

· 研究简报 ·

聚四氢呋喃/聚苯乙烯交联嵌段及 接枝共聚物的合成与阻尼性能*

王俊良 范世霞** 张庆余*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 大分子单体、遥爪低聚物、阻尼材料

合成接枝共聚物和嵌段共聚物是研究阻尼材料的重要途径, 这是由于可以在较广的范围内, 调整共聚物的结构, 使之具有良好的阻尼性能。这里我们选择了端羟基聚四氢呋喃与顺丁烯二酸酐反应, 制成端乙烯基大分子单体及端乙烯基遥爪低聚物^[1]。然后与苯乙烯共聚, 制成接枝共聚物和嵌段共聚物。从两者的比较中探讨各种因素对共聚物阻尼性能的影响规律。认为研究结果将有益于阻尼材料的分子设计。在反应体系及合成方法上, 都比较简便, 适于工业生产, 便于推广应用。

1. 原料

聚四氢呋喃 (PTHF): PTHF210, 平均分子量为 943, 羟基含量为 $21.2 \times 10^{-4} \text{mol/g}$; PTHF 230, 平均分子量为 2786, 羟基含量为 $7.2 \times 10^{-4} \text{mol/g}$, 自制^[2,3]。

顺丁烯二酸酐: 分析纯, 德国进口分装。

N, N-二甲基苄胺: 化学纯, 上海试剂厂产。

苯乙烯 (S): 分析纯, 北京化工厂产, 用前以 NaOH 溶液洗去阻聚剂, 干燥后, 经蒸馏备用。

过氧化环己酮: 活性氧为 12.8%, 本室制。

环烷酸钴: 含钴 8%, 上海试剂厂生产。

2. 合成实验与测试方法

大分子单体及遥爪低聚物的合成实验是, 将 50 克聚四氢呋喃置入带有温度计, 回流冷凝器及搅拌装置的 100 ml 三口瓶中, 用油浴加热, 待聚四氢呋喃熔后, 通以氮气, 搅拌, 加入适量的顺丁烯二酸酐, 然后再加入 1% (按反应物用量计算) 的二甲基苄胺作为催化剂。

由测定反应体系中羧基含量的变化, 计算羟基转化率。分子量用本室自制的气相渗透计 (VPO) 测定, 薄层色谱硅胶板的规格为 $10 \times 20 \text{ cm}$ 将欲分离的样品溶于 CCl_4 中, 以丙酮为展开剂, 在硅胶板上展开, 用碘显色。

交联嵌段及接枝共聚物的合成实验是, 称取苯乙烯, 大分子单体或遥爪低聚物共 10 g

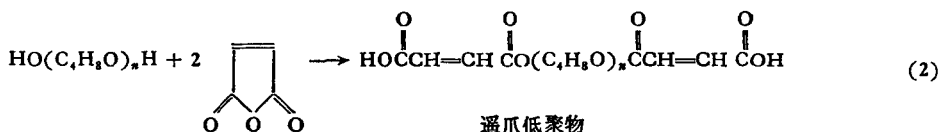
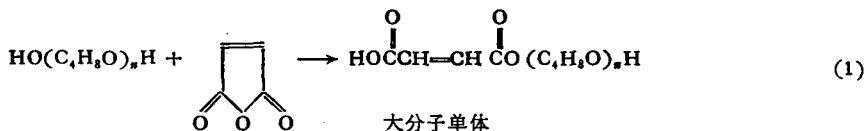
* 1990年10月11日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人。

于聚四氟乙烯杯中, 然后加入 1% 的过氧化环己酮及 1% 的环烷酸钴(按单体用量计算), 充分搅拌后, 浇注于模具中, 置入烘箱, 在 40℃ 固化 24 小时, 然后在 100℃ 固化 2 小时。

动态力学性能测试是用日本 Rheovibron DDV-II-C 型粘弹谱仪, 测试频率为 110 Hz, 升温速率为 3℃/min。力学性能: 测试是用 INSTRON-1211 电子拉力机, 拉伸速率为 500 mm/min。

