

[研究简报]

丙烯腈和甲基丙烯酸酯基团转移共聚的竞聚率*

邹友思 郭金全 兰 涛 戴李宗 潘容华
(厦门大学化工系, 厦门, 361005)

关键词 基团转移共聚, 竞聚率, 丙烯腈, 甲基丙烯酸酯

近年来对基团转移共聚竞聚率的研究较活跃^[1~3], 一般认为甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两类单体由于活性差别较大难以共聚^[4], 已报道的均为甲基丙烯酸酯同类单体之间的共聚. 本文研究了丙烯腈(AN)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙酯(EMA)、丁酯(BMA)的基团转移无规共聚, 首次报道了这些单体对的基团转移共聚竞聚率, 表明竞聚率和单体组分比对聚合速率的影响同阴离子共聚的结果相似.

1 实 验

引发剂二甲基乙烯酮甲基三甲硅氧基缩醛(MTS)的制备同文献^[5], 并经 FTIR 和 ¹H NMR 确证. 催化剂四丁基二苯甲酸氢胺(TBABB)的制备和使用同前文^[6]. 单体和溶剂 THF 均经严格除水, 使用前蒸馏. 按不同配比加入两种单体、溶剂, 搅拌 5 min 后加入引发剂和催化剂, 以急剧升温为聚合开始, 之后 2 min 注入 0.5 mL 甲醇中止反应, 控制较低转化率以测定竞聚率. 聚合产物在 10 倍量的石油醚(b. p. 30~60 °C)中沉淀, 并经 DMF 溶解和石油醚再沉淀纯化. 用 Perkin 240B 元素分析仪测共聚物的含氮量, 采取 Kelen-Tudo 方法^[7]计算竞聚率. 5DX-FTIR 红外光谱仪, Varian Unity Plus 500 核磁共振仪.

2 结果与讨论

表 1、表 2 列出了丙烯腈和甲基丙烯酸酯基团转移共聚的单体投料比、共聚物组成和有关的 Kelen-Tudos 参数. 将共聚方程改写成^[7]:

$$\eta = (r_1 + r_2/d)\xi - r_2/\alpha$$

式中, $\eta = G/(\alpha + F)$, $\xi = F/(\alpha + F)$, $G = X(Y - 1)/Y$, $F = X^2/Y$, $\alpha = (F_{最大} \cdot F_{最小})^{1/2}$, $X = M_1/M_2$, $Y = dM_1/dM_2$. 以 ξ 对 η 作图得一直线, 从其求出 r_1 和 r_2 . Kelen-Tudos 方法可用于较高转化率下竞聚率的测定, 特别适用于聚合速度较快、反应较难控制的基团转移共聚.

Table 1 Data for copolymerization of AN and MMA, EMA including Kelen-Tudos parameters*

| AN/mol | MMA/mol | N(%) | X | Y | G | F | η | ξ |
|--------|---------|-------|------|-------|------|-------|--------|-------|
| 0.0213 | 0.0056 | 25.14 | 3.78 | 38.30 | 3.68 | 0.370 | 7.80 | 0.78 |
| 0.0167 | 0.0085 | 24.14 | 1.97 | 20.24 | 1.87 | 0.190 | 6.40 | 0.65 |
| 0.0122 | 0.0013 | 22.78 | 1.08 | 11.90 | 0.99 | 0.098 | 4.95 | 0.49 |
| 0.0076 | 0.0141 | 20.23 | 0.54 | 6.22 | 0.45 | 0.047 | 3.02 | 0.32 |
| 0.0046 | 0.0160 | 15.57 | 0.29 | 3.00 | 0.19 | 0.028 | 1.48 | 0.22 |
| AN/mol | EMA/mol | N(%) | X | Y | G | F | η | ξ |
| 0.0213 | 0.0048 | 24.39 | 4.44 | 26.36 | 4.27 | 0.75 | 4.44 | 0.78 |
| 0.0167 | 0.0072 | 22.90 | 2.32 | 14.14 | 2.16 | 0.38 | 3.65 | 0.64 |
| 0.0152 | 0.0080 | 22.04 | 1.90 | 10.90 | 1.73 | 0.33 | 3.19 | 0.61 |
| 0.0122 | 0.0096 | 20.12 | 1.27 | 6.92 | 1.09 | 0.23 | 2.46 | 0.52 |
| 0.0076 | 0.0120 | 18.01 | 0.63 | 4.64 | 0.49 | 0.09 | 1.62 | 0.30 |
| 0.0046 | 0.0136 | 12.58 | 0.34 | 1.96 | 0.17 | 0.06 | 0.63 | 0.22 |

* MMA: $\alpha=0.102$, EMA: $\alpha=0.212$.

