

甲基丙烯酸甲酯第三单体对于稀土催化降冰片烯与苯乙烯共聚的影响

李正辉, 徐卫红, 胡敏杰, 谢晨光, 高浩其, 房江华

(宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 随着甲基丙烯酸甲酯第三单体的加入, 可以大大地提高 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ (naph=环烷酸) 稀土系催化剂催化降冰片烯与苯乙烯共聚产物的分子量, 并使分子量分布变窄. 文中采用凝胶渗透色谱、核磁共振和红外光谱方法证明了三元共聚物的合成, 并研究了不同反应条件下对于聚合的影响. 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, 并且共聚物分子量分布较小.

关键词: 环烷酸钕; 三异丁基铝; 降冰片烯; 苯乙烯; 甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: O631.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 04-0082-04

鉴于降冰片烯(NB)与苯乙烯(St)或丙烯酸酯类共聚物可用于 193 nm 的光刻材料, 可以改善由于脂肪结构缺少抗蚀性的芳环带来的传统聚甲基丙烯酸酯类以及聚环烯烃光刻材料的干蚀刻性差的缺点^[1], 其合成主要采用自由基共聚方法进行^[2-4]. 但由于自由基聚合存在分子量不高的缺点, 因此为了提高分子量, Huang 等^[5]研究 Nickel 催化体系, Wang 等^[6]研究了 $\text{Pd}(\text{II})/\text{MAO}$ 催化体系, Szuromi 等^[7]研究了双金属钪(II)烯丙基复合催化体系在降冰片烯与丙烯酸酯类共聚中的应用, Feng 等^[8]研究了铜系催化剂, 本实验室房江华等^[9-11]研究了铁系催化剂在降冰片烯与苯乙烯共聚中的应用; 然而以上诸多方法都存在共聚产物分子量不高(10^4)、分子量分布较宽及降冰片烯含量低等缺点, 且其粘接性能、耐热性能也较差, 因此需要通过三元共聚进行改善.

本研究以稀土催化体系, 通过第三单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的加入, 以研究甲基丙烯酸甲酯对苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯与降冰片烯三元共聚合反应的影响, 并进一步分析共聚物结构, 以证明三元共聚产物的存在, 进而研究不同反应条件

下的影响.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯: 化学纯, 质量浓度 5%氢氧化钠水溶液洗涤, 无水氯化钙干燥、氢化钙回流; 降冰片烯: 英国 Lancaster; 三异丁基铝: 瑞士 Fluka AG; 甲苯: 分析纯, 分子筛除水.

1.2 催化剂体系制备

温度: 常温; 压力: 常压; 设备: 单口烧瓶.

步骤: 向单口烧瓶中加入定量环烷酸钕及溶剂(每 1 g 环烷酸钕需 8 mL 苯甲醚); 溶解后加入定量三异丁基铝(每 1 mL 环烷酸钕需 12 mL 三异丁基铝).

1.3 聚合

向单口聚合瓶通入氮气, 在无氧无水条件下, 加入单体、溶剂及催化剂, 恒温反应, 反应结束加入质量浓度 5%盐酸的乙醇溶液终止反应, 聚合物经无水甲醇洗涤后真空干燥.

1.4 表征

核磁共振: Bruker Avance DMX500 型核磁共

振仪, 室温, 氘代三氯甲烷(溶剂); 红外光谱: Paragon-1000 光谱仪; 分子量及分布: Waters 1525 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃(流动相)。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构分析

聚合产物为白色粉末, 易溶于四氢呋喃、氯仿和甲苯, 难溶于甲醇和水。图1为典型的共聚产物的 GPC 谱图, 其 $M_n=2.04 \times 10^5$, $M_w=2.94 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.44$, 共聚产物只有一个 GPC 窄峰, 不存在其他峰或肩峰(多种混合物峰), 说明共聚物是一种单组份物质。