3. 大分子单体及遥爪低聚物的合成

聚四氢呋喃与顺丁烯二酸酐反应, 合成大分子单体及遥爪低聚的反应式分别为:



在合成大分子单体时, 预计聚四氢呋喃的羟基转化率为 50% 的实验中, 观察了反应温度, 反应时间与羟基转化率的关系, 示于图 1。图中可见, 反应在最初几分钟, 羟基转化率即能达到 40% 左右。当反应温度较低时, 随反应时间的延长, 转化率不再提高, 如图中 60℃, 80℃ 对应的反应曲线。只有当温度提高时, 转化率才有所提高, 当反应温度为 120℃, 5 小时后, 羟基转化率达到 50%, 这是最佳合成条件, 红外光谱检测结果证实了聚合物中双键及羧基的存在, 如图 2 所示。

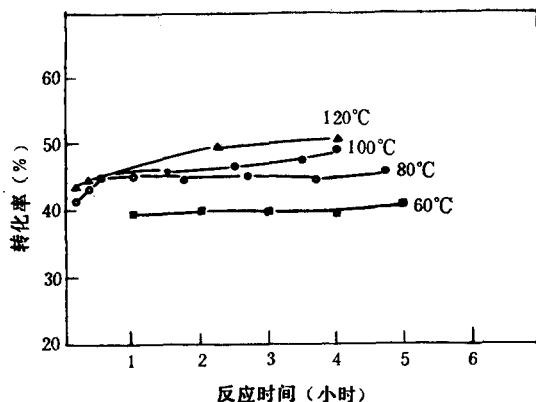


图 1 反应温度反应时间与羟基转化率的关系

用上述最佳合成条件, 合成了不同分子量的遥爪低聚物及大分子单体。所合成的遥爪低聚物及大分子单体的代号, 分子量及羧基含量列于表 1。

表 1 所合成的遥爪低聚物及大分子单体

低聚物	代号	分子量	羧基含量 (mol/g) ^{×10⁴}
遥爪低聚物	DTL	1130	17.4
	DTH	2974	6.3
大分子单体	STL	1052	9.5
	STH	2897	3.5

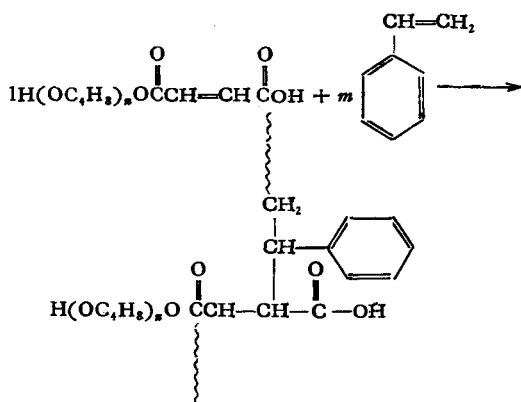
注: D 示双官能团; S 示单官能团; T 示聚四氢呋喃; L 示较低分子量; H 示较高分子量。

在合成大分子单体时, 由于我们是以顺丁烯二酸酐用量来控制羟基转化率, 故聚合物中会有一些没有参与反应的聚醚及遥爪低聚物, 因此, 通过测定聚合物分子量及用薄层

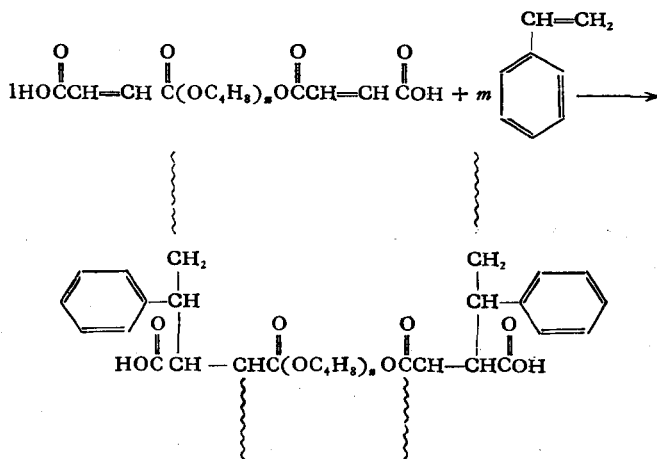
色谱分离的方法,测定大分子单体的含量,结果表明在较低分子量的聚四氢呋喃与顺丁烯二酸酐反应的产物中,大分子单体含量为 84%,在较高分子量的聚四氢呋喃与顺丁烯二酸酐反应的产物中,大分子单体含量为 83%。但在合成遥爪低聚物时,是按羟基计算顺丁烯二酸酐的用量,因此,可以认为羟基是完全转化的。

