

· 研究简报 ·

双端正离子活性链的研究

— α, ω —二胺基聚丁二醇-聚酯-聚丁二醇

三嵌段低聚物的合成*

张鸿志 傅经国** 杨惠昌** 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 双端正离子三嵌段活性链、四氢呋喃嵌段共聚合、遥爪聚酯聚醚三嵌段低聚物、改性环氧树脂

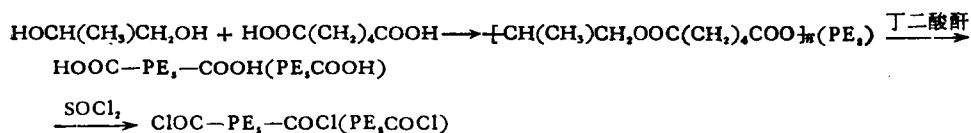
本实验室前项工作曾证明用脂肪二酰氯与高氯酸银引发四氢呋喃(THF)在0—50℃下聚合可形成没有链终止和链转移反应的活性聚合链^[1]。为了减少聚丁二醇结晶趋势, 又制备了双端活性的 THF-环氧丙烷无规共聚醚链^[2]。本文则通过 THF 的开环聚合, 将一个非“活性”的聚酯转变成为双端活性链, 合成了伯胺端基聚丁二醇-聚酯-聚丁二醇遥爪低聚物, 并用以增韧环氧树脂。

聚酯(PE_n)及双端羧基聚酯(PE_nCOOH)的合成见文献[3]。

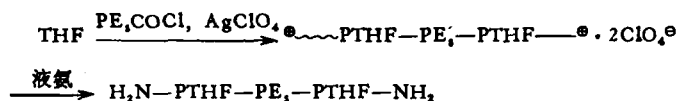
将 6mmol. PE_nCOOH 溶于 250ml 干燥苯及 12.2ml 二氯亚砷中, 在氮气中回流 6 小时, 用库伦滴定法测酰氯化反应完成程度达 94%, 继续回流至 10 小时, 于 80℃ 减压蒸去溶剂及未反应的 SOCl₂, 加 50ml 苯进行减压挟带蒸馏, 纯化后溶于 THF^[4] 中, 冷至 -15℃, 将已备好的 -15℃ 的高氯酸银^[4]-THF 迅速注入 PE_nCOCl 溶液中, 塞紧, 摇匀, 于 0℃ 聚合。反应后在激烈搅拌下将聚合液滴加至 5 倍过量 -35℃ 的液氨-THF 溶液中。将终止后的聚合液倒入水中。析出的聚合物溶于苯, 水洗至中性, 除去溶剂, 于 50℃, 1mm Hg 氮气下干燥。

胺端基当量用 HClO₄-HOAc 非水体系电导滴定测定(铂黑电极)。GPC 图是用 Waters 208 (10³ + 10⁴ + 10⁵ Å μ-Styragel 柱), THF 为溶剂; 红外光谱用岛津 IR-408 仪; X-光谱用 BD-74 衍射仪(CuK_α)测定的。

α, ω -二胺基三嵌段遥爪低聚物的合成: 聚酯链可按下式转化为双端正离子三嵌段活性链, 并进一步制备了遥爪低聚物。



* 1986 年 11 月 2 日收到; ** 现在河南化学研究所; 本工作得到国家科学基金的部分资助。



羧酸化及酰氯化反应后聚酯的 GPC 图谱一致, 其相对于聚苯乙烯的 $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值分别为 10353, 1.75 及 10209, 1.75, 表明在酰氯化反应中聚酯链未断裂。

制得的三嵌段低聚物的胺端基官能度 ($\bar{f} = \bar{M}_n/E_q$) 为 2 (见表 1)。

表 1 胺端基三嵌段遥爪低聚物的制备 [0°C , $\bar{M}_n(\text{PE}_4) = 2.0 \times 10^3$]

聚 合 条 件			转化率(%)	端基当量 $E_q \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	
$[\text{PE}_4\text{COCl}]$ mol/l	$[\text{AgClO}_4]$ mol/l	时间			$\bar{M}_n$ 计算	$\bar{M}_n$ VPO
0.09	0.21	4h	25.4	2.2	4.2	4.3
0.09	0.21	20 分	9.4	1.3	2.5	2.5

