

异戊二烯/甲基丙烯酸甲酯 嵌段共聚物的合成与微结构研究*

郑荣华 张一峰 沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 用稀土催化剂 $\text{RE}(\text{P}_{204})_3-(i\text{-Bu})_3\text{Al}-\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Y}$ 等)合成嵌段共聚物 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$. 系统考察了共聚合反应特征,以 DSC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 技术研究了该嵌段共聚物的微结构. 发现以二溴乙烷为添加剂的稀土催化体系是制备 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 的良好催化剂,共聚物含 2 个玻璃化转变温度,分别为 -75.6°C 和 129°C ,嵌段共聚物的结构规整, $(\text{IP})_m$ 段以 *cis*-1,4 结构为主,其含量为 97% 左右,3,4-结构为 3% 左右,链节间以头-尾方式连接. $(\text{MMA})_n$ 段以间同立构为主,其含量达 74%.

关键词 稀土催化剂,嵌段共聚物,异戊二烯,甲基丙烯酸甲酯

烯烃(包括二烯烃)与极性单体的配位共聚有重要的科学意义和应用前景,近五十年来一直吸引着人们的研究兴趣,但这方面的文献还不多. Doi 等曾以 $\text{V}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 为催化剂在 -78°C 下催化丙烯与甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚获得成功,但未深入其微结构的研究^[1]. 1968 年,古川醇二等发现, $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ 在 -78°C 下添加少量 VOCl_3 等过渡金属化合物所制得的催化剂可用于合成丁二烯与丙烯腈、丙烯酸酯类的交替共聚物^[2]. 这类催化剂的主催化剂是 $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$, 钒化合物是使 Al 剂再生的助催化剂与通常的 Ziegler-Natta 催化剂完全不同^[3]. 我们前期曾报道了用稀土催化剂合成异戊二烯与环氧氯丙烷,甲基丙烯酸丁酯的嵌段共聚物^[4,5]. 本文研究稀土催化剂合成 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 的共聚合规律及共聚物的结构特征.

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化处理

异戊二烯(IP)为聚合级,经 4A 分子筛浸泡,使用前常压蒸馏. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)系化学纯,用 5% NaOH 溶液洗涤至无色,再以去离子水洗至中性,无水 MgSO_4 干燥,减压蒸馏. 甲苯、石油醚、环己烷、四氢呋喃等均为分析纯,加金属钠和二苯甲酮回流,使用前蒸馏.

1.2 嵌段共聚物的合成

按文献[4]制取三元稀土催化剂 $\text{RE}(\text{P}_{204})_3-(i\text{-Bu})_3\text{Al}-\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Y}$) 并采用顺序聚合方法即在经严格去水去氧净化处理的聚合瓶中,用注射器

* 1998-04-03 收稿, 1998-07-05 修稿; 化学工程联合实验室浙江大学聚合反应工程实验室开放基金与波谱与原子分子物理国家重点实验室开放基金资助项目

2.1.2 三异丁基铝与稀土磷酸铈的克分子比(Al/Nd)对共聚合影响 如同稀土催化剂催化烯烃或环氧烷烃均聚合一样, Al/Nd 克分子比对共聚合反应的转化率和嵌段共聚物的分子量也有影响. 由图 1 可见, Al/Nd 比在 4~28 范围内共聚合转化率随 Al/Nd 的升高而提高, 嵌段共聚物的特性粘度则呈降低趋势.

2.1.3 催化剂的浓度 催化剂溶液浓度的影响见图 2. 当催化剂浓度([Nd])在 $5 \sim 30 \times 10^{-6} \text{ mol/mL}$ 范围内时, 嵌段共聚物的收率随磷酸铈盐浓度增加而升高, 但特性粘度下降, 这符合一般的聚合规律.

