

聚环氧乙烷大单体与丙烯酸乙酯的共聚 及其规整接枝共聚物的表征*

刘 沿

谢 洪 泉

(青海医学院, 化学系, 西宁, 邮政编码: 810001)

(华中理工大学, 化学系, 武汉, 邮政编码: 430074)

摘 要

本工作研究了末端为甲基丙烯酸酯型的聚环氧乙烷大单体与丙烯酸乙酯的溶液自由基共聚。结果表明, 大单体接枝效率和共聚物分子量受单体总浓度、投料比、大单体分子量及引发剂等的影响, 接枝效率最高可达90%以上, 分子量可在 $5-15 \times 10^4$ 范围内变化。丙烯酸乙酯与大单体共聚的竞聚率为0.83。共聚物用萃取法精制后, 用IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、裂解色谱、GPC和膜渗透压计等进行了表征。证实产物有预期的规整接枝共聚物结构。平均接枝数为2—11。

关键词 大单体、自由基共聚、接枝共聚物、聚氧乙烯、聚丙烯酸乙酯

用大单体与一般小单体共聚, 可以得到侧链长度均一的规整接枝共聚物。Rempp及Masson等^[1]以碱金属醇化合物作为引发剂, 使环氧乙烷聚合, 然后以甲基丙烯酰氯作为封端剂, 得到了聚环氧乙烷大单体(PEO), 或用不饱和的碱金属醇化合物作引发剂, 以烷基氯为封端剂, 也得到了PEO大单体。Ito等^[2]研究了以对-乙烯基氯化苄为封端剂得到的PEO大单体与苯乙烯共聚的活性。谢洪泉等^[3]则采用萘钾作引发剂, 二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 甲基丙烯酰氯(MAC)为封端剂, 改进了PEO大单体的合成方法, 指出该法的合成时间短, 分子量分布窄, 分子量范围宽。还报道了PEO大单体与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等共聚物的两性性质。

本工作报道用上述改进法合成的大单体与丙烯酸乙酯(EA)在溶液中的共聚条件及竞聚率。得到的接枝共聚物经萃取精制并用IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、裂解色谱、GPC等表征, 测得其平均接枝数。

实 验 部 分

1. 原料

环氧乙烷系工业品, 通入装有KOH固体的甲苯内放置过夜, 以除去醛、酸等杂质, 再加热通入有4A分子筛的甲苯中。使用时蒸至干燥的冷阱中。EA用NaOH溶液洗涤, 以无水氯化钙干燥, 在 Cu_2Cl_2 上减压蒸馏而得。DMSO用分子筛(4A)干燥过夜, 在氮气保

* 1990年3月27日收到; 国家自然科学基金资助项目。

护下减压蒸馏。萘在常压下升华一次。四氢呋喃 (THF) 在 FeSO_4 上常压蒸馏, 用 CaH_2 干燥。苯用 4A 分子筛干燥过夜。引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 用乙醇重结晶。

萘钾引发剂由 14g 精制萘与 70ml THF 和 5g 除去表面氧化层的金属钾, 在氮气保护下反应 4 小时制得, 置于冰箱中过夜, 上层墨绿色溶液用 0.1mol/l 盐酸标定其浓度, 以甲基橙为指示剂。

MAC 由甲基丙烯酸与 PCl_3 、 SnCl_4 和对苯二酚在 50℃ 搅拌反应, 投料比为 100:54:1:1 (重量)。滴完 PCl_3 后升温到 60℃, 保持 30 分钟, 产物在 Cu_2Cl_2 上减压蒸馏两次而得。

2. 大单体合成

在干燥瓶中加 70ml 纯 DMSO 及 30ml 纯环氧乙烷, 在氮气保护下缓慢滴加萘钾至淡黄绿色不褪为止, 以除去杂质。再迅速注入计量的萘钾, 冰浴中搅拌反应 1 小时, 升温至 30℃ 反应 6 小时, 然后注入 6 倍于萘钾 mol 数的 MAC, 在 30℃ 进行封端反应 4 小时, 滴至 5 倍的无水乙醚中沉淀, 过滤, 洗涤, 再用氯仿溶解, 无水乙醚重沉淀一次。最后真空干燥。

