

文章编号: 1005—8893 (2001) 02—0013—04

1—(2—叔丁基过氧异丙基)—3—异丙烯基苯与 丙烯酸甲酯共聚行为研究^{*}

李 坚¹, 林明德¹, 俞 强¹, 占敏敏²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 讨论了 1—(2—叔丁基过氧异丙基)—3—异丙烯基苯 (D120) 与丙烯酸甲酯的共聚行为。D120 与丙烯酸甲酯能进行自由基共聚, 且过氧键被保留在共聚物分子中。凝胶色谱分析表明, 随 D120 含量的增加, 共聚物的分子量降低, 分子量分布变窄。由 DSC 分析发现共聚物中的过氧键的分解温度随 D120 含量的增加而下降, 但仍比单体 D120 的分解温度高。对两者的竞聚率进行了计算: $r_{D120}=0.72$, $r_{MA}=0.40$ 。

关键词: 共聚作用; 大分子过氧化物; 竞聚率

中图分类号: O 631

文献标识码: A

1—(2—叔丁基过氧异丙基)—3—异丙烯基苯 (简称 D120) 是在分子中既带有双键又含有过氧键的化合物, 且双键和过氧键之间的反应性有差别, 过氧键其半衰期为 10 小时的分解温度高达 104 ℃, 而双键则相对较活泼, 它可在一定的条件下进行聚合。这样, 我们可利用这两种基团反应性的差异, 制备出分子链中带有过氧键的聚合物, 这种带有过氧键的大分子可望在聚合物共混, 聚合物交联以及反应性涂料及粘合剂等方面得到广泛的应用^[1~4]。我们以前曾对 D120 与甲基丙烯酸甲酯共聚行为作过初步的研究^[2], 本文拟对 D120 与丙烯酸甲酯的共聚行为作一初步的探讨。

1 实验部分

1.1 原 料

丙烯酸甲酯 (MA): 分析纯, 蒸馏精制后使用; 偶氮二异丁腈 (AIBN): 化学纯, 精制后使用; 硫代硫酸钠, 分析纯; 碘化钾, 分析纯; 盐

酸: 2 mol/dm³; 三氯甲烷, 分析纯; D120 由日本化药 AKZO 公司提供。

1.2 聚合方法

将不同配比的丙烯酸甲酯与 D120 及引发剂 AIBN 置于大试管中, 在氮气的保护下, 在 (60±0.5) ℃恒温水浴中, 进行聚合。引发剂的用量为单体质量的 0.5%, 反应一段时间后把共聚产物倒入 10 倍的甲醇溶液中, 使聚合产物完全析出, 然后进行真空抽滤, 用甲醇反复洗涤, 最后进行真空干燥, 待产物恒重后, 称重并计算转化率。

1.3 共聚物的分析和表征

1.3.1 红外光谱分析

用日本 IR-460 型红外光谱仪进行分析。

1.3.2 共聚物分子量的测定

用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定共聚物的分子量及分子量分布, 用已知分子量的聚苯乙烯作为标样。

* 收稿日期: 2001—02—28

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK99115)

作者简介: 李坚 (1964—), 男, 江苏苏州人, 副教授, 主要从事聚合物合成方面研究工作; 2—本院化学工程系 2000 届毕业生

1.3.3 共聚物中过氧键分解温度的测定

用示差扫描量热计 (DSC) 测定共聚物中过氧键的分解温度。升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.4 共聚物组成的测定

通过测定共聚物中过氧键的含量来计算共聚物中 D120 结构单元的含量。

(1) 用碘量法测定共聚物中过氧键含量^[3]

准确称取 0.2 g 样品, 放入干净的碘量瓶中, 以 15 mL 氯仿使其溶解, 同时加入 20 mL 三氯化铁催化剂溶液, 加入碳酸氢钠约 1.0 g , 固体碘化钾 2.0 g , 冰醋酸 100 mL , 摇匀。将碘量瓶避光置于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 并缓慢加入盐酸 3.0 mL , 静止 ($10\sim 20$) 分钟。取出, 加入蒸馏水 50 mL , 然后用 $0.02\text{ mol}/\text{dm}^3$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定。同时进行空白滴定。按下式计算活性氧含量:

$$\text{活性氧}(\%) = \frac{(V - V_0) \times N \times 8}{W} \times 100\%$$

式中, V : 滴定聚合物消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL ; V_0 : 滴定空白溶液消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL ; W : 聚合物样品重量, mg ; N : 硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L 。

