

· 研究简报 ·

聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的合成和表征*

谢 静 薇 江 明

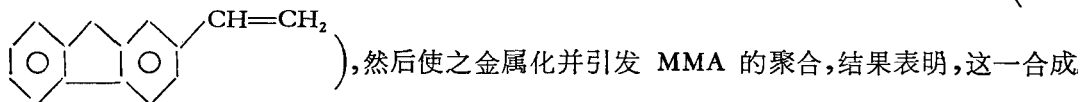
(复旦大学材料科学系, 上海, 邮政编码: 200433)

黄 金 伟

(香港中文大学化学系, 香港沙田)

关键词 接枝共聚 共聚物表征

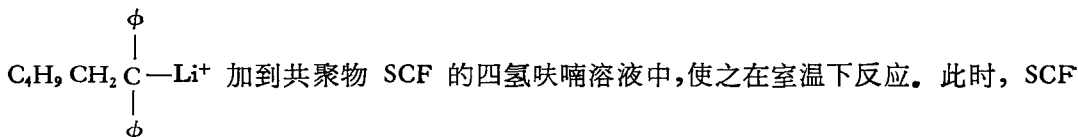
聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 都是研究得十分深入的聚合物。它们的接枝共聚物, 虽然在基础研究中是十分有兴趣的对象, 但因传统的合成方法不能得到结构确定的产物, 同时难于与伴生的均聚物分离, 进展不大。近年来随着大分子单体方法和极性单体活性阴离子聚合的发展, 具有确定结构的接枝共聚物 PS-g-PMMA 的合成逐步成为可能。例如: Ishizu^[1] 采用阴离子聚合合成带乙烯基的 PMMA 大分子单体, 再与苯乙烯自由基共聚的路线, Ballegoole 等^[2] 和 Watanable^[3] 分别采用主干接枝法, 即用自由基共聚引入一定量的可形成自由基或阴离子活性中心的单体单元, 然后再接枝甲基丙烯酸甲酯。本文亦采用主干接枝法, 即先在 PS 链中引入可控量的乙烯基苄单体 (UF:



), 然后使之金属化并引发 MMA 的聚合, 结果表明, 这一合成路线所得的产物, 结构确定, 且不含均聚物。乙烯基苄单体既作为接枝反应的引发中心又可作为荧光生色团, 为进一步使用荧光光谱法研究接枝共聚物的性能特别是相分离行为提供了必要的条件。

实验

用自由基聚合, 在 75℃ 的封管中, 以苯为溶剂, 偶氮二异丁腈为引发剂制备了一系列不同乙烯基苄含量的 PS 共聚物 (SCF), 反应转化率控制在 10% 左右。主链中 UF 的实际含量由紫外光谱法测定, 即根据共聚物四氢呋喃溶液在 306nm 波长处苄基团的特征吸收计算得到。共聚物 SCF 的金属化及 MMA 的接枝反应均在真空线 (10⁻⁵ 毫巴) 上, 在严格的无水无氧条件下进行的。首先将金属化试剂正丁基锂与二苯基乙烯的加成物



加到共聚物 SCF 的四氢呋喃溶液中, 使之在室温下反应。此时, SCF

* 1990 年 4 月 16 日收到。

上的 2-乙烯基苄 9 位上的活泼氢被金属锂取代, 从而形成沿主链无规分布的阴离子活性中心。再将刚纯化的 MMA 单体加入, 在 -78°C 反应一小时后, 用甲醇终止反应, 制得接枝共聚物 PS-g-PMMA (简称 SGM)。

用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定了 SCF 共聚物的分子量及其分布指数 (表 1)。对于接枝共聚物 SGM 也作了相应的测定, 但因 SGM 为组成复杂的非线性分子, 根据由聚苯乙烯标样所得分子量对流出体积的标定曲线计算得到的分子量及其分布指数 (表 2), 只能用作相对比较时参考。根据紫外光谱测定的乙烯基苄的含量, 并假设其全部参与 MMA 的阴离子引发反应, 可计算出每根 SCF 链上可形成的阴离子活性中心的数目, 即接枝链数目, 再由用膜渗透法测定的 SGM 的数均分子量, 便可进而算出每根 PMMA 接枝链的平均分子量, 结果列于表 1 和表 2。

表 1 苯乙烯和乙烯基苄共聚物 (SCF) 的表征数据

共聚物 (SCF)	SCF 中 UF 的摩尔百分数(u.v)	SCF $\bar{M}_n$ (GPC)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (GPC)	每根 SCF 链上的乙烯基苄单元数目(计算)
SCF-1	2.8	1.64×10^4	1.98	4.3
SCF-2	3.5	2.76×10^4	2.33	9.0
SCF-3	2.5	1.70×10^5	2.30	40.0
SCF-4	2.2	1.92×10^5	2.35	40.0
SCF-5	3.0	2.04×10^5	2.00	57.0

