

苯乙烯-2-乙烯基吡啶两嵌段共聚物的合成与表征*

李春刚 张邦华** 宋谋道 周庆业 黎 明

(四川联合大学高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

(南开大学高分子化学研究所 吸附与分离功能材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 采用阴离子聚合技术合成了一系列苯乙烯-2-乙烯基吡啶的两嵌段共聚物(PS-*b*-P₂VP), 并采用 GPC、FTIR、NMR (¹H-NMR 和 ¹³C-NMR)、DMA 等手段进行了表征. 结果表明, 产物为高分子量、窄分布的两嵌段共聚物, 具有微相分离的两相结构.

关键词 嵌段共聚物, 苯乙烯, 2-乙烯基吡啶, 阴离子聚合, 两相结构

近年来, 嵌段共聚物的迅速发展, 主要有三方面的原因. 第一, 不同链段间存在化学键, 限制了相分离的程度, 微相分离结构使其具有优异的性能. 第二, 嵌段结构使其成为高分子共混体系的有效增容剂, 均聚物间的不相容性会因加入少量的嵌段共聚物而得到显著改善. 第三, 阴离子聚合技术的发展为嵌段共聚物的分子设计提供了有效手段^[1].

文献虽有用活性阴离子聚合方法合成了苯乙烯-2-乙烯基吡啶嵌段共聚物的报道^[2~4], 本文用简单的实验室设备, 以 *n*-BuLi 为引发剂, THF 为溶剂, 通过依次加入苯乙烯和 2-乙烯基吡啶单体, 合成出一系列这类两嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯: 化学纯, 天津市大港一中化工厂分装. 用前在 N₂ 保护下用新鲜的 CaH₂ 减压回馏 3h, 蒸出, 收集中间馏分. 2-乙烯基吡啶: >97% (GC), D₄²⁰ 0.974, n_D²⁰ 0.549, Fluka, 用前在新鲜 CaH₂ 存在下减压回馏 3h, 蒸馏, 收集中间馏分作为聚合用的合格单体. 四氢呋喃: 天津市化学试剂一厂, 分析纯, 用 KOH 浸泡以除去可能产生的过氧化物, 用前在高纯 N₂ 保护下, 用二苯甲酮/金属钾回馏至体系呈紫黑色后, 蒸馏, 现蒸现用. 正丁基锂: 按文献合成并采用 Gilman-Haubein 双滴定法分析浓度^[5]. 高纯氮: 纯度 >99.999%, 天津市瑞龙气体厂, 使用时经串联的 KOH 柱、炽热的氧化亚铜柱和 0.4nm 分子筛柱净化处理.

1.2 苯乙烯-2-乙烯基吡啶的阴离子嵌段共聚

本实验所用的各种玻璃仪器和橡皮材质均经过严格的无水、无氧处理, 试剂用注射器或双尖钢管技术转移.

向处于真空状态的反应瓶内导入一定量的四氢呋喃和定量的苯乙烯单体(维持单体总浓度在 10% 左右), 反应瓶置于液氮-乙醇浴中冷至 -70 ~ -80℃, 用注射器向反应体系中缓慢滴加正丁基锂, 并不断摇动, 待反应液呈微黄色且不再消失后, 开始计量, 加入定

量的正丁基锂引发剂,反应液迅速变成鲜红色,维持 $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$ 反应 0.5h,此期间溶液的鲜红色保持不变.用细的双尖不锈钢管导入计量的 2-乙烯基吡啶,反应液立即变成深红色,在 $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$ 之间继续反应 0.5h,此期间反应液一直呈深红色,加入甲醇终止反应,深红色迅速消退,变成无色透明.

反应液在搅拌下于 10 倍量的水中沉淀,因 P_2VP 在水中具有良好的溶解度,沉淀过程除去可能产生的 P_2VP ,得到白色絮状产物,经反复洗涤后,抽滤,自然凉干.

1.3 样品的精制

粗产品用聚苯乙烯的良溶剂环己烷抽提 40h 以上,用以除去聚苯乙烯均聚物,自然凉干后,真空干燥,精制后的聚合物作为结构表征的样品.