(2) 共聚物中 D120 的含量

共聚物中 D120 含量按下式计算:

$$\text{D120 结构单元}(\%) = \frac{\text{聚合物活性氧}(\%)}{\text{单体 D120 活性氧}(\%)} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 共聚物的组成分析及表征

2.1.1 D120 单体对聚合速率的影响

在不同 D120 与丙烯酸甲酯单体的配比下, 测定其达到不同转化率所需要的时间, 其结果见表 1。

表 1 D120 与丙烯酸甲酯共聚反应结果

序号	AIBN 的质量 分数, %	共聚单体中 D120 的质量分数, %	转化率, %	所需反应 时间/min
1	0.5	15.02	1.734	170
2	0.5	24.99	4.660	95
3	0.5	30.01	4.505	80
4	0.5	35.00	5.011	72
5	0.5	45.00	6.415	30

从表中可以看出, 随着单体中 D120 含量的增加, 达到相近的转化率所需的时间明显变短, 即共聚速率明显增大。

2.1.2 红外光谱分析

图 1 是丙烯酸甲酯与 D120 共聚物 (单体中的 w_{D120} 为 15%) 的红外光谱图。从图中可以看到共聚物中有: D120 所引入的叔丁基双峰, 在 1362 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 处; 过氧键吸收峰, 在 878 cm^{-1} 和 1194 cm^{-1} 处; 苯环吸收峰, 在 $(698\sim 706)\text{ cm}^{-1}$ 处; 以及由丙烯酸甲酯引入的羰基峰, 在 1738 cm^{-1} 附近处。红外谱图所显示的这些基团说明该共聚物为丙烯酸甲酯与 D120 的共聚物, 而且过氧基团仍能保留下来。

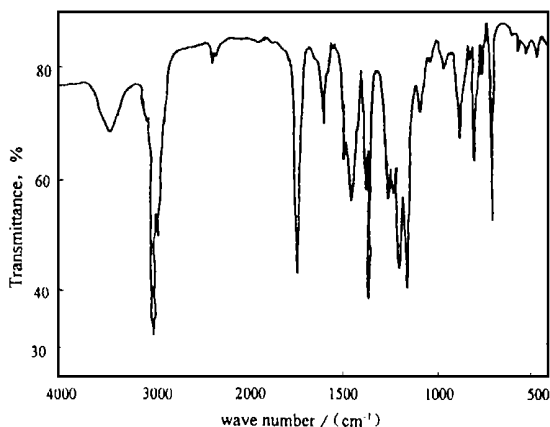


图 1 D120 与丙烯酸甲酯共聚物 (No. 1) 的红外光谱图

2.1.3 D120 与丙烯酸甲酯共聚物的分子量及分子量分布

图 2 给出了在实验条件下, 单体配比中 D120 含量为 25% 所得共聚物的 GPC 谱图。

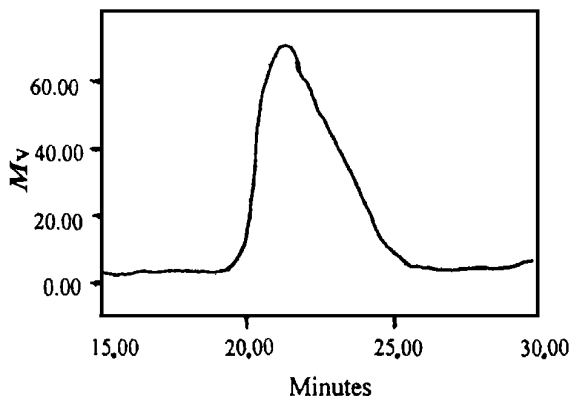


图 2 D120 与丙烯酸甲酯共聚物 (No. 2) 的凝胶色谱图

从图 2 可以发现 GPC 曲线为单一峰形, 无夹带小分子单体存在, 所得共聚物的数均分子量在 $12\ 000\sim 20\ 000$ 之间。对一系列不同 D120 含量的共聚物的凝胶色谱测得的共聚物的平均分子量数据作图, 可得图 3 和图 4。