3. PEO 大单体与 EA 共聚及其共聚物的精制

在纯氮气保护下将大单体溶于干燥苯中, 加入 EA 及 AIBN, 于 60℃ 磁力搅拌下共聚一定时间, 用少量对苯二酚的二氧六环溶液终止反应。挥发除去溶剂, 再于真空下 45℃ 干燥。

粗产物用蒸馏水萃取四次, 每次 24 小时, 以除去未反应的大单体。干燥称重, 再用乙醚/丙酮 (3/7 体积比) 混合溶剂在室温下浸泡 4 次, 每次 24 小时, 以除去 EA 的均聚物。按下式算得接枝物中 PEO-MA 大单体的重量分数 W_g :

$$W_g = \frac{\text{大单体用量} - (\text{粗产物重} - \text{水萃取余量})}{\text{精制后接枝物重}}$$

4. 接枝共聚物的表征

IR 用 Perkin-Elmer 580B 型 IR 仪测试, 样品于室温以 CHCl_3 溶液在 KBr 晶片上涂膜。

$^1\text{H-NMR}$ 以美国 EM-360 型 60MHz $^1\text{H-NMR}$ 仪测试, 溶剂为 CDCl_3 , 内标 TMS。

气相裂解色谱 (PGC) 以上海分析仪器厂 103 型气相层析仪及 XP-12 型居里点裂解发生器测试, PEG-20M 柱, 柱温 100℃, 检测器; FID, 裂解温度 590℃, 时间 7.5 秒, 样品量 0.1mg。

用国产 SN-01 型 GPC 仪及日本岛津 LC-4A 型高效液相色谱仪测分子量分布, THF 为淋洗剂。HSG40-HSG60PSt 填料柱串联, 柱效 10000 理论塔板数/米。

大单体分子量用德国 Knauer-1100 气相渗透仪 (VPO) 测试, CHCl_3 或甲苯为溶剂。接枝物分子量由武汉大学研制的改良型 Bruss 膜渗透计测试, 溶剂 DMF, 温度 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

结果与讨论

1. 共聚反应条件的影响

大单体的转化率也就是接枝效率 (GE) 由下式计算:

$$GE = \frac{\text{大单体投料量} - \text{未参加反应大单体重量}}{\text{大单体投料量}} \times 100\%$$

$$EA \text{ 转化率} = \frac{\text{产物总重量} - \text{大单体投料量}}{\text{小单体 EA 投料量}} \times 100\%$$

(1) 单体浓度的影响 由图 1 可见, GE 随单体总浓度的变化呈现一峰值。因为适当增加单体总浓度, 可以增加活性链与单体的碰撞几率, 减少向溶剂链转移的机会。但浓度过大, 则粘度增大, 小单体运动受阻的程度大大低于大单体, 不利于大单体的反应, 所以 GE 下降。接枝物 \bar{M}_n 随浓度增大而增大, 这类似一般小单体自由基共聚的规律, 即动力学链长随单体浓度增加而增长。

(2) 引发剂 AIBN 用量的影响 见图 2, 随 AIBN 用量的增加, GE 稍有增加, 接枝物 \bar{M}_n 则随 AIBN 用量增加而下降。这是因为引发剂浓度增大后, 活性中心数目增多, 每个活性链分配到的单体数目减少, \bar{M}_n 下降。 \bar{M}_n 下降使体系粘度相对减小, 有利于大单体扩散, 因而 GE 略有增加。

