

· 研究简报 ·

α -甲基丙烯酸 2,3-环氧丙基酯与 α -甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物的合成与鉴定*

张洪敏 侯元雪 程 翀

(北京化工大学高分子系 北京 100029)

关键词 α -甲基丙烯酸 2,3-环氧丙基酯, 甲基丙烯酸甲酯, 嵌段共聚物

α -甲基丙烯酸 2,3-环氧丙基酯(EPMA)含有两个可进行阴离子聚合的基团, 即 α 位 C=C 双键和酯基上的环氧基。控制适当的聚合条件可使 α 位双键选择性地 进行阴离子聚合而一步合成每个重复单元上均带有环氧基团的窄分布($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.10$)PEPMA^[1]。本研究进一步探讨反应时间对聚合反应过程、温度对聚合物立构规整性的影响, 并通过改进单体的精制方法, 试图合成单分散($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.05$)官能性 PEPMA。同时, 通过与 α -甲基丙烯酸甲酯(MMA)的阴离子共聚, 对单体的聚合顺序、共聚物组成比、分子量及分子量分布等进行探讨, 并对所得聚合物进行表征。

1 反应时间对 EPMA 阴离子聚合的影响

单体 EPMA 由 α -甲基丙烯酸钠盐与环氧氯丙烷反应制得。其精制方法为用无水 MgSO_4 干燥一昼夜后, 真空下用 CaH_2 继续搅拌干燥 20h 以上, CaH_2 存在下减压蒸馏两遍, 使用前再在无溶剂苯基氯化镁存在下减压蒸出。单体 MMA 及溶剂 THF 的精制、引发剂 1,1'-二苯基己基锂(DPHL)的合成等均采用传统方法^[2]。

聚合均在充 N_2 反应瓶中、磁力搅拌下进行。反应瓶预先用高温火焰烘烤, 然后充 N_2 保持正压, 如此反复三次。加料采用干燥注射器。首先加入溶剂和引发剂, 搅拌冷却至一定温度后加入 EPMA。聚合完成后将聚合物在乙醇中沉淀, 然后再溶于 THF 中进行二次沉析。过滤、乙醇洗涤、于 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 8h 以上。聚合物的测试同前文报道^[1]。

与苯乙烯等非极性单体不同, α -甲基丙烯酸酯类单体的精制难度较大^[3,4]。由于 EPMA 中又有反应性很强的环氧基团, 其精致方法又将不同于一般 α -甲基丙烯酸酯。我们曾用 CaH_2 干燥法对其进行了精制, 但还难以达到阴离子聚合要求的高纯度^[3]。本研究中聚合前采用了无溶剂 Grignard 试剂苯基氯化镁作精制剂减压蒸馏的方法。由于无溶剂, 该精制剂不会引发 EPMA 聚合, 虽然可与 EPMA 的环氧基发生单分子反应而损失少量 EPMA, 但苯基氯化镁与含活泼氢杂质的反应速率更快。

在采取上述精制措施的基础上, 探讨了 EPMA 的阴离子聚合过程。由表 1 可见, 随聚合反应的进行, 单体转化率提高, 所得聚合物分子量增大, 但其聚合速率大大慢于 MMA^[2]。与聚合时间无关, 所得聚合物的分子量分布始终保持单分散性, 说明整个聚合

* 1995-01-23 收稿; 1995-06-27 修稿; 国家自然科学基金资助课题

过程中无链转移和终止反应发生. 用 CaH_2 对 EPMA 进行精制, 并在同样条件下聚合所得聚合物的 $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.07 \sim 1.09^{[1]}$, 而本研究中这一结果 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.02$) 接近理论值, 一般极性单体的阴离子聚合很难达到这一分布值. 如 MMA 的阴离子聚合, 由于聚合速率过快, 很难做到所有引发剂同时引发、同步增长, 因此在其 GPC 图谱的低分子量一侧往往出现拖尾现象^[24].

