导致的分裂, 无规结构为主. 从积分强度的比值上得到共等规参数 $\sigma_{\text{BB}} = 0.21$.

2.3 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱

和两种均聚物谱图比较后可归属共聚物的各个谱峰, 从图 1 看出, 位于 $\delta = 51.8$ 和 62.45 的 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{OCH}_2-$ 谱峰, 不受共聚物样品的组分和立体化学构型的影响, 均为尖锐的单峰. 因此, 共聚物的平均组成可以从这两个谱峰的积分强度得到. 不同投料比的样品的测定结果见表 2. 转化率均控制在 15% 以下, 以利用共聚方程及避免过大误差. 将表 2 数值代入 Kelen-Tudos 方程^[10], 得到竞聚率为 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.11$, $\gamma_{\text{BA}} = 6.82$, 和前文[4]从共聚物的 ^1H -NMR 谱图中测定的竞

聚率 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.14$, $\gamma_{\text{BA}} = 6.74$ 几乎相同. 同时条件概率也列于表中, 并服从下式:

$$P_{\text{MM}} + P_{\text{MB}} = 1, P_{\text{BB}} + P_{\text{BM}} = 1.$$

Table 2 Experimental conversion, average composition, conditional probabilities P_{ij} , for the group transfer copolymerization of MMA (M) with BA(B) at 22°C

F_M (feed)	f_M (copolymer)	Conversion (wt %)	P_{MB}	P_{BM}
0.67	0.22	10.2	0.78	0.23
0.83	0.40	12.3	0.59	0.43
0.85	0.48	11.8	0.56	0.46
0.91	0.74	12.6	0.41	0.60
0.94	0.81	12.1	0.31	0.70
0.97	0.90	13.4	0.18	0.83

2.4 季碳共振信号

共聚物中 MMA 单元的季碳为三个清楚的单峰,峰强度随着共聚物组分的改变而变化.和均聚物 PMMA 的谱图(图 1 的谱图 a)比较后,将这些峰定为以 MMA 为中心并仅与立体化学构型有关的三元组:间同三元组(rr), $\delta = 44.46$, 无规三元组(mr 或 rm), $\delta = 44.83$;全同三元组(mm), $\delta = 45.47$.根据柏努利概型^[11],从这些谱峰的积分强度测得了 $\sigma^* = 0.28$,略低于 Brosse 等人报道的 MMA 和 BA 自由基共聚的共等规参数 $\sigma^* = 0.30$ ^[12].当共聚物中 MMA 含量低于 50% 时,季碳信号变得难以区分.

2.5 羰碳谱峰

如图 2 所示,共聚物的羰碳谱峰由于序列分布和立体构象效应呈现为多重峰,至少有 9 个可明显区分,这些峰的强度随共聚组分的变化而变化.

考虑到以 BA 为中心的三元组和立体构型无关,以 MMA 为中心的三元组和三元组序列的立体构型密切相关,按照以 MMA(M)和 BA(B)为中心的三元组归属这些谱峰见表 3.

位于最低场的谱峰 1 归属于间同 MMM 三元组,当一个 M 单元为 B 单元所取代后,化学位移向高场移动约 $\delta = 1$.从分子模型的观点和考虑到 MB 或 BM 的全同或间同构型不会对以 M 为中心的三元组的化学位移产生大的影响,认为 MMB 和 BMM 三元组(MM 为间同结构)的化学位移靠近 MMM(mr 或 rm)三元组.同样,MMB 和 BMM 三元组(MM 为全同结构)的化学位移也将靠近于 MMM(mm)三元组.谱峰 4 归属

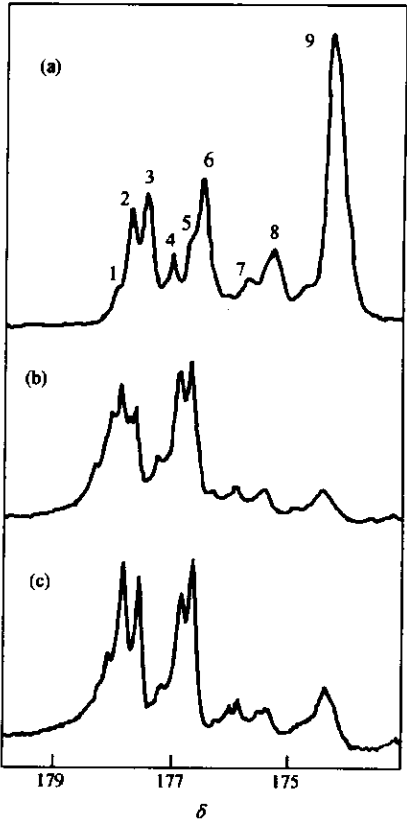


Fig. 2 Magnified spectra of the carbonyl carbon region of MMA-BA copolymers with MMA 48 % (a), 72 % (b) and 84 % (c)

于 MBM, 和 MMM(rr)三元组的化学位移差别将近 $\delta = 1.4$. 谱峰 8 归属于 BMB(rr)序列. 因为 BMB(rr)序列中 C=O 基团的磁性和 BBB 均聚序列的应较相近. 关于以 B 为中心的三元组的归属较简单, 谱峰 9 因为和均聚物 PBA 的化学位移相近, 被归属于 BBB 序列, 谱峰 4 和 7 归属于 MBM 和 BBM 或 MBB 三元组. 当 MMA 摩尔分数小于 45% 时, 共聚物羰基谱峰无法区分及定量测定.

