

文章编号: 1001-3555(2008)02-0158-04

铁系催化剂催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚

胡敏杰, 杨建平, 周国权, 高浩其, 房江华
(宁波工程学院 化学工程系, 浙江 宁波 315016)

摘要: 研究了 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ (acac = 乙酰丙酮) 催化降冰片烯 (NB) 与甲基丙烯酸特丁酯 (TBMA) 共聚反应条件影响、第三组份影响及催化剂铁铝比影响. 并用核磁共振、红外光谱方法研究了共聚物的组成, 用凝胶渗透色谱分析了聚合物的分子量及分布. 用扫描电镜研究了共聚物成膜性.

关键词: 乙酰丙酮铁; 三异丁基铝; 降冰片烯; 甲基丙烯酸特丁酯

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

降冰片烯与丙烯酸酯类共聚物是重要的光刻材料, 目前该共聚物主要采用自由基聚合方法获得, 如 Sharon E. B. [1] 等的原子转移自由基交替共聚, Craford M. K. [2] 和 Houlihan F. M. [3] 等的自由基嵌段共聚, 用配位催化剂催化这类单体共聚报道较少见. 我们在铁系催化剂催化马来酸酐与降冰片烯共聚 [4]、茴香脑与马来酸酐共聚 [5] 和丙烯腈与苯乙烯共聚 [6] 的基础上, 将铁系催化体系用于降冰片烯与丙烯酸酯类共聚中, 发现铁系催化剂催化共聚反应具有共聚物收率高、聚合速度快以及共聚物分子量分散窄等优点. 本文考察了铁系催化体系催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚反应的聚合规律、共聚物结构、共聚物分子量和分子量分布等.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

甲基丙烯酸特丁酯为东京化成工业株式会社产品, 分析纯, 经 5% 氢氧化钠溶液洗涤和水洗、无水氯化钙干燥、氢化钙回流后, 减压蒸馏精制备用. 降冰片烯为英国 Lancaster Synthesis 产品, 甲苯为上海试剂一厂产品, 分析纯试剂, 用前经分子筛浸泡. 三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 产品. 高纯氮系市售产品.

催化剂的配制和组成: 在室温下, 在单口聚合瓶中按比例加入乙酰丙酮铁, 加入一定量的溶剂 (0.02 g 或 0.056 mmol 乙酰丙酮铁及 2 mL 甲苯为

溶剂) 溶解后, 按比例加入三异丁基铝, 即得红黑色催化剂溶液. 实验中较好催化剂组成为乙酰丙酮铁: 三异丁基铝 = 1: 70 (摩尔比).

1.2 聚合及聚合物分析

聚合操作在氮气氛中进行, 采用真空抽烤充氮数次的单口聚合瓶, 在瓶中加入溶剂、单体和催化剂, 在恒温下聚合数小时后, 加入含 5% 盐酸的甲醇溶液终止反应, 聚合物用无水甲醇浸泡和洗涤, 并真空干燥. 核磁共振谱用 Bruker Avance DMX400 型核磁共振仪在室温下 DCCl_3 作溶剂测定. 聚合物的红外光谱用 Paragon-1000 光谱仪测得. 分子量用 Waters 1525 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃作流动相测得. 元素分析用 Thermo EA1112 测得.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构和性质

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚, 得到的产物为白色固体, 可溶于氯仿、四氢呋喃, 不溶于甲醇. 图 1 是聚合物红外光谱在 1745 cm^{-1} 处有羰基的吸收峰, 图 2 是聚合物核磁共振图谱, 图中主要吸收峰能与共聚物结构单元中碳原子对应, 1~6 号峰主要是链节中甲基丙烯酸特丁酯的吸收峰, 7~13 号峰主要是链节中降冰片烯吸收峰, 14 号峰为溶剂三氯甲烷的吸收峰. 由于在共聚反应条件下降冰片烯不会均聚, 所以聚合物为共聚物.

收稿日期: 2007-08-03; 修回日期: 2007-11-06.

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y405106). 宁波市自然科学基金 (200801 A6005003).

作者简介: 胡敏杰, 男, 生于 1968 年, 实验师. E-mail: benjaminhu@nbut.edu.

