

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.020

nBA 与 HEA 的共聚合及其竞聚率测定

邓双辉¹, 叶沪平², 姜丹凤¹, 范传杰¹, 林群芳³, 赵婧婧¹, 周晓东¹

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 上海通用识别技术研究所, 上海 201112;

3. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:采用原子转移自由基聚合一步加料的方法,以 α -溴代异丁酸乙酯为引发剂,溴化亚铜/ N, N, N', N', N'' -五甲基二亚乙基三胺为催化体系,环己酮为溶剂,于70℃下进行了丙烯酸正丁酯(nBA)与丙烯酸羟乙酯(HEA)的共聚合反应。采用傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱和动态力学分析等对共聚物进行了表征和测试,证实了无规共聚物 PnBA-co-PHEA 的成功合成,且其分子量分布较窄(< 2.0),只具有一个玻璃化转变温度,其值为-27.35℃。通过改变单体投料比来分析共聚物组成,然后由拓展的 Kelen-Tüdös 法计算了两种单体的竞聚率分别为 $r_{\text{HEA}}=1.505$ 和 $r_{\text{nBA}}=0.894$,表明 PnBA-co-PHEA 确为无规共聚物。

关键词:丙烯酸正丁酯;丙烯酸羟乙酯;原子转移自由基聚合法;竞聚率

中图分类号: O631.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0092-04

Copolymerization and Reactivity Ratio Measurement of n-Butylacrylate and Hydroxyethyl Acrylate

Deng Shuanghui¹, Ye Huping², Jiang Danfeng¹, Fan Chuanjie¹, Lin Qunfang³, Zhao Jingjing¹, Zhou Xiaodong¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai General Recognition Technology Institute, Shanghai 201112, China;

3. School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Atom transfer radical polymerization (ATRP) was employed to prepare the copolymer of n-butylacrylate (nBA) and hydroxyethyl acrylate (HEA). The copolymerization reactions were carried out at 70 °C with ethyl 2-bromoisobutyrate as the initiator, copper bromide / N, N, N', N', N'' -pentamethyldi-ethylenetriamine as the catalyst system, and the cyclohexanone as the solvent. The copolymer products were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, ¹hydrogen-nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography and dynamic mechanical analysis. The results show that the random copolymer PnBA-co-PGMA is successfully synthesized via ATRP, its molecular weight distribution is very narrow and it has only a glass transition temperature which is -27.35 °C. Through changing the monomer feeding ratio of HEA and nBA, the composition of the copolymer was analyzed. Finally, using the extended Kelen-Tüdös method from the copolymer composition datum, the monomer reactivity ratios were calculated to be $r_{\text{HEA}}=1.505$ and $r_{\text{nBA}}=0.894$ respectively, which illustrates that the copolymer PnBA-co-PGMA is really a random copolymer.

Keywords: n-butylacrylate; hydroxyethyl acrylate; atom transfer radical polymerization; reactivity ratio

在之前的实验研究中^[1-2],笔者在碳纤维与环氧树脂界面间引入了两嵌段共聚物——聚丙烯酸正丁酯-b-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PnBA-b-PGMA)。其中,柔性链段 PnBA 可通过其链段运动和形变来均匀地传递载荷、减小应力集中、松弛界面热应力和提高材料的韧性,但由于其本身内聚强度和模量均比较低,当 PnBA 链段过长时,会造成界面传递应力的能力降低,从而导致界面剪切强度的下降。因此,有必要寻求简单可行的方法来提高柔性链段的强度和模量,以获得既能有效传递载荷、又能大量吸收冲击能量的增强增韧的界面结构。

目前,用于提高聚合物链强度和模量的较为有效的方法之一是对其进行适当的交联。相比于传统的物理或化学交联法,光交联法具有较多的优点,如反应条件温和、副反应较少、无毒、易调控等^[3],故近些年来,通过光交联法来合成一些具有特殊结构和性能的高分子聚合物和光敏材料已引起了人们的广泛兴趣^[4-6]。然而,对聚合物链进行光交联的关键是要引入可光致交联的基团,即光敏基团。那么,这就