1.4 结构表征

分子量及其分布:采用 Waters 公司 510 型高效液相色谱仪,色谱柱:Waters StyragelTM HT7, HT5 和 HT3 串联,检测器:Waters 410 型视差折光检测器.采用单分散性聚苯乙烯做出校正曲线,得到的是共聚物相对于聚苯乙烯的相对分子量,根据 $^1\text{H-NMR}$ 波谱测定的共聚物中苯乙烯和 2-乙烯基吡啶结构单元的组成比,可以计算 PS 和 P_2VP 嵌段的分子量.

付立叶变换红外光谱(FTIR):聚合物溶于四氢呋喃,在 KBr 晶片上浇铸成膜,自然凉干后真空干燥一周左右,用美国 Nicolet 公司 5DX 型付立叶变换红外光谱仪测定共聚物的红外光谱.

核磁共振(NMR):采用 Varian 公司 UNITY Plus-400 型核磁共振谱仪测定了共聚物的溶液 $^1\text{H-NMR}$,溶液 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱.其中溶液 $^1\text{H-NMR}$ 波谱采用 PFG 探头,以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标,工作频率为 400.045MHz,氢的 90° 脉冲为 8.8us,谱图经过 20 次累加以得到较高的信噪比;溶液 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱采用高灵敏度的 Switch 探头, ^{13}C 的共振频率为 100.6MHz,为了节省时间,采用小板倒角脉冲,脉冲宽度为 9.0us,脉冲延迟 1.0s,累加次数为 1000 次,在氢去偶条件下测谱.

动态力学分析(DMA):共聚物溶于 THF,浇铸成 0.02cm 厚的薄膜, 60°C 真空干燥一

周以上,用日本 RHEO-VIBRON DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测谱,工作频率 110Hz,升温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$.

差热分析(DTA):采用日本理学标准型热重-差热分析仪,升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气氛为空气,温度范围:室温 $\sim 250^{\circ}\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的分子量及其分布

图 1 是所得产物在环己烷抽提前后的体积排除色谱.粗产物中的聚苯乙烯均聚物可以通过环己烷抽提除去,由图 1 可见,粗产品中均聚物的含量很少,说明在没有复杂的高

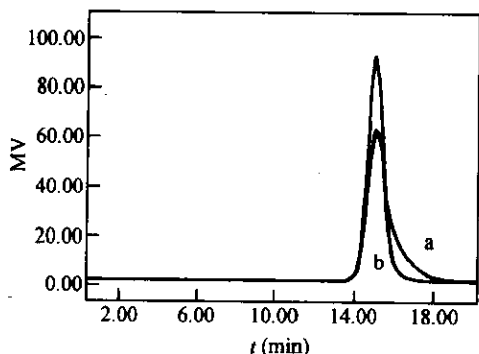


Fig. 1 Size exclusion chromatograms of PS-*b*- P_2VP
(a) before extraction
(b) after extraction

真空设备的条件下, 采用本文的实验设计, 进行苯乙烯和 2-乙烯基吡啶的阴离子嵌段共聚是成功的. 精制后的产物在体积排除色谱中仅出现一个峰, 且呈正态分布, 分布宽度很窄, 说明精制后的产物不是多种聚合物的混合物. 在所得产物中, 数均分子量最大的是 10.6×10^4 , 分子量多分散性系数 ($d = M_w/M_n$) 最小的为 1.19. 具体数据见表 1.

Table 1 The structural parameters of poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine)

Copolymer	Copolymer		PS blocks	P ₂ VP blocks
	$M_n \times 10^{-4}$	$d(M_w/M_n)$	X_{PS}^*	$X_{P_2VP}^*$
A	5.50	1.38	308	220
B	10.6	1.19	340	679
C	4.98	1.66	451	28
D	6.21	1.19	193	404
E	4.15	1.49	357	42

