

# 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的研究\*

徐凌云 孙俊奇 赵素珍

(复旦大学材料科学研究所,上海)

## 摘 要

本文采用活性阴离子聚合方法合成聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物。研究了聚合反应条件,并用 GPC、柱上溶解分级及红外光谱进行表征。对产物进行结构分析,产物为聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物,具有多相结构,是由无定形聚苯乙烯链段、无定形聚- $\epsilon$ -己内酯链段和结晶型聚- $\epsilon$ -己内酯链段组成的嵌段共聚物。对该嵌段共聚物的性能进行了测试。

聚  $\epsilon$ -己内酯具有良好的抗臭氧性和韧性,与许多聚合物有良好的相容性,能进行共混改性<sup>[1]</sup>,因而,聚己内酯(PCL)的嵌段共聚物已引起人们重视。1967年 Nobutoki, K. 和 Sumitomo, H. 报道在四氢呋喃中用金属钠先进行苯乙烯阴离子聚合<sup>[2]</sup>,而后在室温引发己内酯开环聚合,得少量聚( $\epsilon$ -己内酯-苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)三嵌段共聚物。聚(己内酯-MMA-己内酯),聚(己内酯-异戊二烯-己内酯),聚(苯乙烯-丁二烯-己内酯)和聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯-己内酯)等嵌段物<sup>[3-6]</sup>,都能借助阴离子活性聚合物方法合成。本文采用阴离子聚合合成聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物,并对嵌段物进行了表征。

## 实 验 部 分

聚合: 采用阴离子聚合,在无水无氧条件下,以仲丁基锂为引发剂,在环己烷和苯溶液中,先将苯乙烯聚合成“活性聚苯乙烯”,而后加入  $\epsilon$ -己内酯进行开环聚合,加水蒸馏回收溶剂,或用甲醇沉淀,干燥,再 40°C 真空干燥,得白色粉状固体,即为聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物 (PS-PCL)。

动态力学试验: 采用自由振动仪,试样用模压法成型。

GPC 分析: 采用 SN-01 A 型凝胶渗透色谱仪,测量柱由 NDG-2L, 3L, 4L 各 1 米串联而成。四氢呋喃为溶剂,流速约 1ml/min,样品浓度 0.1—0.3%,进样 1ml,虹吸体积 2.6ml。

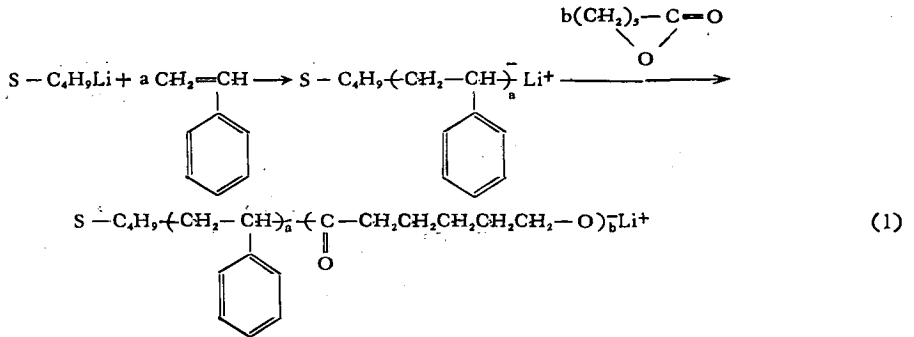
\* 1983年8月8日收到。

## 结果和讨论

### 1. 嵌段聚合反应探讨

#### (1) 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的合成及表征

在无水无氧条件下制得的活性聚苯乙烯引发  $\epsilon$ -己内酯开环聚合, 反应按下式进行:



