

丁二烯—甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的阴离子聚合及表征*

周庆业 张邦华 宋谋道 郝广杰 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 讨论了用阴离子方法进行丁二烯与甲基丙烯酸甲酯共聚合的过程,并用 GPC、FTIR、NMR 和动态粘弹谱对共聚物进行了表征,证明所得聚合物为具有较高分子量、窄分布的二嵌段共聚物。

关键词 阴离子聚合, 丁二烯—甲基丙烯酸甲酯共聚物, 嵌段共聚物, 溶剂极性

阴离子聚合具有无终止聚合的特点,可以比较容易地控制高聚物的分子量及分布,合成不同预定结构的高分子化合物。此方法极大地促进了嵌段共聚物的发展,但在共聚物种类上,其发展是不平衡的。发展比较迅速的聚合物主要是由非极性烯烃单体制备的嵌段共聚物,而一些极性单体(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈)的阴离子聚合的发展却受到限制^[1]。主要是由于极性单体易发生副反应导致聚合终止。因此,开发极性单体的阴离子聚合及其应用,在理论上和实践上都有重要意义。目前,国外采用高真空技术对极性单体的阴离子聚合进行了大量研究^[2],在我国,阴离子聚合研究,特别是在极性单体的应用上,起步较晚。本工作采用严格纯化的各种溶剂及单体,用简单的设备而无需采用高真空技术,成功地将丁二烯与极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行阴离子共聚合反应,并对共聚物进行了表征,取得较好结果。

1 实验部分

1.1 试剂

丁二烯:燕山胜利化工厂提供,聚合级,纯度大于99.9%,用前经钠镜干燥24h以上。甲基丙烯酸甲酯:分析纯,上海试剂一厂,用前经CaH₂减压蒸馏两次。苯:分析纯,天津化学试剂二厂,以二苯甲酮为指示剂,用钠丝回流至兰色,在高纯氮保护下,二次蒸馏待用。四氢呋喃:分析纯,天津化学试剂一厂,精制方法如苯。正丁基锂:按文献[3]中所示方法合成并分析浓度,加2%四氢呋喃使其溶剂化。甲醇:分析纯,天津化学试剂二厂。1,1-二苯基乙烯(1,1-DPE):按文献[4]的方法合成,用前减压蒸馏二次,存于钠镜瓶中待用。高纯氮:纯度99.999%,天津瑞龙氮气厂,经三根分子筛柱和一根CuO柱净化。

1.2 阴离子聚合

本实验所用的各种玻璃仪器、针头、注射器及双尖钢管,均用洗液浸泡,用蒸馏

* 1993-03-09 收稿;国家自然科学基金资助项目

水洗净后于 120 °C 烘箱中烘 16h 以上, 趁热装配. 用双尖钢管将计量的苯转移到反应器中. 然后, 将丁二烯蒸入反应器中, 溶于苯, 用注射器注入预定量的正丁基锂引发剂, 剧烈震荡使其在丁二烯溶液中混合均匀, 溶液呈微黄色, 表明反应开始, 不断震荡反应器, 在 40 °C 水浴中反应 4h, 然后升温到 50 °C, 再反应 1h. 将三倍于苯的四氢呋喃, 用双尖钢管加入到丁二烯溶液中, 再用注射器加入过量引发剂 100% 的 1,1-DPE, 溶液立刻呈 1,1-DPE 阴离子的鲜红色, 表明丁二烯阴离子保持着活性, 并引发了 1,1-DPE. 将反应器浸于干冰-乙醇浴中, 使其至 -78 °C. 将甲基丙烯酸甲酯注入反应器, 红色很快消失, 保持 30min, 用甲醇终止阴离子活性. 聚合物用甲醇沉淀、洗涤, 40 °C 下真空干燥.

1.3 样品精制

用聚丁二烯的良溶剂己烷和聚甲基丙烯酸甲酯的良溶剂丙酮, 分别抽提聚合物, 每种溶剂抽提 40h 以上, 除去聚合物中的均聚物, 抽提后的聚合物在真空烘箱中, 于 760mmHg、50 °C 条件下干燥一周, 产物收率大于 90%. 所得精制聚合物作为结构表征的试样.

1.4 结构表征

分子量及分子量分布: 美国 WATERS 公司 244 型液相色谱仪, 校准曲线 $\lg M_n = 9.9903 - 0.2086T_R$, 标准物质 PS. 所测分子量为相对分子量.

