

## · 研究简报 ·

丙烯酸  $\beta$ -羧乙酯-苯乙烯共聚合的研究\*

陈 星 董乐娟 胡力平 焦书科

(北京化工学院应用化学系)

**关键词** 丙烯酸  $\beta$ -羧乙酯、共聚合、线性化法、竞聚率、 $Q$ 、 $e$  值

丙烯酸酯类聚合物是一类性能优良的橡胶、涂料和粘合剂<sup>[1]</sup>。酯的结构不同可得到性能各异的均聚物和共聚物。

丙烯酸  $\beta$ -羧乙酯 (APA) 是一种具有多种反应功能的丙烯酸酯单体, 结构式为:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 其双键可发生加成聚合, 制得的大分子带有反应性酯基和羧基侧基, 以其制备反应性大分子具有广泛的应用前景<sup>[2,3]</sup>。我们研究了丙烯酸  $\beta$ -羧乙酯同苯乙烯的自由基共聚合反应, 得到了一些新的数据和结论。

原料和试剂: 丙烯酸  $\beta$ -羧乙酯, 实验室自制, 纯度 >99.0%; 苯乙烯, 燕山石化总公司向阳化工厂, 聚合级, 用前经减压蒸馏精制; 偶氮二异丁腈 (ABIN)、过氧化苯甲酰 (BPO)、丙酮、氯仿、二氧六环、四氢呋喃 (THF)、二甲基甲酰胺 (DMF) 等均为化学纯, 均经精制后待用。

聚合: 采用自由基溶液聚合 (丙酮为溶剂), 将单体、引发剂和溶剂依次加入用高纯  $\text{N}_2$  置换数次的 30ml 聚合瓶中, 在预定温度聚合一定时间后, 用无离子水凝聚、洗涤, 于真空烘箱中干燥至恒重, 测定共聚物收率。

共聚物参数测定: 共聚物  $[\eta]$  用乌氏粘度计在丙酮中于  $30^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$  测定, 按一点法  $[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}$  计算; 共聚物组成采用 MOD1106 型元素分析仪, 2, 4-二硝基苯胺为标准样品测定; 分子量和分子量分布, 以 THF 为溶剂, 用 Waters-150C 凝胶渗透色谱 (GPC) 测定; 红外光谱用岛津 FTIR-4000 测定。

**1. 聚合温度的影响**

分别以 ABIN 和 BPO 为引发剂, 在 40—100°C 的温度范围内, 以丙酮为溶剂进行 APA-St 共聚合。所得结果与自由基聚合的一般规律相符。见图 1。

**2. 引发剂用量的影响**

从图 2 的数据看出, 当引发剂小于 1% 时, 影响较为显著。

**3. 反应时间的影响**

从图 3 可以看出, 共聚物的  $[\eta]$  在 1 小时内即达到恒定值, 而共聚物收率几乎随聚合时间的延长而线性增加。

**4. 单体浓度的影响**

\* 1987年9月6日收到。

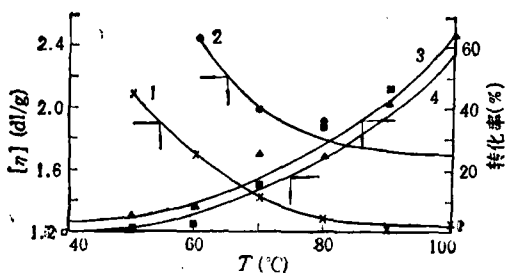


图 1 聚合温度对共聚物收率和  $[\eta]$  的影响  
1, 3: ABIN 为引发剂; 2, 4: BPO 为引发剂  
聚合条件:  $[M] = 46.9\text{g}/100\text{ml}$ ,  $[I] = 0.5\%$ ,  
 $St/PA = 4.7$ ,  $t = 4\text{h}$

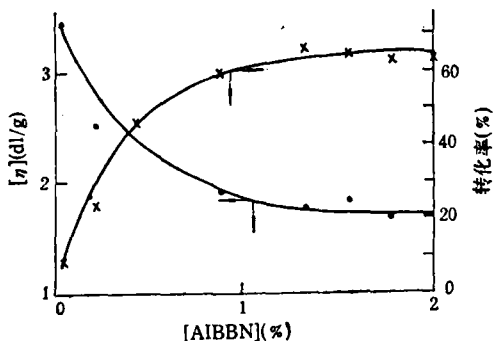


图 2 引发剂用量对聚合反应的影响  
聚合条件:  $[M] = 31.3\text{g}/100\text{ml}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  
 $t = 16\text{h}$ .  
引发剂为 ABIN, 其它同图 1

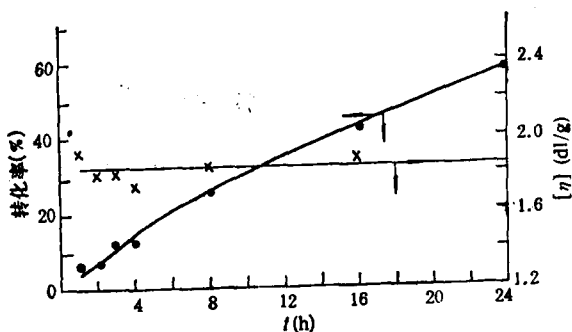


图 3 聚合时间对共聚物收率和  $[\eta]$  的影响  
聚合条件:  $[M] = 42.7\text{g}/100\text{ml}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  
其它同图 1

