

研究简报

聚苯乙烯大分子单体与醋酸乙烯酯 接枝共聚物的合成及表征*

石明孝 戚国荣 刘 清 杨士林**

(浙江大学中心研究实验室, 杭州)

用大分子单体与小分子单体共聚是七十年代初才出现的合成接枝共聚物的一种新方法^[1,2]。通过共聚合反应而不是接枝反应同时形成主干及支链。这种接枝共聚物由于形成支链的大分子单体是预先合成的,其分子量分布较窄,又可调节控制,所以合成的接枝共聚物支链长短比较均一,副反应较少,链结构比较明确,因此也易于表征。

我们在合成分子量为10000—50000的聚苯乙烯大分子单体的基础上^[3],以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,进一步使大分子单体与醋酸乙烯酯(VAC)共聚,获得了不同支化度的梳状共聚物,同时对合成的接枝共聚物进行表征。

1. 接枝共聚物的合成及纯化

在氮气保护下,在三颈瓶中加入苯溶剂和一定量的聚苯乙烯大分子单体,搅拌溶解后,再加醋酸乙烯酯和过氧化苯甲酰,用恒温水浴加温,反应一定时间后,停止通氮气并终止其反应。将反应物倾入过量的汽油中沉淀,即有共聚物沉淀出来。将合成的共聚物在50℃真空烘箱中烘干,然后将共聚物剪碎,置于 Soxhlet 型抽提器中用环己烷抽提未反应的大分子单体,用甲醇抽提醋酸乙烯酯的均聚物,各用紫外光谱和红外光谱检测抽提液中是否有大单体和醋酸乙烯酯均聚物存在。待抽提结束后,将接枝共聚物在60℃真空烘箱中干燥至恒重。

2. 接枝共聚物的表征

(1) 接枝共聚物中苯乙烯含量的测定 由于接枝共聚物中含有聚苯乙烯(PS)的长支化链,因此可将聚苯乙烯与醋酸乙烯酯均聚物(PVAC)进行共混,用三氯甲烷溶解,滴加在盐片上挥发成膜,选用700cm⁻¹为苯乙烯的定量峰,1740cm⁻¹为醋酸乙烯酯的定量峰,基线点各为720—680和1900—1550cm⁻¹,求得吸光度比(A_{700}/A_{1740})与组成比(C_{St}/C_{VAC})的工作曲线如图1所示。实验点经最小二乘法回归处理后得到(1)式:

$$A_{700}/A_{1740} = (0.4194 C_{St}/C_{VAC}) + 0.14694 \quad (1)$$

接枝共聚物的组成可按(1)式计算。为了进行相互比较,将同一组试样用 JEOL-90Q 测定核磁共振的氢谱。聚醋酸乙烯酯的—CH₃氢质子在2.01ppm发生共振,聚苯乙烯中芳氢质子因所处的化学环境不同,两个邻位芳氢质子在6.58ppm处共振,而间位和对位的

* 1986年2月16日收到;本工作为科学基金资助课题。

** 参加工作的还有徐秀珠、贾为民、丁兴者等。

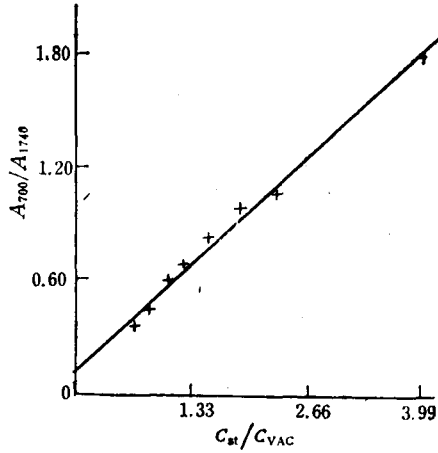


图 1 测定共聚物中苯乙烯含量 (Wt%)

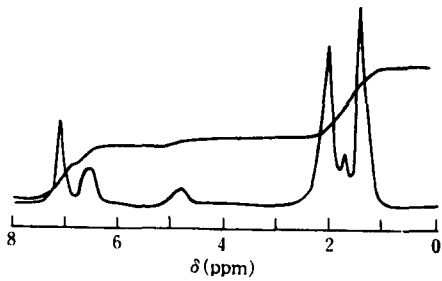


图 2 接枝共聚物的核磁共振氢谱

表 1 红外法与核磁共振法测定共聚物中苯乙烯含量的结果

试样编号	吸光度比 A_{700}/A_{1740}	苯乙烯含量 (Wt%)		绝对误差
		红外	核磁	
2-2	0.7453	58.7	56.3	-2.4
2-3	0.7487	58.9		
2-4	0.7742	59.9		
2-5	0.7078	57.2		
2-6	0.8057	61.1		
2-7	0.7552	59.2	58.1	-1.1
2-8	0.7004	56.9		
2-9	0.6976	56.7	55.9	-0.8
2-10	0.7515	59.0	59.8	+0.8