核磁共振 (NMR): EL360 型核磁共振仪, 以 CDCl_3 为溶剂, HMDS 为参照物, 频率 90MHz.

红外光谱 (FTIR): 聚合物溶于氯苯中, 在 KBr 晶片上成膜, 真空干燥一周. 用美国 Nicolet 公司 5DX 型付立叶红外光谱仪测定聚合物的红外光谱.

动态力学分析 (DMA): 共聚物溶于氯苯中, 浇铸成 0.2mm 厚的薄膜, 在真空下干燥一周. 用日本的 RHEO-VIBRON DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测定共聚物动态力学性能, 工作频率 110Hz, 升温速度 2 °C/min, 温度范围 -150 °C ~ +200 °C.

2 结果与讨论

2.1 共聚物分子量及分布

严格纯化单体和溶剂, 在简单的实验室条件下, 无需用复杂的高真空技术, 得到了令人满意的高分子量和窄分布的丁二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物 (PBD-b-PMMA), 其结果如图 1 和表 1 所示.

Tab.1 The main parameters of copolymer PBD-b-PMMA

Sample No	PBD		PMMA		$M_n \times 10^4$	M_w/M_n
	Total	1,4 (%)	Total	Synatactic (%)		
M ₅	42	85	58	72	1.60	1.3
M ₆	48	87	52	74	3.39	1.2
M ₇	38	81	62	74	4.93	1.3
M ₁₀	40	86	60	71	8.52	1.2
M ₁₃	29	61	71	72	12.7	1.4

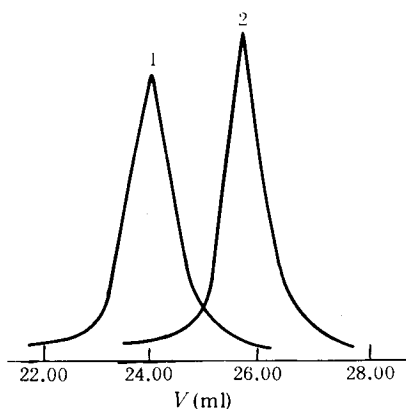


Fig.1. The GPC spectra of copolymers
1- M_{10} 2- M_6

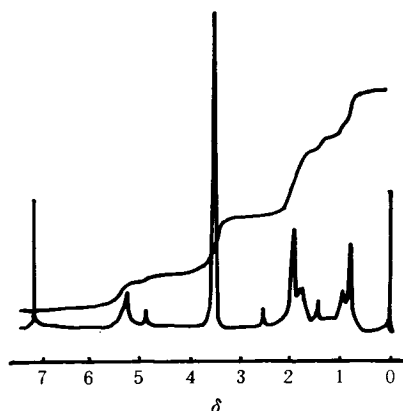


Fig.2 The ^1H -NMR spectrum of copolymer M_{10}

单体在进行阴离子聚合时, 其活性是与单体的半波电位大小有关的. 任何一种单体形成的阴离子, 能很快地引发小于它本身的半波电位的单体^[9]. 丁二烯的半波电位为 2.6, 而甲基丙烯酸甲酯的半波电位为 2.0, 两者相差很大. 如丁二烯阴离子直接引发甲基丙烯酸甲酯, 由于丁二烯阴离子活性很大, 当与活泼的单体甲基丙烯酸甲酯反应时, 易发生副反应. 故合成了 1,1-DPE. 其半波电位为 2.26. 由于苯环的空间位阻效应, 1,1-DPE 只能被丁二烯阴离子引发聚合, 而不会自聚, 同时, 它又可以引发甲基丙烯酸甲酯聚合. Freyss^[6] 曾将此法用于 PS-PMMA 共聚物的制备. 可见, 1,1-DPE 的存在, 可减少极性单体阴离子聚合的副反应发生. 得到二嵌段共聚物.

