

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯 基团转移共聚研究*

邹友思 林东海 戴李宗 张景辉 潘容华

(厦门大学化工系 厦门大学核磁共振实验室 厦门 361005)

摘 要 研究了三种丙烯酸酯分别和四种甲基丙烯酸酯的基团转移共聚, 用 $^1\text{H-NMR}$ 法测定共聚物组成, 扩展的 Kelen-Tudos 法测定竞聚率, 结果为 $\gamma_{\text{MA}} = 9.23$ 、 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.06$; $\gamma_{\text{EA}} = 14.15$ 、 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.01$; $\gamma_{\text{BA}} = 7.51$ 、 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.02$; $\gamma_{\text{MA}} = 14.41$ 、 $\gamma_{\text{EMA}} = 0.01$; $\gamma_{\text{MA}} = 13.96$ 、 $\gamma_{\text{BMA}} = 0.23$; $\gamma_{\text{MA}} = 8.66$ 、 $\gamma_{\text{i-BMA}} = 0.08$, 表明基团转移聚合同阴离子聚合有明显的相似之处。

关键词 基团转移共聚, 竞聚率, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸酯

单体竞聚率作为一个定量数据, 对于不同投料比下共聚物组成的预计及控制, 共聚反应动力学和机理研究均有重要作用. 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物具有优良的化学和光学性能, 并可通过调整不同单体的比例在较宽的范围内控制产物的玻璃化转变温度, 在材料工业及日用化学品上获得广泛应用. 基团转移聚合适用于常温下(甲基)丙烯酸酯类单体的嵌段共聚和无规共聚, 近年来, 对基团转移共聚竞聚率的研究较活跃^[1~4]. 研究基团转移无规共聚规律, 对聚合机理的研究, 嵌段共聚中单体的选择和加料顺序的确定均有重要作用. 已报道的均为甲基丙烯酸酯同类单体的无规共聚及其竞聚率, 而丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两类不同单体的无规共聚由于单体活性的较大差异被认为难以进行^[5], 有关竞聚率的定量数据未见报道. 前文研究了丙烯腈和几种(甲基)丙烯酸酯的基团转移共聚, 得到了相应的竞聚率数据^[6]. 本文研究了三种丙烯酸酯分别和四种甲基丙烯酸酯进行的基团转移无规共聚, 报道了这六种单体对的基团转移共聚竞聚率.

1 实验部分

1.1 引发剂和催化剂

引发剂二甲基乙烯酮甲基三甲硅氧基缩醛($(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{OCH}_3)(\text{OSiMe}_3)$, MTS)的制备同文献^[7], 催化剂四丁基二苯甲酸氢铵($\text{Bu}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{H}$, TBABB)的制备同前文^[8]. 阴离子聚合引发剂正丁基锂的制备同文献^[9]. 单体和溶剂均经严格除水.

1.2 共聚

两种单体按不同配比混合投料, 加入溶剂、引发剂、催化剂、以急剧升温为标志的聚合开始后 5min, 即注入甲醇终止反应, 控制较低转化率以测定竞聚率. 共聚物于石油醚中沉淀, 并经 THF-石油醚体系的再溶解沉淀纯化, 40℃ 真空干燥. 阴离子共聚以正丁基锂为引发剂, -40℃ 下进行, 纯化方法同上.

1.3 测定

测定所用的仪器和条件如下:

NMR: varian unity plus-500 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 测定 $^1\text{H-NMR}$ 以确定共聚组成, 用 extended Kelen-Tudos 方法^[10] 计算竞聚率. GPC: Varian 5000 液相色谱仪, PS 为标准.