产物做了凝胶渗透色谱分析, 柱上溶解分级和红外光谱分析进行表征。

凝胶渗透色谱分析 (GPC): 图 1 为聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)的 GPC 谱图, (a) 为“活”性聚苯乙烯链段终止后的 GPC 图, 分子量为  $3.2 \times 10^4$  (计算  $M_n = 3.0 \times 10^4$ )。 (b) 为加入  $\epsilon$ -己内酯后反应产物的 GPC 图, 两个谱图有很大差别。 (b) 谱图峰的位置和形状有了明显变化, 聚苯乙烯峰基本消失, 谱线向分子量高处移动, 说明产物的分子量明显增

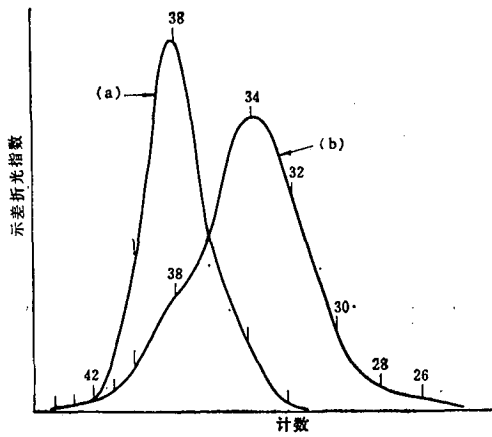


图 1 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物 (SC-25-6) 的 GPC 图谱  
(a) PS 段 (b) SC-25-6 (等浓度)

大, 产率达到 99.4%, 所以得到的产物主要是聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物。

柱上溶解分级: 将产物进行柱上溶解分级, 分别用环己烷、冰醋酸和苯进行淋洗, 收集七个级份, 浓缩、干燥、恒重, 用 751 分光光度计测各级份中的聚苯乙烯段的含量, 实验数据列于表 1。环己烷可以溶解聚苯乙烯均聚物, 冰醋酸能溶解聚  $\epsilon$ -己内酯均聚物, 苯是嵌段共聚物的良溶剂。表 1 结果说明产物主要为嵌段共聚物, 分子量分布较宽, 这与 GPC 结果相一致。第三级份可能含有少量 PCL 均聚物。

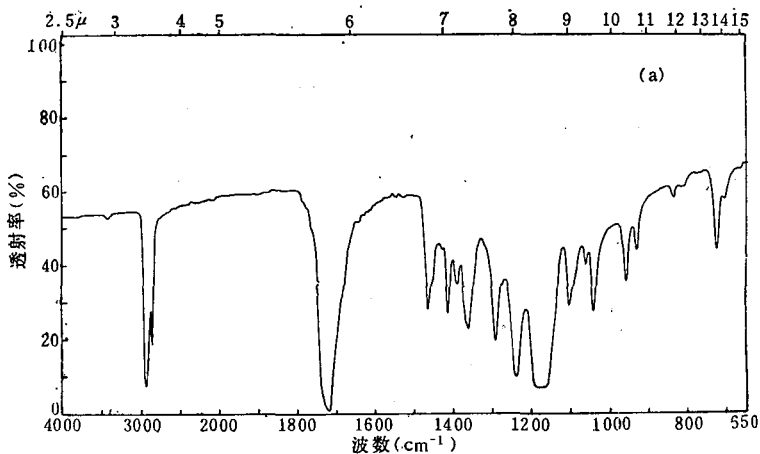
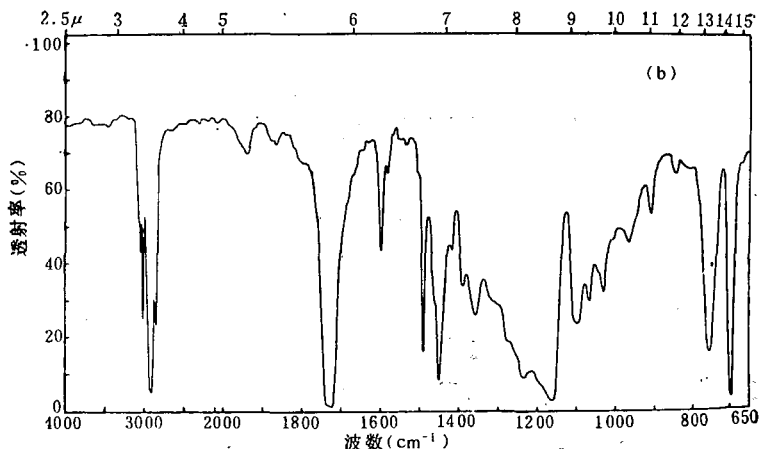
表 1 PS-PCL (SC-26) 的柱上溶解分级数据\*

