

丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯 基团转移共聚合的竞聚率*

邹友思 戴李宗 兰 涛 潘容华
(厦门大学化工系 厦门 361005)

摘 要 研究了丙烯腈(AN)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙酯(EMA)、丁酯(BMA)、丙烯酸丁酯(BA)和顺丁烯二酸二丁酯(DBM)等 5 种酯类单体的基团转移无规共聚. 用 Kelen-Tudos 法测定了二元共聚体系的竞聚率, 分别为 $r_{AN} = 10.22$ 、 $r_{MMA} = 0.77$ 、 $r_{AN} = 5.68$ 、 $r_{EMA} = 0.16$ 、 $r_{AN} = 8.59$ 、 $r_{BMA} = 0.09$ 、 $r_{AN} = 4.08$ 、 $r_{BA} = 0.06$ ； $r_{AN} = 1.38$ 、 $r_{DBM} = 0.06$. 发现竞聚率, 单体组分对聚合速率的影响等都和阴离子共聚类似.

关键词 基团转移共聚, 竞聚率, 丙烯腈, 甲基丙烯酸酯, 顺丁烯二酸二丁酯

共聚合中最重要的参数是竞聚率, 二元共聚竞聚率对反应机理的研究及生产上的控制均有重要作用. 近年来对基团转移共聚竞聚率的研究较活跃^[1~3]. 在基团转移共聚中, 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. 丙烯腈是自由基共聚中研究得较多的单体, 几乎所有含丙烯腈的聚合物产品都是共聚物. 丙烯腈的基团转移无规共聚至今报道较少. 本文研究了丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯的基团转移无规共聚, 同时比较了丙烯腈和同类单体丙烯酸丁酯, 顺丁烯二酸二丁酯的基团转移共聚, 首次报道了这些单体对的基团转移共聚竞聚率, 发现竞聚率及丙烯腈含量对聚合速率的影响均与阴离子共聚的结果相似.

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 $\left[\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{OCH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \text{OSiMe}_3 \end{array} \right]$, MTS 的制备同

文献[5], 催化剂四丁基二苯甲酸氢铵($\text{Bu}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{H}$, TBA BB) 的制造同前文^[6], 单体和溶剂 THF 均经严格除水.

1.2 共聚步骤

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 2min, 即注入甲醇中止反应, 控制较低转化率($< 20\%$)以测定竞聚率. 共聚物经石油醚沉淀, DMF 溶解后石油醚再沉淀纯化后测定含氮量以确定组成.

* 1995-08-04 收稿, 1996-04-30 修稿; 国家自然科学基金资助课题

1.3 竞聚率的测算

用 Kelen-Tudos 方法^[7] 测算竞聚率. 将共聚方程改写成以下形式

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (1)$$

(1) 式中 $\eta = G/(\alpha + F)$, $\xi = F/(\alpha + F)$

$$G = \frac{X(Y-1)}{Y}, F = X^2/Y$$

$$\alpha = (F_{\text{最大}} \cdot F_{\text{最小}})^{1/2}$$

$$X = M_1/M_2, Y = \frac{dM_1}{dM_2}$$

将起始单体摩尔数 M_1 和 M_2 , 共聚物中各单体链节摩尔数 dM_1 和 dM_2 代入求得各参数后, 以 ξ 对 η 作图得一直线, 从截距和斜率求出 r_1 和 r_2 .