Table 3 Analysis and assignment of the resonance pattern of carbonyl carbon atoms of M and B centred sequence

Spectral signal number	Chemical shift	Copolymer sequence	
		Composition	Configuration
1	178.20	MMM	(rr)
2	178.00	MMM	(mr)(rm)
3	177.80	BMM	(mr)(rr)
		MMB	(rm)(rr)
		MMM	(mm)
4	177.40	MBM	-
5	177.00	MMB	(mr)
		BMM	(rm)
6	176.80	BMB	(mm)(mr + rm)
7	176.00	BBM	-
		MBB	-
8	175.42	BMB	(rr)
9	174.40	BBB	-

在以上归属的基础上, 表 4 列出了这些谱峰的相对强度实验值, 并和按文献方法^[13~15]计算得到的计算值相比较, 实验值和计算值较好地吻合证明了各羰基谱峰归属和概率参数(P_{ij} 和 σ_{ij})的正确性.

Table 4 Experimental and calculated concentration of sequence, according to the assignment suggested in Table 3

C=O		f_M (copolymer)					
peak δ	No.	0.84		0.72		0.48	
		Experimental	Calculated	Experimental	Calculated	Experimental	Calculated
1	178.46 (mrrm)	0.035	0.032				
	178.20	0.099	0.106	0.088	0.092	0.034	0.041
2	178.00	0.158	0.147	0.132	0.128	0.098	0.107
3	177.80	0.098	0.092	0.146	0.121	0.102	0.114
4	177.40	0.064	0.059	0.036	0.049	0.038	0.042
5	177.00	0.152	0.141	0.135	0.127	0.061	0.078
6	176.80	0.216	0.205	0.182	0.176	0.121	0.140
7	176.00	0.058	0.062	0.073	0.077	0.045	0.051
8	175.42	0.053	0.059	0.071	0.079	0.083	0.092
9	174.40	0.064	0.058	0.137	0.146	0.417	0.403

由于 MMA 和 BA 的单体竞聚率相差较大, 链段分布中可见较明显的均聚倾向, 如在 MMA 摩尔分数为 0.84 的共聚物中, 投料时 MMA 的摩尔分数须高达 0.95, 以致产生部分的 MMA 均聚五元组, 羰基谱峰位于 $\delta = 178.46$, 化学位移比 MMA 均聚三元组高 $\delta =$

0.26, 当共聚物中 MMA 摩尔分数较低时 ($f_M = 0.48$), BA 均聚三元组的含量高达 40%, 且随着 f_M 的下降, BBB 和 BMB 三元组比例剧增。

REFERENCES

- 1 William J B. Rubber Chem Technol, 1992, 65(3):580~592
- 2 Webster O W, Anderson B C. New Methods for Polymer Synthesis. New York: Plenum Press, 1992. 14~27
- 3 Zou Y, Lan T, Dai L, et al. Polymer, 1996, 37(5):875~877
- 4 Zou Yousi(邹友思), Guo Jinquan(郭金泉), Pan Ronghua(潘容华). Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学), 1996, 4(1):11~12
- 5 Merle L, Merle Y. Macromolecules, 1982, 15:360~365
- 6 Ainsworth C, Chen F, Kou Y N. J Organomet Chem, 1972, 45:59~72
- 7 Zou Yousi(邹友思), Pan Ronghua(潘容华). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1993, 14(2):294~295
- 8 Coleman B D, Fox T G. J Chem Phys, 1963, 38:1065~1071
- 9 Müller M A, Stickler M. Makromol Chem, Rapid Commun, 1986, 7:575~579
- 10 Tidwell P W, Mortimer G A. J Polym Sci, Part A, 1965, 3:369~373
- 11 Klesper E, Gronski W. J Polym Sci, 1969, B7:661~665
- 12 Brosse J C, Gauthies J M, Lenain J C. Makromol Chem, 1983, 184:1379~1386
- 13 Klesper E, Johnsen A, Gronski W, et al. Makromol Chem, 1975, 176:1071~1079
- 14 Ying Shengkang(应圣康). Copolymerization Mechanism(共聚合原理). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1984. 266~271
- 15 Tang Aouqing(唐敦庆). Statistical Theory of Macromolecule Reaction(高分子反应统计理论), Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1985. 311~320

MICROSTRUCTURE STUDY OF METHYL METHACRYLATE-BUTYL ACRYLATE COPOLYMER BY ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

ZOU Yousi, LIN Donghai, DAI Lizong, PAN Ronghua

(Chemical Engineering Department, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A detailed study of the microstructure of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) copolymer prepared by group transfer polymerization (GTP) was carried out by using ^{13}C NMR spectroscopy. Methyl methacrylate and butyl acrylate centred triad molar fraction were determined from the quaternary carbon and carbonyl group resonance signals. The experimental sequence concentrations were in agreement with the values calculated from the terminal copolymerization model and bernoullian statistics. A greater block tendency of BA monomers may be noticed in both experimental and calculated distribution, which is due to the large difference between the reactivity ratios of MMA and BA in group transfer copolymerization.

Key words Group transfer copolymerization, Sequence distribution, Methyl methacrylate, Butyl acrylate, ^{13}C -NMR