

# 丙烯腈与丙烯酸烷氨基酯共聚合的竞聚率及共聚物组成\*

李福绵 李国斌 陈子鑫 冯新德  
(北京大学化学系)

## 摘 要

测定了 AN 与 DMAEMA、DMAEA 等亲水性丙烯酸酯类; MAN 与 DMAEMA 在 DMSO 中共聚合单体的竞聚率。从中我们找出了 AN-DMAEA 单体对适宜于直接制备成膜溶液,其在任意转化率下的共聚物组成基本符合按 Skeist 公式所计算的结果。

聚丙烯腈能制成强度很好的薄膜和空芯纤维。然而,由于聚丙烯腈的增水性质,用于透析膜时的超滤性能和透析性能不很理想。为提高其超滤、透析与选择性能;为赋与抗凝血等生物相容性,常通过和含有亲水性基团,或其它特殊基团的单体共聚等途径来达到。像分子内含有羟基、叔胺基等的甲基丙烯酸- $\beta$  羟乙酯 (HEMA), 甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 等就是用来增进上述性能的共聚单体<sup>[1]</sup>。

关于丙烯腈与甲基丙烯酸烷氨基酯的共聚合,已有很多研究<sup>[2]</sup>,但主要都是为了改进聚丙烯腈纤维的染色性能。Muir、Courtney 等<sup>[3-5]</sup>以生物医用为目的研究了丙烯腈(AN)、甲基丙烯腈(MAN)等与 DMAEMA 共聚物薄膜的选择透析性能和用环氧乙烷处理的效果。但这些共聚物都是在低转化率下得到的。这是因为这两种单体的聚合能力相差很大,在高转化率下难以得到组成均匀的共聚物的缘故;也就是说,不宜通过溶液聚合直接制备成膜溶液。为摸索在高转化率下一次投料就能获得组成均匀的丙烯腈与亲水性丙烯酸酯类共聚物,以直接制备成膜溶液,我们测定了 AN 与 DMAEMA、丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEA), MAV 与 DMAEMA 在 DMSO 中共聚合的竞聚率,从中找出了 AN-DMAEA 是较为合宜的共聚单体对,并测定了 AN 与 DMAEA 在不同转化率下的共聚物组成。从取得的结果看来,AN-DMAEA 单体对任意转化率下都易于得到组成比较均匀的共聚物,并近似地符合按 Skeist 公式所计算的结果,从而能满足宜于直接制备成膜溶液的基本要求。

## 实 验 部 分

1. 原料 丙烯腈: 经常规方法处理,收集 76—78℃的馏分;甲基丙烯腈: 经常规方法

\* 1980 年 12 月 12 日收到。

处理, 收集 89—90°C 馏分,  $n^{20} = 1.4009$  (文献值  $n^{20} = 1.4013$ ); DMAEMA: 参照 Alfrey 等<sup>[6]</sup> 的方法, 由 MMA 与二甲氨基乙醇在甲醇钠催化下, 以对苯二酚, 硫黄作阻聚剂, 经酯交换反应制得, 收集 48—50°C/3mmHg 部分,  $n^{20} = 1.4371$  (文献值  $n^{20} = 1.4373$ ); DMAEA: 制法同上, 收集 40—41°C/3mmHg 部分,  $n^{20} = 1.4331$  (文献值  $n^{20} = 1.4334$ ).

**2. 共聚合及样品的精制** 准确称取不同克分子比的单体对和 0.15% 的 AIBN (对单体). 并配成 20% 的 DMSO 溶液. 通氮置换空气, 于  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  的恒温槽中聚合, 使转化率在 10% 以下取出, 倾入水或 1:1 丙酮-乙醚混合溶剂中沉析出共聚物, 经数次洗涤后减压干燥至恒重. 测定共聚物组成的方法亦同, 即在所要转化率下终止反应.

**3. 共聚物的分析** 用半微量的 Kjeldahl 法测定含氮量以确定共聚物的组成. 用 Cole 及 Parks 等所提出的  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Se-HgO}$  作催化剂分解样品所测得的纯聚丙烯腈、纯聚甲基丙烯腈的含量分别为 26.25%、20.27% (理论值分别为 26.41%、20.89%), 取得结果均以此校正.