淋洗剂	环己烷		冰醋酸		苯		
	一	二	三	四	五	六	七
重量(克)	0	0	0.2675	0.35	0.3238	0.2472	0.2417
占总重量百分数(%)	0	0	16.69	24.51	22.63	17.27	16.93
PS(%)**	0	0	5.03	10.5	39.0	49.7	49.5

\* 取定量产物溶于苯中,加入层析用硅胶,拌匀,烘去苯,使产物均匀分布在硅胶上,然后装柱.

\*\* 溶剂: 氯仿;波长  $262\mu\text{m}$

红外光谱分析: 将环己烷淋洗过的产物进行红外光谱分析,图 2(a) 和图 2(b) 二谱线相比,图 2(b) 除  $1740\text{cm}^{-1}$  处有酯基特征吸收峰外,还在  $1600, 1495, 1450\text{cm}^{-1}$  处有苯环  $\text{C}=\text{C}$  键和  $3030, 3060, 3085\text{cm}^{-1}$  处有环  $\text{C}=\text{H}$  键的伸缩振动吸收,特别是  $697, 768\text{cm}^{-1}$  处出现苯乙烯环上  $\text{C}-\text{H}$  和  $\text{C}=\text{C}$  面外弯曲振动的特征吸收,所以产物是聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物.

图 2(a) 聚  $\epsilon$ -己内酯红外光谱图 2(b) 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物红外光谱 (SC-26)

Nobutoki, K. 和 Sumitomo, H.<sup>[2]</sup> 报道  $\epsilon$ -己内酯增长反应的活性中心是烷氧基阴离子 (alcoholate anion), 因为乙醇钠可以引发  $\epsilon$ -己内酯开环聚合, 而丙酸钠不能引发  $\epsilon$ -己内酯开环聚合, 同时根据以上三个方面的分析, 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)的聚合反应是按照(1)式进行, 得到的产物是嵌段共聚物。

### (2) 反应温度和反应时间对合成 PS-PCL 嵌段物的影响

活性聚苯乙烯引发  $\epsilon$ -己内酯的开环聚合反应是采用 12°C、50°C 和 70°C 三种温度。在 12°C, 己内酯不开环聚合; 反应 20 分钟和 60 分钟后产物的 GPC 谱线与未反应前的 PS 谱线相同, 谱线没有位移, 说明在 12°C, PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 与己内酯不发生嵌段聚合反应, 且产量也不增加, 得不到嵌段共聚物。PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 与  $\epsilon$ -己内酯在 50°C 开环聚合 8 分钟和 1 小

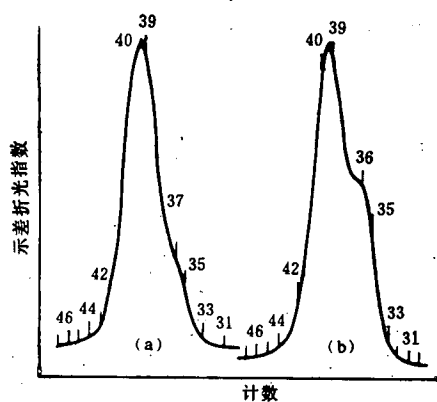


图3 PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 与  $\epsilon$ -己内酯 50°C 开环反应的 GPC 谱图(等浓度)  
(a) PS 段 (b) 8 分钟