在低转化率(如 9.4%)终止聚合反应制得的低聚物中聚丁二醇醚链段约含 3 个 THF 衍生单元, 与 PE_4 链段相比是很短的, 如忽略聚丁二醇醚段, 则可视作将聚酯转变成了胺

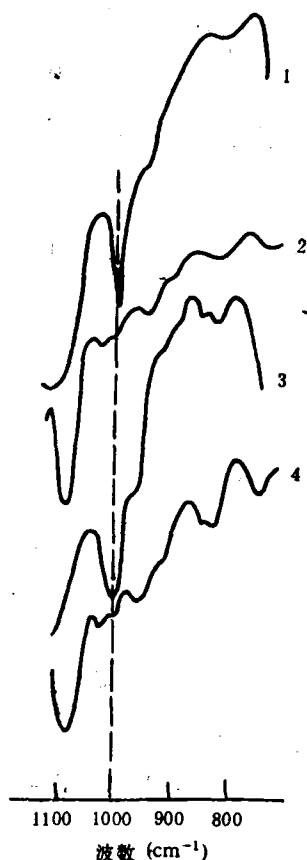


图 1 红外光谱图

1. 三嵌段物 ($\bar{M}_n 8.0 \times 10^3$); 2 三嵌段物 ($\bar{M}_n 4.3 \times 10^3$);
3 PTHF ($\bar{M}_n 2.0 \times 10^3$); 4. PE_4 ($\bar{M}_n 2.8 \times 10^3$)

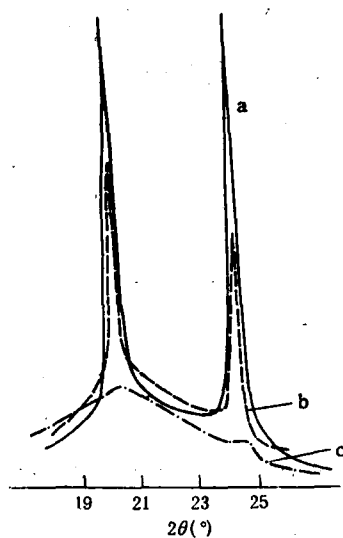


图 2 X-光衍射图

a. PTHF ($\bar{M}_n 2.0 \times 10^3$); b. 三嵌段物 ($\bar{M}_n 8.0 \times 10^3$); c. 三嵌段物 ($\bar{M}_n 4.3 \times 10^3$)

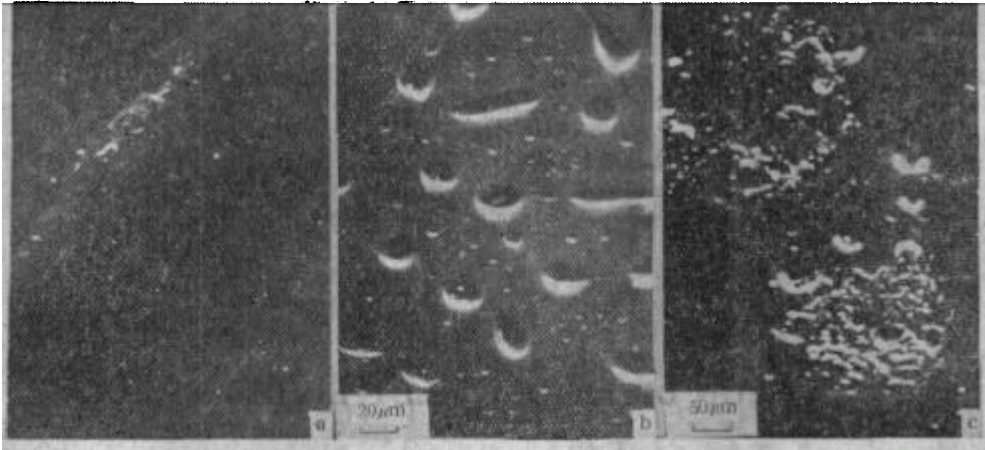
端基遥爪聚酯,即提供了一个新的合成胺基遥爪低聚物的方法。

平均分子量为 4.3×10^3 (含聚酯段为 2.0×10^3) 的三嵌段物在室温放置一年仍为蜡状无定形固体,红外光谱在结晶聚 THF 的特征吸收 1000cm^{-1} 处没有吸收(图 1),X 光衍射也表明无结晶峰(图 2),而平均分子量为 2.0×10^3 的均聚 THF 及分子量为 8.0×10^3 的三嵌段物则呈明显结晶结构。