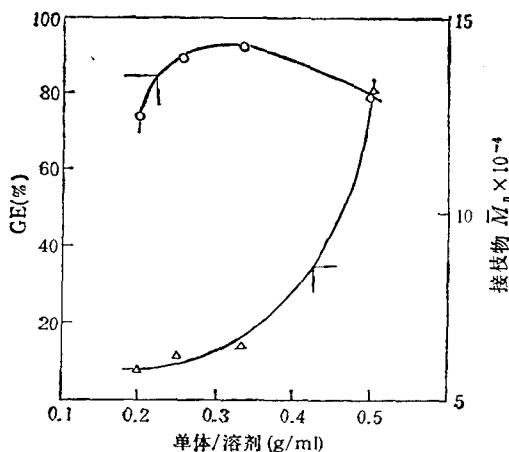


图 1 单体浓度与 GE 及接枝物 \bar{M}_n 的关系

聚合条件: 60°C , AIBN 0.15% (wt), 苯, PEO:
EA = 3:7 (wt), $\bar{M}_{n,0} = 3300$, 24h

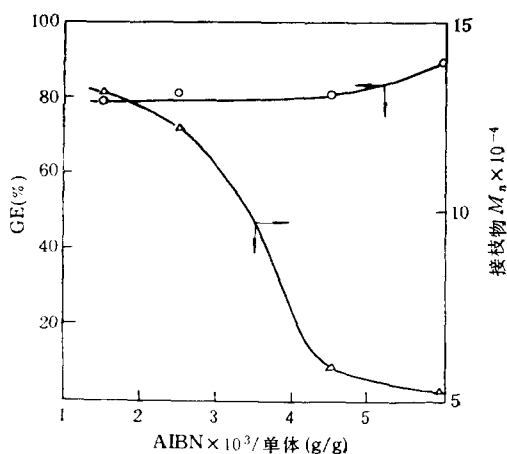
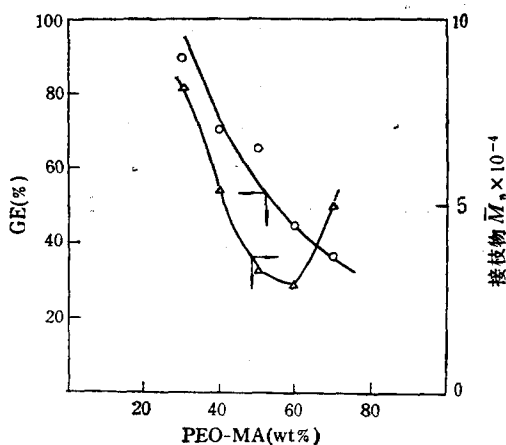


图 2 AIBN 用量与 GE 和接枝物 \bar{M}_n 的关系

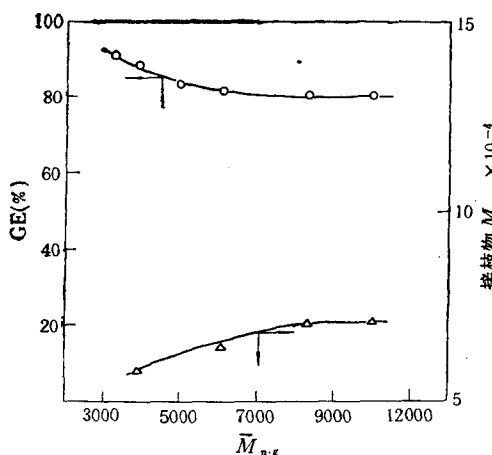
聚合条件: 单体:溶剂 = 1g/2ml, 其余同图 1.

(3) 投料中大单体含量的影响 随原料中 PEO-MA 含量 (wt%) 增加, GE 明显下降; \bar{M}_n 也下降, 但有一转折点 (图 3)。前者可能是大单体含量增加, 使体系初始粘度增大, 大单体自身扩散较难, 减小了与活性链的碰撞几率。 \bar{M}_n 出现转折可以这样理解, 体系粘度增大, 一方面使大单体扩散困难, 不利于 \bar{M}_n 的提高, 另一方面则会使活性链扩散困难, 不易发生链转移和终止, 相当于自由基寿命延长^[4], 但大单体扩散虽然不易, 小单体却仍可扩散至活性链, 因而又有利于 \bar{M}_n 提高。当前一因素占主导时, 表现为 \bar{M}_n 下降, 后一因素成为主导时则表现为 \bar{M}_n 的提高。

(4) 大单体分子量 ($\bar{M}_{n,0}$) 的影响 $\bar{M}_{n,0}$ 增大, GE 缓慢下降, 当 $\bar{M}_{n,0}$ 大于 6000 时, GE 近于恒定 (图 4), 这可以说明大单体的活性受其本身分子链长度的影响不大^[5]。随

图 3 投料中大单体含量与 GE 和接枝物 $\bar{M}_{n,c}$ 的关系

聚合条件: 单体/溶剂=1g/4ml, 其余同图 1.

