

甲基丙烯酸羟烷基酯与丙烯腈或 丙烯酰胺共聚合的研究*

丘坤元 孙燕慧 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

测定了亲水性甲基丙烯酸羟烷基酯如 HEMA、MHPMA 分别与 AN 或 AAM, 在 60℃ 不同溶剂中自由基聚合反应的竞聚率。AN(M_1)-HEMA(M_2) 共单体, 在 DMSO 或 DMF 溶剂以 AIBN 或 KPS-IPA 引发剂条件下共聚, 用 Kelen-Tüdös 法计算的竞聚率变化不大, $r_1 = 0.22-0.25$ 、 $r_2 = 0.97-1.05$, 说明在此均相溶液共聚中, 所用的溶剂及引发剂对竞聚率的影响较小, 这两种单体能很好共聚。但 AAM-MHPMA 或 AAM-HEMA 共单体时, r_1 与 r_2 值相差很大, 如前者 $r_1 = 0.0433$ 、 $r_2 = 3.98$, 后者 $r_1 = 0.0535$ 、 $r_2 = 1.89$, 说明不易共聚, 共聚物中主要是 MHPMA 或 HEMA 组分。

甲基丙烯酸羟烷基酯是一类亲水性单体, 其聚合物是一种重要的水凝胶^[1]。这类单体与丙烯腈 (AN) 共聚合, 可改进聚丙烯腈纤维和膜的亲水性、染色性等^[2-5]。关于 AN(M_1) 与甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA, M_2) 共聚合的竞聚率研究报道不多, 如在浓硫氰化钠溶剂中的数据 $r_1 = 0.076$ 、 $r_2 = 2.0$ ^[6] 与 Bajaj 等^[7]在有机剂中的数值不同, 后者认为二甲亚砜 (DMSO) 与二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂对共聚有显著的影响, $r_1 = 0.030$ 、 $r_2 = 1.58$ (DMSO), $r_1 = 0.026$ 、 $r_2 = 0.632$ (DMF)。丙烯酰胺 (AAM) 与 HEMA 共聚物可作为水凝胶, 但未曾研究其竞聚率^[8]。为了研究可作为水凝胶的单体的共聚特性, 我们选用 AN-HEMA、AN-MHPMA (甲基丙烯酸 3-甲氧基-2-羟丙酯) AAM-MHPMA、AAM-HEMA 共单体, 采用偶氮二异丁腈 (AIBN)、过硫酸钾 (KPS)-异丙醇 (IPA) 等引发剂, 在不同溶剂 DMSO、DMF、水等中的聚合, 并分别测定出单体的竞聚率。在计算方法上除采用较简便的直线交叉法、Fineman-Ross 法 (简称 FR 法) 外, 还用近年来发展的 Kelen-Tüdös 法^[9] (简称 KT 法)。

实 验 部 分

原料 甲基丙烯酸 3-甲氧基-2-羟丙酯按文献^[10]方法合成; 甲基丙烯酸 2-羟乙酯由

* 本文部分内容曾在 1980 年《第一次中日自由基聚合讨论会》(大阪)宣读; 1980 年 9 月 27 日收到。

甲基丙烯酸与环氧乙烷反应合成,这两种单体含有双酯类化合物,用抽提法除去双酯^[11]再经减压蒸馏后使用。丙烯腈、丙烯酰胺、偶氮二异丁腈、过硫酸钾、异丙醇、二甲亚砜、二甲基甲酰胺系化学试剂纯化后使用。

聚合反应 取六组不同配比的 AN-HEMA 共单体与溶剂、引发剂等加入聚合管中,在冰浴冷冻下通 N_2 , 封闭后放入 $60 \pm 0.1^\circ C$ 恒温水浴中聚合。经一定时间(控制转化率 $< 10\%$) 取出聚合管,将溶液注入大量的甲醇(或甲醇-水,若是 AAM-MHPMA 共单体,则用甲醇-乙醚为沉淀剂)中,沉淀出共聚物,过滤、水洗、真空干燥、称量计算转化率。将共聚物溶于 DMF 中,用甲醇为沉淀剂,经沉淀二次后,样品于 $50^\circ C$ 真空干燥而后进行下步分析。