Tab.1 Anionic polymerization of EPMA in THF at -60°C ^a

No.	$t(\text{min})$	Conv.(%)	$\overline{M}_n 10^{-3}(\text{Calcd})$	$\overline{M}_n 10^{-3}(\text{Obsd})^b$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n^b$
1	2.5	20	0.84	4.94	1.01
2	10	50	1.74	8.34	1.02
3	20	77	2.54	8.76	1.01
4	30	83	2.71	9.10	1.02

a. $[\text{I}]_0 = 17.4 \text{ mmol/L}$, $[\text{M}]_0 = 0.365 \text{ mol/L}$. b. Determined by GPC measurements on the basis of calibration with standard poly(MMA)s

与单体的精制方法无关, 引发阶段的副反应, 即 DPHL 与单体环氧基的反应是不可避免的. 开环后形成的醇锂盐在较低温度下不再能引发 EPMA 聚合, 因此引发效率较低. 分子量的实测值与设计值相差较大(表 1). 但一旦 DPHL 与 EPMA 的双键反应形成了甲基丙烯酸酯碳阴离子, 在较低温度下其活性不足以使环氧基开环而只能与 EPMA 双键反应, 因此在增长过程中无链的转移和链的终止, 聚合反应可顺利进行而得到单分散 PEPMA.

2 聚合温度对 PEPMA 立构规整性的影响

由表 2 可见, 在 $-60 \sim 0^\circ\text{C}$ 范围内, 所得 PEPMA 中间同结构(S)含量均在 50% 以上. 极性溶剂 THF 的使用有利于间同结构的生成^[5], 且聚合温度越低, 间同结构含量越高. 但当聚合温度高于 -40°C 后, 间同(S)、无规(H)及全同(I)结构含量无明显变化.

Tab.2 Tacticity of poly(EPMA)s prepared at different temperatures^a

$T(^\circ\text{C})$	-60	-40	-20	0
S(%)	65	56	57	55
H(%)	23	34	35	37
I(%)	12	10	8	8

a. Determined by $^1\text{H-NMR}$ measurements

3 嵌段共聚物的合成

于 -60°C 、THF 中, 用 DPHL 作引发剂, EPMA 与 MMA 双嵌段共聚物的合成结果列于表 3. 无论两种单体的加料顺序如何, 均得到了分子量分布较窄的嵌段共聚物 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.03 \sim 1.12$). 但当设计分子量较大时, 分子量分布有稍稍变宽的趋势(No. 6,8). 由于 MMA 参与聚合反应, 因此分子量分布均宽于 EPMA 均聚物, 但引发效率高于均聚物的合成. 实测分子量与设计分子量之查变小. GPC 测试表明, 嵌段共聚物

均为单峰分布,说明嵌段效率均为 100%。表 3 所示嵌段共聚物中两段的组成比,在 NMR 的测试误差范围内均与设计值有较好的吻合性。

Tab.3 Preparation of diblock copolymer with DPHL in THF at -60°C *

No.	Polymerization Sequence		$t(\text{min})$		$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$		$\overline{M}_w / \overline{M}_n^b$	MMA / EPMA ^c	
	M_1	M_2	M_1	M_2	Calcd	Obsd ^b		Designed	Obsd ^d
5	MMA	EPMA	13	27	1.98	4.08	1.03	20 / 80	18 / 82
6	MMA	EPMA	15	15	3.90	7.91	1.11	20 / 80	22 / 78
7	EPMA	MMA	20	10	2.12	4.03	1.06	25 / 75	26 / 74
8	EPMA	MMA	15	15	5.86	10.8	1.12	47 / 53	47 / 53

a. $[I]_0 = 9.85 \text{ mmol/L}$, $[M]_0 = 0.415 \sim 0.451 \text{ mmol/L}$; b. Determined by GPC measurements on the basis of calibration with standard poly (MMA) s; c. Mass ratio in block copolymer; d. Determined by $^1\text{H-NMR}$ measurements

4 聚合物的鉴定

EPMA 均聚物及与 MMA 的嵌段共聚物不溶于水、乙醇、环己烷、四氯化碳等溶剂中,但溶于丙酮、甲苯、氯仿及乙酸乙酯中,说明均为线型聚合物。

从图 1 的 DSC 曲线可见,PEPMA 只有一个热容变化,并由此可得其 $T_g = 77.7^{\circ}\text{C}$ 。而嵌段共聚物 P(EPMA-b-MMA) 的比热容变化则有两个,说明聚合物中有两种不同组分。由此而得两个玻璃化转化温度分别为 $T_g(1) = 79.3^{\circ}\text{C}$ (PEPMA 段) 和 $T_g(2) = 94.5^{\circ}\text{C}$ (PMMA 段)。从图 2 的热失重曲线又可见,均聚物只有一个热分解起始温度 284.3°C ,而嵌段共聚物则呈两次性热分解,第一次失重 69.2%(PEPMA 段),这与用 NMR 所测嵌段共聚物的组成比一致(表 3)。