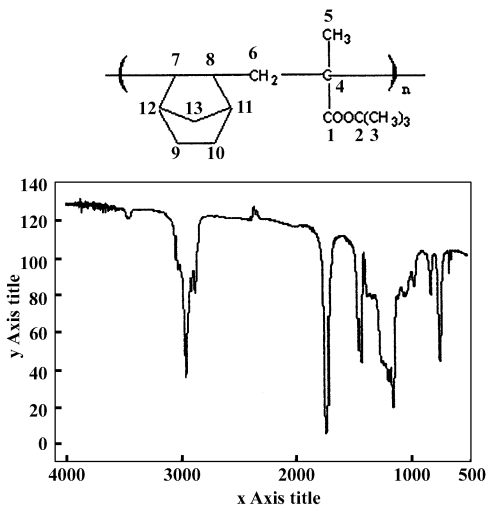


图1 聚合物红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of polymer

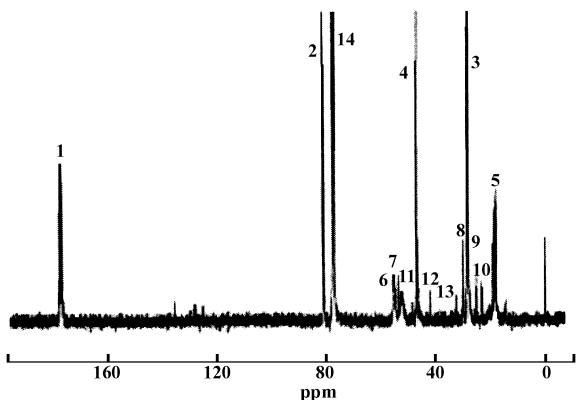


图2 共聚物的¹³C-NMR

Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of polymer

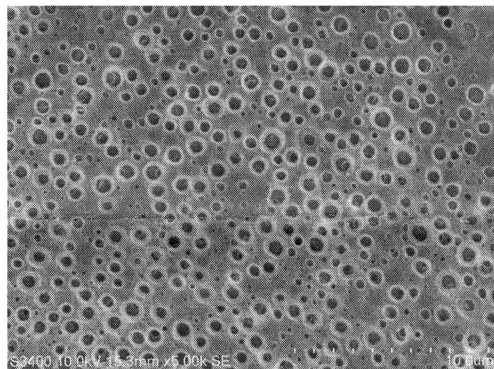
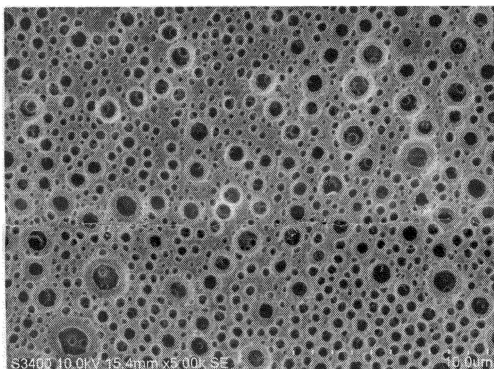


图4 共聚物薄膜扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of copolymer films

能形成完全交替而不能进一步提高。

2.2 Fe-Al 催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯

表2 显示了反应温度对聚合反应的影响，从数

图3是共聚物的热分析图谱，从谱图可见降冰

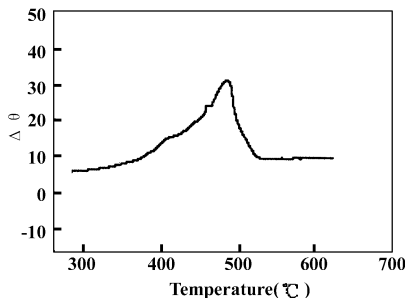


图3 共聚物样品的 DTA 谱

Fig.3 DTA spectrum of polymer

片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚物的主要分解温度在 492 °C，并且峰形显示主要为一种聚合物的分解，这与核磁共振图谱分析结果类似，证明聚合物主要为共聚物。图4是聚合物采用提拉法制成的固体膜扫描电镜照片，提拉方法为手工提拉，图中 nmtdan-1 为单次提拉形成的薄膜扫描电镜照片，nmtduo-2 为多次提拉形成的薄膜扫描电镜照片。从电镜照片可以看到共聚物能够形成有序孔结构，孔径大小在 2.0 ~9.0 μm 之间。从电镜照片可以看到单次提拉形成的薄膜和多次提拉形成的薄膜形成的有序孔结构类似，多次提拉形成的薄膜形成的有序孔均匀性好于单次提拉形成的薄膜形成的有序孔。

