

• 研究简报 •

反丁烯二酸酯的自由基共聚反应*

宋正喆 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 反丁烯二酸酯、反丁烯二酸二异丙酯、反丁烯二酸二正烷基酯、反丁烯二酸酯共聚物、自由基聚合、竞聚率

对反丁烯二酸酯(DRFs)类单体的均聚反应研究已有许多报道^[1-4]。研究结果表明,所有的正烷基酯基 DRFs 单体,如反丁烯二酸二正丙酯等,均表现出很低的聚合反应活性,因而得不到高分子量的均聚物;而某些非正烷基酯的 DRFs 单体,如反丁烯二酸二异丙酯则显示出很高的聚合反应活性并可形成高分子量的聚合物。对反丁烯二酸酯同其他乙烯类单体(如苯乙烯等)的共聚研究曾有一些报道^[5-7]。但对 DRFs 单体之间的共聚反应研究报道较少。为了全面了解这类单体的聚合反应特征,本文中,采用自由基聚合的方法对反丁烯二酸二异丙酯(DiPF)、反丁烯二酸二叔丁酯(DtBF)这两种单体同其它正烷基酯基单体,如反丁烯二酸二正丙酯(DnPF)、反丁烯二酸二正丁酯(DnBF)、反丁烯二酸二正戊酯(DnAF)、反丁烯二酸二正庚酯(DnHF)、反丁烯二酸二异辛酯(DEHF)的共聚反应进行了研究。对 DiPF-DnPF、DiPF-DnBF 等几种共聚系列中各单体的竞聚率进行了测试。

1. 单体的制备

采用共沸带水法,将反丁烯二酸与一定量相应的醇混合,以浓硫酸为催化剂,苯为带水剂回流带水 24 小时,经处理后,减压蒸馏,接收一定温度的馏份,得到相应的 DRFs 单体。如 DiPF、DnPF、DnBF、DnAF、DNHF、DEHF 等。

DtBF 单体的制备是采用酰氯法,将反丁烯二酰氯与叔丁醇反应,最后经重结晶制得。

2. 共聚反应

将 DiPF 同一定量的 DnPF 混合,放入反应瓶中,加入一定量的引发剂 AIBN,在真空线上经液氮冷冻抽真空,融化脱气,再冷冻抽真空,反复三次,烧封反应瓶并将其放入恒温水浴中进行反应,反应完毕后,将反应瓶取出打开,将反应物倒入大量的甲醇和水的混合液(4:1)中沉淀,经真空干燥,得到共聚物 PDiPF/DnPF。

通过改变两种单体的配料比、引发剂量、聚合反应温度等条件,可以得到各种 PDiPF/DnPF 共聚物。

同上方法,制得 PDiPF/DnBF、PDiPF/DnAF、PDiPF/DnHF 以及 PDiPF/DEHF 这几种系列共聚物。通过 ¹H-NMR 测试结果的分析,可以计算出各种共聚物的组成,结果如表 1 所示:

* 1991 年 7 月 15 日收到;国家自然科学基金资助项目

表 1 几种 PDiPF/DRFs 系列的共聚反应*

共聚物	单体摩尔比 DiPF/DRFs	[AIBN] (mmol/l)	反应时间 (°C)	产率(%)	$[\eta]$ (dl/g)	共聚物组成 DiPF(mol%)
PDiPF/DnPF-1	4.00	12.2	18	32.5	0.74	89.9
PDiPF/DnPF-2	1.50	15.0	55	57.1	0.61	62.0
PDiPF/DnPF-3	0.67	20.0	85	50.7	0.41	47.9
PDiPF/DnBF-1	4.67	12.2	24	38.0	0.75	83.3
PDiPF/DnBF-2	1.14	12.2	70	27.2	0.57	65.1
PDiPF/DnBF-3	0.80	15.0	100	44.0	0.47	51.0
PDiPF/DnAF-1	5.12	13.0	20	28.0	0.60	83.8
PDiPF/DnAF-2	1.28	12.2	70	44.0	0.58	57.9
PDiPF/DnAF-3	0.64	20.0	90	34.0	—	35.4
PDiPF/DnHF-1	6.55	12.2	48	61.3	0.69	87.0
PDiPF/DnHF-2	1.09	15.0	93	47.7	0.37	52.2
PDiPF/DnHF-3	0.41	20.0	118	50.5	0.27	40.3
PDiPF/DEHF-1	7.32	15.0	41	57.3	0.70	89.7
PDiPF/DEHF-2	1.21	15.0	48	37.8	0.57	66.6
PDiPF/DEHF-3	0.46	15.0	96	31.9	0.32	43.6

* 共聚合温度 60°C; 本体聚合

表 2 几种 PDtBF/DRFs 系列的共聚反应*

共聚物	单体摩尔比 DtBF/DRFs	反应时间 (°C)	产率(%)	$[\eta]$ (dl/g)	共聚物组成 DtBF(mol%)
PDtBF/DnAF-1	1.72	15	54.6	0.87	48.2
PDtBF/DnAF-2	1.15	35	60.7	0.81	40.0
PDtBF/DnAF-3	0.76	46	52.7	0.71	35.7
PDtBF/DnAF-4	0.29	110	36.7	—	16.3
PDtBF/DEHF-1	2.40	38	61.7	0.98	78.4
PDtBF/DEHF-2	1.07	20	43.8	0.70	66.7
PDtBF/DEHF-3	0.40	45	36.0	0.53	32.9

