

丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯基团转移无规共聚的竞聚率^{*}

邹友思 林东海 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)

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和控制,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温度。这两类单体的基团转移无规共聚几无报道。前文测定了甲基丙烯酸甲酯和两种丙烯酸酯的基团转移共聚竞聚率^[1],本文研究了丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸乙酯(EMA)、丁酯(BMA)及异丁酯(iBMA)三种二元体系的基团转移共聚竞聚率。

1. 实验

引发剂MTS的制备同文献^[2],催化剂TBABB的制备同文献^[3]。单体和溶剂THF均经严格除水。按不同配比加入两种单体、溶剂、引发剂和催化剂。当升温幅度超过10℃时即注入甲醇中止反应,控制较低转化率(<30%)以测定竞聚率。产物于石油醚中沉淀,并经四氢呋喃-石油醚体系的再溶解沉淀纯化。用Varian Unity Plus 500核磁共振仪(CDCl₃为溶剂,TMS为内标)测定¹H NMR以确定共聚组成,用extended Kelen-Tudos法^[4]测算竞聚率。

2. 结果与讨论

(1) ¹H NMR研究 由¹H NMR进行共聚物的组成分析具有快速、准确的优点。通过和相应均聚物谱图的比较,确定了共聚物的特征谱峰归属。对于共聚物P(MA-co-EMA),P(MA-co-BMA)和P(MA-co-iBMA),分别以 $\delta = 3.65 \sim 3.68$ ppm和 $4.01 \sim 4.05$ ppm的谱峰代表酯基质子,从积分高度得出共聚物组成。

(2) 单体竞聚率

表1-3列出了MA分别和EMA、BMA及iBMA等进行基团转移共聚的投料比、共聚物组成及有关的Kelen-Tudos参数。

Table 1 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	0.16	32.40	0.002	0.026	1.49	0.11

$\alpha = 0.0155$

1996年8月14日收到,1996年12月16日修回。

* 国家自然科学基金资助项目。

Table 2 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 3 Data for group transfer copolymerization of MA with iBMA including the extended Kelen-Tudos parameters

MA (mol)	BMA (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

分别以 ξ 和 η 作图得到直线, 从截距和斜率求出 r_1 和 r_2 结果为: $r_{MA} = 14.41$, $r_{EMA} = 0.01$; $r_{MA} = 13.96$, $r_{BMA} = 0.23$; $r_{MA} = 8.66$, $r_{iBMA} = 0.08$ 为了进行比较, 同时进行了以正丁基锂为引发剂的阴离子共聚, 得到 $r_{MA} = 3.51$, $r_{EMA} = 0.20$, $r_{EA} = 9.67$, $r_{iMA} = 0.11$

从以上结果可得出以下结论: 在基团转移共聚和阴离子共聚中, 丙烯酸酯的聚合活性均大大超过甲基丙烯酸酯, 并有明显的相似性。

参考文献

- [1] 邹友思, 郭金全, 潘容华等: 合成化学, 1996, 4(1), 11.
- [2] Ainsworth, C.; Chen, F.; Kuo, Y. N.: J. Organomet. Chem., 1972, 46, 59.
- [3] 邹友思, 李毅灿, 潘容华: 高分子学报, 1992, 2, 251.
- [4] Tudos, F.; Kelen, T.; Turcsanyi, B.: J. Macromol. Sci. Chem., 1976, A10(3), 1513.

Reactivity Ratio of Methyl Acrylate with Methacrylates for Group Transfer Copolymerization

Zou, You-Si Lin, Dong-Hai Zhang, Jing-Hui Pan, Rong-Hua

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

Abstract Statistical group transfer copolymerization of methyl acrylate (MA) with methacrylates have been performed for three binary systems. The copolymer compositions were determined by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy and the results were evaluated by the extended Kelen-Tudos method. The monomer pairs concerned are (1) methyl acrylate (MA) and ethyl methacrylate (EMA), (2) MA and butyl methacrylate (BMA), (3) MA and *i*-butyl methacrylate (iBMA). The reactivity ratios were found to be $\gamma_{MA} = 14.41$, $\gamma_{EMA} = 0.01$; $\gamma_{MA} = 13.96$, $\gamma_{BMA} = 0.23$; $\gamma_{MA} = 8.66$, $\gamma_{iBMA} = 0.08$. It was found that acrylate is much more reactive than methacrylate for GTP and anionic copolymerization.

Keywords Group transfer copolymerization, Reactivity ratio, Acrylate, Methacrylate.