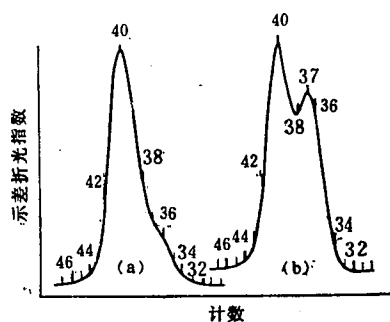


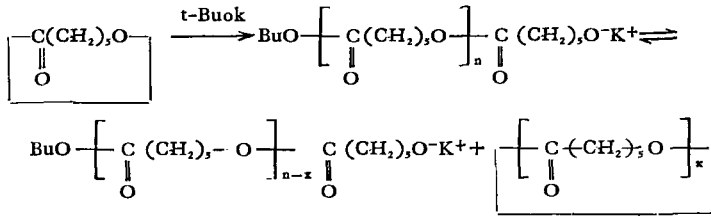
图4 PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 与  $\epsilon$ -己内酯 50°C 开环反应 1 小时后的 GPC 谱图(等浓度)  
(a) PS 段 (b) 反应 1 小时

表 2 PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 与  $\epsilon$ -己内酯反应产量与时间关系

编号	组成 (PS/PCL)	反应温度 (°C)	溶剂	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	单体浓度 (克/100 毫升)	反应时间 (分)	产率 (%)
SC-24-1	40/60	50	苯		32	2	53.5*
SC-24-2	40/60	50	苯		32	4	50.5*
SC-24-3	40/60	50	苯	2.8	32	6	50.6*
SC-24-4	40/60	50	苯	2.5	32	8	49.2*
SC-24-6	40/60	50	苯	2.3	32	20	48.7*
SC-24-5	40/60	50	苯	2.1	32	60	49.5*
SC-25-6	50/50	70	苯	3.2	32	2	99.4
SC-25-4	50/50	70	苯	2.7	32	6	98.1
SC-25-2	50/50	70	苯	3.3	32	20	97.8
SC-25-1	50/50	70	苯	3.3	32	60	86.8
SC-20	50/50	70	环己烷	2.9	30	15	92.6
SC-19	50/50	70	环己烷	3.0	30	30	90.7
SC-18	50/50	70	环己烷		30	60	87.4

\* 未加  $\epsilon$ -己内酯时, 反应体系中聚合物产率为 40%

时,其 GPC 谱线仍以 PS 峰为主峰(见图 3、4),产量增加甚少(见表 2),说明在 50℃  $\epsilon$ -己内酯嵌段聚合很少。在 70℃,  $\text{PS}^-\text{Li}^+$  与  $\epsilon$ -己内酯开环聚合很快, 2 分钟产量已达 99% 以上(见图 1 和表 2)。但随着反应时间的增长,  $\text{PS-PCL}$  嵌段物的产量渐渐减少(表 2)。从 GPC 谱线观察,随着反应时间增长,  $\text{PS-PCL}$  嵌段物的谱线向 PS 峰方向位移,即向低分子量方向位移,这说明接上去的 PCL 段会渐渐降解。以环己烷为溶剂,也出现反应随时间增长产率下降的现象。Yamashita, Y.<sup>[9]</sup> 曾报道用  $t\text{-Buok}$  为引发剂在 THF 中,  $\epsilon$ -己内酯开环聚合反应是一个平衡反应,随着反应时间的增加,聚合物能解聚成环状齐聚物,出现了所谓反咬现象(backbite)。从上面结果推测出嵌段共聚反应中也存在这种现象。环状齐聚物能溶于溶剂中,使产率下降。



