

·研究简报·

引发转移终止剂技术合成含有聚异戊二烯链段的三嵌段共聚物*

钦曙辉 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 多功能引发转移终止剂, 大分子引发转移终止剂, 嵌段聚合物, 活性自由基聚合, 异戊二烯

含聚异戊二烯(PIP)链段的嵌段共聚物有着广泛的应用^[1-3],有关它的合成、性能表征及应用方面的研究一直是学术及工业界的研究热点.传统上,含有 PIP 链段的嵌段共聚物用活性负离子聚合的方法来合成,例如:聚苯乙烯-聚异戊二烯嵌段共聚物^[3,4].这是由聚合物增长链端的特殊活性所决定的,采用活性负离子聚合方法,不但能很好地控制共聚物的分子量和分子量分布,而且能控制共聚物中各组分的比例.但是,负离子聚合通常需在较苛刻的条件下进行,如低温高真空、高纯度的单体和溶剂,而且能用于负离子聚合的单体也有限.相对而言,自由基聚合是比较经济易行的聚合方法,它的反应条件比较温和,能聚合单体的范围广,允许体系中存在少量杂质,甚至可以以水为反应介质进行聚合.因此采用自由基聚合方法来制备精细结构 IP 的均聚物及嵌段共聚物是学术和商业界共同追求的目标.

近年来活性自由基聚合新方法的发展使得采用自由基聚合来制备精细结构的嵌段共聚物成为可能,文献报道了大量的含聚苯乙烯及其衍生物,聚(甲基)丙烯酸酯等链段的结构精致的嵌段共聚物可由引发转移终止剂、稳定自由基聚合、原子转移自由基聚合及可逆加成断链转移聚合等多种活性自由基聚合技术制备^[5-9].但是这些活性自由基聚合技术应用于 1,3-二烯烃(如 IP 和 1,3-丁二烯)的均聚和共聚的报道较少.目前尚鲜见有关采用原子转移自由基聚合和可逆加成断链转移聚合技术制备 1,3-二烯烃聚合物的报道,采用稳定自由基聚合技术可以制备含 PIP 链段的嵌段共聚物,但需在高温下进行^[10-12].

引发转移终止剂技术是实现活性自由基聚合的一个重要方法,尤其是光引发转移终止剂可以

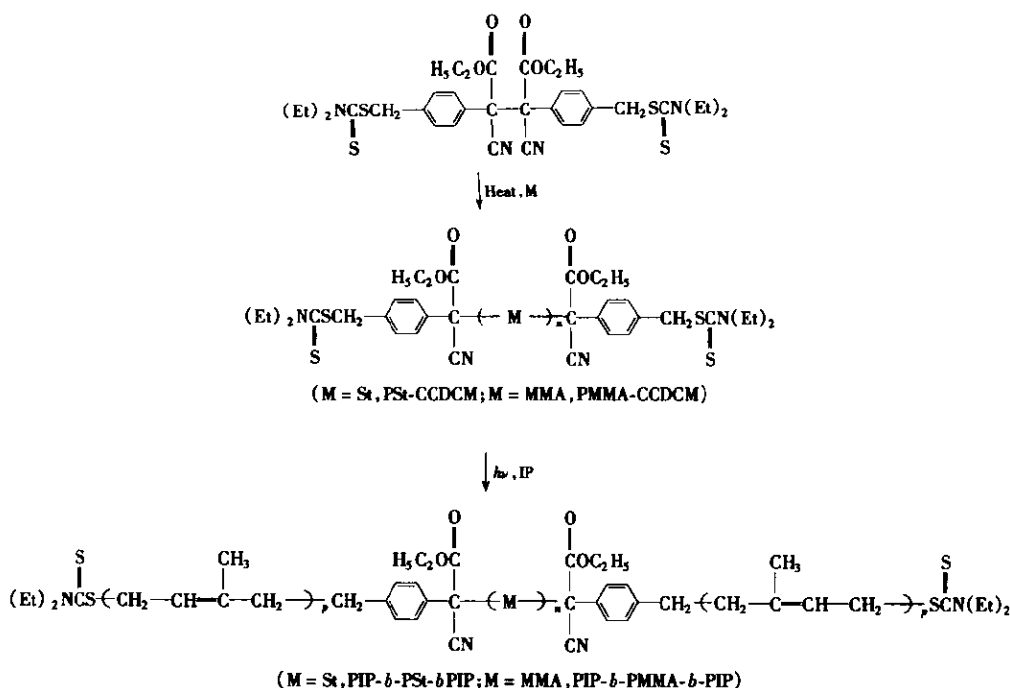
在室温下引发乙烯基单体聚合,近来有文献报道光引发转移终止剂可以引发 IP 聚合,所得 PIP 可作为大分子引发转移终止剂引发甲基丙烯酸甲酯聚合制备嵌段共聚物^[13].我们实验室最近合成了一种新型多功能引发转移终止剂:2,3-二氰基-2,3-二(对-二乙基二硫代氨基甲酰氧基甲基)苯基丁二酸二乙酯(DDDCS),它既含有六取代乙烷型碳-碳键可用作热引发转移终止剂,又含有二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)基团可用作光引发转移终止剂,通过顺序引发单体聚合可方便地制备嵌段聚合物^[14-16].本文运用 DDDCS 在加热情况下通过中间六取代乙烷型碳-碳键的可逆分解引发苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合制备了 α -, ω -端带有 DC 基团的大分子引发转移终止剂,再在紫外光照射下通过两端 DC 基团的可逆分解引发 IP 聚合,制备了 PIP-*b*-PSt-*b*-PIP 和 PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP 三嵌段聚合物(见式 1),所得三嵌段聚合物经 ¹H-NMR、GPC 和 DSC 表征,聚合过程具有活性聚合的特征.