图 4 大单体分子量 $\bar{M}_{n,g}$ 与 GE 和接枝物 $\bar{M}_{n,c}$ 的关系

聚合条件: 单体/溶剂=1g/4ml, 其余同图 1.

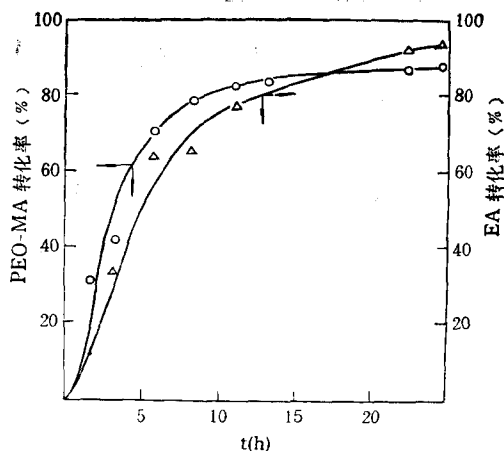


图 5 大单体与 EA 的转化率和反应时间的关系

聚合条件: 同图 1, 单体/溶剂=1g/4ml.

$\bar{M}_{n,g}$ 增大, 接枝物分子量 ($\bar{M}_{n,c}$) 有所增大, 这是由于 $\bar{M}_{n,g}$ 增大, 体系粘度增大, k_t 比 k_p 下降更大, 因而分子量增加, 但 $\bar{M}_{n,g}$ 达 8000 以上, 则增加不明显。

(5) 共聚时间与单体转化率的关系 大单体与 EA 转化率均随反应时间延长而提高 (图 5)。前一阶段, 大单体转化率高于 EA, 而后一阶段正好相反。这一现象说明大单体末端双键的反应活性相当高, 反应初期较多地进入共聚物分子链。这是因为大单体的双键有甲基取代, 比 EA 的双键活性高, 并且有一个大单体分子接上去, 就相当于几十或上百个 EA 分子接上去了。反应的前一阶段, 体系粘度不大, 有利于大单体扩散。随反应的进行, 体系粘度逐渐增大, 大单体扩散困难, 并且其浓度相对地降低, 减小了反应几率, 使后期的转化率增加缓慢, 以致最后 EA 转化率超过了大单体。

(6) 小单体竞聚率 r_2 的估算

采用 Kennedy 简化公式^[6]:

$$r_2 = \frac{\ln(1 - P_2)}{\ln(1 - P_1)}$$

P_1 和 P_2 分别为大单体和小单体的转化率。此式适用于较高转化率下的 r_2 值估算。

由表 1 可见,根据实验结果计算出 r_2 为 0.83 左右,EA 与 MMA 共聚的文献值 r_2 是 0.47^[7],而与大单体共聚的 r_2 大于 0.47。这可能是由于大单体的端基因空间位阻以及体系粘度大,反应比较困难,其 k_{21} 与 MMA 相比肯定会小一些,因此 $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.83$,比 MMA 的 0.47 要大。就反映相对活性的 $1/r_2$ 来说,大单体的比 MMA 的小,这也说明大单体的活性要比 MMA 小些。

表 1 EA 的竞聚率 r_2 与转化率的关系

共 聚 时 间 (h)	PEO-MA 转化率 P_1 (%)	EA 转化率 P_2 (%)	r_2
1.6	30.9	26.5	0.833
5.7	70.7	64.1	0.834
10.9	82.9	77.0	0.832

