

文章编号:1001-5132(2009)02-0255-03

稀土催化 NB 与 BMA 共聚条件的研究

胡敏杰, 杨建平, 高浩其, 陈 斌, 房江华

(宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 研究了 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ (naph 为环烷酸) 催化降冰片烯(NB)与甲基丙烯酸丁酯(BMA)共聚反应的条件及其催化剂钕铝比的影响. 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; 共聚反应可以在室温下进行, 反应温度的增加使共聚物收率略减; 共聚物分子量和分子量分布随 NB/MA 摩尔比的增加而变小, 共聚物分子量分布较小, $M_w/M_n=1.65\sim 2.22$; 共聚物收率随 Al/Nd 摩尔比而变化, 较合适的 Al/Nd 摩尔比为 5.5.

关键词: 环烷酸钕; 三异丁基铝; 降冰片烯; 甲基丙烯酸丁酯

中图分类号: O631.5

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^[1]等的原子转移自由基交替共聚, Craford, Houlihan 和 Gu 等的自由基聚合^[2-4], Huang 等人^[5]用镍基催化剂获得了共聚物, Hreha^[6]等用自由基聚合方法获得降冰片烯与丙烯酸酯类均聚物, 而采用稀土催化剂催化此类单体共聚的报道较为少见. 笔者在稀土催化剂催化丙烯酸酯类聚合^[7]及环酸酐与环氧化物共聚^[8]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共聚物收率高、聚合速度快以及共聚物分子量分散较小等优点.

1 原料及试剂

甲基丙烯酸丁酯为化学纯, 经 5% 氢氧化钠溶液洗涤和水洗, 无水氯化钙干燥, 氯化钙回流后,

减压蒸馏精制备用; 降冰片烯为英国 Lancaster 产品; 苯甲醚为上海试剂一厂产品, 分析纯试剂, 使用前需经分子筛浸泡; 三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 产品; 高纯氮为市售产品.

催化剂的配制和组成如下: 在室温下, 于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 苯甲醚为溶剂)溶解后, 按比例加入三异丁基铝, 即得催化剂溶液. 实验中较好的催化剂组成为环烷酸钕:三异丁基铝=1:5.5 (摩尔比).

2 聚合及聚合物分析

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% 盐酸的甲醇溶液终止反应, 聚合物用无水甲醇浸泡和洗

漆,并真空干燥.核磁共振谱用DMX400型核磁共振仪在室温下用三氯甲烷做溶剂测定;聚合物的红外光谱用美国PE公司Paragon-1000光谱仪测得;分子量用Waters 1525型凝胶渗透色谱仪中以四氢呋喃作流动相测得;元素分析采用Thermo EA1112元素分析仪测得.

表1为共聚物在不同单体摩尔比的分子量和分子量的分布数据.从表1可知,分子量随着单体中降冰片烯摩尔比增加而下降,分子量分布随着单体中降冰片烯摩尔比增加而变小.

表1 单体摩尔比对聚合物分子量和分子量分布的影响

NB/MA (摩尔比)	收率/%	M_w	M_w/M_n
1/2	63.4	2.32×10^{-4}	2.22
1/1	53.1	1.40×10^{-4}	1.94
2/1	26.4	9.14×10^{-3}	1.65

注:聚合条件为8 h, Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, [Nd]= $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为苯甲醚.

表2为反应温度对聚合反应的影响.从表2可知,共聚反应随温度的升高,共聚物的产率略有减小,但减小不是很多,说明反应温度对共聚反应影响不是很大.

表3 温度对共聚反应的影响

温度/	4	20	60	70	80
收率/%	53.5	53.1	52.3	51.6	50.1

注:聚合条件为8 h, Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, [Nd]= $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为苯甲醚.

表3列示了钕铝比对共聚反应的影响,表3表明在钕铝比为1:1.4~1:10.9之间对共聚的影响,总的趋势是随铝比例上升,共聚产物先上升后下降.这可能是随着烷基铝的增加,体系中水份减少,造成收率增加;但当烷基铝继续增加,而使烷基铝链转移作用起主导作用时,则共聚物分子量变小,在甲醇中可溶部份增加,造成收率有所下降.