1.4 测定

测定所用的仪器和条件如下

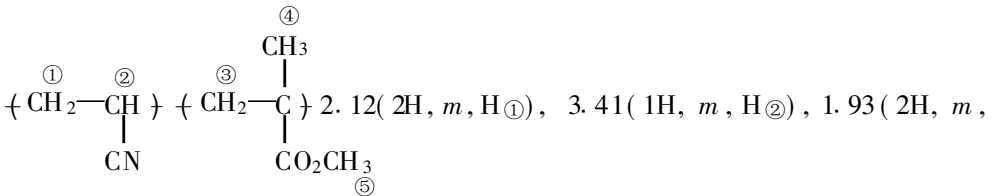
IR: 5DX-FTIR, KBr 压片. NMR: Varian Unity Plus 500, DMSO- d_6 和 $CDCl_3$ 为溶剂. TG 和 DTA: PCT-1 差热天平, 加热速度 (10 °C/min). GPC: Varian 5000 液相色谱仪, PS 为标准, THF 为淋洗剂.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的表征

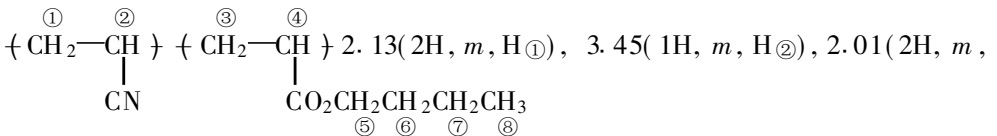
五种共聚物的 FT-IR 数据近似, 1724~1729 cm^{-1} (C=O), 2244~2245 cm^{-1} (C≡N). 共聚物的 ^1H-NMR (δ) 如下:

P(AN- α -MMA)



H $\textcircled{3}$), 0.8~1.2(3H, t, H $\textcircled{4}$), 3.63(3H, s, H $\textcircled{5}$)

P(AN- α -BA)



H $\textcircled{3}$), 2.42(1H, m, H $\textcircled{4}$), 4.10(2H, m, H $\textcircled{5}$), 1.65(2H, m, H $\textcircled{6}$), 1.46(2H, m, H $\textcircled{7}$), 1.02(3H, m, H $\textcircled{8}$)

其余三种共聚物的 ^1H-NMR 数据和上述两种的相近, 不一列出.

^1H-NMR , IR, 元素分析的结果证明了共聚物中两种单体链节的共存. DTA 测定结果表明共聚物均只有一个玻璃化温度, 如 MMA-AN 共聚物, 当 AN 含量为 0.8 摩尔分数时, T_g 为 84 °C. 证明为无规共聚物. 作为比较, 用顺序加料方法(先 MMA, 后 AN) 得到的

MMA-AN 嵌段共聚物, 测得两个玻璃化温度分别为 108℃和 93℃. 从 TG 曲线上可看出, 共聚物在 256~ 302℃由于 PAN 裂解而出现失重峰. GPC 分析结果显示, 共聚物的分子量范围为 $4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$. 多分散性指数 D 大多在 1.10~ 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, 也表明了所得聚合物为丙烯腈和酯类单体的共聚物, 而不是各自均聚物的混合物.

2.2 竞聚率的测定结果

Kelen-Tudos 方法由于可以用于较高转化率下竞聚率的计算^[8], 并可避免采用直线交叉法在确定 r_1 和 r_2 时的主观因素, 而在基团转移共聚竞聚率的测定中得到较多的应用.

表 1~ 5 列出了丙烯腈和五种酯类单体基团转移共聚的投料比, 共聚物组成及有关的 Kelen-Tudos 参数. 作图后测得竞聚率见表 6.

Table 1 Data for copolymerization of AN and MMA(Including Kelen-Tudos parameters)

No	AN (mol)	MMA (mol)	$N\%$	X	Y	G	F	η	ζ
1	0.0213	0.0056	25.14	3.78	38.30	3.68	0.370	7.80	0.78
2	0.0167	0.0085	24.14	1.97	20.24	1.87	0.190	6.40	0.65
3	0.0122	0.0113	22.78	1.08	11.90	0.99	0.098	4.95	0.49
4	0.0076	0.0141	20.23	0.54	6.22	0.45	0.047	3.02	0.32
5	0.0046	0.0160	15.57	0.29	3.00	0.19	0.028	1.48	0.22

$\alpha = 0.102$

Table 2 Data for copolymerization of AN and EMA(Including Kelen-Tudos parameters)

