

聚苯乙烯大单体与乙酸乙烯酯的共聚及其 接枝共聚物的表征*

徐 国 财

(淮南矿业学院化工系, 淮南, 邮政编码: 232001)

谢 洪 泉

(华中理工大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430074)

摘 要

研究了聚苯乙烯大单体与乙酸乙烯酯的溶液聚合, 结果表明, 接枝效率随引发剂用量、聚合温度及小单体与大单体的投料比的增加而增加, 随大单体的分子量增加而减少, 而随单体浓度的变化呈现一最大值。共聚过程中大单体的转化率开始较小单体的增加快, 后期变慢。用萃取法纯化的接枝共聚物经 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 及 PGC 等表征, 并算得平均接枝数为 4—7。透射电镜表明接枝共聚物中存在微观相分离。

关键词 大单体、苯乙烯、乙酸乙烯酯、共聚、接枝共聚物

Milkovich 最早研究了聚苯乙烯大单体 (PSt) 与各种小单体的共聚, 产物可以是热塑性弹性体^[1]、也可以是两性聚合物^[2]。国内对聚苯乙烯大单体及其共聚曾进行了进一步的研究。谢洪泉等研究了含不同聚合端基的 PSt 大单体的共聚^[3-6]。应圣康等研究了嵌段型聚苯乙烯大单体的共聚^[7]。

本文报道的是以甲基丙烯酸甘油酯作为封端剂得到的 PSt 大单体与乙酸乙烯酯 (VAc) 的溶液共聚, 研究了各种共聚条件对接枝效率的影响, 并用萃取法对共聚物进行纯化, 再用 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、裂解色谱 (PGC) 及透射电镜 (TEM) 等对纯化共聚物进行了表征。

实 验 部 分

1. 原料

VAc 为进口化学纯试剂, 用 4A 分子筛干燥过夜, 减压蒸馏后使用。PSt 是由正丁基锂-四氢呋喃引发得到的活性聚苯乙烯, 经环氧乙烷钝化, 再用甲基丙烯酸缩水甘油酯封端制得^[8], 并试与丙烯酸丁酯共聚, 接枝效率可达 90% 以上。溶剂二氧六环为分析纯, 用 4A 分子筛干燥过夜。偶氮二异丁腈 (AIBN) 用乙醇重结晶。

2. 共聚

在干燥的反应瓶中加入计量的 PSt 大单体、VAc、AIBN 及溶剂二氧六环。在氮气

* 1990 年 2 月 15 日收到。

保护下于 70℃ 共聚 24 小时。将共聚物倒入水中沉淀,红外灯下除去溶剂,再在 50℃ 真空干燥后称重。按下式计算大单体及小单体的转化率:

$$\text{VAc 转化率, \%} = \frac{\text{产物重} - \text{PSt 大单体投料量}}{\text{VAc 投料量}} \times 100$$

$$\text{大单体转化率, \%} = \frac{\text{PSt 投料量} - \text{被环己烷萃取出的 PSt 重}}{\text{PSt 大单体投料量}} \times 100$$

大单体的转化率即相当于接枝效率。

3. 接枝共聚物的纯化

用热环己烷在 40℃ 萃取共聚粗产物 24 小时,共三次,萃取出未反应的 PSt,经真空干燥后称重,再用甲醇浸泡共聚物,萃取出均聚的乙酸乙烯酯 (PVAc),最后真空干燥。

4. 纯化后接枝共聚物的表征

用改良的 Bruss 膜渗透压计在 25℃ 测定接枝共聚物的分子量,以 DMF 为溶剂。用 PE 580 型红外光谱仪检测接枝共聚物的基团。用 XL-200 型核磁共振谱仪测定其组成。用 103 型气相色谱仪联结 XP-12 居里点裂解装置测定接枝物裂解碎片的保留时间,裂解温度为 660℃,裂解时间 7.5 秒。用 100CXII 透射电镜在 80kV 电子束下照相,以观察接枝物的形态结构。为了便于观察,在制备大单体时,将苯乙烯与 1% 的丁二烯混合,再用正丁基锂-四氢呋喃引发共聚。将这种大单体与 VAc 共聚,共聚物纯化后配成溶液,在铜网上滴膜,再用 1% 的 OsO_4 水溶液浸泡 24 小时,使其中的丁二烯链节的双键着色。用国产 SN-01 型凝胶渗透色谱仪测定纯化的接枝共聚物的分子量分布,淋洗液为四氢呋喃。

结 果 与 讨 论

1. 共聚时间与单体转化率的关系

图 1 指出,共聚过程前期,大单体的转化率高于小单体的转化率,后期小单体的转化率高于大单体的。这是由于共聚初期,大单体的末端双键含有甲基取代基,使其活性较无甲基取代的 VAc 的双键要高。随着聚合进行,体系粘度增大,大单体的扩散受到阻碍,反应速度下降,而小单体受粘度影响较小。反应速度相对加快。

2. 共聚条件对接枝效率的影响

图 2 是引发剂 AIBN 的用量及聚合温度对接枝效率的影响。引发剂用量大,聚合初期能引发更多的大单体共聚,所以接枝效率随引发剂用量增大而有所提高。升高温度,对大单体的扩散及反应有利,导致接枝效率增加。

图 3 表示小单体与大单体的投料重量比和大单体的分子量对接枝效率的影响。投料比愈大,则小单体愈多,与大单体发生有效碰撞的机会增多,故接枝效率高;投料比小,则体系粘度由于大单体浓度增加而增大,导致大单体扩散困难,共聚几率便减小。随大单体分子量增加,接枝效率降低,这一方面由于大单体的分子量愈大,扩散能力愈小,反应几率减少;另一方面由于大单体的分子量增大,与生成的接枝共聚物主链的相分离倾向变大,共聚也较困难。

图 4 是单体浓度的影响。可见在适当的单体浓度下,接枝效率有一最大值。这是因

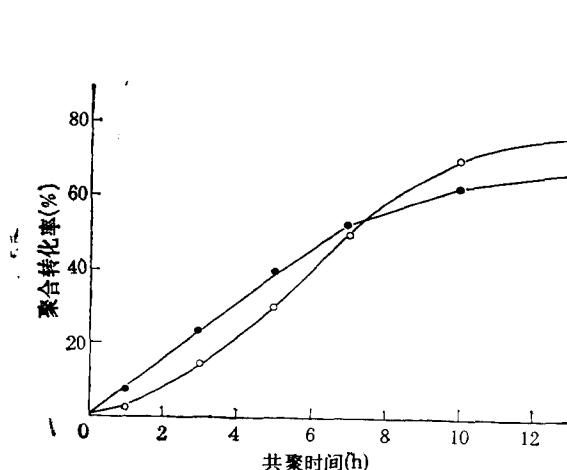


图1 二种单体的聚合转化率与共聚时间的关系

—●—大单体, —○—VAc 小单体

条件: 70℃, 小单体/大单体=2.5/1, 总单体浓度=31.5g/100ml, AIBN=0.2%.

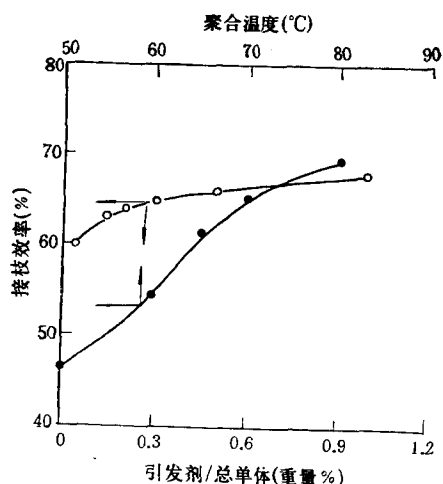


图2 引发剂用量及聚合温度对接枝效率的影响

条件: 小单体/大单体=2.3/1, 总单体浓度=31g/100ml.

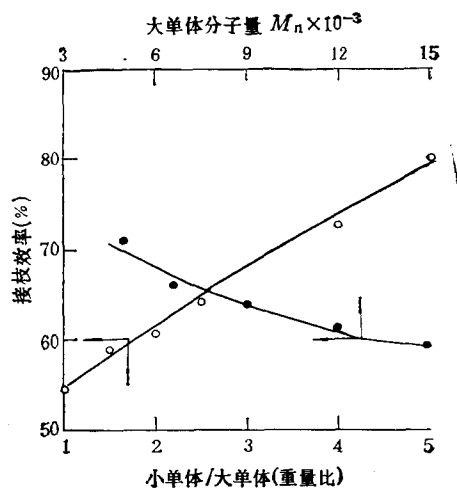


图3 小单体与大单体的投料比及大单体的分子量对接枝效率的影响

条件: 70℃, AIBN=0.2%, 总单体浓度=31g/100ml.

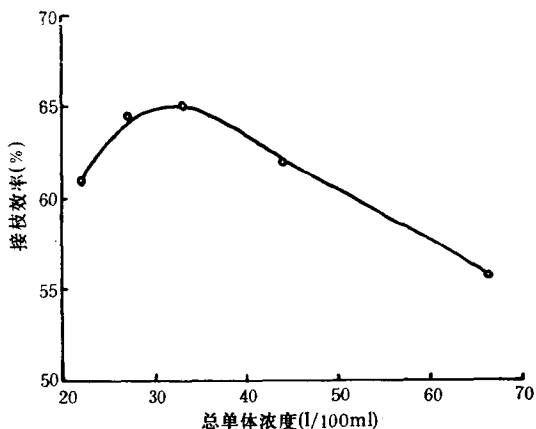


图4 总单体浓度对接枝效率的影响

条件: 小单体/大单体=2.3/1, AIBN=0.2%, 70℃.

