

聚烯烃低聚物转化为双端正离子活性链及其 遥爪三嵌段物的合成*

张鸿志 张志毅 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

摘 要

非“活性”的端羧聚丁二烯及端羧聚丁腈胶通过 THF 开环聚合转变为双端正离子活性链。用液氨或二乙胺终止反应制得伯胺或叔胺端基遥爪聚丁二醇-聚烯烃-聚丁二醇三嵌段低聚物。

关键词 双端正离子活性链、四氢呋喃、聚丁二烯、聚丁二醇醚三嵌段低聚物、遥爪聚丁腈聚丁二醇醚三嵌段低聚物、离子胺

本实验室曾通过四氢呋喃 (THF) 聚合, 将非“活性”的脂肪聚酯链转变成双端正离子活性链, 并合成了各种胺端基聚丁二醇-聚酯-聚丁二醇遥爪三嵌段物, 其分子量可达 4.3×10^3 仍无明显的结晶趋势, 提供了反应活性高含聚丁二醇醚而不结晶的长链软段原料^[1,2]。本文则对已商品化的非“活性”端羧聚丁二烯(即丁羧胶 CTPB) 或端羧聚丁腈胶(即丁腈羧 CTPBN) 进行了研究, 使之转变为双端正离子活性链并制备了三种胺端基聚丁二醇-聚烯烃-聚丁二醇遥爪三嵌段物, 与文献^[3]报道不同, 我们制得了线型遥爪产物。还用所得的二乙胺端基遥爪三嵌段物作了离子胺聚合物制备的尝试。

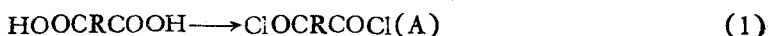
实验

原料: CTPB, $\bar{M}_n = 3.1 \times 10^3$, $\bar{f}$ (平均官能度) = 2.0, 由中国科学院长春应用化学研究所提供; CTPBN, $\bar{M}_n = 2.9 \times 10^3$, $\bar{f} = 1.93$, 抚顺化工塑料厂出品; 联吡啶(分析纯)用前在 50°C/3mmHg 脱水, 熔点 114—115°C; α, α' -二氯对二甲苯, 熔点 102—103°C, 含量约 99.3%, 昆明云南化学所供应, 其它原料制备及纯化见前报 [2,4]。 α, ω -二酰氯聚丁二烯或 α, ω -二酰氯聚丁腈的合成。将 1.79mmol CTPB 或 CTPBN 溶于 100ml 干燥苯中, 于干燥氮气氛下滴加 20 倍于端羧基量的二氯亚砷, 搅拌, 回流 10 小时, 于 50—60°C 真空除去苯及过量的二氯亚砷, 加苯进行减压蒸馏, 在氮气下密封保存备用。 α, ω -二伯胺基聚丁二醇-聚丁二烯-聚丁二醇三嵌段物 (1a) 或 α, ω -二(二乙胺基)聚丁二醇-聚丁二烯(或聚丁腈)-聚丁二醇三嵌段物 (1b 或 1c) 的合成。将 25ml THF 分作两份, 一份溶解 4.32mmol 高氯酸银(用前在 120—130°C 干燥三小时), 另一份溶解上述制得的 α, ω -二酰氯聚烯烃, 在 -15°C 干燥氮气保护下, 迅速将前一溶液倾入前一溶液中, 于 0°C 搅拌聚合。反应后在剧烈搅拌下将聚合液慢慢倒入 20 倍于酰氯端基量的液氨/THF (体积