2.2 共聚物的核磁共振表征

图 2 为 PBD-b-PMMA 嵌段共聚物的核磁共振谱图. 由图可以看出, 聚合物具有预期的全部特征. 在 $\delta=3.60$ 处, 出现了一 OCH_3 中质子的化学位移峰, 而在 $\delta=0.80$, 0.95 及 1.20 处, 分别出现了 PMMA 中 $-\text{CH}_3$ 基团三种不同立构体质子的化学位移峰. 实验结果表明, 由本实验合成的共聚物, 其中 PMMA 段主要是以间同立构体存在的, 而其它两种立构体含量较少. 图 2 中在 $\delta=5.30$ 及 4.90 处还分别出现了丁二烯 1,4 聚合物中 $\text{CH}=\text{CH}$ 中质子的化学位移峰和 1,2 聚合物中 $=\text{CH}_2$ 基团中质子的化学位移峰. $-\text{CH}_3$ 基团的化学位移峰为 $\delta=1.85$. 经计算共聚物中 1,4 结构聚丁二烯的含量为 80% 左右, 证明在非极性溶剂中丁二烯主要是进行 1,4 聚合. 本实验合成的丁二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的结构参数计算结果列于表 1. 由此可见, 控制溶剂极性和反应条件, 采用阴离子聚合方法可得到具有预期结构的嵌段共聚物.

2.3 共聚物的红外光谱

PBD-b-PMMA 嵌段共聚物的红外光谱见图 3. 酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动峰在 1740cm^{-1} 处, 这个峰是酯类化合物的特征峰, 可用来确定酯基的存在. 另外, 在 1170cm^{-1} 和 1145cm^{-1} 处出现的双峰也是 PMMA 所具有的特征, 更证明了共聚物中有 PMMA 存在. 在 1650cm^{-1} 处出现的 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键的伸缩振动峰, 证明共聚物中含有聚丁二烯结构. 一般说来, 如果含有共轭双键, 由于共轭效应, 其 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键

伸缩振动频率向低波数方向移动, 在 1630cm^{-1} 处出现振动峰, 而图 4 中的峰在 1650cm^{-1} 处, 因此, 此处为丁二烯中碳-碳双键的伸缩振动, 可以肯定共聚物中聚丁二烯的存在. 图中 965cm^{-1} 谱带是反式不饱和基团的面外弯曲振动, 而 910cm^{-1} 谱带则证实了末端乙烯基的存在, 说明共聚物中含有 1,2 聚合的丁二烯结构, 这与核磁共振所得结果相一致. 750cm^{-1} 左右的谱带为顺 1,4 聚合的丁二烯的 CH 面外弯曲振动. 因此, 共聚物中同时存在着 1,4 聚合丁二烯的顺反异构体.

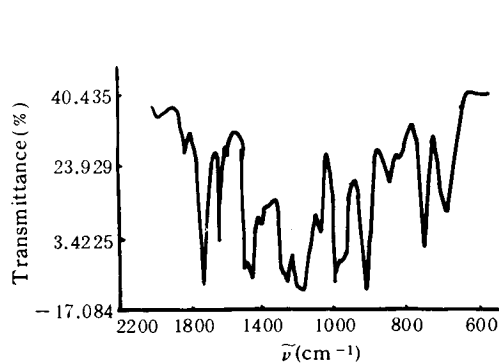


Fig.3 The FTIR spectrum of copolymer M_{10}

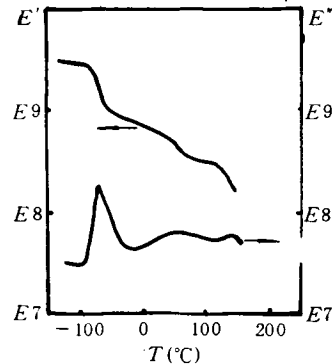


Fig.4 E' , E'' - T curve of copolymer M_{10}

2.4 共聚物的动态粘弹行为

动态粘弹谱图在一定程度上反映出共聚物的相结构. 由共聚物 M_{10} 的动态粘弹谱图 (图 4) 的 E' 、 E'' - T 曲线, 可以看到共聚物有二个玻璃化转变温度 (T_g). 具有二个 T_g , 说明 PBD-b-PMMA 是微相分离的两相结构体系, 每一相分别表现出自己的特性. 这再次证明了共聚物是以嵌段的形式存在的. 丁二烯在 $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一个玻璃化转变峰, 而 PMMA 的 T_g 则出现在 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$. 几