* Represents average degree of polymerization

2.2 共聚物的红外光谱

从共聚物的红外光谱图上可以看到聚苯乙烯链段的全部特征, 波数为 699.71cm^{-1} 和 750.26cm^{-1} 的双峰是单取代苯的典型特征, 波数在 $3000 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ 之间的一系列小谱带是聚苯乙烯的特征, 同时, 聚 2-乙烯基吡啶的特征在红外光谱上也得到了充分体现, 波数为 1590.7cm^{-1} 和 1569.4cm^{-1} 的不对称双峰来自于吡啶环中 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, 波数为 1473.0cm^{-1} 和 1436.0cm^{-1} 的吸收峰来自于苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 波数在 1473.0cm^{-1} 前的小峰(拐点)表明苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动与吡啶环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, 吸收峰波数不完全相同. 红外光谱说明产物中同时存在聚苯乙烯和聚 2-乙烯基吡啶两种嵌段. 经环己烷充分抽提的产物不含有聚苯乙烯均聚物, 证明所得产物确实为聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶的嵌段共聚物.

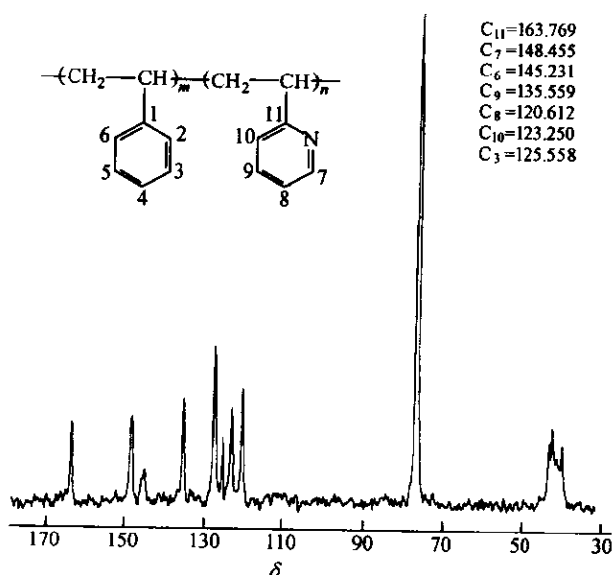
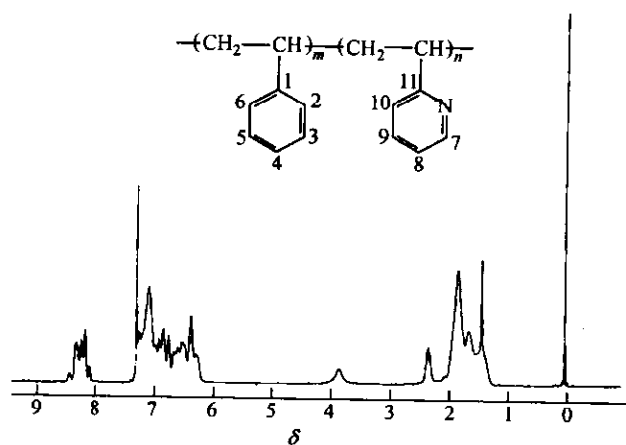
2.3 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱

高分辨的 ^{13}C -NMR(化学位移范围 $\delta = 300$, 比 ^1H -NMR 大 20 倍)给共聚物的嵌段结构提供了重要证据. 图 2 是苯乙烯和 2-乙烯基吡啶共聚物的 ^{13}C -NMR 谱. 由图可见, 所有清晰可辨的峰(也就是未被溶剂掩蔽的峰)的位置与其在相应的均聚物中的位置严格一致, 没有检测到因相邻苯乙烯和 2-乙烯基吡啶结构单元间的相互作用而导致的位移. 说明产物不是苯乙烯和 2-乙烯基吡啶的嵌段共聚物就是二者均聚物的混合物, 结合前面的结论, 产物只能为二者的嵌段共聚物.

2.4 共聚物的 ^1H -NMR 波谱

图 3 是 PS-*b*-P₂VP(B)的 ^1H -NMR 波谱, 由于组分聚合物 P₂VP 与 PS 化学结构的相似性, 它们各自的 ^1H 核的信号在一维氢谱中的重叠非常严重, 尽管如此, 2-乙烯基吡啶 1 位上的氢有一个特征峰, 其化学位移值在 $\delta = 8$ 以上, 在 PS-*b*-P₂VP 的 ^1H -NMR 谱中, 该峰仍可被清晰地分辨出来. 因此, 在二维谱中, 通过寻找与此峰有耦合的相关的峰, 可以进一步进行谱图的归属.