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 研究

在共聚物 $\text{P}(\text{MA-co-MMA})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 中, 由于和酯基氧原子相连的两种 CH_3 的化学位移相近而无法区分, 分别以 $\delta = 1.05$ 和 2.30 处的谱峰代表 $(-\text{CH}_3)_{\text{MMA}}$ 的三个质子和 $(-\text{CH}-)_{\text{MA}}$ 的一个质子. 对于共聚物 $\text{P}(\text{EA-co-MMA})$ 和 $\text{P}(\text{MA-co-BMA})$ 等, 分别以 $\delta = 3.65$ 和 4.02 处的谱峰代表 $(-\text{OCH}_3)_{\text{MMA or MA}}$ 的三个质子和 $(-\text{OCH}_2-)_{\text{EA or BMA}}$ 的两个质子, 从特征谱峰的积分高度得出共聚物组成.

2.2 GPC 分析

由于每条共聚物链端均含有一个由引发剂产生的甲基丙烯酸酯甲酯单元, 如共聚物的分子量太小, 势必给共聚组成的测定带来较大的误差. GPC 分析结果见表 1.

Table 1 Group transfer copolymerization of methacrylates (M_1) with acrylates (M_2)

No.	M_1-M_2	M_1/M_2	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	D	Yield (%)
1	MMA-MA	0.28	5.64	7.22	1.56	14
2	MMA-MA	2.56	8.76	10.34	1.18	20
3	MMA-EA	0.85	5.37	6.50	1.21	19
4	MMA-EA	3.03	6.78	7.93	1.17	24
5	MMA-BA	0.50	6.11	7.58	1.46	16
6	MMA-BA	1.56	8.96	10.57	1.28	19
7	EMA-MA	0.59	4.57	5.71	1.25	16
8	EMA-MA	2.17	5.70	6.89	1.21	18
9	BMA-MA	0.47	5.74	7.51	1.32	21
10	BMA-MA	1.72	7.18	9.19	1.28	24
11	iBMA-MA	0.71	4.22	7.51	1.78	26
12	iBMA-MA	1.20	3.89	6.26	1.61	22

GPC 分析结果显示, 共聚物的平均分子量范围为 $4 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$, 多分散性指数 D 大多在 $1.10 \sim 1.60$, 具有较窄的分子量分布, 符合基团转移聚合的特征, GPC 曲线为单峰, 对称性良好, 表明所得聚合物为丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 而不是各自均聚物的混合物.

2.3 单体竞聚率计算方法选择

大多数测定单体竞聚率的方法均只能用于低转化率下的反应. 只有 Mayo-Lewis^[11] 和扩展的 Kelen-Tudos^[10] 方法考虑到了单体和共聚物组成随转化率的变化而改变的因

Table 4 Data for group transfer copolymerization of BA with MMA including the extended Kelen-Tudos parameters

BA(mol)	MMA(mol)	X	Y	W	Z	F	G	η	ξ
0.012	0.006	2.01	13.71	0.22	7.92	0.219	1.605	6.15	0.84
0.011	0.007	1.57	10.60	0.18	7.63	0.182	1.258	5.62	0.81
0.009	0.009	1.0	7.01	0.23	8.51	0.097	0.706	5.08	0.70
0.007	0.011	0.64	4.65	0.25	9.53	0.051	0.383	4.12	0.55
0.006	0.012	0.50	3.62	0.22	9.41	0.041	0.278	3.35	0.49
0.003	0.015	0.20	1.47	0.24	13.25	0.008	0.035	0.70	0.16
$\alpha = 0.042$									

Table 5 Data for group transfer copolymerization of MA with EMA including the extended Kelen-Tudos parameters

MA(mol)	EMA(mol)	X	Y	W	Z	F	G	η	ξ
0.0155	0.0047	3.30	40.67	0.24	14.64	0.190	2.710	13.19	0.92
0.0121	0.0072	1.69	20.93	0.22	15.27	0.090	1.305	12.37	0.85
0.0088	0.0096	0.92	11.29	0.20	15.91	0.045	0.647	10.69	0.74
0.0055	0.0120	0.46	5.05	0.21	17.17	0.017	0.236	7.26	0.52
0.0041	0.0130	0.31	3.41	0.19	18.96	0.009	0.127	5.18	0.37
0.0022	0.0144	0.15	1.84	0.61	32.40	0.002	0.026	1.49	0.11
$\alpha = 0.0155$									