表1 显示了不同单体比对共聚合的影响和共聚物元素分析计算获得共聚物的组成，从表可知，共聚物中降冰片烯含量随单体中降冰片烯含量增加而略有增大。共聚物收率以单体比为 1: 1 时最高，但收率由于共聚物中降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯不

据可知，共聚反应随温度的升高共聚物略有增长，但增长不是很多，说明反应温度对共聚反应影响不是很大。

表 1 单体摩尔比对共聚物收率和组成影响

Table 1 The Influence of molar ratio of norbornene and tert-butyl methacrylate on yield and copolymer composition

Monomer molar ratio NB/TBMA	Yield (wt %)	Copolymer f_{BN}	Composition(molar %) f_{TBMA}
2/1	37.2	38.2	61.8
1/1	68.9	37.6	62.4
1/2	45.5	29.9	70.1

Polymerization conditions: 7 h, Al/Fe = 70: 1 (molar ratio), $[Fe] = 1.8 \times 10^{-3}$ mol/L,

Total monomer concentration = 4 mol/L, Solvent: Toluene

表 2 温度对共聚的收率影响

Table 2 Influence of temperature on polymerization

Temperature (°C)	Yield (wt%)
50	64.9
60	67.9
70	68.9
80	69.9

Polymerization conditions: 7 h,

Al/Fe = 70: 1 (molar ratio),

$[Fe] = 1.8 \times 10^{-3}$ mol/L,

Total monomer concentration = 4 mol/L,

The monomer molar ratio = 1: 1 Solvent: Toluene

表 3 催化剂浓度对聚合的影响

Table 3 Influence of catalyst concentration on polymerization

$[Fe]$ mol/L	Yield (wt%)
1.2×10^{-3}	62.0
1.8×10^{-3}	68.9
2.4×10^{-3}	57.3
3.6×10^{-3}	46.4

Polymerization conditions: 70°C, 7 h,

Al/Fe = 70: 1 (molar ratio),

Total monomer concentration = 4 mol/L,

The monomer molar ratio = 1: 1 Solvent: Toluene

表 3 显示了催化剂浓度对聚合反应的影响, 聚合物收率随催化剂浓度增大而增大, 达到一定浓度后, 收率不再增加, 这可能与催化剂浓度过大, 聚合物分子量变小, 在甲醇中的可溶部分增加有关. 较好浓度: $[Fe] = 1.8 \times 10^{-3}$ 摩尔/升.

表 4 显示了第三组份对共聚的影响, 数据表明第三组份对共聚的影响是使收率下降, 含有氮、氧、磷原子的第三组份比含氯原子的第三组份影响大. 这可能是由于带有供电子基的第三组份对催化剂有络合作用, 影响了催化剂对单体的作用, 产率

表 4 第三组份对聚合反应的影响

Table 4 Influence of third component on polymerization

Third component	Yield (wt%)
1, 4-Dioxane	63.9
1, 10-Phenanthroline	63.1
Carbon tetrachloride	63.3
8-Hydroxy quinoline	61.0
α, α -Dipyridine	67.0
Tribenzylphosphine	62.7

Polymerization conditions: 70°C,

$[Fe] = 1.8 \times 10^{-3}$ mol/L,

Al/Fe = 70: 1 (molar ratio),

Total monomer concentration = 4 mol/L,

The monomer molar ratio = 1: 1 Solvent: Toluene;

$m(\text{Third component})/m(\text{monomer}) = 0.1\%$

略有下降. 表 5 显示了铁铝比对共聚的影响, 数据

表 5 铁比铝对聚合反应的影响

Table 5 Influence of Fe/Al on polymerization

Fe/Al (molar ratio)	Yield (wt%)
1: 35	64.7
1: 70	68.9
1: 105	69.9
1: 140	64.7
1: 210	62.7