图 3 中 $\delta = 8$ 以上的峰为 P₂VP 1 位 ^1H -NMR 信号, 由于吡啶环是个强偶合体系, 该峰

Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of PS-*b*-P₂VP(B)Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PS-*b*-P₂VP(B)

被裂分为复杂的五重峰;位于 $\delta = 6 \sim 7.5$ 之间的是 PS 的苯环质子和 P₂VP 的 2, 3, 4 位上的质子的信号, 它们严重重叠(其中包含一个 CDCl₃ 的溶剂峰). $\delta = 1 \sim 2.5$ 之间的峰为 PS 和 P₂VP 主链上质子的信号. $\delta = 4$ 处的峰尚无法归属. 将共聚物的 ¹H-NMR 与 P₂VP 均聚物的 ¹H-NMR 相比较, 发现 $\delta = 4$ 和 $\delta = 2.3$ 附近的峰在两张谱上都出现, 而在 PS 均聚物的 ¹H-NMR 谱上找不到它们. 说明这两个峰是随 P₂VP 而出现的. 为了进一步归属这两个峰, 又做了二维 ¹H-¹H 相关谱(cosy 谱). cosy 谱上交叉峰的出现表示核间有直接偶合

作用(三键距离以内)。

由 PS-*b*-P₂VP 的 ¹H-¹H cosy 谱可见, 吡啶环的 1 位氢(a)与(c)正交的位置出现一交叉峰. 说明(c)峰所代表的值子是吡啶环上的. 而(b)与(a)或(c)之间、(d)与(a)或(c)之间并无交叉峰出现, 说明(b)和(d)所对应的氢是苯环上的. $\delta=2.3$ 的峰(f)与(g)有明显交叉峰出现, 而且该信号在纯 P₂VP 均聚物谱上也出现, 说明该峰是共聚物中 P₂VP 主链的 ¹H 信号, 交叉峰所对应的另一个峰也是 P₂VP 主链上 ¹H 信号. 但是, 这两个峰($\delta=2.3$ 和 $\delta=1.8$)与 $\delta=1\sim 2.5$ 之间的其它峰(PS 主链上氢)并无交叉峰出现. 再一次证明苯乙烯和 2-乙烯基吡啶不可能是无规共聚的, 只能为嵌段共聚物. 而(e)与谱中任何质子都没有交叉峰, 说明该质子即不是 PS 链段上的也不是 P₂VP 链段上的, 考虑到 P₂VP 具有强吸水性, 结合 ¹H(e)的化学位移($\sim\delta=4$)、推断该信号是 P₂VP 链段中 N 原子上吸附的水分子给出的。

如前所述, 化学位移值大于 $\delta=8$ 的共振峰来自吡啶环中与 N 相邻的 C 原子上的氢, 化学位移值在 $\delta=6\sim 7.40$ 之间的峰来自于吡啶环中其它的氢和苯环上的氢, 这两组峰之间没有干扰, 可用于共聚组成的计算. 数据见表 1.

2.5 共聚物的动态力学分析(DMA)

图 4 是共聚物 PS-*b*-P₂VP 的动态粘弹谱, 由图可见, 在 90℃ 和 100℃ 附近共聚物有两个明显的玻璃化转变区, 分别对应于 PS 相区和 P₂VP 相区的玻璃化转变, 说明共聚物呈两相结构。

2.6 共聚物的差热分析(DTA)