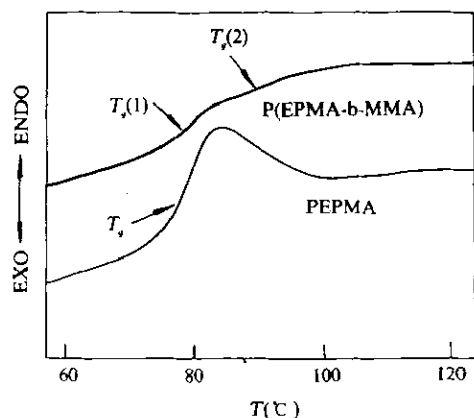


Fig.1 DSC thermograms for PEPMA (No.4) and P(EPMA-b-MMA) (No.8)

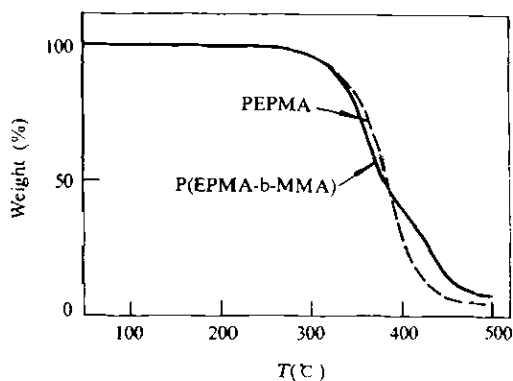


Fig.2 Thermogravimetric analysis curves of PEPMA (No.4) and P(EPMA-b-MMA) (No.7)

通过 $^1\text{H-NMR}$ 测试发现,单体 EPMA 中 α 位双键氢的吸收峰在聚合后消失而转变为均聚物 PEPMA 主链上亚甲基的吸收峰,但环氧基团的吸收峰则无变化,说明在上述聚合条件下只使 EPMA α 位 $\text{C}=\text{C}$ 双键选择性聚合而得到了侧基上定量带有环氧基的官能性 PEPMA。嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图又不同于 PEPMA,除多出了 MMA 酯基上甲

基氢的吸收峰外, 主链上亚甲基氢及 α 位甲基氢的吸收峰强度增大, 环氧基团的吸收峰也依然定量存在, 说明聚合物中 EPMA 段与 MMA 段共存, 且在嵌段共聚物的合成过程中, EPMA 也只是进行了 α 位 C=C 双键的选择性阴离子聚合, 共聚物中 EPMA 段的每个重复单元上也同样定量带有环氧基团。

参 考 文 献

- [1] 侯元雪, 张洪敏. 高等学校化学学报, 1995, 16(6): 974
- [2] Zhang H M, Ishikawa H, Fujimoto T, *et al.* *Polymer*, 1992, 33(4): 828
- [3] Allen R D, Long T E, McGrath J E. *Polym Bull*, 1986, 15(2): 127
- [4] 张洪敏, 侯元雪. 北京化工学院学报, 1993, 30(3): 37
- [5] Varshney S K, Hautekeer J P, Teyssie Ph, *et al.* *Macromolecules*, 1990, 23(10): 2618

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMER OF 2,3-EPOXYPROPYL METHACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE

ZHANG Hongmin, HOU Yuanxue, CHENG Chong

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The influence of polymerization time on the selective anionic polymerization of α C=C double bond in 2,3-epoxypropyl methacrylate (EPMA) has been investigated. Meanwhile, the block copolymer of EPMA and methyl methacrylate (MMA) has also been prepared. It is found that with the polymerization proceeding, the conversion of EPMA was going up, $\overline{M}_n$ becoming larger, but the molecular weight distribution did not change. The poly(EPMA)s produced are of very narrow molecular weight distributions ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.02$) and carry an epoxy group on their each repeating unit quantitatively. The block copolymers also possess narrow molecular weight distributions and the mass ratio of MMA to EPMA determined by NMR measurement is in good agreement with designed value.

Key words 2,3-Epoxypropyl methacrylate, Methyl methacrylate, Block copolymer