4. 交联嵌段及接枝共聚物的合成

大分子单体与苯乙烯的反应用下式表示:



接枝共聚物,代号为 STL-S, STL 示大分子单体, S 示苯乙烯
遥爪低聚物与苯乙烯的反应用下式表示



交联多嵌段共聚物,代号为 DTL-S, DTL 示遥爪低聚物, S 示苯乙烯

在上述大分子单体,遥爪低聚物与苯乙烯的自由基共聚反应中,引发体系是采用过氧化环己酮与环烷酸钴氧化还原体系,根据所使用的遥爪低聚物及大分子单体的结构,不难看出所合成的嵌段及接枝共聚物中有交联结构。

5. 嵌段及接枝共聚物的阻尼性能

图 3、图 4 为不同分子量的遥爪低聚物与苯乙烯嵌段共聚物的动态力学谱图。

阻尼峰随着遥爪低聚物含量的增加而降低,这一结果与文献记载是一致的^[4,5]。在该类交联嵌段共聚物中,聚四氢呋喃链段起到内部增塑的作用。随聚四氢呋喃链段含量的

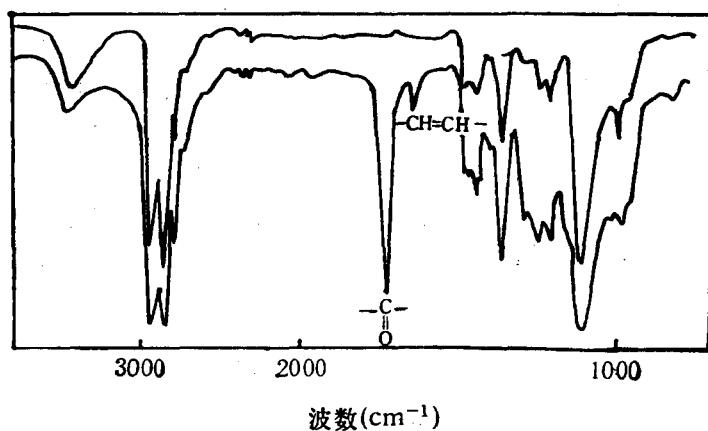


图2 PTHF 与顺丁烯二酸酐反应前后的 IR 谱图
(1) 反应前; (2) 反应后

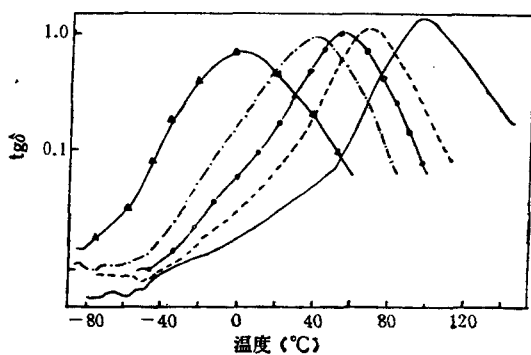


图3 嵌段共聚物 DTL-S 的 $tg\delta$ -T 曲线
DTL/S: — 20/80; --- 40/60; -○-○- 50/50;
-·-·- 60/40; -▲-▲- 80/20

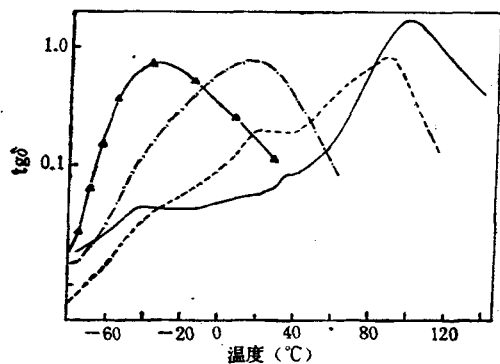


图4 嵌段共聚物 DTH-S 的 $tg\delta$ -T 曲线
DTH/S: — 20/80; --- 40/60;
-·-·- 60/40; -▲-▲- 80/20