2. PEA-g-PEO 的表征

(1) 共聚物的纯化 表 2 是以 PEO-MA 和 PEA 混合物做的萃取对照实验。结果表明,萃取效果良好。用 GPC 检测萃取后产物为单峰。

表 2 PEO-MA 与 PEA 各 2g 的共混物萃取实验结果

萃 取 次 数	萃取出 PEO-MA 重量 (g)	萃取出 PEA 重量 (g)
第 一 次	1.8864	1.8144
第 二 次	0.0913	0.1530
第 三 次	0.0207	0.0311
第 四 次	0.0014	0.0011
合 计	1.9998	1.9996
占投料量(%)	99.96	99.98

(2) 共聚物的表征 精制后的 PEA-g-PEO 红外图谱(图 6)显示了 PEO 的特征吸收带 950cm^{-1} ; 1125cm^{-1} 是 C—O—C 的不对称伸缩振动; 1735cm^{-1} 是 PEA 羰基伸缩振动; 1031cm^{-1} 为伯醇酯 O—C—C 的伸缩振动; 2880cm^{-1} 代表醚的 CH_2 反对称振动。

图 7 中 $\delta 3.90-4.27$ 的四重峰和 $\delta 1.13-1.35$ 的三重峰表明有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 结构, $\delta 3.63$ 是 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ 中质子的反映, $\delta 7.23$ 是溶剂中少量 CHCl_3 产生的。说明接枝物有预期的两种单元的结构(见图 7 上)。

PGC 对于鉴别组成相似的高分子(例如同系物和共聚物)或同类高分子的细微结构差别,反应都比较灵敏。组成相同的无规、嵌段或接枝共聚物与混合物裂解产生的特征碎

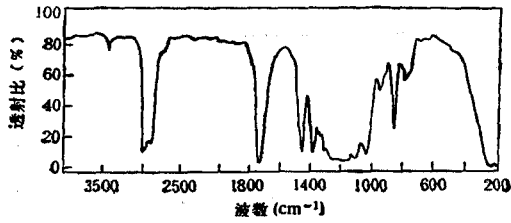


图 6 PEA-g-PEO 的 IR 谱图

片的量各不相同,有明显的区别和规律。在与共聚时相同的条件下制备的均聚物 PEA 和 PEO-MA 按精制后接枝共聚物中二者的比例混合均匀,图 8a 是这种共混物的 PGC 谱图。图 8b 是精制的相应接枝共聚物的 PGC 谱图。两图对比的结果见表 3。

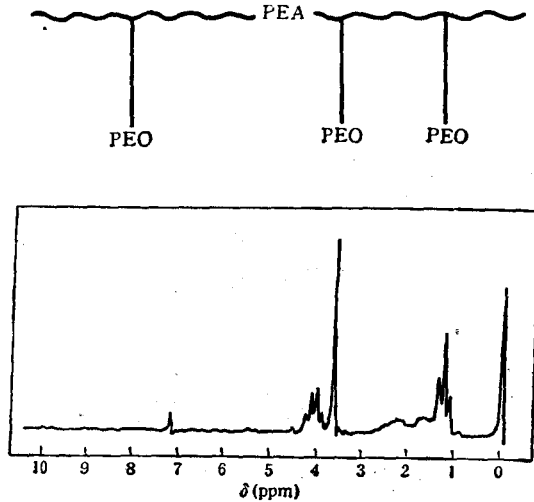
图 7 PEA-g-PEO 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱,溶剂 CDCl_3 。

表 3 接枝物与共混物 PGC 数据比较

样品	特征裂解产物	EtOH	EA	峰高比 EtOH/EA
	保留时间 峰高(mm)	1'26''	2'6''	
PEA-g-PEO		56	52	1.08
PEA + PEO-MA		67	44	1.52
PEA		147	109	1.35

特征裂解产物 EA 和 EtOH 的峰高及其峰高比均有明显差别。接枝物的 EA 峰高 > 共混物的 EA 峰高,峰高比则是接枝物 < 共混物。说明精制过的共聚物中的 PEO-MA 枝链确实是以化学键与主链 PEA 相连的。