## 结果与讨论

丙烯腈 (AN) 和亲水性的甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯 (DMAEMA), 丙烯腈-N, N-二甲氨基乙酸 (DMAEA), 甲基丙烯腈 (MAN) 与 DMAEMA 在二甲基亚砜中共聚合所得结果以及用 Mago-Lewis 的直线交叉法或 Fineman-Ross 的简易处理所得的结果示于图 1、2、3 及表 1、2、3.

表 1 亲水性单体 ( $M_1$ ) DMAEMA、DMAEA 与丙烯腈 ( $M_2$ ) 在二甲基亚砜中的共聚合

实验编号	亲水性丙烯酸酯 (重克)		丙烯腈 (重克)	$M_2/M_1$	含氮量 (%)	转化率 (%)
1-1	DMAEMA	0.9580	3.2548	2.1586	16.07	7.1
1-2		2.3670	1.6414	1.2717	13.98	8.6
1-3		2.9577	1.1186	0.8012	12.47	10.6
1-4		3.4730	0.5508	0.4584	11.11	11.2
1-5		3.1477	0.1405	0.2170	9.98	9.6
2-1	DMAEA	1.0151	2.8500	4.5835	19.33	5.3
2-2		1.3842	2.1859	3.3554	18.14	4.6
2-3		2.7519	1.1404	1.1160	13.98	6.0
2-4		2.9989	0.2970	0.1825	10.35	9.1

表 2 DMAEMA ( $M_1$ ) 与甲基丙烯腈 (MAN) ( $M_2$ ) 在二甲基亚砜中的共聚合

实验编号	DMAEMA (克)	MAN (克)	$M_2/M_1$	含氮量 (%)	转化率 (%)
4-1	0.7018	2.4599	3.9237	16.41	2.9
4-2	2.4177	2.6960	2.5386	15.14	9.8
4-3	2.1495	0.8499	1.3256	13.24	6.8
4-4	2.5382	0.5313	0.5954	11.34	6.0
4-5	3.8000	0.3611	0.3657	10.53	9.7
4-6	2.8949	0.1324	0.2031	9.87	6.0

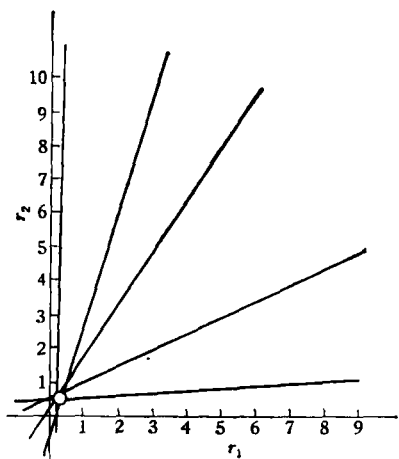


图 1 用直线交叉法所求 DMAEMA ( $M_1$ ) 与 AN ( $M_2$ ) 的竞聚率  
DMAENA-AN  $r_1 = 0.55 \pm 0.01$ ;  
 $r_2 = 0.20 \pm 0.01$ .

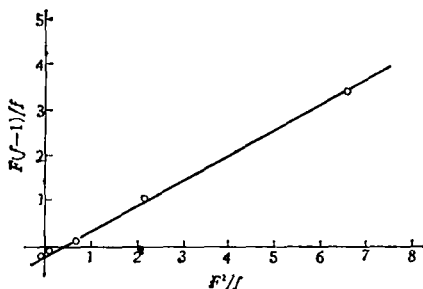


图 2 用简易法所求得的 DMAEMA ( $M_1$ ) 与 AN ( $M_2$ ) 的竞聚率  
DMAEMA-AN  $r_1 = 0.56$ ;  $r_2 = 0.20$ .

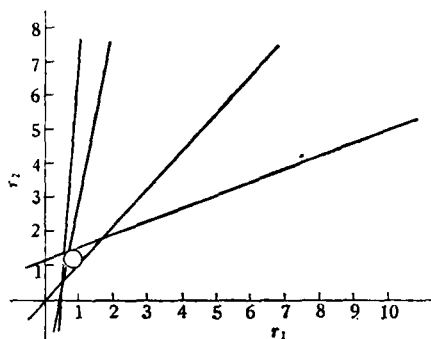


图 3 用直线交叉法求得的 DMAEA ( $M_1$ ) 与 AN ( $M_2$ ) 的竞聚率  
DMAEA-AN  $r_1 = 1.26 \pm 0.25$ ;  
 $r_2 = 0.84 \pm 0.25$ .