Tab.2 T_g of PBD-b-PMMA copolymers

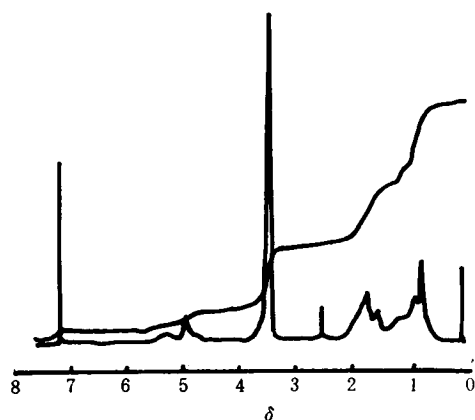
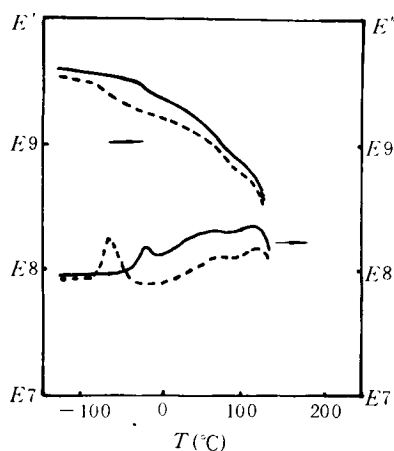
Sample No	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)
M_7	-67	+127
M_9	-66	+127
M_{10}	-67	+127
M_{13}	-20	—

种共聚物的 T_g 列于表 2.

2.5 溶剂极性对共聚物结构的影响

在实验中, 考察了溶剂极性对共聚物结构的影响. 在苯中, 加入过量的四氢呋喃, 然后加入丁二烯聚合, 如图 5 M_{13} 的 NMR 谱图所示. 可看出, $\delta=5.30$ 处出现的丁二烯 1,4 结构单元双键碳原子上氢质子和 4.90 处出现的 1,2 结构单元上非端基氢质子的化学位移峰强度与图 2 中不同. 从两个峰的积分高度可求出 1,4 结构的百分含量. 由表 1 知, 与其它非极性溶剂中得到的丁二烯不同, 在极性溶剂中, 1,2 结构丁二烯含量增加. 说明溶剂极性增加, 有利于丁二烯的 1,2 聚合, 这一点与其它文献^[7]报道的结果一致.

从聚合物 M_{13} , M_7 的动态粘弹谱图 (图 6) 也可以看出溶剂极性对共聚物结构的影响. 溶剂极性增加, 1,2 结构含量增加, 其 T_g 由 $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. 这是因为乙烯基存在于侧链, 影响碳-碳链分子内旋转, 故 T_g 升高. 据文献 [8] 报道, 溶液法丁苯与

Fig.5 The ^1H -NMR spectrum of copolymer M_{13} Fig.6 E' , E'' - T curves of copolymers with different vinyl content
----- M_{13} — M_7

乳液法丁苯的 T_g 与乙烯基含量成正比, 说明乙烯基的含量对产物的 T_g 确有影响。

致谢 承蒙南京大学程 铭时教授和王治流副教授协助测定共聚物的分子量和分子量分布特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Long T E, Subramanian R, Ward T C. *et al. Polym Prep.* 1986, **27**(2): 258
- [2] 莫顿 M 著. 阴离子聚合的原理和实践. 余鼎声, 范治群译. 北京: 轻工业出版社, 1988
- [3] 吴承佩, 周彩华, 栗方星. 高分子化学实验. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1989, P58
- [4] Gilman, Crawford. *J Am Chem Soc.* 1923, **45**: 567
- [5] Levy, M, Szwarc M. *J Am Chem Soc.* 1960, **82**: 321
- [6] Freyss D, Rempp P, Benoit H. *J Polym Sci, Part B*, 1964 **2**(2): 217
- [7] Jinkins A D. *Progress in Polymer Science*, 1986, **1**: 108
- [8] Ledwith A, North A M. *Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials*. Chapman and Hall, London, 1974, P128

ANIONIC COPOLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(BUTADIENE) – BLOCK – POLY (METHYLMETHACRYLATE) COPOLYMER

ZHOU Qingye, ZHANG Banghua, SONG Moudao,
HAO Guangjie, HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The known structure block copolymers could be obtained through anionic polymerization, if the solvents and monomers were purified rigorously. This paper described the procedure about the synthesis of poly(butadiene)–block–poly(methyl methacrylate) copolymers. The polarity of solvents used for polymerization affects drastically the tacticity of polybutadiene. As the butadiene polymerized in THF instead of benzene, its T_g increases from $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results from the characterization of GPC, FTIR, NMR and DMA demonstrated that the polymers obtained were block copolymers with contents more than 80% 1,4 polybutadiene and 70% syndiotactic PMMA.

Key words Anionic polymerization, Poly (butadiene) – block – Poly (methyl methacrylate) copolymers, Blockcopolymer, Solvent polarity