No	AN (mol)	EMA (mol)	$N\%$	X	Y	G	F	η	ζ
1	0.0213	0.0048	24.39	4.44	26.36	4.27	0.75	4.44	0.78
2	0.0167	0.0072	22.90	2.32	14.14	2.16	0.38	3.65	0.64
3	0.0152	0.0080	22.04	1.90	10.90	1.73	0.33	3.19	0.61
4	0.0122	0.0096	20.12	1.27	6.92	1.09	0.23	2.46	0.52
5	0.0076	0.0120	18.01	0.63	4.64	0.49	0.09	1.62	0.30
6	0.0046	0.0136	12.58	0.34	1.96	0.17	0.06	0.63	0.22

$\alpha = 0.212$

Table 3 Data for copolymerization of AN and BMA(Including Kelen-Tudos parameters)

No	AN (mol)	BMA (mol)	$N\%$	X	Y	G	F	η	ζ
1	0.0213	0.0038	24.97	5.63	46.94	5.51	0.68	6.37	0.79
2	0.0167	0.0057	23.94	2.95	26.31	2.84	0.33	5.51	0.64
3	0.0091	0.0088	20.41	1.03	9.18	0.92	0.12	3.03	0.39
4	0.0061	0.0101	17.78	0.60	5.52	0.49	0.07	1.97	0.26
5	0.0046	0.0107	15.15	0.43	3.60	0.31	0.05	1.32	0.21

$\alpha = 0.184$

Table 4 Data for copolymerization of AN and BA (Including Kelen-Tudos parameters)

No	AN (mol)	BA (mol)	<i>N</i> %	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>G</i>	<i>F</i>	η	ζ
1	0.0213	0.0042	23.68	5.07	21.13	4.83	1.22	2.96	0.75
2	0.0167	0.0063	21.75	2.65	11.31	2.42	0.62	2.35	0.60
3	0.0152	0.0070	21.26	2.17	10.00	1.95	0.47	2.22	0.53
4	0.0122	0.0084	19.31	1.45	6.60	1.23	0.32	1.68	0.44
5	0.0076	0.0105	15.84	0.72	3.65	0.52	0.14	0.95	0.25

$\alpha = 0.41$

Table 5 Data for copolymerization of AN and DBM (Including Kelen-Tudos parameters)

No	AN (mol)	DBM (mol)	<i>N</i> %	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>G</i>	<i>F</i>	η	ζ
1	0.0259	0.0013	22.77	19.58	27.17	18.86	13.84	0.93	0.69
2	0.0213	0.0026	19.72	8.10	12.70	7.46	5.17	0.65	0.45
3	0.0191	0.0031	17.96	6.22	9.14	5.54	4.23	0.52	0.40
4	0.0152	0.0044	14.91	3.46	5.63	2.85	2.13	0.34	0.25

$\alpha = 6.33$

Table 6 The reactivity ratios of AN with MMA, EMA, BMA, BA and DBM in group transfer copolymerization

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
AN	MMA	10.22	0.07	0.72
AN	EMA	5.68	0.16	0.91
AN	BMA	8.59	0.09	0.77
AN	BA	4.08	0.06	0.24
AN	DBM	1.38	0.06	0.08