联系人:周晓东,教授,主要研究方向为聚合物基复合材料的界面改性及成型工艺

收稿日期:2013-06-27

需要在聚合物链中预先引入可与光敏化合物(如肉桂酰氯^[7]、甲基丙烯酰氯^[8]等)进行反应的基团(如羟基、氨基等)或聚合物。

因此,在之前研究的基础上,笔者考虑在柔性链段 PnBA 中部分引入带有可反应基团的聚丙烯酸羟乙酯(PHEA),即采用原子转移自由基聚合(ATRP)法一步合成共聚物(PnBA-co-PHEA)。这样一方面,PHEA链段中的活性羟基可与碳纤维表面引入的酰氯基团进行化学键结合;而另一方面,其可与一些光敏化合物反应,从而在柔性链段中引入可光致交联的单元,进而得到可光致交联的聚合物链,经光交联后可有效提高该聚合物链的强度和模量,从而控制其在纤维/树脂界面处发生形变的能力。然而,对于 ATRP 体系下丙烯酸羟乙酯(HEA)与丙烯酸正丁酯(nBA)的共聚反应及其竞聚率的测定,目前尚未见报道。为了深入了解 HEA/nBA 单体之间共聚反应活性的差异,笔者通过改变两种单体的配比,控制一定转化率的条件下,测定了共聚物的组成,然后利用拓展的 Kelen-Tüdös 法^[9]计算了两种单体的竞聚率。

1 实验部分

1.1 主要试剂

nBA: 化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

HEA: 化学纯,德国 Aldrich 公司;

溴化亚铜(CuBr): 按文献[1]制备;

N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA): 分析纯,德国 Aldrich 公司;

环己酮: 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

α -溴代异丁酸乙酯(EBriB),四氢呋喃(THF)等: 市售。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700 型,美国热电公司;

核磁共振(NMR)波谱仪: Avance 400MHz 型,德国 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: 150C 型,美国 Waters 公司;

动态力学热分析(DMA)仪: Q800 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 共聚物 PnBA-co-PHEA 的合成

(1) 试剂处理。

将 nBA 过中性氧化铝柱除去阻聚剂,然后减压蒸馏,最后加入活化的 4A 分子筛密封置于冰柜中

储存备用;向 HEA 中加入无水硫酸镁,搅拌、静置后过滤,最后加入活化的 4A 分子筛密封置于冰柜中储存备用;将环己酮用氢化钙回流干燥,然后减压蒸馏,最后加入活化的 4A 分子筛密封保存备用;其它试剂均未经纯化直接使用。

(2) 共聚物合成。

向装有冷凝回流装置的 250 mL 三口圆底烧瓶中通 15 min 氮气,以完全置换出体系中的氧气,再依次加入一定配比的 nBA, HEA, 环己酮, PMDETA 和 CuBr, 搅拌 15 min 形成稳定的络合物。用注射器迅速注入一定量的 EBriB, 搅拌均匀,然后缓慢升温至 70℃,在搅拌下继续通氮气反应 3 h 后,冷却至室温以停止反应。在反应液中加入少量 THF 以稀释,并过中性氧化铝柱除去其中的催化剂,再旋蒸除去滤液中部分的溶剂后,将剩余液体在搅拌下缓慢滴加到甲醇/水(1:1)溶液中进行沉淀,然后去除上层清液,下层粘状物置于 50℃ 真空烘箱中干燥至恒重,所得产物即为共聚物 PnBA-co-PHEA。共聚反应式如图 1 所示。

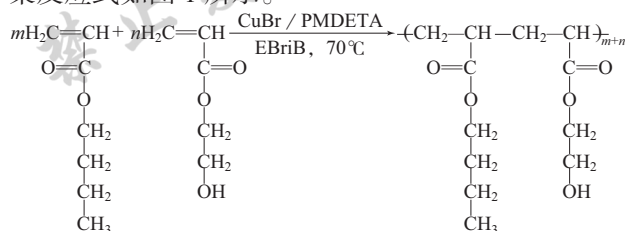


图 1 PnBA-co-PHEA 的共聚反应式

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 将样品在 KBr 片上涂膜后进行测试;

¹H-NMR 测试: 将样品溶解于氘代氯仿中,以 DMS 为内标进行测试;

GPC 测试: 以四氢呋喃作为淋洗液,流量为 1 mL/min,温度为 45℃;