* 1988 年 4 月 9 日收到。

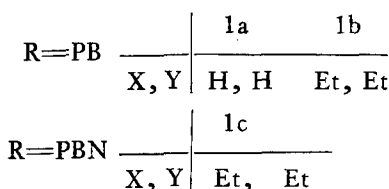
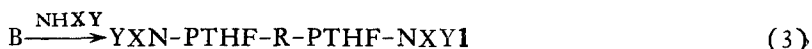
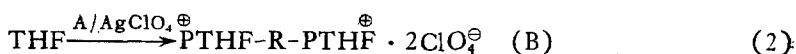
比 1:1) 或倾入二乙胺中, 于 0℃ 继续搅拌半小时。于 50—60℃ 减压除去未反应的 THF 及胺, 用苯或环己烷溶解, 水洗 5—8 次(必要时可加食盐破乳), 用无水硫酸钠干燥过夜。除去溶剂, 于 50℃/1mmHg 干燥, 产物在氮气中避光保存, 为淡棕色粘稠液或呈蜡状。离子胺的制备: 将 0.6g 1b ($\bar{M}_n = 6.3 \times 10^3$) 溶于 10ml THF 中加等当量的 α, α' -二氯对二甲苯于 50℃ 反应 15 小时, 蒸去溶剂得离子胺-1。将 0.98g 1b 溶于 10ml THF 中, 加二倍于胺端基当量的 α, α' -二氯对二甲苯, 回流 48 小时, 加入联吡啶, 使胺基总量与氯基等当量。继续回流 48 小时, 将反应液倒入聚四氟乙烯模具中, 室温放置 4 小时, 在氮气中于 100℃ 处理 4 小时, 50—60℃/1mmHg 下 10 小时, 制得离子胺-2 膜。分析与鉴定: CTPB 及 CTPBN 端羧基当量是用 0.1mol NaOH-异丙醇溶液滴定的, 以甲基红为指示剂。三嵌段物胺端基当量用 HClO_4 -HOAc 非水电位滴定^[2], 用 PHS-2 型酸度计。分子量用 VPO 法测定, 以西德 Knauer 气相渗透压仪, 于 37℃, 氯仿为溶剂。GPC 图及分子量分布是用 Waters 208 型 GPC 仪测定的, 凝胶柱 μ -styragel $10^3 \text{ \AA} + 10^4 \text{ \AA} + 10^5 \text{ \AA}$, THF 为溶剂, 室温, 流速 1ml/min, 以窄分布聚苯乙烯为标样, 红外光谱图用 Shimadzu IR-408 型红外光谱仪 (KBr 晶片) X-光衍射谱用 Rigaku Geigerflex D/MAX-3B X-光衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定的。抗拉强度及断裂伸长率用 DL-1000B 型材料试验机测定, 拉伸速度 200mm/min。粘弹谱用 TOYO Baldwin 公司 DDV-II-EA 型粘弹谱仪测定的。

1. 双端正离子活性链的形成与胺端基遥爪三嵌段物的制备



其中 R 为 $[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_n$ (PB)

或 $\{[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_m [-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-]_r\}_n$ (PBN)



我们按对双端羧基聚酯的酰氯化条件^[2], 对 CTPB 或 CTPBN 进行酰氯化(见 1 式)制得大分子引发剂, 就地加入 AgClO_4 引发 THF 聚合(2 式), 用液氨或二乙胺终止反应制得胺端遥爪三嵌段物(3 式), 是可溶于氯仿、THF 等溶剂中的, 为线型产物。这与 Yagci (1986)^[3] 等人的结果不同, 该文作者用酰氯化后的 CTPB 或 CTPBN 与 AgBF_4 组成大分子引发体系引发 THF 聚合, 结果得到交联产物, 认为是与 BF_4^- 反离子有关, 导致原料中不饱和键的交联。而我们所用的 ClO_4^- 反离子具有高的稳定性^[6], 不会发生向反离子链转移而放出质子, 避免了交联产物的形成。

经不同聚合时间终止反应, 对所得胺端基产物测定分子量 ($\bar{M}_n$) 及端基当量 (E_q), 求得平均官能度 ($\bar{f} = \bar{M}_n/E_q$), 与起始原料的 $\bar{f}$ 值相近, 且接近为 2 (表 1), 说明酰氯

化反应是完全的,聚合无链转移或链终止反应,即形成了活性链。

值得注意的是在聚合 10—20 分钟即终止反应,则所得三嵌段物中每侧基上只引进 1.8—7 个 THF 衍生单元(见 1b-4 及 6 与 1a-4),与聚烯烃链段相比是很短的,相当于将原料的羧端基转变成胺端基,这对转换遥爪低聚物的端基是重要的。

表 1 胺端基三嵌段物(1)的平均官能度*

No.	聚合时间	末端基	$E_g \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	f
CTPBN	—	—COOH	1.50	2.9	1.9
1C-09	2.5h	—NEt ₂	3.95	7.2	1.8
CTPB	—	—COOH	1.55	3.1	2.0
1a-4	20min	—NH ₂	2.29	4.5	2.0
1b-4	20min	—NEt ₂	2.26	4.2	1.9
1b-6	10min	—NEt ₂	1.82	3.4	1.9
1b-3	2h	—NEt ₂	3.48	6.3	1.8
1b-9	2.5h	—NEt ₂	4.08	7.9	1.9

* [酰氯]=0.15mol/l; [AgClO₄]=0.19mol/l.