表4列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

表3 钕铝比对共聚的影响

Nd/Al (摩尔比)	收率/%
1:1.4	11.1
1:2.7	17.1
1:5.5	53.1
1:8.2	50.9
1:10.9	47.4

注:聚合条件为20 , 8 h, Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, [Nd]= $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为苯甲醚.

表4 催化剂浓度对聚合的影响

Nd 浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	收率/(w)
7.2×10^{-3}	7.3
1.4×10^{-2}	20.9
2.9×10^{-2}	52.3
4.3×10^{-2}	53.1
5.7×10^{-2}	55.8
7.2×10^{-2}	52.8

注:聚合条件为20 , 8 h, Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为苯甲醚.

关.较好的Nd浓度为 $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

稀土催化剂催化降冰片烯与甲基丙烯酸丁酯聚合可以在苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷等溶剂中进行,其中以环己烷收率最高,见表5.

表5 溶剂对共聚的影响

溶剂	收率/(w)
苯	54.2
甲苯	51.9
四氢呋喃	7.3
环己烷	58.4
石油醚	56.4
苯甲醚	53.1

注:聚合条件为20 , 8 h, Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, [Nd]= $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

从表6的数据可以看出,聚合产率随时间的增加略有增加,但增加不是很大.

表6 共聚时间对共聚的影响

时间/h	4	6	8	12
收率/(w)	45.6	50.8	53.1	53.5

注:聚合条件为20 , Al/Nd=5.5:1(摩尔比), NB/MA(摩尔比)=1, 单体摩尔比=1:1, 总单体浓度= $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, [Nd]= $4.3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 结语

综上所述, 稀土催化剂能在室温下获得良好的催化效率, 共聚反应在烷烃和芳香烃作用剂时收率较好, 催化剂浓度在 $2.9 \times 10^{-2} \sim 7.2 \times 10^{-2}$ 范围内能起到良好的效率, 稀土催化剂催化获得的共聚物分子量分布较窄。

参考文献:

- [1] Sharon E B, Nils G, Ayusman S. Copolymerization of methyl acrylate with norbornene derivatives by atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2002, 35:7 521-7 526.
- [2] Craford M K, Farnham W B, Fering A E, et al. Single layer fluoropolymer resists for 157 nm lithography[J]. *Proc of SPIE*, 2003, 5 039:80-92.
- [3] Houlihan F M, Dabbagh G, Rushkin I, et al. Fundamental studies of dissolution inhibition in poly(norbornene-alt-maleic anhydride) 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] 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, 92:1 824-1 833.
- [6] 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, 60:7 169-7 176.
- [7] 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, 18(4):382-384.
- [8] 房江华, 黄士力, 沈之荃. Nd(naph)₃-Al(i-Bu)₃ 催化邻苯二甲酸酐与环氧丙烷交替共聚[J]. *催化学报*, 1998, 1(19):92-94.

Copolymerization of Norbornene and Butyl Methacrylate Catalyzed by Nd(naph)₃-Al(i-Bu)₃

HU Min-jie, YANG Jian-ping, GAO Hao-qi, CHEN Bin, FANG Jiang-hua

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

Abstract: The characteristics of copolymerization of norbornene and Butyl methacrylate by Nd(naph)₃-Al(i-Bu)₃ and the structure of the copolymer are presented in the paper. All polymerization reactions are carried out under nitrogen atmosphere using syringe technique. The molecular weight distribution is $M_w/M_n=1.65\sim 2.22$, The molecular weight of copolymer varies with the change of NB/MA molar ratio. Molecular weight and its distribution of copolymer decrease as molar ratio of NB/MA increases. The copolymerization can be performed in the solvents such as aromatic hydrocarbon and obtained at room temperature. However, the increasing reaction temperature causes a decrease of the copolymer yield. The yield of copolymer is in variant according to the change of Al/Nd molar ratio. The suitable Al/Nd molar ratio is found to be 5.5.

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

CLC number: O631.5

Document code: A

(责任编辑 章践立)