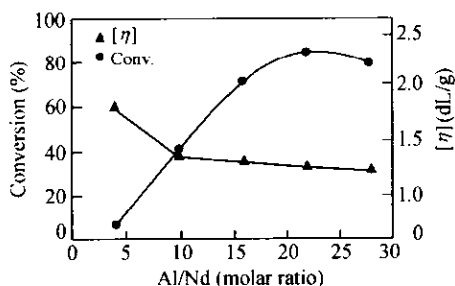


Fig. 1 Effect of Al/Nd on IP-MMA copolymerization
Copolymerization conditions: Petroleum ether as solvent, others are same as Table 1

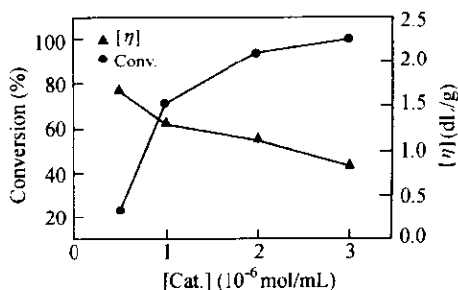


Fig. 2 Effect of catalyst concentration on IP-MMA copolymerization
Copolymerization conditions are same as Fig. 1

2.1.4 聚合温度的影响 图 3 为聚合温度对嵌段共聚得率的影响. 可见, 异戊二烯于 50°C 聚合 1h 后, MMA 的聚合在 -20°C 至 80°C 范围内都具有较高聚合活性, 60°C 左右最佳, 嵌段共聚物的特性粘度随着聚合温度的升高而降低.

2.2 嵌段共聚物的微结构特征

2.2.1 嵌段共聚物的鉴定 嵌段共聚物溶于甲苯等芳烃溶剂, 是既具弹性又有塑性的白色固体, 随着两嵌段比例不同其塑、弹性能也不同. DSC 分析表明共聚物(IP 聚合 50°C 1h, MMA 聚合 20°C 6h)存在两个玻璃化转变温度, 其值为 -75.6°C 和 129°C , 分别对应于 $(\text{IP})_m$ 和 $(\text{MMA})_n$ 链段. T_{g_2} 达 129°C , 表明 $(\text{MMA})_n$ 段的间同含量相当高^[7]. 共聚物的 GPC 谱图呈对称单峰形状, $^1\text{H-NMR}$ 分析显示, 在 $\delta = 3.60, 5.12$ 处分别出现 MMA 链节 $-\text{OCH}_3$ 和 IP 链节 $\text{C}=\text{CH}-$ 的特征吸收峰, 这些分析结果表明所得共聚物为嵌段型. 图 4 为嵌段共聚物的 $^{13}\text{C-NMR}$, 由此可进一步研究两链段的微观结构.

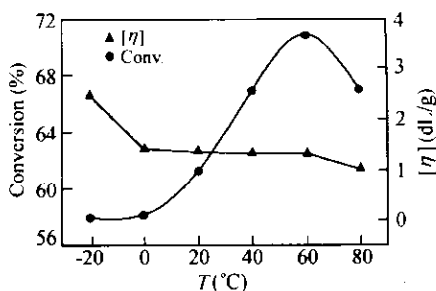


Fig. 3 Effect of temperature on IP-MMA copolymerization
Copolymerization conditions are same as Fig. 1

2.2.2 嵌段共聚物的结构分析 在 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 中 IP 段可能以 *cis*-1, 4, *trans*-1, 4 和 3, 4-结构存在, MMA 段则可能存在全同(mm)、杂同(mr)、间同(rr)立体结构. 图 4 为 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 由此可进一步研究两链段的微观结构.

2.2.2 嵌段共聚物的结构分析 在 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 中 IP 段可能以 *cis*-1, 4, *trans*-1, 4 和 3, 4-结构存在, MMA 段则可能存在全同(mm)、杂同(mr)、间同(rr)立体结构. 图 4 为 $\text{P}(\text{IP}-b\text{-MMA})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 由此可进一步研究两链段的微观结构.