从竞聚率可知,在基团转移共聚中丙烯腈的活性明显大于甲基丙烯酸酯。由于 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。 F_1f_1 共聚曲线如图 1,均呈上凸形,即 $F_1 > f_1$ 。在丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的自由基型无规共聚中^[9], $r_{AN} = 0.29$, $r_{MMA} = 1.53$;而在阴离子型无规共聚^[10]中, $r_{AN} = 7$, $r_{MMA} = 0.39$ (-8°C , $n\text{-BuLi}$); $r_{AN} = 7.9$, $r_{MMA} = 0.25$ (-30°C , $\text{N}\alpha\text{-NH}_3$)。丙烯腈和其它两种甲基丙烯酸酯的无规共聚,已报道的只有自由基共聚竞聚率 $r_{AN} = 0.18$, $r_{EMA} = 1.41$ ^[11]; $r_{AN} = 0.29$, $r_{BMA} = 0.98$ ^[12]。由此可知,在自由基型共聚中,丙烯腈活性低于酯类单体;而在阴离子共聚中,丙烯腈的活性大于酯类单体。在单体的共聚活性和竞聚率数值上,基团转移共聚和阴离子共聚相近。同属丙烯酸类单体的丙烯酸丁酯以及顺丁烯二酸二酯和丙烯腈共聚,虽然竞聚率差值比甲基丙烯酸酯的小,但仍显示出丙烯腈的较高活性。 F_1f_1 共聚曲线见图 2。如以 r_1 和 r_2 的乘积表征两种单体交替排列倾向的大小,则丙烯酸丁酯及顺

丁烯二酸二丁酯和丙烯酸腈共聚时有较大的交替排列倾向, $r_1 \cdot r_2$ 分别为 0.24 和 0.08. 从 BMA 及 BA 和 AN 共聚 $r_1 \cdot r_2$ 值 0.77 和 0.24, 亦可看出 α 甲基不利于交替共聚的进行.

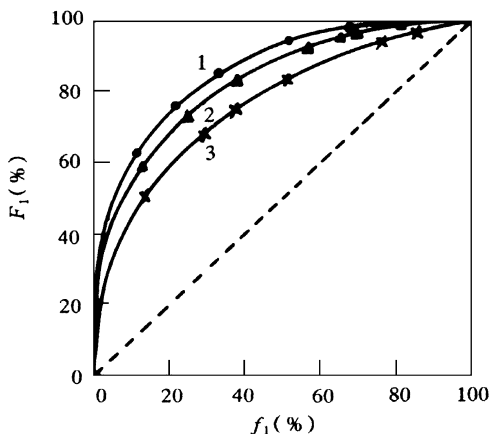


Fig. 1 Dependence of the copolymer composition F_1 on the comonomer feed composition f_1 for AN-MMA (curve 1), AN-BMA (curve 2), AN-EMA (curve 3)

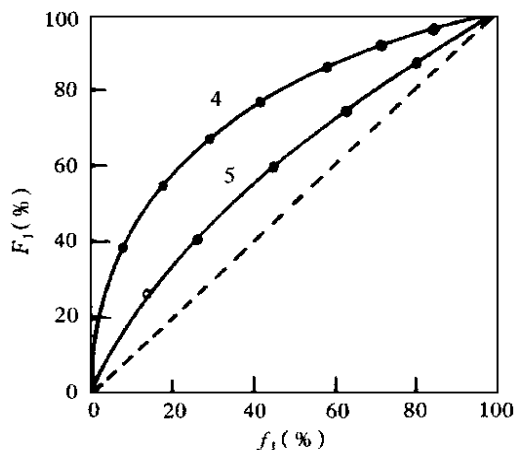


Fig. 2 Dependence of the copolymer composition F_1 on the comonomer feed composition f_1 for AN-BA (curve 4), AN-DBA (curve 5)

五种酯类单体分别和丙烯酸腈进行共聚, 聚合速率均和共聚单位中丙烯酸腈的含量成正比, 丙烯酸腈含量高的聚合速率大. 丙烯酸腈和甲基丙烯酸甲酯的阴离子共聚亦有相同现象^[10]. 实验证明, 基团转移共聚和阴离子共聚在竞聚率, 以及聚合速率同丙烯酸腈含量的正比关系等方面有明显的相似之处. 深入研究各种单体的基团转移共聚规律将有助于聚合机理的确定.