胺端基三嵌段遥爪低聚物增韧环氧树脂。

将 100g 环氧树脂 618,5g 六氢吡啶,5ml 对二甲苯及 0—20g 三嵌段物调匀后,倒入聚四氟乙烯的模具中,室温放置 4 小时,80℃ 4 小时,120℃ 4 小时得固化膜。当三嵌段物用量为 10g 时环氧树脂韧性有较大的改善,而不降低其抗张强度(表 2)。

用扫描电子显微镜对样品进行观察可以发现,未增韧的环氧树脂固化膜是均匀的(图 3a),加 10g 三嵌段物的样品则可观察到三嵌段物相分离成一些较完整的小球状粒子(图 3b),而加 20g 的样品也有一些粒子,但不完整,不均匀(图 3c)。



a. 未增韧; b. 三嵌段物 10g; c. 三嵌段物 20g

图 3 扫描电镜照片

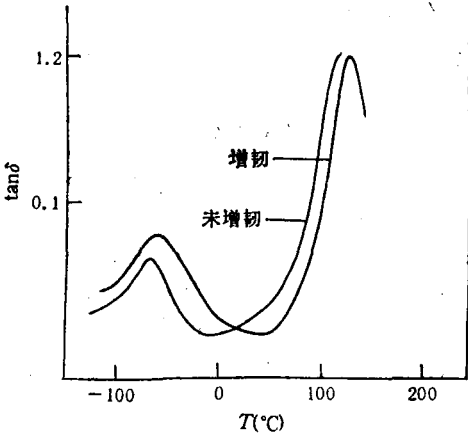


图 4 粘弹谱图

表 2 增韧环氧树脂的性能

三嵌段物用量 (g)	0	10	20
抗张强度 (kg/cm ²)	460	507	315
韧性* (kgcm/cm ²)	15.0	28.2	29.9

* 应力-应变曲线下的面积。

用粘弹谱仪测得力学损耗与温度关系(图4),结果添加三嵌段物后环氧树脂玻璃化转变温度(T_g)没有改变,低温损耗峰的位置也没有变化,但力学损耗值增加了,这是由于三嵌段物的玻璃化转变与环氧树脂 β 转变相叠加的结果,也进一步证明三嵌段物增韧环氧树脂是一个微多相体系。

致谢 本教研室郭凤枝、段晓青同志作 GPC 谱图;物化教研室杨乃芳同志协助作 X-光衍射实验,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 张鸿志,董嘉扬,王彦乐,曾宪森,冯新德,高分子通讯,1985(4),258.
- [2] 张鸿志,孟宪胜,冯新德,高分子通讯,1985(6),467.
- [3] 黎书桦,蒋硕健,冯新德,高等学校,化学学报,1983,4,782.
- [4] 张鸿志,李秉明,冯新德,高分子通讯,1986(4),251.
- [5] Dreyfuss, P., Poly(tetrahydrofuran), Gordon and Breach, New York, 1983.

STUDIES ON DICATIONICALLY LIVING CHAINS

—SYNTHESIS OF α, ω -DIAMINO POLY(THF-*b*-ESTER-*b*-THF)
TRIBLOCK CO-OLIGOMER

ZHANG Hongzhi, FU Jingguo*, YANG Huichang* and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The unliving chains of aliphatic polyester were transformed into dicationically living poly-(THF-*b*-ester-*b*-THF) chains. By terminating the living chains with liquid ammonia, the α, ω -diaminotriblock co-oligomer was synthesized. This primary amine telechelic triblock modified the epoxy resin to give a toughened product with high strength which is due to the phase separation as demonstrated by viscoelastic data and scanning electron microscopy.

Key words Dicationically living triblocks, Tetrahydrofuran block copolymerization, Telechelic polyester-*b*-polyether triblock co-oligomer, Modified epoxy resin

* Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou