

文章编号:1001-5132 (2010) 04-0098-03

稀土催化降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯共聚研究

陈 斌, 邵丹凤, 胡敏杰, 杨建平, 房江华*, 高浩其

(宁波工程学院 化工系, 浙江 宁波 315016)

摘要: 研究了 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ (naph=环烷酸) 催化降冰片烯(NB)与甲基丙烯酸特丁酯(TBMA) 共聚反应条件、催化剂用量及钕铝比影响. 并用核磁共振、红外光谱法研究了共聚物的组成. 结果表明: 稀土催化剂在温和的反应条件下有较好的催化性能.

关键词: 环烷酸钕; 三异丁基铝; 降冰片烯; 丙烯酸特丁酯; 共聚

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

光刻胶是用于集成电路和半导体器件的微细加工中的关键性化工材料, 降冰片烯与丙烯酸酯类共聚物作为一种重要的光刻材料正逐渐得到重视. 目前该共聚物主要还是采用自由基聚合方法获得, 如 Sharon^[1]等的原子转移自由基交替共聚, Craford、Gu、Houlihan 和 Hreha^[2-5]等的自由基聚合, Huang^[6]等用镍基催化剂获得了共聚物, 用铁系催化剂催化这类单体共聚也有报道^[7], 而使用稀土催化剂催化此类单体共聚报道较少见. 笔者在稀土催化剂催化丙烯酸酯类聚合^[8-9]、环酸酐与环氧化物共聚^[10]的基础上, 将稀土催化体系用于降冰片烯与丙烯酸酯类共聚中, 发现稀土催化剂催化共聚反应具有聚合速度快、共聚物收率高以及共聚物分子量分散较小等优点.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

甲基丙烯酸特丁酯为化学纯, 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 产品. 苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷均为分析纯, 使用前经分子筛脱水. 三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 产品, 高纯氮系市售产品.

在室温下, 在单口聚合瓶中按比例加入环烷酸钕, 加入一定量的溶剂(0.30 g 环烷酸钕及 2.5 mL 甲苯为溶剂)溶解后, 按比例加入三异丁基铝, 即得催化剂溶液. 实验中较好催化剂组成为环烷酸钕:三异丁基铝=1:15~1:60 (摩尔比).

1.2 聚合

聚合操作在氮气氛围中进行, 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%盐酸的乙醇溶液终止反应, 聚合物用无水乙醇浸泡和洗涤, 并真空干燥.

1.3 聚合物分析设备

共聚物核磁共振谱用 Bruker Avance DMX400 型核磁共振仪在室温下用三氯甲烷做溶剂测定;

收稿日期: 2010-05-02.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y406370); 宁波市自然科学基金(2009A610044); 宁波市人才培养基地项目(JD08012).

第一作者: 陈 斌(1976-), 男, 浙江宁波人, 讲师, 主要研究方向: 有机化学. E-mail: cbyp76@163.com

*通讯作者: 房江华(1958-), 男, 浙江慈溪人, 教授, 主要研究方向: 高分子合成. E-mail: nbjfh2000@yahoo.com.cn

红外光谱为 Paragon-1000; 分子量测定用 Waters 1525 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃作流动相测得; 热重分析用 Pyris-1 型热重仪测得.

1.4 聚合物结构分析及性质

$\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 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、甲苯, 不溶于甲醇. 图 1 是单体比为 1:1 时聚合物红外光谱, 在 1730 cm^{-1} 处有羰基的吸收峰, 说明聚合物中有甲基丙烯酸特丁酯单体, 红外光谱在 1600 cm^{-1} 处无吸收, 说明聚合物中无碳碳双键存在, 证明了降冰片烯不是开环共聚. 图 2 是单体比为 1:1 时的共聚物核磁共振图谱, 图中主要的吸收峰与共聚物结构单元中碳原子对应. 核磁共振图谱中 177.15、80.76 和 29.68 吸收峰分别是甲基丙烯酸特丁酯单元中羰基碳、叔丁基叔碳和甲基碳吸收峰; 54.88 和 27.76 吸收峰分别为甲基丙烯酸特丁酯单元中亚甲基碳吸收峰和甲基碳吸

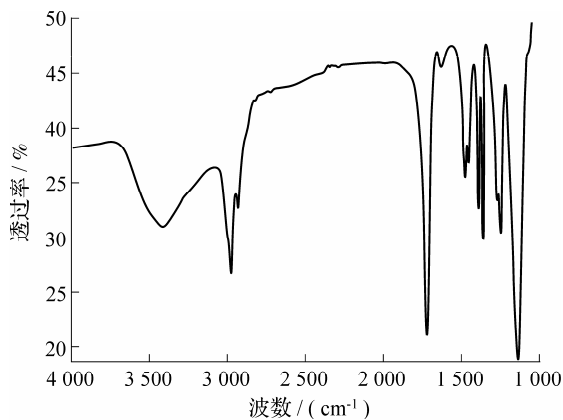


图 1 共聚物红外光谱图

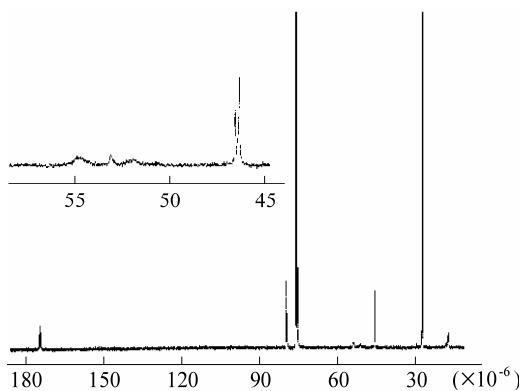


图 2 共聚物 $^{13}\text{C}/\text{NMR}$ 核磁共振谱

收峰; 46.23 吸收峰为甲基丙烯酸特丁酯单元中与降冰片烯相连亚甲基碳吸收峰; 27.76~46.46 之间吸收峰为降冰片烯结构单元各碳的吸收峰.

2 结果与讨论

表 1 为共聚物在不同单体摩尔比时的分子量和分子量分布, 表明聚合物分子量在单体中降冰片烯与甲基丙烯酸特丁酯摩尔比 1:1 时最大, 分子量分布随着单体中降冰片烯摩尔比增加而增加.

表 1 单体摩尔比对分子量和分子量分布的影响

NB/TBMA (摩尔比)	产率/%	M_w	M_w/M_n
1/2	97.0	3.78×10^5	1.57
1/1	67.9	8.15×10^4	1.74
2/1	53.5	1.45×10^5	1.79

注: 聚合条件: 温度为 80°C , 时间 6 h, $\text{Al}/\text{Nd}=30:1$ (摩尔比), $[\text{Nd}] = 7.5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为甲苯.

表 2 例示了反应温度对聚合反应的影响, 从数据可知, 共聚反应先随温度的升高而升高, 在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 之间影响相共聚物收率较高.

表 2 温度对共聚反应的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	20	50	60	70	80	90
产率/%	11.4	16.4	19.4	27.8	67.9	69.4

注: 聚合条件: 时间 6 h, $\text{Al}/\text{Nd}=30:1$ (摩尔比), $\text{NB}/\text{TBMA}=1$ (摩尔比), $[\text{Nd}] = 7.5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为甲苯.

表 3 例示了钕铝比对共聚的影响, 数据表明在钕铝比为 1:15~1:90 间对共聚收率的影响, 趋势随钕铝的比例上升而上降, 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, 在乙醇中可溶部份增加, 收率有所下降.

表 3 钕铝比对共聚反应的影响

Nd/Al (摩尔比)	1:15	1:30	1:60	1:90
产率/%	67.4	67.9	73.4	72.6

注: 聚合条件: 温度为 80°C , 时间 6 h, $\text{NB}/\text{MA}=1$ (摩尔比), $[\text{Nd}] = 7.5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为甲苯.

表 4 例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, 收率增加缓慢, 较好浓度: $[Nd] = 7.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

表4 催化剂浓度对共聚反应的影响

$[Nd]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	5.0×10^{-3}	7.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}
产率/%	61.0	67.9	71.6

注: 聚合条件: 温度为 80°C , 时间 6 h, Al/Nd=30:1(摩尔比), NB/MA=1(摩尔比), NB/MA=1(摩尔比), 溶剂为甲苯.

综上所述, 稀土催化剂是降冰片烯与丙烯酸甲酯共聚反应较好的催化剂, 具有聚合速度较快、产物收率较高等优点.

参考文献:

- [1] Sharon E B, Nils G, Ayusman S. Copolymerization of methyl acrylate with norbornene derivatives by atomtransfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2002, 35:7521-7526.
- [2] Craford M K, Farnham W B, Fering A E, et al. Advances in resist technology and processing[J]. *Proc SPIE*, 2003, 5039:80-92.
- [3] Houlihan F M, Dabbagh G, Rushkin I, et al. Fundamental studies of dissolution inhibition in poly(norbornene-altmaleicanhydride) based resins[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, 62:67-76.
- [4] Gu Bin, Liu Shengsheng, Leber J D, et al. Nitroxide mediated copolymerization of methyl acrylate with 1-alkenes and norbornenes[J]. *Polymer Preprints*, 2004, 45(2):724-725.
- [5] Hreha R D, Haldi A, Domereq B, et al. Synthesis of acrylate and norbornene polymers with pendant 2,7-bis(diarylamino)fluorine hole-transport groups[J]. *Tetrahedron*, 2004, 60:7169-7176.
- [6] Huang Chihfeng, Wang Shihkai, Kuo Shiaowei, et al. Homopolymerization and copolymerization of tert-butyl methacrylate and norbornene with nickel-based methylaluminoxane catalysts[J]. *J Applied Polymer Science*, 2004, 92:1824-1833.
- [7] 房江华, 胡敏杰, 周国权, 杨建平, 高浩其. 铁系催化剂催化降冰片烯与丙烯酸甲酯共聚[J]. *高分子学报*, 2008(6): 631-634.
- [8] 房江华, 黄峥峥, 章哲彦. Nd-Al- α, α' -联吡啶催化体系催化丙烯酸甲酯聚合的研究[J]. *中国稀土学报*, 2000, 1(4): 382-384.
- [9] 胡敏杰, 杨建平, 高浩其, 等. 稀土催化NB与BMA共聚条件的研究[J]. *宁波大学学报: 理工版*, 2009, 29(2): 255-257.
- [10] 房江华, 黄士力, 葛从辛, 章哲彦, 沈之荃. Fe-Al络合催化苯乙烯-马来酸酐交替共聚[J]. *高分子学报*, 1999 (4):465.

Copolymerization of Norbornene and Tert-butyl Methacrylate Catalyzed by $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$

CHEN Bin, SHAO Dan-feng, HU Ming-jie, YANG Jian-ping, FANG Jiang-hua*, GAO Hao-qi

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

Abstract: The characteristics of copolymerization of norbornene and tert-butyl methacrylate by $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$, as well as the structure of the copolymer, are studied. The polymerization reactions are activated under nitrogen atmosphere using syringe technique. The copolymer is characterized by IR and NMR. The copolymerization can be implemented in the solvents such as aromatic hydrocarbon. The suitable Al/Nd molar ratio is found to be 30~90; the molecular weight distribution is $M_w/M_n=1.57\sim 1.79$; and the molecular weight of copolymer varies with the change of monomer molar ratio.

Key words: Nd-Al catalyst; copolymeriation; norbornene; tert-butyl methacrylate

CLC number: O631.5

Document code: A

(责任编辑 章践立)