

核磁共振法测定苯乙烯和甲基丙烯酸正丁酯 竞聚率的研究*

陆志豹 吴平平 韩哲文

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

朱清仁

(中国科技大学结构分析开放实验室 合肥 230026)

摘 要 以苯乙烯 (St) - 甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 共聚体系为研究对象, 在共聚单体组成敏感点附近做重复实验, 进行了 40、60、80、100、120、140 °C 下的共聚合, 用 NMR 方法测定共聚物的组成, 用 Mayo-Lewis 微分组成方程的误差变量法计算竞聚率, 同时给出竞聚率的 95% 可信椭圆区间, 并根据竞聚率对温度的依赖关系得到一组合理的竞聚率值。

关键词 竞聚率, 核磁共振法, 苯乙烯, 甲基丙烯酸正丁酯, 自由基共聚合

竞聚率是高分子化学的基本参数之一, 它的准确测定与正确求算能反映共聚合的真实规律, 这在逐渐进入合成工艺的计算机设计时代尤为重要。然而对于同一对单体, 由于作者不同、所采用的实验测定方法不同, 甚至计算方法不同, 能有几对、甚至上百对不同的竞聚率数据。如表 1 列出的苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 共聚体系的竞聚率, 数据相差较大。在进行共聚合反应工程设计时, 人们不知道应选用哪对更可靠, 为此很有必要对已有的数据进行验证, 但报道的数据大部分不全, 难以直接验证数据的科学性及合理性。因此对一些重要的共聚合体系, 有必要用更严格的实验设计、分析测定方法以及合适的计算方法来重新获得竞聚率参数, 最好能用不同的分析测定方法来验证测定结果的科学性和可靠性。另外实验生产常趋向在较高温度下进行, 而文献上的竞聚率一般都是在较低温度下获得的, 所以测定高温下的竞聚率更具有理论及实际应用意义。

Tab-1 Values of Reactivity Ratios for St (M_1)-BMA (M_2) from References^{[1]-[8]}

Reactivity ratios	r_1	-0.05	0.54	0.63	0.52 ± 0.06	0.56	0.56 ± 0.03	0.97	0.74	0.72	0.67
	r_2	2.52	0.64	0.64	0.47 ± 0.05	0.40	0.40 ± 0.03	0.67	0.59	0.45	0.48
Copolym temp.	(°C)	—	70	50	60	60	60	30	—	60	60

我们旨在系统地研究竞聚率的各种测定方法的合理性和准确性, 以及测定高温下竞聚率的数值。本文用 NMR 方法测定 St-BMA 共聚竞聚率参数, 并与红外测定方法进

* 1993-03-17 收稿

行了比较, 及讨论了聚合温度对竞聚率的影响.

1 实验部分

苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯、溶剂和沉淀剂均系化学纯试剂, 采用常规的纯化方法纯化.

起始共聚单体配比是根据敏感点的思想设计的^[8]. 共聚合是在两敏感点处进行重复实验, 并从重复实验测定结果的相互偏差, 估算实验误差. 敏感点的计算公式 (1) 如下:

$$f_{10} = 2/(2+r_1), \quad f_{10}' = r_2/(2+r_2) \quad (1)$$

其中参考值 $r_1=0.72$ 、 $r_2=0.45$ ^[8] 从文献中来. 若无参考值时, 也可从初步实验测出初值, 再通过严密的系列实验精确测定. 计算得 f_{10} 为 0.73 和 0.18. 引发剂用量约为单体的 0.1%. 共聚合是在有利于快速传热的薄壁细长的安瓿中进行, 约 2ml 的单体混合物先在高真空系统 ($<10^{-2}$ Pa) 中采用冷冻脱气法除氧封管. 然后在设定的恒温油浴中共聚合, 在低转化率下 ($<8\%$) 用液氮终止共聚合反应. 经甲醇沉淀, 真空干燥至恒重, 计算转化率, 再用溶解-沉淀方法纯化共聚物.