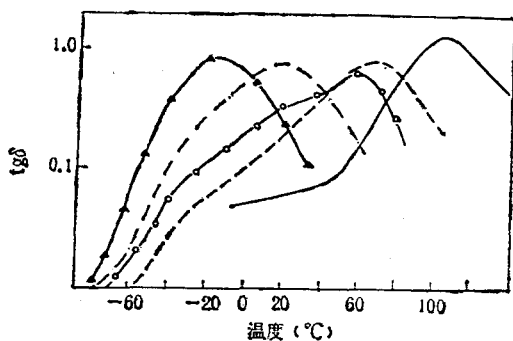


图5 接枝共聚物 STL-S 的 $tg\delta$ -T 曲线
STL/S: — 20/80; --- 40/80; -○-○- 50/50;
-·-·- 60/40; -▲-▲- 80/20

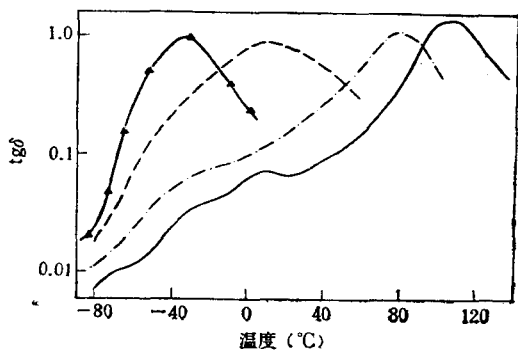


图6 接枝共聚物 STH-S 的 $tg\delta$ -T 曲线
STH/S: — 20/80; --- 40/60;
-·-·- 60/40; -▲-▲- 80/20

增加,交联密度增大,阻碍分子间的相对运动,宏观上表现为阻尼峰降低。图 5,图 6 分别为不同分子量的大分子单体与苯乙烯接枝共聚物的动态力学谱图,随着大分子单体含量的增加,阻尼峰具有由高到低再到高的变化趋势。这种变化趋势存在着一个明显的转折点,在此转变点的右侧,大分子单体主要起到增塑作用,使阻尼峰随着大分子单体的增加而下降;在转折点的左侧,随着大分子单体含量的增加,接枝共聚物结构中支链数目增加,链与链之间的缠结趋于加剧其结果增大了分子间相对运动时的摩擦,宏观上表现为阻尼峰的升高。另外,支链长度越长阻尼峰值 $\lg \delta$ 及 $\lg \delta > 0.5$ 的峰宽趋于增大,大分子含量高时,更加明显。

参 考 文 献

- [1] 陈忠笑、魏学荣、张天坤、张庆余,应用化学,1984,1(3),7.
 [2] Matsuda, K, *Chemtech*, 1974, 4(12), 744.
 [3] 周起清、曾泽夫、陈瑞芝、高学敏、肖汉雄,合成橡胶工业,1985,8(6),403.
 [4] 夏九林、余赋生、陈忠笑,高分子学报,1988,(4),274.
 [5] 刘景江、刘文忠、周华荣、侯春荣、余赋生、合成橡胶工业,1986,9(4),266.

SYNTHESIS AND DAMPING PROPERTIES OF POLYTETRAHYDROFURAN/POLYSTYRENE BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS

WANG Junliang, FAN Shixia and ZHANG Qingyu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Carboxyl vinyl terminated polytetrahydrofuran macromers and telechelic oligomers were synthesized from hydroxyl terminated polytetrahydrofuran by end group conversion. From these macromers or telechelic oligomers and styrene polytetrahydrofuran/polystyrene segmented and graft copolymers were synthesized and the effects of molecular structure on the damping properties of those copolymers were also studied.

Key words Macromer, Telechelic oligomer, Damping material