2. 三嵌段物链组成分析

为加深对聚合反应的了解,对三嵌段物组成作了进一步研究,首先比较了三嵌段物与起始原料及 THF 均聚醚的溶解性,CTPB 可溶于正庚烷,聚丁二醇醚 ($\bar{M}_n$ 为 2.0×10^3)^[7]可溶于异丙醇,而嵌段产物(如 1b-3)在上述溶剂中不溶,说明产物不是单纯的起始原料与聚丁二醇醚的混合物。

产物的 IR 谱图与原料 CTPB 或 CTPBN 相比,新出现了明显的 1730 cm^{-1} (饱和酯碳基伸缩振动)及 1100 cm^{-1} (对称醚类的 C—O 伸缩振动)吸收,表明在起始原料末端以酯键与聚醚段相联结。¹H-NMR 图谱,也证实了三嵌段产物中既含有聚烯烃结构,又含有聚醚结构(图 1)。

GPC 研究表明,尽管聚合时间延长,三嵌段物链增长,但分子量分布无明显加宽(表 2)。由图 2 也可以看到大分子引发剂原料全都参加了引发反应,而生成产物的 GPC 图仍

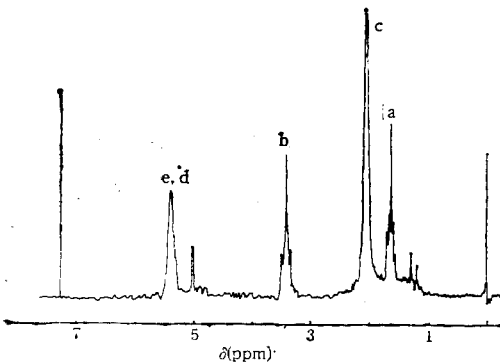


图 1 三嵌段物 1b-3 的 ¹H-NMR 谱图

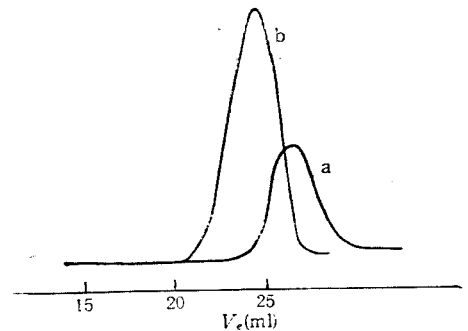


图 2 三嵌段物 GPC 图
a, 原料 CTPBN; b, 三嵌段物 1c-09.

表 2 三嵌段物的分子量分布

No.	聚合时间 (min)	$\bar{M}_n^* \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	No.	聚合时间 (min)	$\bar{M}_n^* \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
CTPB	—	3.1	1.90	CTPBN	—	2.9	1.4
1b-6	10	3.4	1.83	1c-09	150	7.2	1.3
1b-3	120	6.3	1.86	*VPO 法测定			

为分布较窄的单峰,说明引发是快速的,且为双端引发并生长的。因为如果引发慢,则链的开始生长时间不等,会导致分布加宽;而如果生长不是双端,即单、双端生长都有,也导致分布加宽,会使 GPC 图出现双峰。

X-光衍射的研究表明(图 3),三嵌段物分子量高达 6.3×10^3 时,其中聚醚段总分子量约达 3000,在 X-光谱图上只出现无定形的馒头状峰,因之可供用作长链的软段原料。同时由于已知聚醚段在其分子量大于 2000 时有较强的结晶趋势^[2],而在 1b-3 样品中聚醚段总分子量达 3000,尚不结晶,说明这 3000 链段必分为两部分(各约 1500)分布在聚

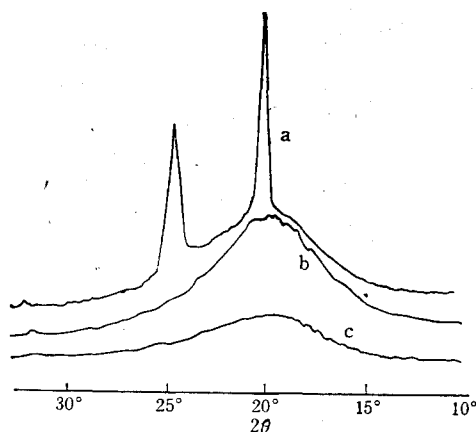
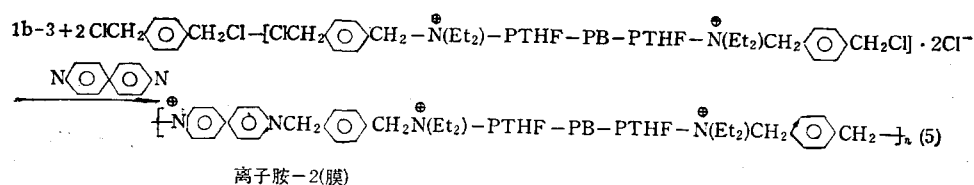
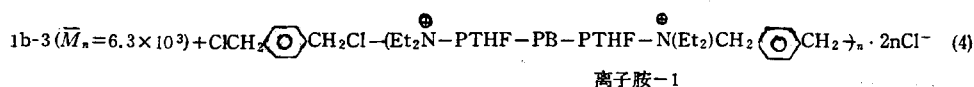