1 原料

DDDCS 按我们已发表的文献[14,15]方法合成.苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯减压蒸馏后使用. IP 为 Fluka 公司产品, A4 分子筛浸泡, 蒸馏后使用. 其它试剂和溶剂按常规方法纯化后使用.

2 大分子引发转移终止剂的合成

大分子引发转移终止剂由 DDDCS 引发 St 及 MMA 本体下封管聚合制备,单体与引发剂的摩尔比为 500:1. St 在 85℃聚合, 2 h 后停止反应, 单体转化率为 39.7%, 所得聚合物即为聚苯乙烯大分子引发转移终止剂, 简称 PSt-CCDCM, 分子量为 41,500, 分子量分布为 1.59, DC 端基数为 2; MMA 在 60℃聚合, 1 h 后转化率为 21.7%, 所得聚合物



Scheme 1

简称 PMMA-CCDCM, 即为聚甲基丙烯酸甲酯大分子引发转移终止剂, 分子量为 43,200, 分子量分布为 1.48, DC 端基数约为 2.

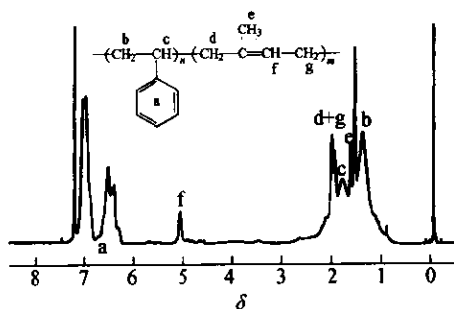
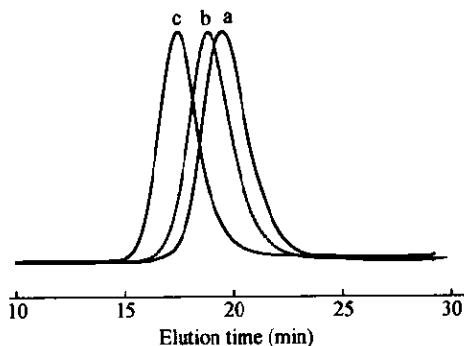
我们以前运用电子自旋捕捉技术研究 DDCS 在受热及光照情况下引发 St 和 MMA 聚合的结果表明^[15]: 受热时, DDCS 的 DC 基团保持不断裂, 通过中间六取代乙烷型碳-碳键的可逆分解来引发单体聚合; 而光照时, 中间六取代乙烷型碳-碳键保持不断裂, 而由两端 DC 基团的可逆分解来引发单体聚合. 两种情况下, 均为活性聚合. 因此, 在受热情况下制备大分子引发转移终止剂时, 可以通过控制单体转化率来控制分子量, 并保证每个大分子引发转移终止剂仍含有两个 DC 端基.