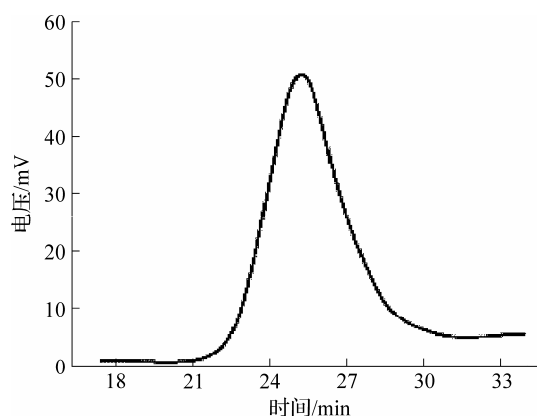


图1 产物 GPC 图(NB/St/MMA(摩尔比)=1:1:1)

共聚产物红外图谱如图2所示, 图中在 1738 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 此为羰基吸收峰, 说明聚合物中存在甲基丙烯酸甲酯单元。且在 1601 cm^{-1} 和 1455 cm^{-1} 处的吸收峰证明了苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的存在, 且 3022 cm^{-1} 为苯乙烯单元苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩吸收峰, 说明聚合物中苯环单元的存在。因此, 共聚产物至少是苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的二元共聚物。

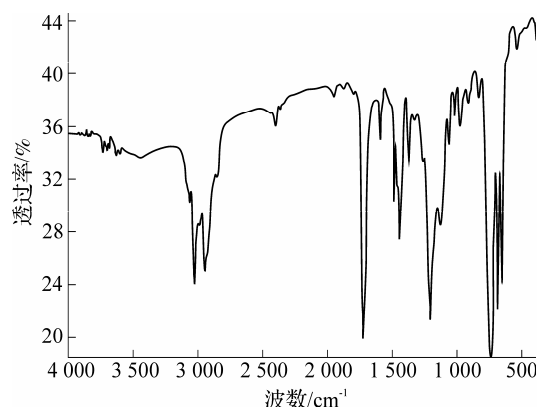


图2 共聚产物的红外图谱(NB/St/MMA(摩尔比)=1:1:1)

共聚物的核磁共振碳谱如图3所示, 而从图中可见, $38.0 \sim 51.4$ 这几组吸收主要为降冰片烯链节中碳的吸收, 证明共聚产物中NB的存在, 而 176.7 处的吸收峰为甲基丙烯酸甲酯链节 $\text{C}=\text{O}$ 基团中碳的吸收。 126.2 、 127.8 、 128.2 、 128.5 处的吸收峰主要为苯乙链节苯环上碳的吸收, 进一步说明了共聚物为降冰片烯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的三元共聚物。

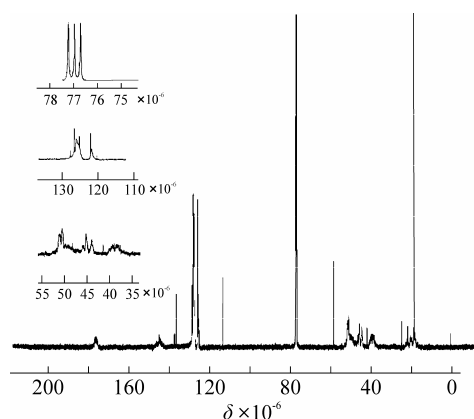


图3 共聚物的核磁共振 ^{13}C 谱图
(NB/St/MMA(摩尔比)=1:1:1)

当共聚物的分子量达到了 10^5 的数量级时, 较之二元共聚物分子量 10^4 的数量级, 有较大的提高, 且分子量分布达到活性自由基聚合的水平, 接近 1.5, 分子量分布较窄。

2.2 稀土催化剂体系对三元共聚的影响

由于稀土催化体系是第一次应用于三元聚合体系, 因此笔者考查了催化剂的加入量及催化体系中第三组分的影响。

催化剂浓度对三元聚合产物收率的具体影响数据见表1。由表1数据可见, 随着催化剂体系浓度提高, 聚合物收率也随之增加, 而在催化剂体系达到一定浓度后(本研究中, 收率最大值出现在 $[\text{Nd}]=6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 由于催化剂浓度过大, 使得聚合物分子量变小, 进而使其在甲醇中的可溶