## 2. 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的结构

$\text{PS-PCL}$  嵌段物的薄膜和压制品呈乳白色,从偏光显微镜观察呈现结晶,图 5(a)为 PCL 均聚物的偏光显微镜图片,图 5(b)为聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的偏光显微镜图,放大倍数为 400 倍,前者结晶大而完整,后者由于链上引入聚苯乙烯嵌段,结晶受了影响,但仍显示出很好的晶形。图 6 为嵌段物(SC-26)的小角激光散射图,图形为四叶瓣,较清楚完整,这表明球晶存在。

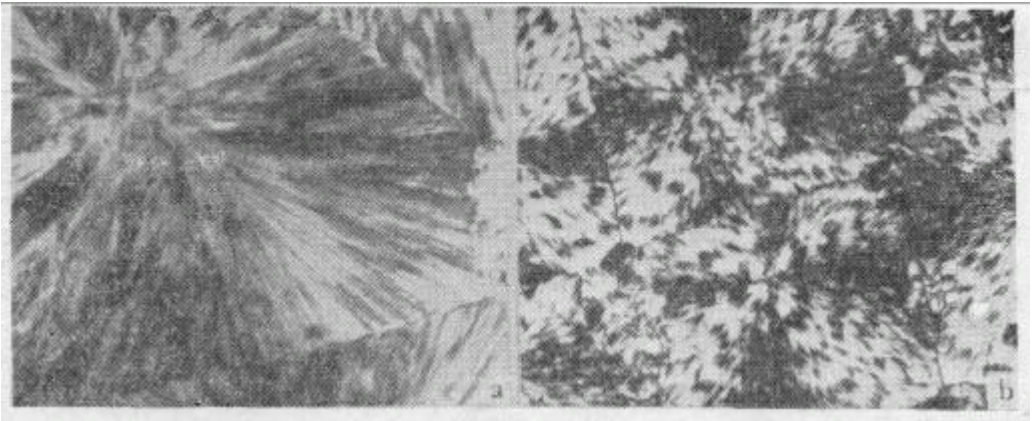


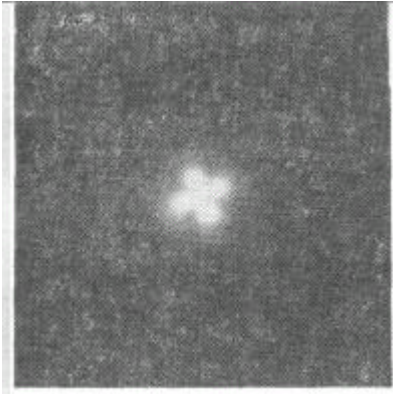
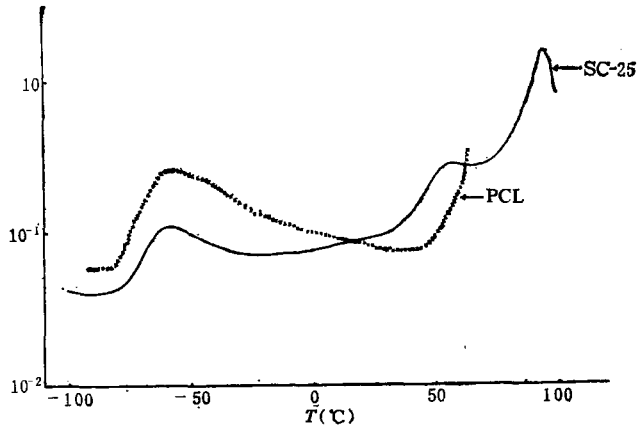
图 5 聚  $\epsilon$ -己内酯 (a) 和聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物 (SC-26) (b) 的偏光显微镜照片

差热分析结果表明,在 60℃ 附近有吸热峰,和纯 PCL 均聚物的吸热峰相似,为 PCL 链段的熔融峰(表 3)。

图 7 为聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物的动态力学温度谱,由图可见,出现三个阻尼峰,在 -60℃ 和 95℃ 分别为嵌段物中 PCL 链段和 PS 链段的玻璃化转变温度,在 59℃ 处出现了第三个峰,推测该峰是聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物中部分结晶遭到破坏,熔融出现