芳氢质子则在 7.08ppm 处共振,由这些峰的积分面积可计算苯乙烯的含量,见图 2, 分析结果列于表 1。

(2) 接枝共聚物的数均支化度的测定 为了计算接枝共聚物的数均支化度 ($\bar{n}$), 我们定义接枝共聚物中的数均支化度为 1000 个醋酸乙烯酯单体链节中接枝聚苯乙烯大分子单体的支数。这也相当于共聚物主链中 2000 个 $-\text{CH}_2$ 所占的接枝聚苯乙烯的支数。可用红外光谱测定。我们将标准无规聚苯乙烯 ($\bar{M}_n = 20000$) 与醋酸乙烯酯均聚物按一定比例进行共混,见表 2 所示。定量峰和基线点如前所述。将吸光度比 (A_{700}/A_{1740}) 对数均支化度 ($\bar{n}$) 作图 3 所示。实验点经最小二乘法回归处理后得到 (2) 式:

$$A_{700}/A_{1740} = 0.12\bar{n} + 0.0155 \tag{2}$$

如果与醋酸乙烯酯接枝共聚时,大单体的数均分子量不是标准的 20000 而是 $\bar{M}_n$ 时,则接枝共聚物的支化度为:

$$\bar{n}' = \bar{n}20000/\bar{M}_n \tag{3}$$

对一些接枝共聚物的支化度,实测结果见表 3 所示。

由表 3 可知,接枝共聚物的数均支化度 $\bar{n}'$ 与大单体的数均分子量 $\bar{M}_n$ 有关,当单体

表 2 PSt-PVAC 共混物中数均支化度与吸光度比的关系

试样编号	共混聚合物			吸光度比 $\frac{A_{700}}{A_{1740}}$	数均支化度 $\bar{n}$
	PSt	PVAC	重量比 PSt/PVAC		
	$\bar{M}_n$	1000 个单体链节			
	20000	1000×86			
1	0×20000	86000	0:8.6		0
2	1×20000	86000	1×2:8.6	0.1352	1
3	2×20000	86000	2×2:8.6	0.2557	2
4	3×20000	86000	3×2:8.6	0.3753	3
5	4×20000	86000	4×2:8.6	0.4952	4
6	5×20000	86000	5×2:8.6	0.6157	5
7	6×20000	86000	6×2:8.6	0.7354	6

表 3 红外光谱测定共聚物支化度的结果

样品 编号	单体配比			大单体数均 分子量 $\bar{M}_n$	聚合温度 (°C)	聚合时间 (h)	引发剂量 (BPO) (Wt%)	红外组成 测定 $C_{11}(Wt\%)$	数均支化度 $\bar{n}$
	PSt(g)	VAC(g)	$C_{11}(%)$						
2-2	1.2	18.8	6	30427	60	4	5	58.8	3.997
2-3	1.2	18.8	6	29280	55	4	5	58.9	4.174
2-4	1.2	18.8	6	30639	65	4	5	59.9	4.109
2-5	1.2	18.8	6	17948	70	4	5	57.2	6.429
2-6	1.2	18.8	6	15345	75	4	5	61.1	8.583
2-7	1.6	18.4	8	29000	65	4	5	59.2	4.251
2-8	1.4	18.6	7	29000	65	4	5	56.9	3.936
2-9	1.0	19.0	5	29000	65	4	5	56.8	3.920

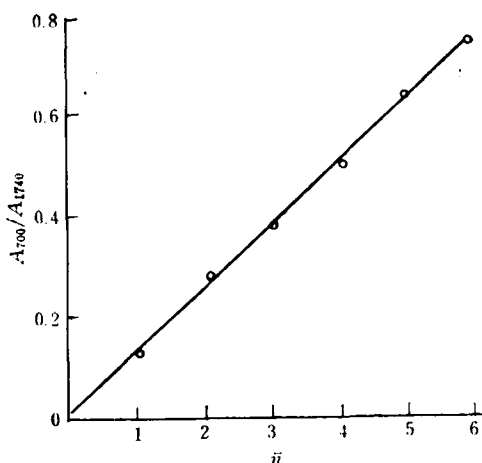


图 3 红外光谱测定共聚物支化度

配比和大单体的分子量变化不大时,数均支化度基本保持不变,当大单体的分子量降低时,则接枝共聚物的支化度明显增加。这可能在接枝共聚时,分子量高的大单体由支链引

起的空间位阻效应较大所致。表 3 的数据同时还指出, 单体配比中苯乙烯含量只有 5—8wt% 而共聚物中苯乙烯含量提高到 55wt% 以上, 这说明共聚反应中聚苯乙烯大分子单体的活性要比醋酸乙烯酯高得多。

参 考 文 献

- [1] Milkovich, R. and Chiang, M. T., *German Offen*, 1972, 2, 208, 304.
- [2] Milkovich, R., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1980, 21, 40.
- [3] 杨士林、戚国荣、莫建明, 高分子学术论文报告会预印集(北京), 1985, B-37, p. 174.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB-COPOLYMER OF POLYSTYRENE MACROMER WITH VINYL ACETATE

SHI Mingxiao, QI Guorong, LIU Qin and YANG Shilin

(Central Research Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

With BPO as an initiator in solution; the comb-copolymer of PSt macromer and vinyl acetate was synthesized. The composition and branching degree of comb-copolymer were determined by IR spectroscopy. It is suggested that a reasonably accurate estimate of components and branching degree would be given by the equations respectively:

$A_{700}/A_{1740} = 0.4194C_{st}/C_{VAC} + 0.1469$ and $A_{700}/A_{1740} = 0.12\bar{n} + 0.0155$. When $\bar{M}_n$ of Macromer is not the standard 20000, the branching degree of graft copolymer is $\bar{n}' = n(20000/\bar{M}_n)$, where $\bar{M}_n$ is the numeral average molecular weight of macromer used in the process of copolymerization, $\bar{n}'$ is branching degree per 1000 VAC units.

From the experimental evidence available, it was found that branching degree of graft copolymer depends on $\bar{M}_n$ of macromer. When the monomer feed ratio and $\bar{M}_n$ of macromer changed slightly, the branching degree did not change basically; when $\bar{M}_n$ of macromer was reduced, the branching degree of graft copolymer was increased. The styrene macromer feed ratio changed from 5 to 8% then the styrene contents of copolymer increased to $\geq 55\%$. It was shown that macromer is more active than vinyl acetate in the process of copolymerization.