共聚物的组成分析在 NMR FX-90Q 上进行, 用氘代氯仿作溶剂, 共聚物的溶液浓度为 10% 左右, 测试温度为 60 °C, 以氘代氯仿中残留的氢作化学位移的内标, 不另加内标试剂, 扫描次数为 100 次, 峰面积用数字积分法得到, 核磁共振谱如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 均聚物和共聚物的 ^1H -NMR 谱的归属与共聚物的组成分析测定

共聚合竞聚率可采用微分组分方程测定和求算. 通常, 其共聚物瞬时组成可用 Mayo-Lewis 方程式 (2) 表示:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2)$$

这里 f_1 、 f_2 分别为共聚单体的 M_1 、 M_2 的瞬时摩尔含量, F_1 为共聚物中单体 1 的摩尔组成. 在低转化率时通常用起始单体组成代表 f_1 和 f_2 . 共聚物的组成可用不同方法测定. 故竞聚率的测定主要是共聚物组成的精确分析.

图 1 是聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 和它们的共聚物 [P(St-co-BMA)] 的 ^1H -NMR 谱. PS (图 1a) 的苯环峰共有两个峰 (δ_{H} : 6.1 ~ 7.5), 面积比为 3:2, 从低场顺序分别归属为间、

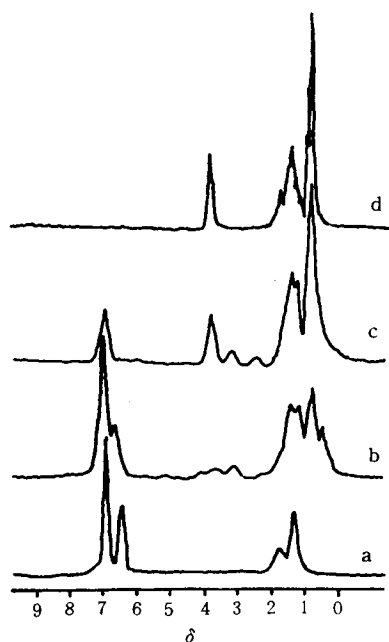
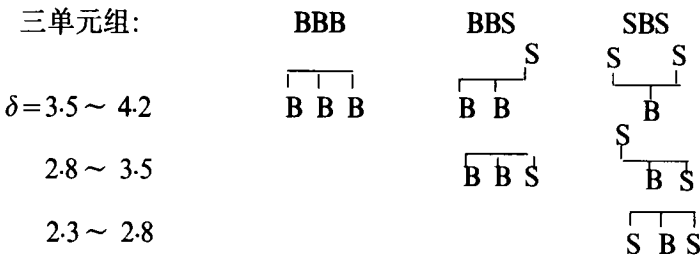


Fig.1 ^1H -NMR Spectrum of PS, PBMA,

P(St-co-BMA)(in CDCl_3)

a. PS; B.St % (mol) ≈ 70 ; c. B.St % (mol) ≈ 20 ; d. PBMA

对位 (3 个 H) 和邻位 (2 个 H) 的 ¹H 峰. 邻位的氢位于高场是因为它接近主链, 较易受到反磁性屏蔽. 当 St 与 BMA 共聚合时, 相邻接的 BMA 使苯环高场侧的 ¹H 峰逐渐重合. PBMA (图 1. d) ¹H 谱化学位移 3.8 处有一较尖锐的单峰, 归属于 —O—CH₂— 峰, 当 BMA 与 St 共聚合后, 分裂为三个峰, 这是由于苯乙烯的苯环进入共聚物中, 环电流产生的磁性各向异性强烈影响邻接的 BMA 单元的 ¹H 核共振, 使 —O—CH₂— 上的 ¹H 的化学位移向高场位移. 因此苯环与 BMA 的酯基是顺式的、还是反式的也会有不同的化学位移, 即有组分序列分布, 也有立体异构的序列排布差别, 参照 St—MMA 体系的 ¹H—NMR 归属分析^[9], 可将 —OCH₂ 峰的三峰 (参见图 1. b) 归属为:



Tab.2 Results of copolymerization of St—BMA at 40 ℃

Sample	f_{10} (Sty%, mol)	Conversion (%)	F_1 (St %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.2216	3.98	0.3118	1.3
2	0.2216	3.00	0.3109	
3	0.2216	3.40	0.3204	
4	0.2216	3.53	0.3185	
5	0.7290	5.53	0.7131	
6	0.7290	5.77	0.7058	1.8
7	0.7290	6.02	0.6802	
8	0.7290	6.18	0.7064	