2.3 顺丁烯二酸二丁酯的基团转移和阴离子均聚

1, 2 二元取代的顺丁烯二酸二丁酯, 在自由基共聚中一般 r 为 0. 而在基团转移共聚中, 除了显示出较大的共聚倾向外 ($r_1 r_2 = 0.08$), 还从 $r_{\text{DBM}} = 0.06$ 得到了 DBM 有可能进行基团转移均聚的信息. 均聚实验的结果如下: 自由基均聚, 20% 的 DBM 苯溶液, 加入 DBM 重量 1% 的 BPO, 加热回流 16h, 未得到聚合产物. 阴离子均聚, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 为引发剂, -30°C , 得到低转化率的粘稠状聚合产物, $\bar{M}_n = 1109$, $\bar{M}_w = 4525$, $D = 4.08$, 基团转移均聚, 20°C , 亦得到低转化率的粘稠状聚合物, $\bar{M}_n = 4259$, $\bar{M}_w = 9857$, $D = 2.31$, 并经 $^1\text{H-NMR}$ 和 FT-IR 确证为聚顺丁烯二酸二丁酯. $^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 2.47 (主链 H), 4.12 ($-\text{OCH}_2-$), FT-IR ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 1731.2 ($\text{C}=\text{O}$), 2962, 2874 (饱和碳氢).

在自由基聚合中, DBM 这类 1, 2 二元取代物单体的空间位阻较大, 而生成自由基的稳定性却改变不大, 所以难以均聚. 而在阴离子聚合中, 单体两个酯基的较强吸电子效应有利于负性中心的稳定; 在基团转移聚合中, 负电性取代基有利于基团转移过渡态的形成及稳定化, 所以尽管有空间位阻的影响, 仍能得到聚合产物.

REFERENCES

- 1 Moeller M A, Augenstein M, Pennewiss H. *New Polym Mater*, 1991, 2(4), 315~ 324
- 2 Catalgil H, Jenkins A D. *Eur Polym J*, 1991, 27, 651~ 655
- 3 Catalgil H, Uyanik N, Erbil C. *Polymer*, 1992, 33(3) 655~ 658
- 4 Sogah D Y, Hertler W R, Webster O W, et al. *Macromolecules*, 1987, 20, 1473~ 1487
- 5 Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N. *J Organomet Chem*, 1972, 46, 59~ 72
- 6 ZOU YouSi(邹友思), PAN Ronghua(潘容华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, 4: 251~ 255
- 7 Kelen I, Tudos F. *J Macromol Sci Chem*, 1975, A9, 1~ 21
- 8 Kelen T, Tudos F, Kennedy J P. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1977, 15: 3047~ 3058
- 9 Gerken T A, Ritchey W M. *J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp*, 1978, 34, 17~ 31
- 10 Zutty N L, Welch F J. *J Polymer Sci*, 1960, 43, 447~ 452
- 11 Kapur G S, Brar A S. *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, 1991, 29(4), 479~ 486
- 12 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook, Third Edition*, New York: John Wiley & Sons, New York, 1989, P II / 165~ 168

THE REACTIVITY RATIOS OF GROUP TRANSFER COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH METHACRYLATES

ZOU Yousi, DAI Lizong, LAN Tao, PAN Ronghua
(*Chemical Engineering Department, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract Random copolymerization have been performed for five binary systems using t -methoxy-2-methyl-1-trimethylsilyloxy propene (initiator) and tetrabutylammonium bibenzoate (catalyst) in tetrahydrofuran solution. The copolymer compositions were determined by elemental analysis for nitrogen and the results calculated 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), (4) AN and butyl acrylate (BA), (5) AN and dibutyl maleate (DBM). 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) $r_{AN} = 8.59$, $r_{BMA} = 0.09$; (4) $r_{AN} = 4.08$, $r_{BA} = 0.06$; (5) $r_{AN} = 1.38$, $r_{DBM} = 0.06$. The results show that GTP is similar to anionic polymerization with respect to the reactivity ratios.

Key words Group transfer polymerization, Random copolymerization, Reactivity ratio, Kelen-Tudos method