Polymerization conditions: 70 °C,

$[Fe] = 1.8 \times 10^{-3}$ mol/L,

Total monomer concentration = 4 mol/L,

The monomer molar ratio = 1: 1 Solvent: Toluene

表明在铝铁比为 35 ~ 210 之间对共聚的影响不是很大, 总的趋势是随铝的比例上升共聚产物先上升后下降, 这可能是随烷基铝的增加体系中水份减少收率增加, 但当烷基铝继续增加, 使烷基铝链转移作用起主导时, 则共聚物分子量变小, 在甲醇中可溶部份增加, 收率有所下降.

2.3 共聚物分子量

图 5 是共聚物分子量分布图, 曲线 a 是收率

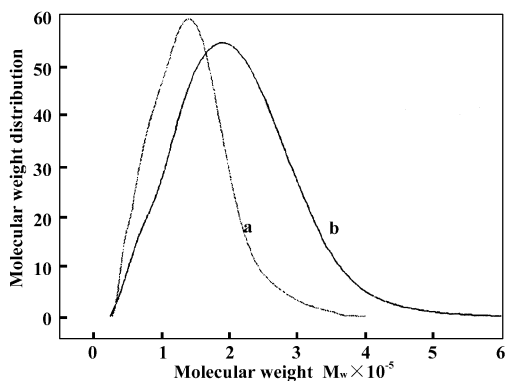


图5 共聚物分子量分布图

Fig. 5 The molecular weight distribution of copolymer

为38.4%时的分子量分布曲线,最大数均分子量 $M_n = 9.76 \times 10^4$,重均分子量 $M_w = 1.21 \times 10^5$,分子量分布为1.24,曲线b是收率为61.0%时的分子量分布曲线,最大数均分子量 $M_n = 1.27 \times 10^5$,重均分子量 $M_w = 1.70 \times 10^5$,分子量分布为1.34,分子量分布较窄,而且分子量是随着收率增长而增长,可见催化剂的链转移不是很明显,聚合反应活性点没有增多。

综上所述,铁系催化剂是催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚的有效催化剂,具有聚合速度快、产物收率高等优点。

参考文献:

- [1] Sharon E B, Nils G, Ayusman S. *Macromolecules* [J], 2002, **35**: 7 521 ~ 7 526
- [2] Craford M K, Farnham W B, Fering A E, *et al. Proc. of SPIE* [J], 2003, 5 039: 80 ~ 92
- [3] Houlihan F M, Dabbagh G, Rushkin I, *et al. Rad. Phys. Chem.* [J], 2001, **62**: 67 ~ 76
- [4] Fang Jiang-hua(房江华), Yang Ke-fang(杨科芳), Hu Fu-tao(胡富陶). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **12**(26): 1 113 ~ 1 116
- [5] Yang Ke-fang(杨科芳), Fang Jiang-hua(房江华), Gao Lian-xun(高连勋). *Chin. J. Catal.* (催化学报), [J], 2004, **1**(25): 23 ~ 26
- [6] Fang Jiang-hua(房江华), Hu Min-jie(胡敏杰), Wang Jia-rong(王家荣), Fu Zhi-qiang(付志强). *J. Mol. Catal. (China)*, (分子催化), [J], 2006, **4**(20): 335 ~ 338

Copolymerization of Norbornene and tert-Butyl Methacrylate Catalyzed by $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$

HU Min-jie, YANG Jian-ping, ZHOU Guo-quan, GAO Hao-qi, FANG Jiang-hua

(Department of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: The characteristics of copolymerization of norbornene and tert-butyl methacrylate by $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ and the structure of the copolymer are presented in the paper. All polymerization reactions were carried out under nitrogen atmosphere using syringe technic. The copolymer is characterized by IR、NMR and element analysis. The copolymerization can be performed in the solvents such as aromatic hydrocarbon. The suitable Al/Fe molar ratio is 70. The molecular weight distribution is $M_w/M_n = 1.34$, The molecular weight of copolymer is changed with the change of yield.

Key words: Fe-Al Catalyst; Copolymeriation; Norbornene; Tert-Butyl Methacrylate