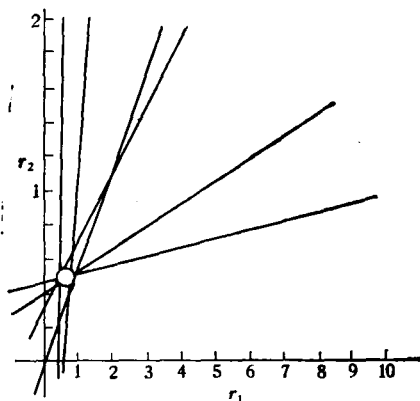


图 4 用直线交叉法求得的 DMAEMA ( $M_1$ ) 与 MAN ( $M_2$ ) 的竞聚率  
 $r_1 = 0.50 \pm 0.04$ ,  $r_2 = 0.62 \pm 0.06$ .

表 3 亲水性丙烯酸酯类与 AN、MAN 在 DMSO 中共聚合竞聚率 ( $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、ABIN)

$M_1$	$M_2$	$r_1$		$r_2$		$r_1 \times r_2$
		交叉法	简易法	交叉法	简易法	
DMAEMA	AN	$0.55 \pm 0.1$	0.56	$0.20 \pm 0.1$	0.20	0.110
DMAEA	AN	$1.26 \pm 0.25$	1.32	$0.84 \pm 0.25$	0.80	1.058
DMAEMA	MAN	$0.50 \pm 0.04$	0.48	$0.62 \pm 0.06$	0.60	0.310

图 5 表示了由这种单体对的竞聚率所得的共聚物曲线。DMAEMA-MAN 单体对的竞聚率为  $r_1 = 0.50 \pm 0.04$ ,  $r_2 = 0.62 \pm 0.06$ ,  $r_1 \times r_2 = 0.31$ , 和 Lewis 等<sup>[8]</sup>对 MMA( $M_1$ ) 与 MAN ( $M_2$ ) 所得  $r_1 = 0.63$ ,  $r_2 = 0.65$  结果相似, 表明 DMAEMA 与 MAN 进行共聚

合时的聚合能力和 DMAEMA 与 AN 的共聚合比较起来, DMAEMA-MAN 两者要接近得多。从单体结构看来,这两组单体对的不同处是这一组单体对的双键  $\alpha$  位上都有甲基

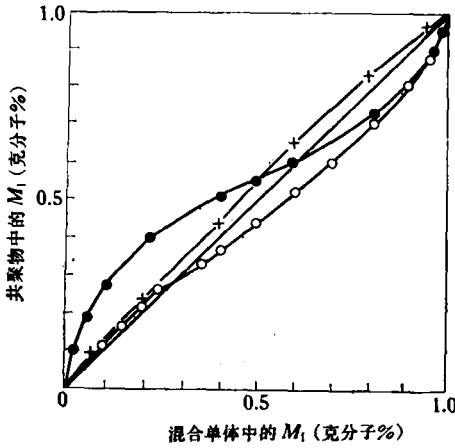


图 5 DMAEMA( $M_1$ )-AN( $M_2$ )  
 (—●—), DMAEA( $M_1$ )-AN( $M_2$ )  
 (—×—), 及 DMAEMA( $M_1$ )-AN( $M_2$ )  
 (—○—) 的共聚合曲线

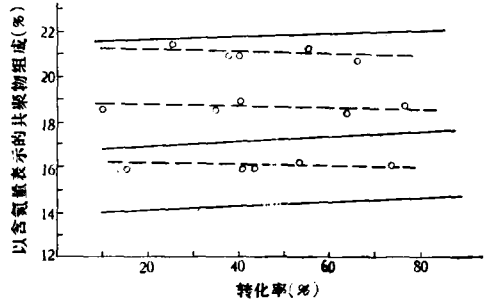


图 6 DMAEA-AN 在用含氮量表示 DMSO 中共聚合时不同转化率下的组成(实线系按 Skeist 公式的计算值)