Table 3 Experimental and calculated $n(ad)$ probabilities of MMA units in block copolymer

$n(ad)$	Experimental	Bernoullia ^(a)	first order Markov ^(a)	second order Markov ^(a)
$m^{(b)}$	0.15			
$r^{(b)}$	0.85			
mm	0.04	0.02		
mr	0.22	0.26		
rr	0.74	0.72		
mmm ^(b)	0.02	0.00	0.01	0.02
mmr ^(b)	0.05	0.04	0.06	0.05
rmr ^(b)	0.08	0.11	0.08	0.08
mr ^(b)	0.02	0.02	0.01	0.02
rrm ^(b)	0.18	0.22	0.19	0.18
rrr ^(b)	0.65	0.61	0.64	0.65
mmmm	0.01	0.00	0.00	0.01
mmmr	0.01	0.01	0.02	0.02
rmmr	0.02	0.02	0.02	0.02
mmrm	0.03	0.01	0.01	0.01
rmrm	0.03	0.03	0.02	0.02
mmrr	0.19	0.03	0.05	0.04
rmrr	0.18	0.18	0.14	0.14
mrrm	0.02	0.02	0.01	0.01
rrrm	0.14	0.18	0.17	0.16
rrrr	0.58	0.52	0.56	0.57

a. Bernoullia, first and second order Markov statistics calculated from  diads, triads and tetrads, respectively;

b. Calculated from necessary relationships^[8].

四、五列),表明嵌段共聚物中(MMA)_n链段序列分布不符合 Bernoullia 模型,近似符合 Second-order Markov 统计模型.但前文[5]的 P(IP-BMA)共聚物中 BMA 链段多元组序列分布符合 First-order Markov 模型.这表明 Nd(P₂₀₄)₃-Al(*i*-Bu)₃-DBE 催化剂对 MMA 和 BMA 聚合时活性种的端基效应略有不同.前者活性链末端 3 个 MMA 链节的构型对 MMA 单体的配位插入反应产生影响,后者则只受末端 2 个 BMA 链节的影响,这可能与酯基大小有关.

REFERENCES

1 Doi Y, Koyama T, Soga K. Makromol Chem. 1985, 186:11~15

2 Furukawa J, Iseda Y, Haga K, Kataoka N. J Polym Sci, Part A-1, 1970, 8:1147~1163

3 Huang Baotong, Owyang Jun. Synthesis Rubber by Coordination Catalysts. Beijing: Science Press, 1981. 410

4 Zhang Y F, Zheng R H, Shen Z Q. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(14):1182~1185

5 Zhang Y F, Zheng R H, Shen Z Q. Chem J Chinese Univ, in press

6 Sadtler Research Laboratories. Sadtler Commercial Carbon-13 NMR Spectra-Monomers & Polymers, 1979-81, 1~2;

D237C, D240C, D335C

7 Allen P E M, Host D M, Truong V T, Williams D R G. *Eur Polym J*, 1985, 21: 603~610

8 Randall J C. *Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method*. New York: Academic Press, 1977. 22

SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURE STUDY OF ISOPRENE/METHYL METHACRYLATE BLOCK COPOLYMER BY RARE EARTH CATALYSTS

ZHENG Ronghua, ZHANG Yifeng, SHEN Zhiquan

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Poly(isoprene-*b*-methyl methacrylate) block copolymer has been synthesized by rare earth coordination catalysts, which are composed of rare earth 2-ethyl hexyl phosphonates [RE(P₂₀₄)₃], triisobutyl aluminum [Al(*i*-Bu)₃] and 1, 2-dibromoethane [DBE]. It is found that the rare earth coordination catalysts are highly active for the block copolymerization of isoprene and methyl methacrylate. The diblock copolymer prepared has been characterized by DSC, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The block copolymer has two glass transition temperatures at -75.6°C and 129°C corresponding to the isoprene block phase and the methyl methacrylate block phase, respectively. The microstructure of the diblock copolymer is a highly stereoregular. For the isoprene segment in the diblock copolymer it mainly exists in the form of *cis*-1,4 addition. The content of *cis*-1,4 addition is 97% and of 3,4-addition is 3%. For the methyl methacrylate segment it is mostly syndiotactic, which is 74% syndiotacticity, 4% isotacticity and 22% heterotacticity. The *n*(ad) probabilities of methyl methacrylate units in the block copolymer are calculated, and it is showed that the methyl methacrylate segment obeys second order Markov statistics model.

Key words Rare earth catalysts, Block copolymer, Isoprene, Methyl methacrylate