图 3 X-光衍射图

a, 三嵌段物 1b-9 ($\bar{M}_n = 7.9 \times 10^3$); b, 1b-3 ($\bar{M}_n = 6.3 \times 10^3$);

c, 1b-4 ($\bar{M}_n = 4.2 \times 10^3$)



丁二烯段的两侧。这也说明,由(2式)形成了双端正离子活性链,而 THF 是在链的两端进行生长反应的。对 1b-9 样品,其中聚醚段总分子量达 4600,分布在链的两侧的聚醚段每段分子量约为 2300,则 X-光谱图出现明显的结晶峰。

3. 离子胺的制备

离子胺聚合物 (ionenes) 在结构中含有正离子季胺盐而引起研究者的重视。我们按反应(4)制得的离子胺-1,可溶于 THF 中,为褐色软胶质物。紫外光谱分析表明含叔胺端基的原料 1b-3 谱图为双峰,在约 300nm 处有较强的吸收,这与三乙胺-乙醇溶液的紫外谱图相似。而离子胺-1 的谱图则在 300nm 处的峰消失,只余在约 270nm 处的单峰,这与四丁基溴化铵-乙醇溶液的谱图相似。因之可以认为原料 1b-3 的叔胺基已转变为季铵盐。

按式(5)制得离子胺-2 为褐色弹性膜,除在 THF、THF/甲醇、THF/水中溶胀外,找不到溶剂。在 120℃ 以上可以流动,尽管流动性差,仍可说明产物具有热塑性弹性体性质。室温抗拉强度为 0.36 MPa,断裂伸长为 240%。由粘弹谱仪测得室温模量为 30MPa, T_g 为 -47.5℃。

上述性能与山下晋三等人^[8]用 PB 为软段经与 TDI 反应制成二乙胺端基遥爪物,再与 α , ω -二溴烷烃扩链制得的离子胺性能相似,即无溶剂,该文中未给出高温可流动性而只报道为温度升高,强度急剧下降,由之判断为热塑性材料。

致谢 中国科学院长春应用化学研究所韩孝族同志提供 CTPB, 本教研室段晓青、孙丹虹同志在 GPC, 郭凤枝同志在 VPO, 许炳智同志在力学性能及卢英先同志在粘弹谱测试中给予热情帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、傅经国、杨惠昌、冯新德, 高分子学报, **1988**, (1), 63.
- [2] Zhang, H., Feng, X., Fu, J. and Yang, H., Makromol. Chem., **1988**, 189, 293.
- [3] Yagci, Y., Sakarcin, A. and Aydogan, A.C., J. Polym. Mater., **1986**, 3(3), 79 (Chem. Abstr. 106, 50734).
- [4] 张鸿志、李秉明、冯新德, 高分子通讯, **1980**, (4), 251.
- [5] Underwood, A.L., Day, R.A., 定量分析, (何葆善译) 上海科技出版社, **1980**, 324.
- [6] 张鸿志、董嘉扬、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, **1985**, (4), 258.
- [7] 张鸿志、冯建荣、张书杰、冯新德, 高分子学报, **1987**, (6), 463.
- [8] 山下晋三, 系井正明, 鞠谷信三, 高分子论文集(日本), **1981**, 38, 189.

TRANSFORMATION OF POLYBUTADINE OR ITS COPOLYMER CHAINS INTO DICATIONICALLY LIVING ONES AND SYNTHESIS OF TELECHELIC TRIBLOCK CO-OLIGOMERS THEREOF

ZHANG Hongzhi, ZHANG Zhiyi and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Carboxy end-capped polybutadiene and butadiene-acrylonitrile copolymer were transformed into dicationically living poly (THF-*b*-butadiene-*b*-THF) and poly (THF-butadiene-*b*-acrylonitrile-*b*-THF) triblock chains, respectively, through the ring-opening polymerization of THF. By terminating the reaction with liquid ammonia or diethylamine the telechelic triblock with primary or tertiary amine end-groups, respectively, was synthesized. The tertiary amine terminated triblock oligomer reacted with α, α' -dichloro-*p*-xylene gives rise to the formation of thermoplastic elastomer ionene polymer.

Key words Dicationically living triblock chains, Tetrahydrofuran block copolymerization, Telechelic polybutadiene-*b*-polyether triblock oligomer, Telechelic poly (butadiene-acrylonitrile)-*b*-polyether triblock oligomer, Ionene