图 5 是嵌段共聚物 B 和 D 的差热曲线, 由图可见, 共聚物在 +65℃ 附近有一大的吸热峰, 并伴有明显的失重现象. 共聚物的 ¹H-NMR 波谱已表明 2-乙烯基吡啶结构单元中 N 原子吸附水分子, 因此, 这一吸热峰是由于共聚物失水造成的. 差热曲线在 92℃ 和 105℃ 时基线的波动分别对应着聚苯乙烯相区和聚 2-乙烯基吡啶相区的玻璃化转变. 表明共聚物具有两相结构, 为了确定共聚物 B 在 119℃ 的放热峰和共聚物 D 在 117℃ 的放热峰的归属, 将共聚物的差热曲线与聚苯乙烯和聚 2-乙烯基吡啶均聚物的差热曲线相比较, 发现聚苯乙烯均聚物在 101℃ 出现放热峰, 它对应着聚苯乙烯的低

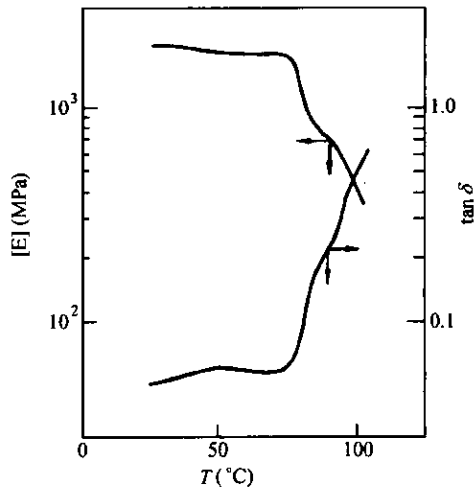


Fig. 4 Dynamic viscoelastic spectrum of PS-*b*-P₂VP(B)

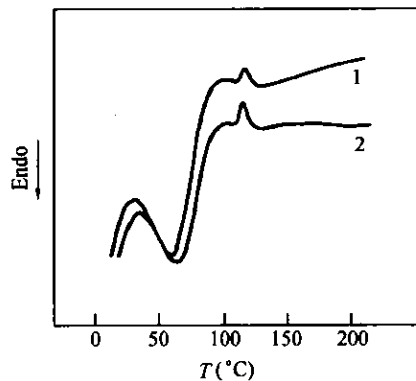


Fig. 5 DTA curves of PS-*b*-P₂VP copolymers
1 PS-*b*-P₂VP(B); 2 PS-*b*-P₂VP(D)

温结晶,而 2-乙烯基吡啶的差热曲线在这附近没有放热峰.由此,可以推断该放热峰对应着嵌段共聚物中聚苯乙烯相区的低温结晶,与聚苯乙烯均聚物相比,共聚物中聚苯乙烯相区的玻璃化转变温度和低温结晶温度都有所提高,这是由于聚 2-乙烯基吡啶嵌段的影响所致.聚苯乙烯相区与玻璃化转变温度较高的聚 2-乙烯基吡啶相区以共价键相连,聚苯乙烯链段的运动受到一定的阻碍,只有在更高的温度下,才能实现链段的运动和规整性排列.共聚物的差热曲线给其两相结构提供了又一证据.

REFERENCES

- 1 Noshay A, James E. "Block Copolymers", New York: Academic Press Inc, 1977. 32
- 2 Schindler A, Williams J L. Polym. Prepr. (Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)1969, 10:832~836
- 3 Grosius P, Gallot Y, Skoulios A. Makromol. Chem. 1969, 127:94~112
- 4 Grosius P, Gallot Y, Skoulios A. Makromol. Chem. 1970, 132:35~55
- 5 Wu Cheng-pei(吴承佩), Zhou Caihua(周彩华), Li Fangxing(栗方星). Experiments of Polymer Chemistry(高分子化学实验), Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1989. 158

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMERS OF STYRENE AND 2-VINYLPYRIDINE

LI Chungang, ZHANG Banghua, SONG Moudao, ZHOU Qingye, LI Ming

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

(The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A series of diblock copolymers of styrene and 2-vinylpyridine have been synthesized successfully via sequential anionic polymerization. The results of GPC, FTIR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR show that the products are diblock copolymers with high molecular weight 4.15×10^4 to 10.6×10^4 and narrow molecular weight distribution 1.19~1.66. The two-phase structure of the copolymers is proved by the information obtained from DMA and DTA.

Key words Block copolymer, Styrene, 2-Vinylpyridine, Anionic polymerization, Two-phase structure