从图 3 和图 4 可以看出, 共聚物的数均分子量

和重均分子量随单体中 D120 的百分含量的增加而减小，共聚物的分子量分布也随 D120 含量的增加而减小，即分布变窄。

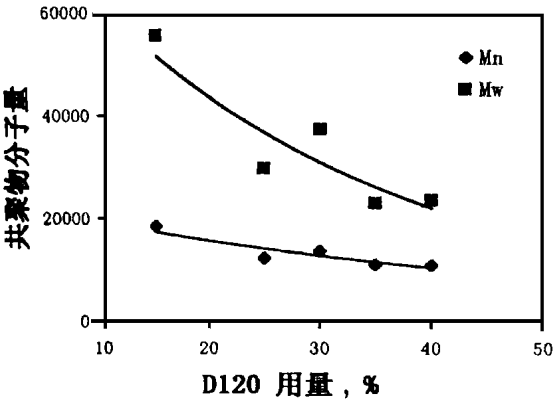


图3 共聚物分子量与单体中 D120 含量的关系

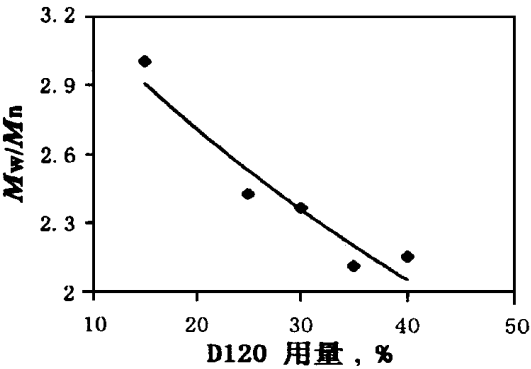


图4 共聚物分子量分布与单体中 D120 含量的关系

2.1.4 D120 与丙烯酸甲酯共聚物中过氧键的分解温度

D120 中的过氧基团由于分解温度高，因而在聚合时基本不发生反应，IR 分析也表明共聚物中仍有过氧键存在。为了验证共聚物中过氧键的存在并且考察其分解行为，我们用 DSC 测定了共聚物中过氧基团的分解温度，其结果见图 5。

由 DSC 谱图可以看出，共聚物中的过氧键被保留了下来。且发现在共聚物中过氧键的分解温度要比单体 D120 中过氧键的分解温度 175.24℃ 高^[2]。对一系列丙烯酸甲酯与 D120 共聚物进行 DSC 分析，测定其过氧键的分解温度，可得图 6。

共聚物中过氧键的分解温度随着共聚物中 D120 结构单元含量的增加而略有降低。这可能是由于 D120 结构单元含量的增加，过氧基团之间的相互作用加大，使得过氧基团的稳定性略有下降，导致了分解温度的下降。

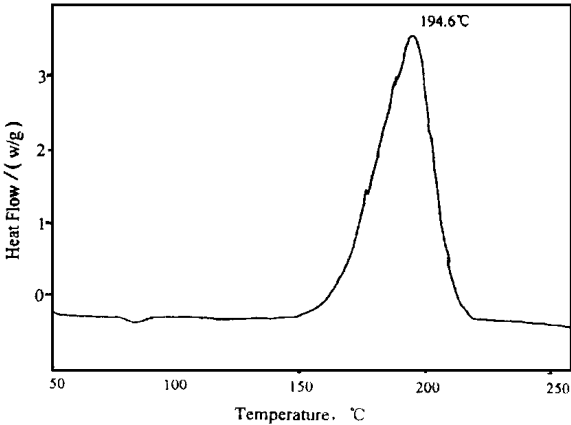


图5 D120 与丙烯酸甲酯共聚物 (No. 3) 的 DSC 谱图

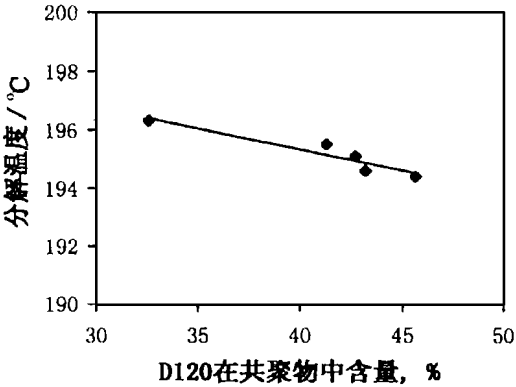


图6 过氧键的分解温度与共聚物中 D120 结构单元含量的关系

2.2 丙烯酸甲酯与 D120 共聚竞聚率的估算

对一系列不同比列的丙烯酸甲酯与 D120 的共聚物，测定其组成，结果如表 2 所示。

表 2 单体和共聚物中 D120 的质量分数

序号	单体中 D120 的质量分数 %	转化率, %	共聚物中 D120 的质量分数, %
1	15.02	1.734	32.64
2	24.99	4.660	41.30
3	30.00	4.505	42.76
4	35.00	5.011	43.22