DMA 测试: 升温速率为 2℃/min,升温范围为 -125 ~ 210℃。

2 结果与讨论

2.1 共聚物 PnBA-co-PHEA 的鉴定与表征

(1) FTIR 分析。

图 2 为合成的共聚物 PnBA-co-PHEA 的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出,在 1637 cm⁻¹ 处没有出现 HEA 和 nBA 单体中的 C=C 吸收峰,说明它们已经参与共聚反应中,共聚物中已不含残留的 HEA 和 nBA 单体。分析共聚物其它特征吸收峰发现,3521 cm⁻¹ 处出现 HEA 上羟基—OH 强吸收

峰; 1733 cm^{-1} 处为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1166 和 1069 cm^{-1} 处分别是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称、对称伸缩振动吸收峰; 2960 和 2873 cm^{-1} 处分别是 $-\text{CH}_2-$ 的反对称、对称伸缩振动吸收峰; 896 cm^{-1} 处为丁酯中的 $-\text{CH}_2-$ 的平面摇摆振动吸收峰。以上特征吸收峰说明 HEA 和 nBA 这两种单体均参与了聚合反应。

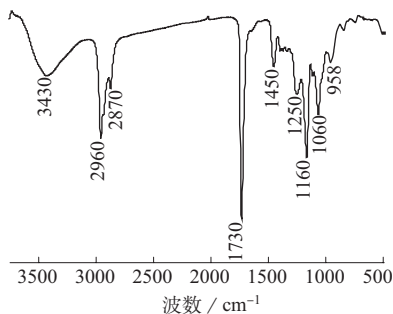


图2 共聚物 PnBA-co-PHEA 的 FTIR 谱图

(2) NMR 分析。

为了进一步表征共聚物的结构,对其进行了 ^1H -NMR 测试,如图3所示。由图3可以看出, a 处 ($\delta=0.9$) 为 nBA 结构单元上甲基 $-\text{CH}_3$ 的质子特征吸收峰, b 处 ($\delta=3.8$) 为 HEA 结构单元中与羟基相连的亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) 的质子特征吸收峰。以上分析测试说明所得产物即为 nBA 和 HEA 的共聚物 PnBA-co-PHEA。

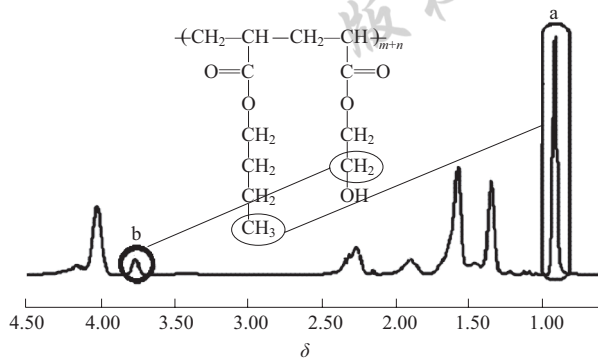


图3 共聚物 PnBA-co-PHEA 的 ^1H -NMR 谱图

(3) 分子量及其分布测试。

表1列出了所合成的不同 nBA/HEA 配比的 PnBA-co-PHEA 的分子量及分子量分布。由表1可见,所有共聚物的分子量分布均比较窄 (< 2.0),说明 ATRP 法具有很好的可控性。而且, GPC 测得的分子量与理论设计的分子量较接近,具有“活性”聚合的相关特征。

(4) DMA 分析。

图4为共聚物 PnBA-co-PHEA 的 DMA 曲线。从图4可以看到,共聚物 PnBA-co-PHEA 只出现了

表1 共聚物 PnBA-co-PHEA 的分子量及其分布

nBA 与 HEA 物质的量之比	$\overline{M}_{n, \text{GPC}}$	$\overline{M}_{w, \text{GPC}}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
190 : 30	20820	24920	1.197
200 : 50	21770	22030	1.012
170 : 80	23480	27140	1.156
110 : 110	21800	24550	1.126
70 : 130	20060	22370	1.115

注: $\overline{M}_{n, \text{GPC}}$ 为采用 GPC 仪测得的共聚物的数均分子量; $\overline{M}_{w, \text{GPC}}$ 为采用 GPC 仪测得的共聚物的重均分子量。