为单体浓度过大,则粘度变大,大单体的扩散速度下降;单体浓度过低,不仅溶剂引入的杂质增多,而且单位体积内的引发剂量减小,也不利于共聚反应。总的说来,这一大单体与VAc共聚时的接枝效率比与丙烯酸丁酯共聚时^[4,5]要低。这是因为VAc与含甲基丙烯酸酯端基的大单体的共聚能力远比丙烯酸丁酯为差之故;VAc与甲基丙烯酸酯的 Q 、 e 值相差很大,而丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸酯的 Q 、 e 值相差较小^[8]。

3. 接枝共聚物的纯化

能够溶解 PSt 而不溶解 PVAc 的有机溶剂有热环己烷、乙酸等。乙酸在后处理中比较困难,它易滞留在粗产物中,不能有效地反映出 PSt 的接枝效率。热环己烷 (40℃ 以上)是 PSt 的良溶剂,而又不溶解 PVAc,有可能将 PSt 从粗产物中萃取出来。用 St 均聚物和 VAc 均聚物的 1:3 混合物做一萃取试验。结果也说明,热环己烷萃取三次能有效地萃取出 PSt。

甲醇是 PVAc 的良溶剂,但却是 PSt 的沉淀剂。用甲醇可将粗产物中的 PVAc 萃取出来。因此,用热环己烷及甲醇分别处理共聚产物,便能得到纯的接枝共聚物。这点可从萃取过的接枝共聚物的 GPC 图得到证明。图 5 中单一的峰说明,纯化产物中已不存在分子量较小的 PSt 大单体或 PVAc。

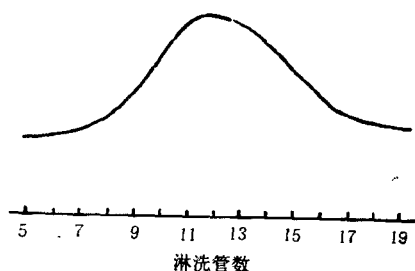


图 5 接枝共聚物经纯化后的 GPC 图

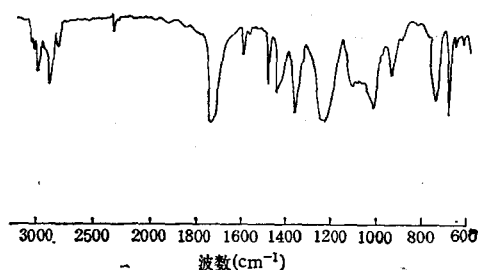


图 6 纯接枝共聚物的红外光谱图

4. 纯接枝共聚物的表征

经纯化的接枝共聚物的红外光谱(图 6)表明存在苯乙烯和 VAc 链节的特征吸收峰。1450、1490 及 1620 cm^{-1} 为苯环骨架的伸缩振动吸收峰,700、750 及 1030 cm^{-1} 为苯环 C—H 面外及面内弯曲振动吸收峰,1250 cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动峰、1740 cm^{-1} 为 C=O 吸收谱带。

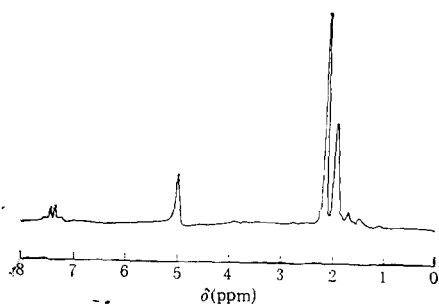


图 7 纯接枝共聚物为 ^1H -NMR 谱图

图 7 为接枝共聚物的 ^1H -NMR 谱图,其中既有苯乙烯单元的 α -H 及 β -H 质子峰 (σ 依次为 2.1 及 1.7ppm)及苯环上 H 的质子峰 ($\delta = 7.4\text{ppm}$ 附近),也有乙酸乙烯酯单元的 α -H 及 β -H 质子峰 (δ 依次为 4.9 及 1.5 ppm)及 CH_3C 的质子峰 ($\delta = 1.9\text{ppm}$)。这



说明接枝共聚物中有二种共聚组分。

透射电镜照片(图8)表明,接枝共聚物呈微观相分离状态。黑色微区是被 OsO_4 着色的含少量聚丁二烯的 PSt 组分,它含量少 (27%),为分散相,白色部分为不被着色的 PVAc 组分,含量多,为连续相。两相界面比较清晰,说明接枝共聚物中两相分离程度是较高的。