(3) 共聚物的结构参数

接枝物的平均接枝数 \bar{N}_g ,按下式计算:

表 4 接枝共聚物的 \bar{N}_g 及相关参数

$\bar{M}_{n,g}$	$\bar{M}_{n,c} \times 10^{-4}$	W_g	\bar{N}_g
3300	13.1	0.271	10.7
3300	7.9	0.262	6.3
3300	10.0	0.253	7.7
3300	5.8	0.227	4.0
3890	7.1	0.266	2.3
3290	6.1	0.240	4.4
3300	5.8	0.296	5.2
3300	6.4	0.222	4.3
3300	5.8	0.242	4.2
3300	5.3	0.242	3.9
3300	12.2	0.237	8.8
10020	7.1	0.283	2.0
6100	6.4	0.230	2.4

$$\bar{N}_g = \frac{\bar{M}_{n,c} \times W_g}{\bar{M}_{n,g}}$$

W_g 为接枝物中 PEO-MA 的重量分数; $\bar{M}_{n,c}$ 和 $\bar{M}_{n,g}$ 分别表示接枝共聚物和 PEO-MA 的数均分子量, 依次用膜渗透压法及 VPO 法测得。

由表 4 可见, \bar{N}_g 在 2—11 的范围, 其分布较宽。上述结果是在不同反应条件下得到的, 所以, 可通过改变条件获得所希望的 \bar{N}_g 范围, 达到高分子设计的目的。

参 考 文 献

- [1] Rempp, P., Masson, P., Vargas, J. S. and Franta, E., *Plaste und Kautschuk*, 1981, 28, 365.
- [2] Ito, K., Tsuchide, H. and Kitano, T., *Polym. Bull.*, 1986, 15, 425.
- [3] Xie Hongquan, Liu Jin, Xie Dong, *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 1119.
- [4] North, A. M., "The Kinetics of Free Radical Polymerization", Chapter 6, Pergamon Press, 1966.
- [5] Ito, K., Usami, N. and Yamashita, Y., *Macromolecules*, 1980, 13, 216.
- [6] Kennedy, J. P. and Lo, C. Y., *Polym. Bull.*, 1982, 8, 63.
- [7] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook", p. II-249.

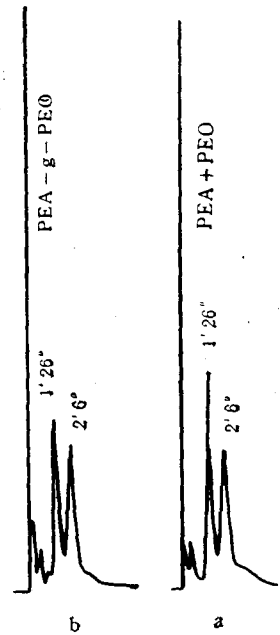


图 8 PEA-g-PEO 及其相应混合物的 PGC 图谱。

COPOLYMERIZATION OF POLYOXYETHYLENE MACROMERS WITH ETHYL ACRYLATE AND CHARACTERIZATION OF THE GRAFT COPOLYMERS

LIU Yan

(Qinghai Medical College, Department of Chemistry, Xining, Post code: 810001)

XIE Hongquan

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

ABSTRACT

Copolymerization of ω -methacryloyl polyoxyethylene macromers with ethyl acrylate (EA) in benzene using AIBN as initiator was studied. The effects of molecular weight of the macromers, charging ratio of the macromer to EA, total monomer concentration and amount of initiator on the grafting efficiency and molecular weight of the copolymers were reported. The highest grafting efficiency can reach above 90% and molecular weight of the copolymers varied from 5×10^4 to 15×10^4 . Reactivity ratio of EA with the macromer was determined to be 0.83. The graft copolymers were purified with extractions and the purified products were characterized with IR, $^1\text{H-NMR}$, PGC, GPC and membrane osmometry. The average grafting number of the copolymers varied from 2 to 11.

Key words Macromer, Radical copolymerization, Graft copolymer, Polyoxyethylene, Poly(ethyl acrylate)