Tab.3 Results of copolymerization of St—BMA at 60 ℃

Sample	f_{10} (St %, mol)	Conversion (%)	F_1 (Sy %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.7223	4.83	0.716	1.1
2	0.7223	4.60	0.709	
3	0.7223	4.70	0.697	
4	0.7223	5.09	0.699	
5	0.1834	7.26	0.280	
6	0.1834	6.60	0.268	2.4
7	0.1834	7.63	0.286	
8	0.1834	7.86	0.280	
9	0.7342	5.24	0.724	0.5
10	0.7342	5.15	0.727	
11	0.7342	5.26	0.720	
12	0.7342	5.27	0.718	
13	0.2225	8.62	0.321	
14	0.2225	8.73	0.323	2.0
15	0.2225	8.74	0.317	
16	0.2225	8.71	0.334	

若用序列分布测定竞聚率的话, 需测定三单元组 BBB、BBS 和 SBS 的百分含量. 目前本研究所用的 $^1\text{H-NMR}$, 甚至 $^{13}\text{C-NMR}$ 的分辨率尚未达到定量测定水平. 如若校验共聚合是否符合最末端控制机理, 不仅要测定三单元组, 还需测定四单元组, 更是目前技术所难达到的. 而且对 NMR 测定序列分布能否作为共聚合增长控制机理模型校验也有很大争论^[10].

利用核磁共振谱可进行组成分析, 设定共聚物中苯乙烯单元的含量为 F_1 , 苯乙烯链节上苯环 H 的吸收峰面积占所有氢吸收峰面积比为 $(A_{\text{ben}}/A_{\text{total}})$, 由于 St 的分子式为 C_8H_8 , 8 个 H 中苯环上有 5 个 H; BMA 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, 含 14 个 H. 共聚物中苯乙烯单元的含量 F_1 可由公式 (3) 计算, 共聚物实验测定结果列在表 2~7 中.

Tab. 4 Results of copolymerization of St-BMA at 80 °C

Sample	f_{10} (St %, mol)	Conversion (%)	F_1 (St %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.7394	5.28	0.7016	1.0
2	0.7394	5.13	0.7180	
3	0.7394	5.24	0.7126	
4	0.1961	5.46	0.2589	
5	0.1961	8.70	0.2714	3.1
6	0.1961	8.94	0.2815	
7	0.1961	8.64	0.2642	

Tab. 5 Results of copolymerization of St-BMA at 100 °C

Sample	f_{10} (St %, mol)	Conversion (%)	F_1 (St %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.7409	8.36	0.7097	0.8
2	0.7409	8.30	0.7082	
3	0.7409	8.20	0.7054	
4	0.7409	8.59	0.7207	
5	0.1840	6.05	0.2435	1.0
6	0.1840	5.93	0.2461	
7	0.1840	5.78	0.2488	
8	0.1840	5.82	0.2431	
9	0.1840	5.70	0.2424	

Tab. 6 Results of copolymerization of St-BMA at 120 °C

Sample	f_{10} (St %, mol)	Conversion (%)	F_1 (St %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.7207	8.86	0.7027	0.6
2	0.7207	8.81	0.6928	
3	0.7207	8.78	0.7005	
4	0.2176	8.30	0.2932	
5	0.2176	8.40	0.2994	1.3
6	0.2176	8.30	0.2927	
7	0.2176	8.50	0.2889	

Tab. 7 Results of copolymerization of St-BMA at 140 ℃

Sample	f_{10} (St %, mol)	Conversion (%)	F_1 (St %, mol)(NMR)	$\Delta F_1/F_1$ (%)
1	0.7322	4.38	0.7025	1.8
2	0.7322	4.31	0.7315	
3	0.7322	5.81	0.7180	
4	0.7322	4.26	0.6984	
5	0.2537	5.65	0.3237	0.6
6	0.2537	5.64	0.3194	
7	0.2537	5.59	0.3198	

$$A_{ben}/A_{total}=5\times F_1/[8\times F_1+14\times (1-F_1)]$$
$$F_1=14/[6+5/(A_{ben}/A_{total})]$$

(3)

2.2 共聚合竞聚率的计算

共聚合竞聚率常用的计算方法有线性拟合法^[11, 12]、非线性拟合法^[13]等，均没有考虑实验误差的影响，而每一个实验测定值都不可避免地带有实验误差，要获得合理的共聚合竞聚率必须考虑实验误差对竞聚率数值的影响，而且竞聚率 r_1 、 r_2 是同时被测定的，它们之间是相关的，因此测得的竞聚率应有一个置信范围，例如用 95% 联合置信区间 (95% Joint Confidence Intervals) 表示。它的物理含义是竞聚率的结果处在该区间的几率为 95%^[8]，其椭圆中心为计算所得的 r_1 和 r_2 数值。