表1 催化剂浓度对三元聚合产物收率的影响*

项目	$[\text{Nd}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				
	2.50×10^{-3}	3.75×10^{-3}	6.25×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.25×10^{-2}
收率/%	6.0	6.2	9.5	5.3	4.5

注: 聚合条件: 80°C , 6 h, Al/Nd (摩尔比)=12:1, NB/St/MMA(摩尔比)=1:1:1, 单体浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂甲苯, $[\text{Nd}]=6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

部分增加,从而使产物收率不但不再增加,而且开始下降。

催化体系第三组份对反应的影响见表 2。第三组份加入量为环烷酸钕,其第三组份为 10:1 摩尔比。第三组份的加入能提高共聚物收率,不同第三组份对共聚物的分子量和分子量分布影响较大,不同第三组份可以使共聚物分子量及分子量分布变小或变大。

表 2 催化体系第三组分的影响

第三组分	收率/%	M_n	M_w	M_w/M_n
α, α -联吡啶	10.3	8.31×10^4	2.49×10^5	3.00
三苯基磷	9.9	2.16×10^5	2.83×10^5	1.31
无	9.5	2.04×10^5	2.94×10^5	1.44

注:聚合条件: 80 °C, 6 h, Al/Nd(摩尔比)=12:1, NB/ST/MMA(摩尔比)=1:1:1, 单体浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂甲苯, $[\text{Nd}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 反应条件对三元共聚的影响

本研究的另一个目的为考察反应条件对于降冰片烯/苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯三元共聚的影响,从而优化聚合条件,提高转化率及三元共聚物的分子量。为此,考察了原料配比、反应时间及反应温度对于三元共聚产物的影响。

共聚物在不同单体摩尔比时分子量和分子量分布见表 3。由表中数据可见,分子量可达 10^5 的数量级,较之二元共聚 10^4 的数量级,有较大的提高。随着单体中甲基丙烯酸甲酯摩尔比增加而增加,且收率也有所增加。共聚物分子量分布较小,与活性聚合分子量分布相近,但随着单体中甲基丙烯酸甲酯摩尔比增加分子量分布也略有增加。

表 3 单体比例对三元共聚产物分子量及分布的影响

NB/ST/MMA	产率/%	M_n	M_w	M_w/M_n
1:1:0.5	9.5	1.56×10^5	2.27×10^5	1.44
1:1:1.0	9.5	2.04×10^5	2.94×10^5	1.44
1:1:2.0	13.8	2.47×10^5	3.81×10^5	1.54
1:1:2.5	14.5	2.77×10^5	4.32×10^5	1.54

注:NB/ST/MMA 为摩尔比,聚合条件: 80 °C, 6 h, Al/Nd(摩尔比)=12:1, 单体浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂甲苯, $[\text{Nd}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

反应时间与反应温度对反应的影响见表 4 和表 5。由表中数据可见,虽然反应可在室温下发生,但收率很低;提高温度或者延长反应时间可以提高产物的收率,说明反应体系中的物质扩散是聚

合反应的一个重要控制因素,高温、长停留时间可以增加改善扩散效果,提高聚合的发生。

表 4 反应温度对三元共聚产物收率的影响

项目	温度/°C				
	20	60	70	80	90
收率/wt%	4.4	3.8	4.7	9.5	11.7

注:聚合条件: 6 h, Al/Nd(摩尔比)=12:1, NB/ST/MMA(摩尔比)=1:1:1, 单体浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂甲苯, $[\text{Nd}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 5 反应时间对三元共聚产物收率的影响

项目	时间/h			
	2	4	6	10
收率/wt%	4.4	7.1	9.5	9.5

注:聚合条件: 80 °C, Al/Nd(摩尔比)=12:1, NB/ST/MMA(摩尔比)=1:1:1, 单体浓度 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂甲苯, $[\text{Nd}] = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3 结论