3 嵌段聚合物的合成与表征

3.1 聚合 将上述制备的 PSt-CCDCM、PMMA-CCDCM 分别与 IP 配成所需浓度的甲苯溶液, 取 4.0 mL 该溶液于聚合管中, 通氮气 5 min, 密封聚合管, 用 250 W 高压汞灯在距离为 20 cm、室温下光照聚合. 反应一定时间后, 停止光照, 取样, 大量甲醇沉淀, 过滤, 干燥. 分子量及分子量分布用 Waters HPLC/GPC 515 型凝胶液相色谱仪于 35℃ 测定, 采用交联聚苯乙烯柱 (HT2 + HT3 + HT4 μ -Styragel), 单分散聚苯乙烯为标准, 淋洗液为 THF, 流量 1.0 mL/min.

3.2 表征 由 PSt-CCDCM、PMMA-CCDCM 分别引发 IP 光聚合制得的三嵌段聚合物经 ¹H-NMR (CDCl₃)、GPC 和 DSC 表征. 图 1 是 PSt-CCDCM 引发 IP 光聚合产物的 ¹H-NMR 谱图, 具体的化学位移与相应的质子共振吸收如图中所示, 它不但显示了嵌段共聚物中的两种组分和比例, 还提供了 PIP 段的微结构信息: $\delta = 5.12$ 对应 PIP 的 1,4-顺、反结构的重复单元上的双键上氢的共振吸收峰, 这与采用稳定自由基聚合和传统自由基聚合所得的结果相一致^[12,17,18]. PMMA-CCDCM 引发 IP 光聚合产物的 ¹H-NMR 谱也给出类似的信息. 说明由光引发转移终止剂引发 IP 聚合, 主要得到 1,4-顺、反结构的聚合产物. 但 ¹H-NMR 谱只能提供组成聚合物的组分及比例信息, 并不能说明所得聚合物就是嵌段聚合物, 需进一步表征.

图 2 是 PSt-CCDCM 及其光引发 IP 聚合产物的 GPC 流出曲线图, 可以看到, 随着光照反应时间的增加, 所得聚合物的 GPC 峰位明显向高分子量方向移动, 并且 GPC 峰呈对称分布, 在原始 PSt-CCDCM 的 GPC 峰位处没有残留, 说明所得聚合物为嵌段聚合物. 同时, 单体的转化率和所得嵌段共聚物的数均分子量 (M_n) 远随反应时间的增加而增加, 表明此嵌段共聚合是一活性自由基聚合过程. 同样 PMMA-CCDCM 引发 IP 聚合产物的 GPC 图也是一对称分布的单峰, 分子量由初始的 43,200

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PIP-*b*-PSt-*b*-PIP in CDCl_3 Fig. 2 GPC curves of PSt-CCDCM and PIP-*b*-PSt-*b*-PIP copolymers. $[\text{IP}] = 5.0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PSt-CCDCM}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

- a) 0 h, conv = 0%, $M_n = 41500$, $M_w/M_n = 1.59$;
 b) 18 h, conv = 22.5%, $M_n = 69700$, $M_w/M_n = 1.64$;
 c) 42 h, conv = 46.8%, $M_n = 143200$, $M_w/M_n = 1.78$

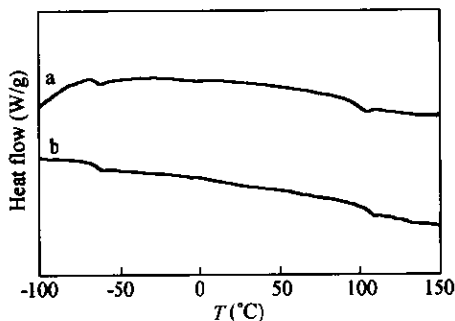


Fig. 3 DSC curves of block copolymers

a) PIP-*b*-PSt-*b*-PIP; b) PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP

增长到 120, 200, 说明生成了 PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP 共聚物。

上述制备的 PIP-*b*-PSt-*b*-PIP 和 PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP 共聚物经 DSC 进一步表征, 结果如图 3 所示. 从 PIP-*b*-PSt-*b*-PIP 的 DSC 曲线(图 3a)可以看到两个明显的玻璃化转变温度(T_g), 其中 $T_g = 98^\circ\text{C}$ 为共聚物中 PSt 的转变, $T_g = -64^\circ\text{C}$ 为共聚物中 PIP 的转变; PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP 的 DSC 曲线(图 3b)也有两个明显的 T_g , 其中 $T_g = 114^\circ\text{C}$ 为共聚物中 PMMA 的转变, $T_g = -62^\circ\text{C}$ 为共聚物中 PIP 的转变. 这说明两种嵌段共聚物均存在相分离。

REFERENCES

- Schops M, Leist H, DuChesne A, Wiesner U. *Macromolecules*, 1999, 32: 2806 ~ 2809
- Widmaier J M, Meyer G C. *Polymer*, 1977, 18: 587 ~ 590
- Quirk R P, Kinning D J, Fetters L J. *Comprehensive Polymer Science*. Vol 17. Aggarwal S L, ed. London: Pergamon Press, 1989. 1
- Hsieh H L, Quirk R P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. New York: Marcel Dekker, 1996. 12
- Otsu T, Yoshida M. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1982, 3: 127 ~ 132; 133 ~ 140
- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 ~ 2988
- Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- Chieffari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5563
- Georges M K, Hamer G K, Listigovers N A. *Macromolecules*, 1998, 31: 9087 ~ 9089
- Keoshkerian B, Georges M K, Quinlan M, Veregin R, Goodbrand B. *Macromolecules*, 1998, 31: 7559 ~ 7561
- Bennoit D, Harth E, Fox P, Wymouth R M, Hawker C J. *Macromolecules*, 2000, 33: 363 ~ 370
- Kongkaew A, Wootthikanokkhan J. *Polym Bull*, 1999, 43: 327 ~ 332
- Qin S H, Qiu K Y. *Polym Bull*, 2000, 44: 123 ~ 128
- Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2115 ~ 2120
- Qin S H, Qiu K Y. *Polymer*, 2001, 42: 3033 ~ 3042
- Sato H, Tanaka Y. *J Polym Sci, Polym Chem Edit*, 1979, 17: 3551 ~ 3558

18 Sato H, Ono A, Tanaka Y. *Polymer*, 1977, 18: 580 ~ 586

SYNTHESIS OF TRIBLOCK COPOLYMERS CONTAINING POLYISOPRENE SEGMENTS USING INIFERTER TECHNIQUE

QIN Shuhui, QIU Kunyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract ABA triblock copolymers containing polyisoprene segments, such as polyisoprene-*b*-polystyrene-*b*-polyisoprene (PIP-*b*-PSt-*b*-PIP) and polyisoprene-*b*-poly(methyl methacrylate)-*b*-polyisoprene (PIP-*b*-PMMA-*b*-PIP), were prepared with macro-iniferter technique. The macro-iniferters (PSt-CCDCM and PMMA-CCDCM) bearing α - and ω -*N*, *N*-diethyldithiocarbamyl (DC) groups were synthesized by bulk polymerization of St and MMA with diethyl 2,3-dicyano-2,3-di(*p*-*N*, *N*-diethyldithiocarbamylmethyl)-phenylsuccinate (DDDCS) as a thermal iniferter. The block copolymerization of IP with PSt-CCDCM or PMMA-CCDCM was carried out under UV light irradiation. The block copolymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, GPC and DSC analyses, and the polymerization proceeded as a living polymerization process.

Key words Multifunctional iniferter, Macro-iniferter, Block copolymer, Living radical polymerization, Isoprene