下面用扩展 Kelen—Tudos^[5]法进行竞聚率的估算，公式为：

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

$$\eta = G / (\alpha + F) \quad \varepsilon = F / (\alpha + F)$$

$$\alpha = (F_{\max} - F_{\min})^{1/2}$$

$$F = Y / Z^2, \quad G = (Y - 1) / Z$$

$$Z = \lg (1 - \varepsilon_1) / \lg (1 - \varepsilon_2)$$

$$\varepsilon_2 = W (U + X) / (U + Y), \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 (Y / X)$$

X、Y 表示单体 1、2 在投料时和共聚物组成的比例。W 为转化率。U 表示单体 2 与单体 1 的分子量之比。计算结果可见表 3。

表 3 扩展 K-T 法竞聚率估算数据处理结果

X	Y	W	ε_2	ε_1	Z	F	G	η	ε
0.061	0.168	0.017 3	0.013 7	0.037 7	2.786	0.021 6	-0.298	-3.995	0.290
0.116	0.244	0.046 6	0.036 5	0.076 8	2.149	0.052 8	-0.352	-3.327	0.500
0.148	0.259	0.045 1	0.036 8	0.064 4	1.775	0.082 2	-0.417	-3.084	0.608
0.187	0.264	0.050 1	0.043 8	0.061 8	1.424	0.130	-0.517	-2.820	0.709

$\alpha=0.005\ 3$ 对上表的数据进行处理可得图 7, 从图 7 中的直线可以计算出: $r_{D120}=0.72$, $r_{MA}=0.40$ 。

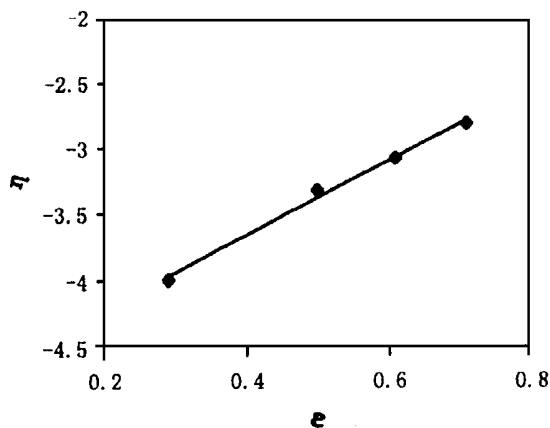


图 7 D120 与丙烯酸甲酯共聚竞聚率的计算

3 结 论

D120 与丙烯酸甲酯能进行自由基共聚合, 且 D120 中的过氧键被保留在聚合物中; 随单体配比中 D120 含量的增加, 共聚物分子量降低, 分子量

分布变窄; 共聚物中过氧键的分解温度随 D120 结构单元含量的增加而下降。按照扩展的 Kelen-Tudos 方法对 D120 与丙烯酸甲酯共聚合的竞聚率进行了计算, 其结果为: $r_{D120}=0.72$, $r_{MA}=0.40$ 。

参考文献:

- [1] Yamamoto T, Aoshima K, Ohmura H, et al. New Manufacturing Processes for Block and Graft Copolymers by Radical Reactions [J]. Polymer, 1991, 32 (1): 19-28.
- [2] 李坚, 林明德, 薛峰, 等. 甲基丙烯酸甲酯与 1-(2-叔丁基过氧化异丙基)-3-异丙烯基苯的共聚研究 [J]. 功能高分子学报, 1998, 11 (4): 529-533.
- [3] 林明德, 杜强国, 林遥, 等. 甲基丙烯酸环氧丙酯与 1-(2-叔丁基过氧化异丙基)-3-异丙烯基苯的共聚研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (4): 27-30.
- [4] 陆志祥, 林明德, 杜强国, 等. 带过氧侧基的 PS 对 PS/EPDM 共混物的反应性增溶 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (1): 92-95.
- [5] Yilmaz E, Kucukyavuz Z. Monomer Reactivity Ratio of Styrene/4-vinylpyridine Copolymers at Low and High Conversions [J]. Polymer, 1993, 34 (1): 145-149.

Copolymerization of T-butyl-3-isopropenylcumylperoxide and Methyl Acrylate

LI Jian, LIN Min-de, YU Qiang, ZHAN Min-min

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The copolymerization of t-butyl-3-isopropenylcumylperoxide (D120) and methyl acrylate was discussed in this paper. The copolymer with pendent peroxide groups was prepared by the free radical copolymerization. The molecular weight of the copolymer was about 12 000-20 000 and changed with the D120 content in the comonomer. The decomposition temperature of the peroxide groups in the copolymer decreases with the increase of D120 content in the copolymers. Also the reactivity ratio was estimated: $r_{D120}=0.72$, $r_{MA}=0.400$.

Key words: copolymerization; polymeric peroxide; reactivity ratio