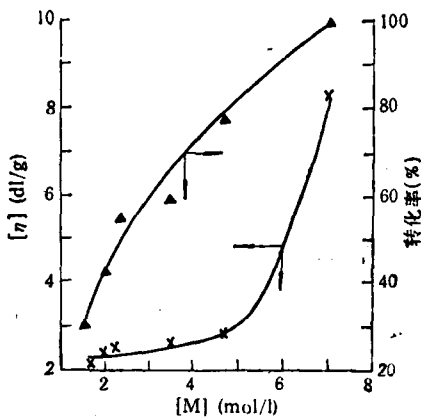


图 4 单体浓度对共聚物收率和  $[\eta]$  的影响  
聚合条件:  $t = 24\text{h}$ , 其它同图 1

由图 4 的数据可见, 共聚物收率随单体浓度的增大而迅速提高, 最高可达 99%。当单体浓度大于 4.69 M/L 时,  $[\eta]$  急剧上升, 表现出明显地自动加速效应。

### 5. 共聚物的分子量和分子量分布

选择不同单体浓度所得的共聚物试样, 以 GPC 法分别测定其分子量和分子量分布 (图 5), 图 5 表明, 随着单体浓度的提高, 共聚物的分子量增大, 多分散指数  $[I]$  变大。

### 6. 竞聚率测定

取不同摩尔比的  $[M_{St}]/[M_{APA}]$  在丙酮中进行共聚, 控制转化率小于 7%, 随后对共聚物进行组分分析 (FTIR), 所得数据用 YBR<sup>(4)</sup> 法经电子计算机运算, 随后对数值进行优化求得单体的竞聚率  $r_{St} = 0.5863$ ,  $r_{APA} = 0.2826$ 。

$\frac{1}{r_{St}}$  为 APA 单体的相对活性,  $\frac{1}{r_{APA}}$  则为苯乙烯的相对活性。由所得相应竞聚率值

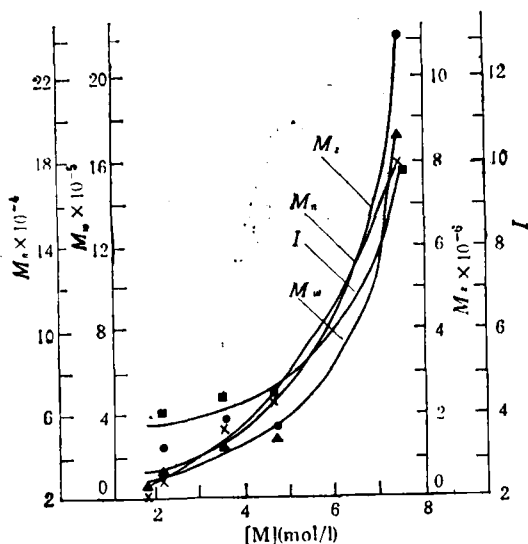


图5 共聚物分子量及分子量分布随单体浓度的变化  
 试验条件: THF, 25°C,  $K = 1.6 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.706$

得相对活性  $\frac{1}{r_{St}} = 1.71$ ,  $1/r_{APA} = 3.54$ .

按照 Price 假设, 运用 Alfrey-Price 公式, 从  $r_{St}$  和  $r_{APA}$  值可进一步推算出 APA 的  $Q$ 、 $e$  值:  $Q_{APA} = 0.54$ ,  $e_{APA} = 0.44$ . 相对活性、 $Q$ 、 $e$  值与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸甲酯 (MA) 的对比, 列在表 1 中.

表 1 丙烯酸酯的相对活性和  $Q$ - $e$  值<sup>[3]</sup>

| 单 体    | MMA  | APA  | MA   |
|--------|------|------|------|
| 苯乙烯自由基 | 1.9  | 1.7  | 1.4  |
| $Q$    | 0.74 | 0.54 | 0.42 |
| $e$    | 0.40 | 0.44 | 0.60 |

数据表明, APA 的相对活性和  $Q$ 、 $e$  值均介于 MMA 和 MA 之间, 这和 APA 双键  $\alpha$ -取代基的吸电子能力及共轭能力介于 MMA 和 MA 之间的理论预期相符.

致谢 实验数据测定得到饶国英、王桂花、杜振平、袁汉成、赵贵平、孙玉风等同志的协助, 谨此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] 大森英三著, 朱传启译, 《丙烯酸酯及其聚合物》, 化学工业出版社, 1980, p 1-108.  
 [2] J K 77, 121, 085, 1977.  
 [3] USP 4, 180, 598, 1979; Ger. offen. 2, 911, 694, 1980; Ger. offen. 3,002, 287, 1981.

- [4] 应圣康,余丰年编,《共聚合原理》,化学工业出版社,1984, p. 72—86.  
[5] 潘祖仁,孙经武编,《高分子化学》,化学工业出版社,1980, p. 83—109.

## STUDY ON COPOLYMERIZATION OF ACRYLOXYPROPIONIC ACID AND STYRENE

CHEN Xing, DONG Lejuan, HU Liping and JIAO Shuke

*(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology)*

### ABSTRACT

$\beta$ -Acryloxypropionic acid and styrene copolymers were synthesized through radical copolymerization with AIBN and BPO as initiators. The major factors that affected the copolymerization were studied. The copolymerization reactivity ratios of monomers were determined by YBR method and the following data were obtained:

$$r_{St} = 0.5863, r_{APA} = 0.2826, Q_{APA} = 0.54, e_{APA} = 0.44.$$

**Key words**  $\beta$ -Acryloxypropionic acid, Copolymerization, YBR method, reactivity ratios, Q e Value