共聚物组成的分析 共聚物的组成是参照文献^[12]方法,应用半微量的 Kjeldahl 定氮方法来计算的。测出聚丙烯腈的含氮量为 $26.3-26.4\%$ 与理论值 26.41% 相符;聚丙烯酰胺含氮量 16.8% 比理论值 19.7% 低,可能由于失氮形成酰亚胺所致^[13]。本文在计算共聚物的含氮量时未作校正。

结 果 与 讨 论

竞聚率的测定^[14] 两种单体共聚合时,共聚物的组成与单体的配料比及其竞聚率的关系如下

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

其中 $d[M_1]/d[M_2]$ 为共聚物中两种单体链节的比,也就是共聚物的组成,而 $[M_1]/[M_2]$ 为起始时两种单体的配料比, r_1 、 r_2 分别为 M_1 单体及 M_2 单体的竞聚率。由上式可派生出许多其它式子而得出不同的测定竞聚率的方法^[14], 如 Mayo-Lewis 法(简称交叉法), Fineman-Ross 法,以及近年来出现的一种较好的 Kelen-Tüdös 法^[9]。我们采用这三种方法测定单体的竞聚率,结果表明竞聚率数值是相近的,虽然其中用 FR(I) 与 FR(II) 法得到的 r_1 、 r_2 值有时差别较大,但其平均值与用 KT 法测出的非常接近(见表 2)。

AN-HEMA、AN-MHPMA 的共聚合

AN(M_1)-HEMA(M_2) 在 DMSO、DMF 中,以 AIBN 或 KPS-IPA 引发剂共聚合

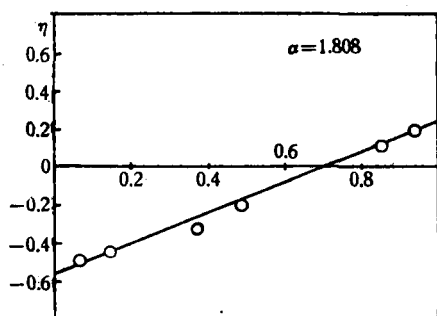


图 1 KT 作图法

AN-HEMA 共聚合 (DMSO, AIBN)

$r_1 = 0.24$, $r_2 = 1.03$

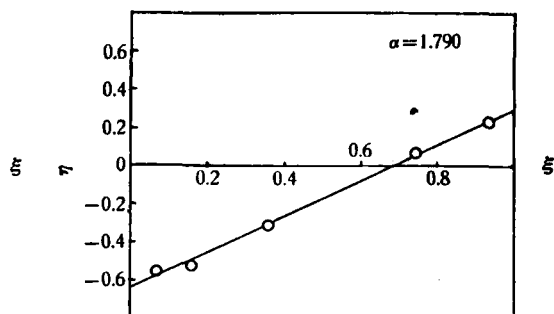


图 2 KT 作图法

AN-MHPMA 共聚合 (DMSO, KPS-IPA)