图 9 为纯接枝共聚物的裂解色谱图。保留时间 8'6'' 的峰是 PSt 链段的特征碎片峰

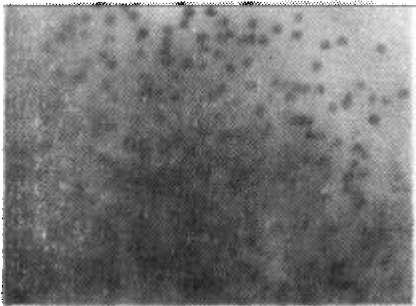


图 8 纯接枝共聚物的透射电镜图
(放大 35,000 倍)

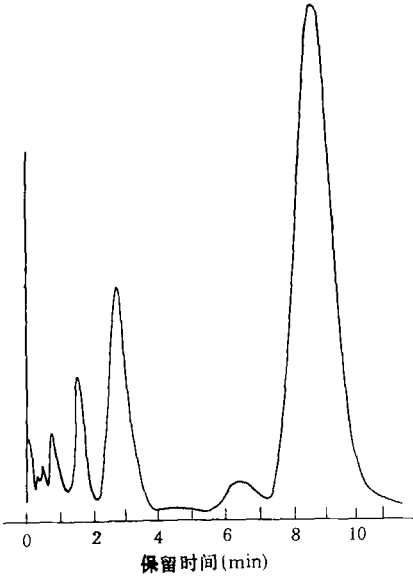


图 9 纯接枝共聚物的裂解色谱图

6'20'' 峰是 PVAc 链段的特征碎片峰,1'7'' 峰是该接枝共聚物特有的碎片峰。

用膜渗透压法可测得纯接枝共聚物的数均分子量 (M_{nc}),而聚合用的大单体分子量 (M_{ng}) 可事先用 VPO 测得,再根据投料量、粗产物重及萃取物的重量算得共聚物中 PSt 分数 (W_g),从而由下式算得接枝共聚物的平均接枝数 (N_g):

$$N_g = \frac{M_{nc} \times W_g}{M_{ng}}$$

表 1 接枝共聚物的平均接枝数与大单体转化率的关系

聚合时间 (h)	大单体转化率 (%)	W_g	$M_{ng} \times 10^{-4}$	$M_{nc} \times 10^{-4}$	N_g
3	24.6	0.42	0.70	11.4	6.8
5	40.1	0.36	0.70	11.9	6.1
7	51.8	0.30	0.70	12.5	5.4
10	62.0	0.27	0.70	12.8	4.9
13	66.1	0.25	0.70	13.1	4.7

自表可见,接枝共聚物中枝链的平均数随 PSt 大单体转化率增加而逐步减少,也说明整个产物中 PSt 枝链在主链上的分布不是很均匀的。

参 考 文 献

[1] Schulz, G. O. and Milkovich, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 4773.
[2] Yamashita, Y., Ito, K., Mizuno, H., Okada, K., *Polym. J.*, 1982, 14, 255; *Polym. Prepr.* **1986**, 27(2), 27.
[3] Xie, Hong-Quan (谢洪泉), Sun, Wenbo (孙文博), "Advances in Polymer Synthesis" (edited by B. M. Culbertson and J. E. McGrath) Plenum Publ. Corp., New York, **1985**, p. 461.

- [4] 孙文博、谢洪泉,分子科学与化学研究,1985,2,184.
[5] 向前、谢洪泉,高分子材料科学与工程,1988,4(2),11;合成橡胶工业,1988,11(5),385.
[6] Xie, Hong-Quan (谢洪泉) and Feng, Yanming (冯燕明), Polym. Bull. 1988, 19, 179; Polymer, 1988, 29, 1216.
[7] 王锦山、应圣康,华东化工学院学报,1986,12,293.
[8] Ordian, G., "Principles of Polymerization", 2nd ed. John Wiley and Sons, 1981.

COPOLYMERIZATION OF POLYSTYRENE MACROMERS WITH VINYL ACETATE AND CHARACTERIZATION OF THE GRAFT COPOLYMERS

XU Guocai

(Huainan Institute of Mining, Huainan, Post code: 232001)

XIE Hongquan

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Post code: 430074)

ABSTRACT

The copolymerization of polystyrene macromers with vinyl acetate was studied. The results show that the grafting efficiency increases with amount of initiator, polymerization temperature and charging ratio of vinyl acetate to the macromer, and decreases with increasing average molecular weight of the macromers. There exists a maximum value in the relationship between the grafting efficiency and the total monomers concentration. During copolymerization the conversion rate of the polystyrene macromer is faster than that of vinyl acetate at the beginning while slower at the later stage. The graft copolymers were purified by extractions and characterized by GPC, IR, $^1\text{H-NMR}$, PGC and TEM. The last indicates a microphase separation in the graft copolymer.

Key words Macromer, Styrene, Vinyl acetate, Copolymerization, Graft copolymer