表 2 接枝共聚物 (SGM) 的表征数据

接枝共聚物	主链聚合物	$\bar{M}_n$ (膜渗透法)	$\bar{M}_n$ (GPC)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ (GPC)	支链 PMMA 的分子量(计算)
SGM-1	SCF-1	2.11×10^5	2.37×10^5	2.12	4.53×10^4
SGM-2	SCF-2	2.25×10^5	2.33×10^5	2.21	2.19×10^4
SGM-3	SCF-5	1.20×10^6	4.76×10^5	2.59	1.74×10^4

讨论

利用自由基共聚合, 在主链聚合物中导入可控量的能产生阴离子活性中心的单体, 能有效地控制接枝链的数目。SCF 的分子量可用引发剂和单体浓度调节。苯乙烯和乙烯基苄共聚的竞聚率分别为 $r_{\text{UF}} = 3.51$ 和 $r_{\text{st}} = 0.58^{[4]}$ 。为保证苄基在共聚物链上的无规分布, 共聚合的转化率必须控制在 10% 左右。在将丁基锂与二苯基乙烯的加成物 (紫红色) 加至 SCF 的四氢呋喃溶液时, 因苄锂的形成而呈橙黄色, 因而在实验中可据颜色变化加入所需量的加成物, 这样就保证了不会有未反应的加成物存在而导致 MMA 的均聚。

从 SCF1 和 SGM1 的 GPC 谱图 (图 1) 比较可以看出两峰完全分离, 几乎没有重叠。且在 SGM1 图上在 SCF1 的峰位处 (保留时间为 22) SCF 的信号已消失, 这表明 SCF1 确实都进行了接枝反应, 在 SGM 产物中几乎无 SCF 残留。SCF2 和 SGM2 的情况也相类似。然而 SCF5 和 SGM3 相比较, 虽然峰的位移明显, 但两峰交叠较多。这主要是因为 SCF5 本身的分子量太大, 又因 UF 含量较高, 支链数多, 使最终接枝共聚物的分子量在百万以上, 已处于 GPC 常规实验的流出体积和分子量关系的非线性区域, 分辨

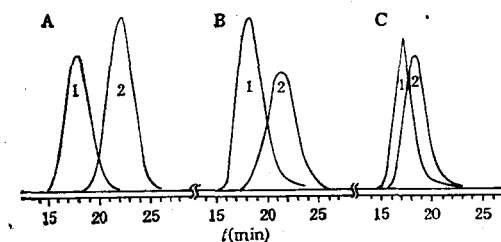


图 1 共聚物 SCF 与接枝共聚物 SGM 的 GPC 谱图
(A) SCF1 和 SGM1; (B) SCF2 和 SGM2; (C) SCF5 和 SGM3.
1—SGM 的 GPC 图; 2—SCF 的 GPC 图.

率较低。其次,对枝化分子来说,因为分子量增加所引起的流体力学体积增加量,与线性分子相比要小得多。当然,SGM3 的分子量已达一百万,也超过了膜渗透法测定分子量的范围,此数据也仅有参考价值。

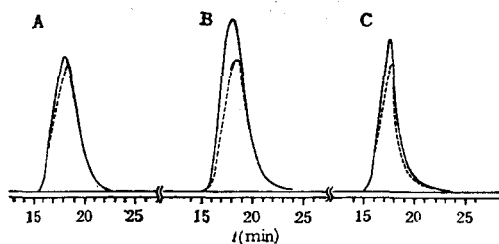


图 2 接枝共聚物 SGM 的紫外和折光示差检测的 GPC 谱图比较
(A) SGM1; (B) SGM2; (C) SGM3.
——紫外检测; ----折光示差检测.

紫外和折光示差检测的 GPC 峰相比较(图 2),峰形极为相似,位置也几乎不变。因紫外只对 PS 有响应,而折光示差对 PS, PMMA 都有响应,故此结果表明,PMMA 是统计均匀地连接于 PS 主链上的。

参 考 文 献

- [1] Ishizu, K., Fukutomi, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 1259.
- [2] Ballegoie, P., Fudin, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1988, 26, 2449.
- [3] Watanabe, A., Matsuda, M., *Macromolecules*, 1986, 19, 273.
- [4] Kelen, T. and Tudos, F., *J. Macromol. Sci.*, 1975, A9, 1.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE

XIE Jingwei JIANG Ming

(Institute of Materials Science, Fudan University, Shanghai, Post code 200433)

WONG Kamhan

(Chemistry Department, Chinese University of Hong Kong)

ABSTRACT

Graft copolymers with polystyrene backbone and poly (methyl methacrylate) branches were synthesized via three steps: (1) free-radical copolymerization of styrene and desired amount of 2-vinylfluorene, (2) metallation of the fluorene units in the copolymers, (3) anionic graft polymerization of MMA initiated by the carbanion sites at the fluorene units. GPC measurements have proved that almost no homopolymers remain in the products. The molecular weights of the copolymers, backbones and branches and the number of the branches on each backbone have been determined directly or calculated.

Key words Graft copolymerization, Characterization of copolymer