$r_1 = 0.30$, $r_2 = 1.15$

表 1 AN-HEMA、AN-MHPMA、AAM-MHPMA、AAM-HEMA 的共聚合, 60℃

共 单 体	反应条件	转化率 %	配 料 比		共 聚 物 组 成		
			$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	N%	$Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$	$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$
AN-HEMA	DMSO, AIBN*	2.27	0.1111	0.1000	1.085	0.1051	0.0953
		1.39	0.2500	0.2000	2.037	0.2050	0.1701
		7.23	0.6667	0.4000	3.850	0.4185	0.2950
		5.07	1.0000	0.5000	5.068	0.5823	0.3680
		7.37	1.5000	0.6000	6.109	0.7379	0.4246
		7.61	4.0000	0.8000	10.12	1.523	0.6037
		10.39	9.0000	0.9500	14.33	2.908	0.7441
AN-HEMA	DMSO, KPS-IPA**	8.73	0.1111	0.1000	1.109	0.1075	0.0971
		8.25	0.2500	0.2000	2.034	0.2047	0.1699
		10.17	0.6667	0.4000	3.952	0.4315	0.3014
		6.81	1.5000	0.6000	6.443	0.7912	0.4417
		5.91	4.0000	0.8000	10.28	1.563	0.6098
		8.75	9.0000	0.9000	14.77	3.110	0.7567
AN-HEMA	DMF, AIBN***	5.92	0.0983	0.0895	1.030	0.0995	0.0905
		4.87	0.2076	0.1719	1.880	0.1879	0.1582
		7.22	0.4671	0.3184	3.270	0.3466	0.2574
		5.32	0.8008	0.4447	4.250	0.4704	0.3199
		4.25	2.8027	0.7370	8.770	1.2189	0.5493
		5.59	4.3597	0.8134	10.69	1.667	0.6251
		10.61	7.4737	0.8820	13.31	2.490	0.7135
AN-MHPMA	DMSO, KPS-IPA	4.92	0.1111	0.1000	0.7525	0.0963	0.0878
		10.11	0.2500	0.2000	1.402	0.1840	0.1554
		9.81	0.6667	0.4000	3.046	0.4281	0.2998
		7.47	2.529	0.7167	7.173	1.225	0.5505
		6.83	9.000	0.9000	13.12	3.242	0.7643
AAM-MHPMA	H ₂ O, KPS-IPA	3.55	0.2500	0.2000	0.505	0.0644	0.0605
		5.66	0.6667	0.4000	1.044	0.1370	0.1205
		12.60	1.5000	0.6000	1.876	0.2578	0.2050
		8.47	4.0000	0.8000	3.656	0.5581	0.3582
		7.54	9.0000	0.9000	6.009	1.075	0.5180
		7.49	19.000	0.9500	8.354	1.803	0.6432
AAM-HEMA	DMSO, AIBN	5.53	0.2032	0.1689	1.080	0.1061	0.0959
		4.66	0.6098	0.3790	2.220	0.2323	0.1885
		13.07	2.7450	0.7330	5.190	0.6542	0.3955
		9.98	4.2690	0.8100	6.280	0.8559	0.4612
		10.48	10.360	0.9200	8.630	1.426	0.5877

* [AIBN] = 1 克/升。

** [KPS] = 0.5 克/升, [IPA] = 5 克/升。

*** [AIBN] = 2 克/升。

数据及其竞聚率如表 1—2 与图 1—3 所示。AN-HEMA 在 DMSO 溶剂中聚合, 其配料比为 0.111 时, 用 KPS-IPA 的共聚合速度为 0.872%/分, 而用 AIBN 时为 0.053%/分, 说

明用前者引发剂共聚合速度要比用后者为快,但并不影响竞聚率数据。如用 AIBN 引发剂, $r_1 = 0.215-0.25$ 、 $r_2 = 1.03-1.12$, 而以 KPS-IPA 引发聚合时, $r_1 = 0.245-0.27$ 、 $r_2 = 1.00-1.15$, 竞聚率数值非常相近,以这两种引发剂共聚时得到的 F_1-f_1 曲线是完全

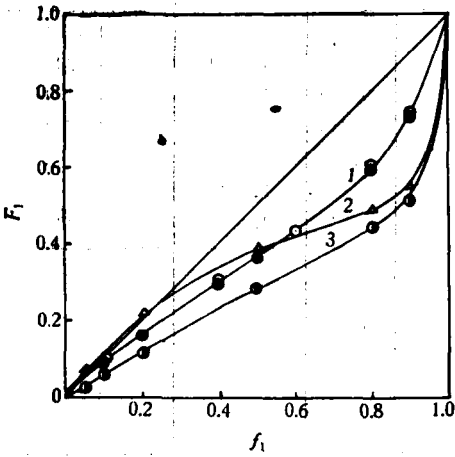


图 3 AN-HEMA 共聚合组成曲线
曲线 1, ● DMSO, AIBN, ○ DMSO, KPS-IPA;
2, ▲ DMF, AIBN (Bajaj);
3, ○ DMSO, AIBN(Bajaj).

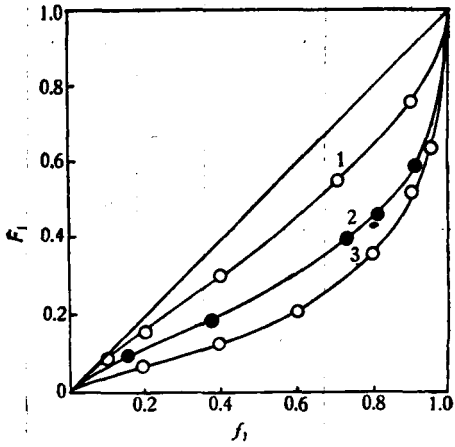


图 4 共聚合组成曲线
曲线 1, AN-MHPMA (DMSO, KPS-IPA);
2, AAM-HEMA (DMSO, AIBN);
3, AAM-MHPMA (H₂O, KPS-IPA).