表 3 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物的 DSC 分析结果

编 号	PCL	SC-28	SC-26	SC-29	SC-25-6	SC-30
PS(%)	0	23.5	34.0	41.5	50.2	59.0
吸热峰温度(°C)	63.0	61.0	61.0	60.0	59.0	61.0

图 6 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物(SC-26)的小角激光散射图 (Hv 散射图)图 7 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的动态力学损耗谱

的峰。当有部分结晶存在时,链段运动受到一定限制,受热结晶消失,使受到结晶限制的一些链段得以运动,在该温度时便出现了力学损耗峰,所以聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物是多相结构,是无定形 PS 链段、无定形 PCL 链段和结晶形 PCL 链段组成的嵌段共聚物。

### 3. 聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段共聚物的性能

对聚(苯乙烯- $\epsilon$ -己内酯)嵌段物进行了力学性能测试,结果列于表 4。嵌段物的抗张强度可以达到 200—300kg/cm<sup>2</sup>,嵌段物比均聚物 PCL 有较高的抗张强度和伸长率。

表 4 PS-PCL 嵌段物的机械性能

编 号	SC-27	SC-28	SC-26	SC-29	SC-25-6	SC-30
S%	0	23.5	34.0	41.5	50.2	59.0
* $\bar{M}_n \times 10^{-4}$		1.2	4.6	2.2	3.2	4.8
** $\bar{M}_{sc} \times 10^{-4}$		5.1	13.5	5.3	6.4	8.1
屈服强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	200.0	—	257.3	—	—	—
断裂强度	189.2	214.7	321.8	241.7	334.7	259.2
伸长%			540%			

\*  $\bar{M}_n$  为 PS 段分子量,由 GPC 测得。 \*\* 嵌段物分子量,由计算得到。

### 参 考 文 献

- [1] Koleske, J. V., in "Polymer Blends" (Paul, D. R. and Newman, S., eds.) Vol. II, chapter 22, Academic Press, New York, 1978.
- [2] Nobutoki, K. and Sumitomo, H., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1967, 40, 1741.

- [ 3 ] Tabuchi, T., Nobutoki, K. and Sumitomo, H., *Kogyo Kagaku Zasshi*, Japan, 1968, 71, 1926.  
[ 4 ] Wright, R. F., U. S. P. 3, 652, 720, 1972; *Chem. Abstr.* 1972, 77, 21253k.  
[ 5 ] Hsieh, H. L., Ger Offen 1, 805, 864, 1970; *Chem. Abstr.*, 1970, 73, 78331k.  
[ 6 ] Hsieh, H. L., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 1119—1127.  
[ 7 ] Koleske, J. Y., and Roberts, R. M. J., U. S. P. 3, 670, 045 1972; *Chem. Abstr.* 1972, 77, 76043.  
[ 8 ] Yuga Yamashita, Anionic Polymerization Kinetics, Mechanisms, and Synthesis (McGrath, J. E., ed.) Acs Symposium Series 1981, 166, 109—209.  
[ 9 ] Yuya Yamashita, *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1980, 21(1), 51—3.

## AN INVESTIGATION OF (STYRENE- $\epsilon$ -CAPROLACTONE) BLOCK COPOLYMERS

XÜ Linyun, SUN Junqi and ZHAO Suzhen

(Institute of Material Science of Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

By means of living anionic polymerization, a series of poly(styrene- $\epsilon$ -caprolactone) block copolymers were synthesized. The block copolymer is confirmed by GPC, column fractionation and infra-red spectra. The ring-opening polymerizations of  $\epsilon$ -caprolactone by using living polystyrene, the properties of corresponding block copolymers and their structures were studied. The block copolymers exhibit microphase separation, and present multiphases which consist of amorphous polystyrene segments, amorphous poly- $\epsilon$ -caprolactone segments and crystalline poly- $\epsilon$ -caprolactone segments.