作图后测得 $r_{AN}=10.22$, $r_{MMA}=0.07$; $r_{AN}=5.68$, $r_{EMA}=0.16$; $r_{AN}=8.59$, $r_{BMA}=0.09$.

收稿日期: 1995-07-12. 联系人及第一作者: 邹友思, 男, 40岁, 副教授.

* 国家自然科学基金资助课题.

结果表明, 在基团转移共聚中丙烯腈的活性远大于甲基丙烯酸酯。

r_1 和 r_2 值相差较大, 说明丙烯腈自行均聚的能力较大, 而甲基丙烯酸酯交替共聚能力较大, 共聚物实际上是在丙烯腈的均聚嵌段中嵌入甲基丙烯酸酯的短链节, 成为嵌段共聚物。在丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的自由基型无规共聚^[8]中, $r_{AN} = 0.29$, $r_{MMA} = 1.53$; 而在阴离子型无规共聚^[9]中, $r_{AN} = 7$, $r_{MMA} = 0.39$ ($-8\text{ }^\circ\text{C}$, $n\text{-BuLi}$); $r_{AN} = 7.9$, $r_{MMA} = 0.25$ ($-30\text{ }^\circ\text{C}$, Na-NH_3)。丙烯腈的活性大于酯类单体, 基团转移共聚的竞聚率和阴离子共聚的相近。在基团转移共聚中, 丙烯腈含量高的聚合速率较高, 升温幅度近 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。这也和阴离子共聚^[9]类似。

Table 2 Data for copolymerization of AN and BMA ($\alpha = 0.184$) including Kelen-Tudos parameters

| AN/mol | BMA/mol | N(%) | X | Y | G | F | η | ξ |
|---------|----------|-------|------|-------|------|------|--------|-------|
| 0.021 3 | 0.003 78 | 24.97 | 5.63 | 46.94 | 5.51 | 0.68 | 6.37 | 0.79 |
| 0.016 7 | 0.005 67 | 23.94 | 2.95 | 26.31 | 2.84 | 0.33 | 5.51 | 0.64 |
| 0.009 1 | 0.008 81 | 20.41 | 1.03 | 9.18 | 0.92 | 0.12 | 3.03 | 0.39 |
| 0.006 1 | 0.010 07 | 17.78 | 0.60 | 5.52 | 0.49 | 0.07 | 1.97 | 0.26 |
| 0.004 6 | 0.010 70 | 15.15 | 0.43 | 3.60 | 0.31 | 0.05 | 1.32 | 0.21 |

参 考 文 献

- 1 Moeller M. A., Augenstein M., Pennewiss H. *New Polym. Mater.*, 1991, **2**(4): 315
- 2 Catalgil H., Jenkins A. D. *Eur. Polym. J.*, 1991, **27**: 651
- 3 Catalgil H., Uyanik N., Erbil C. *Polymer*, 1992, **33**(3): 655
- 4 Sogah D. Y., Hertler W. R., Webster O. W. *et al.* *Macromolecules*, 1987, **20**: 1 473
- 5 Ainsworth C., Chen F., Kuo Y. N. *J. Organomet. Chem.*, 1972, **46**: 59
- 6 ZOU You-Si(邹友思), PAN Rong-Hua(潘容华). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1993, **14** (2): 294
- 7 Kelen I., Tudos F. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1975, **A9**: 1
- 8 Gerken T. A., Ritchey W. M. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 1978, **34**: 17
- 9 Zutty N. L., Welch F. J. *J. Polym. Sci.*, 1960, **43**: 447

The Reactivity Ratios of Group Transfer Copolymerization of Acrylonitrile with Methacrylates

ZOU You-Si*, GUO Jin-Quan, LAN Tao, DAI Li-Zong, PAN Rong-Hua

(*Chemistry Engineering Department, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Abstract Random copolymerization have been performed for three binary systems using 1-methoxy-2-methyl-1-trimethylsilyloxy propene (initiator) and tetrabutylammonium bibenzoate (catalyst) in tetrahydrofuran solution. The copolymer compositions were determined by elementary analysis for nitrogen and the results evaluated by the Kelen-Tudos method. The monomer pairs concerned are (1) acrylonitrile(AN) and methyl methacrylate(MMA), (2) AN and ethyl methacrylate(EMA), (3) AN and butyl methacrylate(BMA). The reactivity ratios determined in this study are: (1) $r_{AN} = 10.22$, $r_{MMA} = 0.07$; (2) $r_{AN} = 5.68$, $r_{EMA} = 0.16$; (3) $r_{AN} = 8.59$, $r_{BMA} = 0.09$.

Keywords Group transfer polymerization, Reactivity ratio, Acrylonitrile, Methyl methacrylate

(Ed.: L, S)