取代,说明双键上取代基的影响至为重要。

DMAEA 与 AN 的共聚物曲线形式和理想共聚物曲线接近,其  $r_1 \times r_2 = 1.06$ ,说明这两种单体在 DMSO 中的活性相近,单体 DMAEA 与 DMAEA 自由基、AN 自由基的反应能力相近,其共聚物组成和投料单体混合物的组成相近,初步观察, DMAEA-AN 共聚物的亲水性能和柔韧性比相同组成的 DMAEMA-AN 要好。

丙烯腈与丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯在 DMSO 中的共聚物组成

表 4 DMAEA-AN 在 DMSO 中不同转化率下的共聚物组成

DMAEA/AN (重量)	转化率(%)	含氮(%)	共聚物中 DMAEA (克分子%)
15/85	26.9	21.35	14.0
	39.6	21.01	15.1
	41.2	20.89	15.6
	56.3	21.08	14.9
	66.7	20.79	15.9
30/70	10.9	18.75	24.1
	35.4	18.61	24.7
	40.6	19.07	22.7
	64.7	18.48	25.3
	76.6	18.84	23.7
50/50	15.2	16.19	37.2
	42.9	16.11	37.7
	44.2	16.10	37.7
	52.8	16.21	37.1
	73.8	16.01	38.3

竞聚率不相同的两个单体进行共聚合时,随着聚合反应的进行,共聚物的组成也在改变,这个关系已由 Skeist<sup>[8]</sup> 提出,我们<sup>[9]</sup>曾报告过丙烯腈与丙烯酰胺、丙烯酸甲酯在浓无机盐溶液中聚合时,其结果近似地符合按 Skeist 公式的计算值。从 AN 与 DMAEA 在 DMSO 中共聚合所得竞聚率看来,它们的共聚物组成与单体混合物相近,说明在任何转化率下所得共聚物的组成应当相近。对于三种不同比例的 DMAEA-AN (15:85, 30:70, 50:50) 所得结果示于表 4。其趋势和按 Skeist 公式所计的理论曲线近似,示于图 6。由表 4 及图 6 可以看到,在不同转化率下的共聚物组成相差不大,即:此单体对在 DMSO 中共聚合时,即使在高转化率下一次投料也可得到组成比较均匀的共聚物,从而满足直接制备成膜溶液的基本条件,又由 DMAEA-AN 所显示的亲水性能和柔韧性看来, DMAEA 是非常有希望的用以改进聚丙烯腈生物医用性能的共聚单体。

### 参 考 文 献

- [1] Martin, F. M. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **44**, 6035(1970).
- [2] Morimoto, S., Yamamoto, A., *Japan* 20972(1963), *Chem. Abstr.*, **60**, 3154g (1964). Self, J. C., et al., *U. S. Pat.*, 3736304(1973), *Chem. Abstr.*, **79**, 32396f (1973).
- [3] Muir, W. M., *Brit. Pat.*, 1236597(1971), *Chem. Abstr.*, **75**, 80302m (1971).
- [4] Muir, W. M., et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 415(1971).
- [5] Courtney, J. M., *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1503(1975), *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **22**, 292(1976), *Chem. Abstr.*, **85**, 120638r (1976).
- [6] Alfrey, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4221(1953).
- [7] Lewis, F. M., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1527(1948).
- [8] Skeist, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781(1946).
- [9] 李福绵等, 高分子通讯, **8**, 1 (1966).

## THE MONOMER REACTIVITY RATIO OF COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH DIMETHYLAMINOETHYL ACRYLATES AND THE COMPOSITION OF THE COPOLYMER

Li Fumian, Li Guobin, Chen Zixin and Feng Xinde (Voong Sing-Tuh)

(Department of Chemistry, Beijing University)

### ABSTRACT

Copolymerizations of acrylonitrile (AN) with dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), and methacrylonitrile (MAN) with DMAEMA in dimethylsulfoxide at  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , initiated by azobisisobutyronitrile have been studied.

The compositions of AN-DMAEA copolymer at any degree of conversions in polymerization have been also determined and the results are fairly in agreement with the calculated values of the Skeist equation.