表 2 不同方法测定的竞聚率, 60℃

共 单 体		聚合条件	竞聚率	交叉法	Fineman-Ross 法		Kelen-Tüdös 法	
M ₁	M ₂				FR(I)*	FR(II)**	作图法***	计算法****
AN	HEMA	DMSO, AIBN	r ₁	0.24	0.25	0.24	0.24	0.218
			r ₂	1.10	1.10	1.12	1.03	1.05
AN	HEMA	DMSO, KPS-IPA	r ₁	0.265	0.27	0.25	0.26	0.245
			r ₂	1.15	1.10	1.00	1.03	1.02
AN	HEMA	DMF, AIBN	r ₁	0.20	0.23	0.20	0.22	0.219
			r ₂	1.00	1.00	0.96	0.97	0.974
AN	MHPMA	DMSO, KPS-IPA	r ₁	0.305	0.30	0.25	0.30	0.294
			r ₂	1.150	1.15	1.11	1.15	1.15
AAM	MHPMA	水, KPS-IPA	r ₁	0.042	0.064	0.040	0.042	0.0433
			r ₂	4.20	4.30	4.00	4.04	3.98
AAM	HEMA	DMSO, AIBN	r ₁	0.063	0.0636	0.060	0.060	0.0535
			r ₂	1.95	1.95	1.81	1.84	1.89

* FR(I) 法是按 $X(Y-1)/Y = r_1(X^2/Y) - r_2$ 公式测定 r_1 、 r_2 值。
** FR(II) 法是按 $(Y-1)/X = r_1 - r_2(Y/X^2)$ 公式测定 r_1 、 r_2 值。
*** KT 作图法参照文献^[9]方法(见图 1-2)。
**** KT 计算法是按文献^[9]所引公式(13)计算 r_1 、 r_2 值。

相符的(见图 3 曲线 1), 可见自由基共聚时, 引发剂对竞聚率的影响甚微。诚然, 溶剂的极性对某些单体的共聚反应竞聚率是有影响的^[14], 但从我们的结果来看, AN-HEMA 在 DMF 中共聚时, $r_1 = 0.20-0.23$ 、 $r_2 = 0.96-1.00$ ^[15], 虽然 r_1 、 r_2 都比在 DMSO 中小些, 但仍然相近。这与 DMSO 和 DMF 都是较强的极性溶剂有关, 同时也与反应是在均相中有关。这与 AN-MMA (甲基丙烯酸甲酯) 的共聚合时的结果相似, 即均相聚合的溶剂对竞聚率影响甚小, 而非均相沉淀聚合的溶剂对竞聚率有较大的影响^[16]。而 Bajaj 等^[7]最近报道 AN-HEMA 共聚合时, DMF、DMSO 这两种溶剂对竞聚率有较大的影响, 按他们的 r_1 、 r_2 值计算得到的 F_1-f_1 曲线截然不同, 如图 3 曲线 2 与 3, 兹将其结果对比如表 3 所示。Bajaj 的数据不一致, 可能与其实验操作与分析方法有关, 没有控制转化率 $<10\%$, 这可能影响竞聚率数值。从我们的结果来看, AN-HEMA 还是可以很好地共聚合。

表 3 AN-HEMA 共聚时的竞聚率

M_1	M_2	聚合条件	r_1	r_2	文献
AN	HEMA	DMSO, AIBN	0.230 ± 0.01	1.040 ± 0.01	本文
		DMSO, AIBN	0.030	1.580	7
		DMF, AIBN	0.22 ± 0.01	0.98 ± 0.01	本文
		DMF, AIBN	0.027	0.632	7

由于聚甲基丙烯酸 3-甲氧基-2-羟丙酯 (PMHPMA) 比 PHEMA 具有较高的吸水率^[10], 因此也可以用 MHPMA 共聚来改进吸水性能, 从我们得到的表 2 结果来看, $r_1 = 0.294-0.305$ 、 $r_2 = 1.11-1.15$, 其中的 r_1 值与 AN-HEMA 共单体中的 r_1 值为大, 而 r_2 值很接近, 说明 AN-MHPMA 共聚合时, AN 较易参加共聚。