一个玻璃化转变温度 (T_g), 其值为 -27.35°C 。而根据聚合物手册查得^[10], 均聚物 PnBA 的 T_g 为 -56°C , PHEA 的 T_g 为 -15°C 。故共聚物的 T_g 介于两种均聚物之间, 符合无规共聚物的特点。因此, 可以初步断定, 共聚物 PnBA-co-PHEA 为无规共聚物。

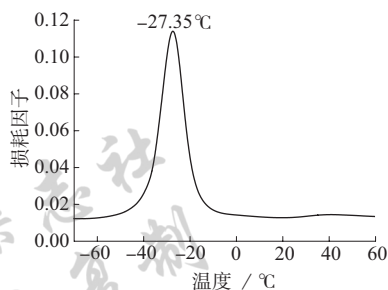


图4 共聚物 PnBA-co-PHEA 的 DMA 曲线

2.2 共聚物 PnBA-co-PHEA 的组成及其竞聚率的计算

从图3可以看到, a 和 b 这两处的吸收峰均比较尖锐, 且附近没有其它的杂峰, 因此可以利用这两者的积分面积来计算共聚物中 HEA 的摩尔分数 F_{HEA} 。设峰 a 和峰 b 的积分面积分别为 A 和 B, 则计算公式可表示如下:

$$F_{\text{HEA}} = \frac{B/2}{B/2 + A/3} \quad (1)$$

通过改变单体配比, 得到一系列结构单元不同比例的共聚物。然后, 采用 Kelen-Tüdös 方法 (KT 法) 求算竞聚率:

$$\eta = \left(r_{\text{HEA}} + \frac{r_{\text{nBA}}}{\alpha} \right) \varepsilon - \frac{r_{\text{nBA}}}{\alpha} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H}, \varepsilon = \frac{H}{\alpha + H}, \alpha = \sqrt{H_{\min} \cdot H_{\max}} \quad (3)$$

$$G = \frac{R(\rho - 1)}{\rho}, H = \frac{R^2}{\rho} \quad (4)$$

式中: R ——单体 HEA 与 nBA 的物质的量之比;

ρ ——共聚物中 HEA 与 nBA 的物质的量之比;

r_{HEA} 和 r_{nBA} ——HEA 和 nBA 的竞聚率。

根据原料中单体 HEA 的摩尔分数 f_{HEA} 和由式 (1) 得到的 F_{HEA} 可计算出 R 和 ρ 的数值, 然后根据 R 和 ρ 的数值由以上公式计算出各参数包括 η 和 ε

的值,如表 2 所示(其中, α 经计算其值为 0.436)。最后,以 η 对 ε 作图可得到图 5 所示的线性关系。由该直线的截距和斜率计算就可得到各自的竞聚率分别为 $r_{\text{HEA}}=1.505$ 和 $r_{\text{nBA}}=0.894$ 。

表 2 KT 法计算参数值

f_{HEA}	F_{HEA}	R	ρ	G	H	η	ε
0.136	0.151	0.157	0.178	-0.728	0.139	-1.265	0.242
0.202	0.242	0.253	0.319	-0.539	0.200	-0.848	0.315
0.318	0.368	0.466	0.582	-0.334	0.373	-0.413	0.461
0.500	0.572	1.000	1.336	0.251	0.748	0.212	0.632
0.650	0.716	1.857	2.521	1.121	1.368	0.621	0.758

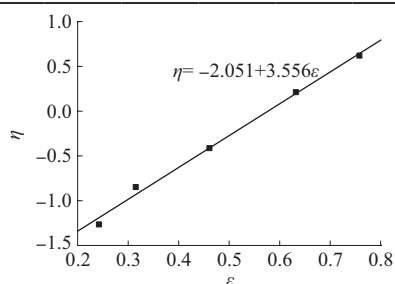
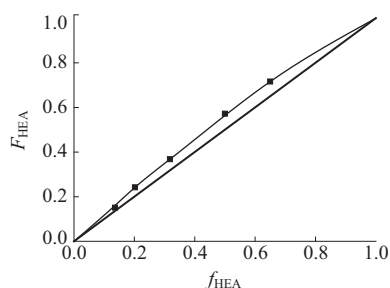