* 反应条件: [AIBN] = 15mmol/l; 60°C 本体聚合

表 1 中结果表明, DiPF 单体同其它 DRFs 单体之间的共聚反应在引发剂, AIBN 的存在下是很容易进行的。且随着单体配料比中 DiPF 含量的减少, 共聚反应速度有所降低。其分子量则大幅度下降。

采用同上方法, 将 DtBF 按不同比例分别与 DnAF、DEHF 进行共聚反应, 得到 PDtBF/DnAF、PDtBF/DEHF 系列共聚物, 结果如表 2 所示。

由表 2 可见, PDtBF/DRFs 共聚体系的反应情况与 PDiPF/DRFs 系列基本相似。所不同的是本系列共聚物的分子量普遍要高一些。如在 PDiPF/DRFs 系列中, 当得到的共聚物组成中 DiPF 单元的含量低于 70% 时, 共聚物的分子量

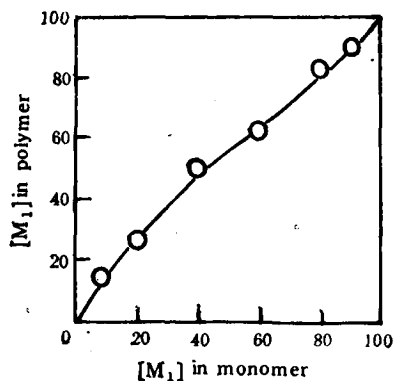


图 1 DiPF(M_1) - DnPF(M_2) 系列共聚曲线
[AIBN] = 20mmol/l; 60°C 反应

将显著下降。而在 PDtBF/DRFs 系列中,即使共聚物中 DtBF 单元含量在 50% 以下,共聚物的分子量仍能保持较高水平。如 PDtBF/DnAF-1 的 $[\eta]$ 值高达 0.87(dI/g)。

3. 竞聚率的测定

在 $[AIBN] = 20\text{mmol/l}$, 60°C 反应条件下,通过改变单体的配比,控制聚合反应转化率在 10.0% 以下,可得到不同组成的共聚物,测定各种共聚物的组成,可得到各种共聚体系的共聚曲线。图 1 是 DiPF(M_1)-DnPF(M_2) 系列的共聚反应曲线。采用 Fineman-Ross 法求得 M_1 和 M_2 两种单体的反应竞聚率分别为 $r_1 = 1.02 \pm 0.03$, $r_2 = 0.57 \pm 0.02$ 。由此结果表明,对 DiPF 来说,其发生共聚的能力与其自聚的能力大致相同,而对 DnPF 而言,其共聚的能力要比其自聚的能力大。这也说明, DiPF 单体的聚合反应活性要比 DnPF 高,同时,我们也看到,很难发生自聚反应的 DnPF 是较易发生同 DiPF 单体的共聚反应的。

采用同上的方法,对其它几种共聚反应体系也进行了研究。表 3 列出了各种共聚体系中各种单体的反应竞聚率。

表 3 几种 PDiPF/DRFs 共聚系列各种单体的竞聚率*

共 聚 系 列	r_1	r_2
DiPF(M_1)-DnBF(M_2)	1.10 ± 0.03	0.61 ± 0.02
DiPF(M_1)-DnAF(M_2)	1.00 ± 0.02	0.71 ± 0.01
DiPF(M_1)-DEHF(M_2)	1.20 ± 0.04	0.40 ± 0.02

* 反应条件: $[AIBN] 20\text{mmol/l}$; 反应温度 60°C

从表中的结果看到,与 DiPF-DnPF 共聚系列相似,几种共聚反应系列中, DiPF 单体的竞聚率 r_1 值均大于或等于 1.00,而 DnBF、DnAF、DEHF 这三种单体的竞聚率 r_2 值均小于 1.00。说明 DiPF 单体的自聚能力和其与其它 DRFs 单体的共聚能力相差不大,而对 DnPF 等第二组分单体来说,它们与 DiPF 单体发生共聚的能力要比其各自的均聚能力大。

参 考 文 献

- [1] Otsu T., Ishikawa T., *Polym. Prep. Jpn.*, 1979, 28, 514
- [2] Otsu T., Ito O., Toyoda N., Mori S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, 2, 725
- [3] 特开昭 60-192714
- [4] Otsu T., Shirashi K., *Macromolecules*, 1985, 18, 1795
- [5] 宋正喆, 闻久绵, 徐纪平, 应用化学, 1991, 8(5), 10
- [6] Tawney P. O., Snyder R. H., Conger R. P., Leibbrand K. A., Stiteler C. H., Williams A. R., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 15
- [7] Horie K., Mita I., Kambe H., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1969, 7, 2561

RADICAL COPOLYMERIZATION OF DIALKYL FUMARATES

SONG Zhengzhe, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Radical copolymerization of di-iso-propyl fumarate (DiPF), di-t-butyl fumarate (DtBF) with di-n-propyl fumarate (DnPF), di-n-butyl fumarate (DnYE) (DnBF), di-2-ethylhexyl fumarate (DnHF). di-2-ethyl-hexyl fumarate (DeHF) were studied, The relative reactivities of copolymerization of the following monomer pairs such as DiPF-DnDF. DiPF-DHF, DiFP-Dn AF, DiPF-DeHF were determined.

Key words Dialkyl fumarates, Di-iso-propyl fumarate, Di-t-butyl fumarate, Copolymerization. Relative reactivities of copolymerization