Table 6 Data for group transfer copolymerization of MA with BMA including the extended Kelen-Tudos parameters

MA(mol)	BMA(mol)	X	Y	W	Z	F	G	η	ξ
0.0155	0.0038	4.08	40.75	0.27	13.47	0.225	2.951	10.58	0.81
0.0121	0.0057	2.12	20.20	0.22	12.97	0.120	1.480	8.51	0.68
0.0088	0.0075	1.17	7.86	0.24	10.67	0.069	0.737	5.99	0.56
0.0055	0.0094	0.59	2.94	0.23	9.22	0.035	0.210	2.36	0.39
0.0022	0.0113	0.19	0.63	0.21	6.91	0.013	-0.054	-0.81	0.19
$\alpha = 0.054$									

Table 7 Data for group transfer copolymerization of MA with iBMA including the extended Kelen-Tudos parameters

MA(mol)	iBMA(mol)	X	Y	W	Z	F	G	η	ξ
0.0166	0.0031	5.36	39.58	0.22	8.47	0.552	4.555	6.96	0.84
0.0132	0.0049	2.69	20.24	0.24	9.09	0.245	2.117	6.10	0.71
0.0099	0.0068	1.46	9.72	0.27	8.86	0.124	0.984	4.35	0.55
0.0066	0.0087	0.76	4.76	0.25	9.03	0.058	0.416	2.60	0.36
0.0033	0.0105	0.31	1.95	0.21	10.18	0.019	0.093	0.77	0.16
$\alpha = 0.102$									

分别作图后得出 $\gamma_{MA} = 9.23$ 、 $\gamma_{MMA} = 0.06$ ； $\gamma_{EA} = 14.15$ 、 $\gamma_{MMA} = 0.01$ ； $\gamma_{BA} = 7.51$ 、

$\gamma_{\text{MMA}} = 0.02$; $\gamma_{\text{MA}} = 14.41$ 、 $\gamma_{\text{EMA}} = 0.01$; $\gamma_{\text{MA}} = 13.96$ 、 $\gamma_{\text{BMA}} = 0.23$; $\gamma_{\text{MA}} = 8.66$ 、 $\gamma_{\text{i-BMA}} = 0.08$.

由于丙烯酸酯和甲基丙烯酸阴离子无规共聚的报道较少,为了和基团转移共聚相比较,同时进行了 EA 和 MMA, MA 和 EMA 的阴离子共聚,得到如下竞聚率数值 $\gamma_{\text{EA}} = 9.67$ 、 $\gamma_{\text{MMA}} = 0.11$; $\gamma_{\text{MA}} = 3.51$ 、 $\gamma_{\text{EMA}} = 0.20$.

结果表明,在基团转移共聚和阴离子共聚中,丙烯酸酯的活性大大超过甲基丙烯酸甲酯,并有明显的相似性.这种相似也体现在丙烯腈和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之间^[6]进行的基团转移共聚和阴离子共聚的竞聚率数值上.结合动力学研究上的其它相似之处^[16,17],推论基团转移聚合和阴离子聚合可能具有相似的机理.

甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯基团转移共聚竞聚率的测定,对功能高分子的合成也有重要作用.如丙烯酸乙烯基苄酯(VBA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 GTP 共聚,产物是以聚(甲基)丙烯酸酯为主链,苯乙烯为侧链的活性聚合物.采用基团转移共聚的方法,可有效地保护侧链双键,侧链苯乙烯双键的存在,对聚合物网络或互穿网络的形成起重要作用.可根据这两种单体 GTP 共聚的竞聚率数值,确定投料比以得到双键密度较理想的聚合物.