本文考虑了实验测定误差的影响，用 Mayo-Lewis 微分组成方程的非线性形式处理实验结果^[14]，计算所得的竞聚率列于表 8 中；图 2 给出了各温度下竞聚率的 95% 可信椭圆区间。

Tab.8 Results of reactivity ratios of St-BMA copolymerization

Temp (℃)	40	60	80	100	120	140
r (St) (by NMR)	0.65	0.71	0.68	0.68	0.68	0.73
r (BMA) (by NMR)	0.45	0.44	0.53	0.58	0.52	0.56
r (St) (by IR)	0.65	0.64	0.70	0.69	0.70	0.73
r (BMA) (by IR)	0.51	0.45	0.45	0.60	0.57	0.59
r (St) (*)	0.65	0.67	0.68	0.69	0.71	0.72
r (BMA) (*)	0.45	0.48	0.51	0.53	0.56	0.58

* Suggested reactivity ratios of St-BMA from Fig.4

从竞聚率的计算值来看，随温度升高， r_1 和 r_2 变化有一个上升趋势。同时我们也采用了红外光谱法进行共聚物组分的测定^[15]，用上述同样方法计算竞聚率，其结果也列在表 8 中，可以看出两种相互独立的分析方法，得到的结果相当接近，表明这两种分析测定方法是可靠的，结果是令人满意的。

60 ℃ 的共聚合重复进行了两次，若分别处理其结果时，其 $r_1=0.69$ ， $r_2=0.45$ 和 $r_1'=0.72$ ， $r_2'=0.44$ ，如把两次测定值联合一起处理时则 $r_1=0.71$ ， $r_2=0.44$ ，从其 95% 竞聚率可信区间（图 3）看出，联合处理之后，其竞聚率的误差可大大减少，这就是说增

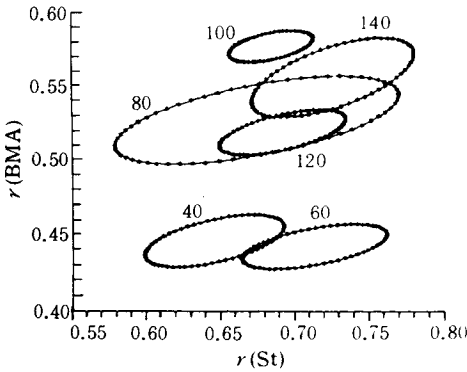


Fig.2 95% Joint confidence intervals of reactivity ratios of St-BMA copolymerization at various temperatures

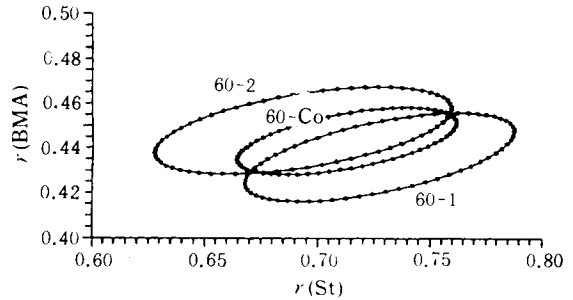


Fig.3 95% Joint confidence intervals of reactivity ratios of St-BMA copolymerization at 60 °C

加实验重复次数, 会减小可信区间范围. 也就是说要提高竞聚率的精确度可通过增加重复实验的次数来达到, 但工作量的增加也是可观的.

2.3 温度对竞聚率的影响

竞聚率的定义为 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, 因此 $d \ln r_1 / dT = (E_{11} - E_{12}) / RT^2$. 式中 E_{11} 、 E_{12} 分别为自增长和共增长的活化能. 若 $r_1 < 1$, 表明 $k_{11} < k_{12}$, 也就是说 E_{11} 应大于 E_{12} , 随温度升高, 活化能较大的增长速率常数 k_{11} 增加的较快, k_{12} 则增加的较慢, 综合的结果是 r_1 随聚合温度升高而逐渐上升. 根据阿累尼乌斯公式: $\ln r_1 = \ln(A_{11}/A_{12}) - (E_{11} - E_{12}) / RT$. 式中 A_{11} 、 A_{12} 为碰撞频率因子. 研究温度对竞聚率的影响, 可用 $\ln r$ 对 $1/T$ 作图, 得图 4. 为了尽