AAM-MHPMA、AAM-HEMA 共聚合

AAM 与 AN 不同是完全溶于水, AAM-MHPMA 在水中以 KPS-IPA 引发共聚时, $r_1 = 0.043$ 、 $r_2 = 3.98$, 与上述 AN-MHPMA 共单体时的 r_1 、 r_2 值相比, r_1 变得小得多, 而 r_2 变大, 说明在 AAM-MHPMA 水溶液中共聚时, AAM 很难进入共聚物中。同样, AAM-HEMA 共单体在 DMSO 中以 AIBN 引发共聚合时, 也得类似结果, $r_1 = 0.0535$ 、 $r_2 = 1.89$ ^[17], 可见 AAM 比 AN 更不易与含羟基单体共聚。其共聚合组成曲线如图 4 所示。

参 考 文 献

- [1] Nyquist, B. E., "Hydroxy Monomers" (In "Functional Monomers", Vol. 1, Chap. 3, Ed. By Yocum, H. R., Nyquist, B. E.,) Marcel Dekker, (1973).
- [2] Morita, K., Ger. Offen. 1906220(1969); *Chem. Abstr.*, 71, 114063u (1969).
- [3] Harris, M., Japan Pat. 70-18757(1970); *Chem. Abstr.*, 74, 14113d(1971).
- [4] Harris, S. O., Miller, G. K., U. S. Pat., 3544262(1970); *Chem. Abstr.*, 74, 43445u(1971).
- [5] Tanaka, H., Hiroyoshi, M., Japan Kokai, 72-34441(1972); *Chem. Abstr.*, 78, 137815z(1973).
- [6] Averyanova, V. V., *Chem. Abstr.*, 78, 30306g(1973).
- [7] Bajaj, P., Jain, P. C., Gangopadhyay, D., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 17, 595(1979).
- [8] Dusek, K., Janacek, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3061(1975).
- [9] Kelen, T., Tüdös, F., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A9, 1(1975).

- [10] 陆承勋、程乃春、顾志伟、冯新德, 高分子通讯, No. 3, 173(1980).
- [11] Fort, B. J., Polyzoidis, T. M., *Europ. Polym. J.*, **12**, 685(1975).
- [12] Cole, J. O., Parks, C. R., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 61(1946);
李福绵、陈用烈、王丽真、魏慧娟、叶莲华, 高分子通讯, **8**, 1(1966).
- [13] Hass, H. C., Mae Donald, R. L., *J. Polym. Sci., A*, **9**, 3583 (1971); Johnston, N. W., McCarthy, Jr. N. J., *Polymer Preprints*, **13**, 1278(1972).
- [14] 冯新德, «高分子合成化学上册», 第六章, 科学出版社, (1981).
- [15] 王怀东, 北京大学化学系高分子教研室毕业论文(1980).
- [16] 孙以实、冯新德, 高分子通讯, **8**, 59(1966).
- [17] 李英, 北京大学化学系高分子教研室毕业论文 (1979).

COPOLYMERIZATION OF HYDROXYALKYL METHACRYLATE WITH ACRYLONITRILE OR ACRYLAMIDE

Qiu Kunyuan, Sun Yanhui and Feng Xinde (Voong Sing-tuh)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

Reactivity ratios for hydroxy-containing monomers such as 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 3-methoxy-2-hydroxypropyl methacrylate (MHPMA) with acrylonitrile (AN) or acrylamide (AAM) systems have been determined for radical copolymerization at 60°C in different solvents. The reactivity ratios computed by Kelen-Tüdös and the Fineman-Ross and intersection graphic methods have been compared. The values of $r_1=0.22-0.25$, $r_2=0.97-1.05$ for AN(M_1)-HEMA (M_2), in DMSO or DMF initiated either by azobisisobutyronitrile (AIBN) or by potassium persulfate (KPS)-isopropyl alcohol (IPA), the reaction media and initiator would not play a pronounced effect. While, in AAM-MHPMA or AAM-HEMA, the values of reactivity ratios are as follows: $r_1=0.0433$, $r_2=3.98$ for the former case, and $r_1=0.0535$, $r_2=1.89$ for the later case, respectively. These distinct different values between r_1 and r_2 showed that the AAM monomer is more difficultly enter to the copolymer composition than the AN monomer.