图 5 KT 法的作图结果

将上面计算所得的 $r_{\text{HEA}}=1.505$ 和 $r_{\text{nBA}}=0.894$ 代入共聚合方程中,并设定一系列起始投料中 HEA 的摩尔分数 f_{HEA} ,经计算得到相应的共聚物组成中 HEA 的摩尔分数 F_{HEA} ,然后以 F_{HEA} 对 f_{HEA} 作图,得到共聚物组成曲线。根据表 1 中的数据,描绘出五个点 ($f_{\text{HEA}}, F_{\text{HEA}}$),如图 6 所示。由图 6 可以看出,五个点基本落在由竞聚率数值计算所得的共聚物组成曲线上,说明竞聚率的计算比较准确可靠。

图 6 F_{HEA} 与 f_{HEA} 的关系曲线

从图 6 可以看到,共聚物组成曲线在恒比共聚物对角线的上方,且不与另一对角线对称,说明 HEA/nBA 共聚体系属于 $r_1>1, r_2<1$ 的非理想共聚。但是,由于 $r_1 r_2>1$,即两者的共聚物并非一个典型的共聚物。而由图 6 还可以看出,共聚物曲线很接近于恒比共聚物线,即共聚物为接近于恒比理想共聚物的无规共聚物,这也证明了 DMA 分析的结果。并且共聚物中 HEA 的含量总是大于单体原料中 HEA 的含量。这是由于 $r_{\text{HEA}}>1$,聚合过程中所产生的以 HEA 为末端的自由基链很容易与单体 HEA

发生自聚,且反应速率快;而 $r_{\text{nBA}}<1$,意味着聚合过程中产生的末端为 nBA 的自由基链不易与 nBA 单体自身发生聚合,而倾向于与 HEA 单体发生共聚。

3 结论

采用 ATRP 法合成了 nBA 和 HEA 的共聚物,并通过 Kelen-Tüdös 方法计算了两种单体的竞聚率。结果显示,通过 ATRP 法已成功地得到了无规共聚物 PnBA-co-PHEA,其分子量分布较窄 (<2.0) 且只有一个 T_g ,其值为 -27.35°C ;两种单体的竞聚率分别为 $r_{\text{HEA}}=1.505$ 和 $r_{\text{nBA}}=0.894$,表明 PnBA-co-PHEA 确为无规共聚物。

参考文献

- [1] Deng Shuanghui, Zhou Xiaodong, Fan Chuanjie, et al. Release of interfacial thermal stress and accompanying improvement of interfacial adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin composites induced by diblock copolymers[J]. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(6):990-996.
- [2] Deng Shuanghui, Ma Wendi, Zhou Xiaodong, et al. Maintenance of highly interfacial shear strength by diblock copolymer between carbon fiber and epoxy resin in hostile environment[J]. Composite Interfaces, 2012, 19(8):499-509.
- [3] Zheng Yujun, Andreopoulos F M, Micic M, et al. A novel photo-scissile poly(ethylene glycol)-based hydrogel[J]. Advanced Functional Materials, 2001, 11(1):37-40.
- [4] Yamashita T, Sumida K T, Horie K. Synthesis of a photosensitive polyimide containing a diazo group and its photocrosslinking reactions via a long-lived active intermediate[J]. Acta Polymerica, 1995, 46:407-415.
- [5] Kim J S, Youk J H. Preparation of core cross-linked micelles using a photo-cross-linking agent[J]. Polymer, 2009, 50:2 204-2 208.
- [6] Kadam V S, Nicol E, Gaillard C. Synthesis of flower-like poly(ethylene oxide) based macromolecular architectures by photo-cross-linking of block copolymers self-assemblies[J]. Macromolecules, 2012, 45:410-419.
- [7] Sakai H, Aikawa S, Matsuda W, et al. A cinnamic acid-type photocleavable surfactant[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 376(1):160-164.
- [8] Kudo H, Niina N, Hayashi R, et al. Synthesis and photo-cross-linking reaction of noria derivatives containing photoreactive groups[J]. Macromolecules, 2010, 43:4 822-4 826.
- [9] Kelen T, Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 1975, 9(1):1-27.
- [10] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer handbook[M]. Berlin: Springer, 1999.