甲基丙烯酸甲酯第三单体的加入,可在稀土催化体系催化降冰片烯与苯乙烯共聚合体系中,得到三元共聚物,分子量在 10^5 数量级左右,大大提高了降冰片烯与苯乙烯二元共聚的分子量(10^4),且分子量分布窄(M_w/M_n 约 1.5),可达到活性自由基聚合级别。提高甲基丙烯酸甲酯的含量,有利用提高三元共聚物的分子量。合适的催化体系的浓度及第三单体对于提高三元共聚物的分子量及产物收率有较大的影响。聚合反应属于扩散控制,共聚虽可在室温下进行,但升温或延长反应时间有利于提高收率。

参考文献:

- [1] KAIMOTO Y, NOZAKI K, TAKECHI S, et al. Alicyclic polymer for ArF and KrF excimer resist based on chemical amplification[J]. Proc SPIE, 1992, 1672:66-73.
- [2] BARAD S E, GREINERT N, SEN A, et al. Copolymerization of methyl acrylate with norbornene derivatives by atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2002, 35:7521-7526.
- [3] CHEN Y, SEN A. Effect of Lewis acids on reactivity ratios for (meth)acrylate/nonpolar alkene copolymerizations[J]. Macromolecules, 2009, 42(12):3951-3957.
- [4] TORIUMI M, SHIDA N, YAMAZAKI T, et al. Fluoropolymer-based resist materials for 157-nm lithograph[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61/62:

- 717-722.
- [5] HUANG C F, WANG S K, KUO S W, et al. Homopolymerization and copolymerization of tert-butyl methacrylate and norbornene with nickel-based methylaluminoxane catalysts[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92:1824-1833.
- [6] WANG L Y, LI Y F, ZHU F M, et al. Copolymerization of norbornene and methyl acrylate by b-ketoiminato palladium complexes[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 57: 73-81.
- [7] SZUROMI E, SHEN H, GOODALL B L, et al. Polymerization of norbornene and methyl acrylate by a bimetallic palladium(II) allyl complex[J]. *Organometallics*, 2008, 27: 402-409.
- [8] FENG Q, CHEN D, FENG D Y, et al. Synthesis of poly(norbornene-co-styrene) copolymers containing high styrene incorporation using bis(β -ketoamino) copper catalysts[J]. *J Polym Res*, 2014, 21:497-503.
- [9] 房江华, 黄士力, 沈之荃. $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化邻苯二甲酸酐与环氧丙烷交替共聚[J]. *催化学报*, 1998, 19(1):92-94.
- [10] 房江华, 罗云杰. 丙烯酸丁酯在 $\text{Nd-Al-}\alpha, \alpha$, -联吡啶催化体系中聚合[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 1999, 12(3): 29-32.
- [11] 徐卫红, 胡敏杰, 李正辉, 等. 稀土催化降冰片烯与苯乙烯、丙烯酸丁酯三元共聚[J]. *宁波工程学院学报*, 2015, 27(4):1-4.

Effect of Methyl Methacrylate as a Third Monomer on Copolymerization of Norbornene and Styrene Catalyzed by $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$

LI Zheng-Hui, XU Wei-hong, HU Min-jie, XIE Chen-guang, GAO Hao-qi, FANG Jiang-hua
(School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: Adding the third monomer methyl methacrylate can greatly increase the molecular weight of the copolymerization product of norbornene and styrene catalyzed by rare earth-based catalyst $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ (naph=naphthenate), and can narrow the molecular weight distribution. With gel permeation chromatography, the nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy the synthesis of terpolymer is accomplished under the reaction condition for the polymerization. The results demonstrate that, under mild reaction condition, the rare earth catalyst possesses the better catalytic properties, and the molecular weight distribution of the copolymer is small.

Key words: neodymium naphthenate; triisobutyl aluminum; norbornene; styrene; methyl methacrylate

(责任编辑 章践立)