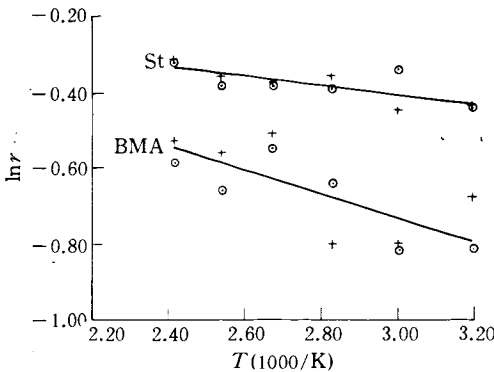


Fig.4 Temperature effect on reactivity ratios of St-BMA

⊙ NMR; + IR

可能综合所有的实验数据, 以减少共聚合竞聚率测定过程中的偶然误差, 并考虑到不同测定方法的系统误差对测定结果的影响, 图 4 综合了用 NMR 和 FTIR 法^[15]测定的结果, 用统计的方法使偶然误差和系统误差都相对减小.

图 4 中, 在拟合直线上相应于各温度的竞聚率数据 (也列于表 8 中), 由于减少了具有统计性的偶然误差和分析方法的系统误差, 表 8 最后两行所列的竞聚率应比各测定的误差要小得多, 应是更合理的数据. 从数据可见, 随共聚温度升高, 单体的竞聚率略有上升, 但总的来说变化并不明显.

综上所述, 用 NMR 法测定了各温度下苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯体系的竞聚率, 并用实验值 $\ln r$ 与 $1/T$ 的关系线, 得到不同温度下更为可靠的竞聚率推算值.

参 考 文 献

- [1] Burnett G M, Evans P, Melville H W. *Trans Faraday Soc.* 1963, 49: 1096
- [2] Vanderhoff J W, in Riddle E A. "Monomeric Acrylic Esters", Reinold, New York: 1954, 94
- [3] Luskin L S, Myers R J. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience Publishers, 1964, 1: 246
- [4] Otsu T, Shimizu A, Imoto M. *J Polym Sci.* 1965, B3: 113
- [5] Otsu T, Ito T, Imoto M. *Kogyo Kagaku Zasshi.* 1966, 69: 986
- [6] Burnett G M. *ACS Div Polym Chem Preprints.* 1967, 8(1): 96
- [7] Simionescu C, Simionescu B C, Ioan J. *J Macromol Sci Chem.* 1985, A22: 765
- [8] Davis T P, O'Driscoll K F, Piton M C, et al. *Macromol.* 1990, 23: 2113
- [9] Minoru Kobayshi, *J Appl Polym Sci.* 1988, 35: 299
- [10] O'Driscoll K F, Davis T P. *J Polym Sci, Part C, Polym Lett.* 1989, 27: 417
- [11] Fineman M, Ross S D. *J Polym Sci.* 1950, 5: 269
- [12] Kelen T, Tudos F, Turosanyi B. *Polym Bull.* 1990, 2: 71
- [13] Chem K K, Ng S C. *Macromol.* 1986, 19: 2779
- [14] Dube M, Sanayei R A, Penlidis A, et al. *J Polym Sci, Part A.* 1991, 29: 703
- [15] 陆志豹, 陈憬, 韩哲文, 等. 高等学校化学学报, 1993, 14(10): 1473

STUDY ON MEASUREMENT OF RELATIVE REACTIVITY RATIOS OF STYRENE AND BMA BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROMETRY

LU Zhibao, WU Pingping, HAN Zhewen

(Department of Polymer Science and Engineering East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

ZHU Qingren

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract For the system of Styrene/n-butyl methacrylate/AIBN, copolymerizations were carried out at two sensitive feed monomer composition points by duplicate experiments at 40, 60, 80, 100, 120, 140 °C respectively. The compositions of copolymer were analyzed by NMR. The relative reactivity ratios of styrene and BMA were calculated by the error-in-variables method (EVM) of Mayo-Lewis equation, and 95% joint confidence intervals of the reactivity ratios were also given. The results were in accordance with the FTIR results. The suggested reactivity ratios of St-BMA system at different temperature were obtained from the linear relation of measured reactivity ratios and temperatures by regression treatment.

Key words Reactivity ratios, NMR, Styrene, BMA Radical copolymerization