REFERENCES

- 1 Jenkins A D, Tsartolia E, Walton D R M, et al. Polym Bull, 1988, 20: 97~99
- 2 Muller M A, Dumont E. New polym Mater, 1991, 2(4): 315~316
- 3 Catalgil H, Jenkins A D. Eur Polym J, 1991, 27: 651~653
- 4 Catalgil H, Uyanik N, Erbil C. Polymer, 1992, 33(3): 655~658
- 5 Brittain W J. Rubber Chem Technol, 1992, 65(3): 580~600
- 6 Zou Y S, Lan T, Dai L Z, et al. Polymer, 1996, 37(5): 875~877
- 7 Ainsworth C, Chen F, Kou Y N. J Organomet Chem, 1972, 46: 59~72
- 8 Zou Yousi (邹友思), Pan Ronghua (潘容华), Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1992, 4: 251~255
- 9 Vogel A. Textbook of Practical Organic Chemistry. Fourth Edition, New York: Long man Inc, 1978, 835~839
- 10 Tudos F, Kelen T, Foldes-Berezsnich T, et al. J Macromol Sci Chem, 1976, A10(3): 1513~1522
- 11 Mayo F R, Lewis F M. J Am Chem Soc, 1994, 66: 1594~1599
- 12 Yilmaz E, Kucukyavuz X. Polymer, 1993, 34: 145~152
- 13 Landler Y. J Polymer Sci, 1952, 8: 63~69
- 14 Arias C, Lopez-Gonzalez M M C, Madruga E L. Polymer, 1993, 34(8): 1786~1793
- 15 Bevington J C, Harris D O. J Polymer Sci, 1967, B5: 799~810
- 16 Mai P, Muller A H E. Makromol Chem Rap Comm, 1987, 8: 247~256
- 17 Doherty M A, Gores F, Mai P M, et al. ASC Polym Preprints, 1988, 29(2): 73~81

STATISTICAL GROUP TRANSFER COPOLYMERIZATION OF ACRYLATES WITH METHACRYLATES

ZOU Yousi, LIN Donghai, DAI Lizong, ZHANG Jinghui, PAN Ronghua

(*Chemical Engineering Department, NMR Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract Statistical group transfer copolymerization of acrylates with methacrylate have been performed for six binary systems using 1-methoxy-2-methyl-1-trimethylsilyloxy propene (initiator) and tetrabutylammonium bibenzoate (catalyst) in THF solution. The copolymer compositions were determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and the results evaluated by the extended Kelen-Tudos method. The monomer pairs concerned are (1) methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA), (2) ethyl acrylate (EA) and MMA, (3) butyl acrylate (BA) and MMA, (4) MA and ethyl methacrylate (EMA), (5) MA and butyl methacrylate (BMA), (6) MA and iso-butyl methacrylate (iBMA). The reactivity ratios were found to be $\gamma_{\text{MA}} = 9.23$, $\gamma_{\text{MMA}} = 0.06$; $\gamma_{\text{EA}} = 14.15$, $\gamma_{\text{MMA}} = 0.01$; $\gamma_{\text{BA}} = 7.51$, $\gamma_{\text{MMA}} = 0.02$; $\gamma_{\text{MA}} = 14.41$, $\gamma_{\text{EMA}} = 0.01$; $\gamma_{\text{MA}} = 13.96$, $\gamma_{\text{BMA}} = 0.23$; $\gamma_{\text{MA}} = 8.66$, $\gamma_{\text{i-BMA}} = 0.08$. Anionic copolymerization of EA with MMA and MA with EMA was also carried out to compare with the result of GTP, the data are $\gamma_{\text{EA}} = 9.67$, $\gamma_{\text{MMA}} = 0.11$; $\gamma_{\text{MA}} = 3.51$, $\gamma_{\text{EMA}} = 0.20$. It was shown that acrylate is much more reactive than methacrylate for GTP and anionic copolymerization, the reactivity ratios are quite different from unity and show a high similarity.

Key words Group transfer copolymerization, Reactivity ratio, Acrylate, Methacrylate