

交替共聚物的嵌段聚合物的合成与表征*

韩孝族 张伯兰 张兆谟 张喜田 柳树海

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

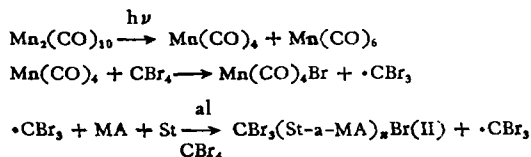
摘 要

以 $Mn_2(CO)_{10}-CBr_4$ 为引发剂, 在 $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ 存在下, 合成了交替共聚物的嵌段聚合物, $Poly[(St-a-MA)-b-(IP-a-MMA)-b-(St-a-MA)]$, NMR 研究表明该嵌段聚合物各段都具有交替结构。扭辫法测定动力学性能显示有两个 T_g , 分别为 $38^\circ C$ 和 $75^\circ C$ 。透射电镜研究表明, 该聚合物具有两相结构。微区随硬段分子量增大而增大。

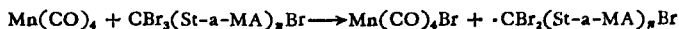
关键词 交替共聚、嵌段共聚物、交替嵌段共聚物、双烯烃交替共聚物、丙烯酸酯交替共聚物。

Bamford 和韩^[1]使用 $Mn_2(CO)_{10}/CBr_4$ 引发体系, 在 $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ (al) 存在下, 制得一种新的嵌段聚合物——交替共聚物的嵌段聚合物, 即它的每一段都是一种交替共聚物, 但未详细表征。本文用相同的方法合成了不同分子量硬段的嵌段聚合物 I, 并进行了表征。

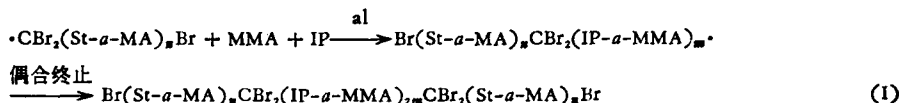
聚合物 I 为 $Poly[(St-a-MA)-b-(IP-a-MMA)-b-(St-a-MA)]$, 其中 MA、MMA、St、IP 分别代表丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和异戊二烯。其合成原理如下:



预聚物 II 是交替共聚物, 端基含有活泼溴原子, 仍可作为卤化物与 $Mn_2(CO)_{10}$ 反应, 生成自由基,



在 al 存在下引发 IP 和 MMA 共聚合, 可以得到交替共聚物的嵌段聚合物 I。



实 验 部 分

1. 原料

单体 MA、MMA、St、IP 均用 NaOH 水溶液除去阻聚剂, 然后用 $CaCl_2$ 、 CaH_2 干燥, 使

* 1984 年 12 月 25 日收到。

用前再经蒸馏。AlEt_{1.5}Cl_{1.5} 用铝屑和氯乙烷在 70—80°C 下反应制得, 配成 25% 甲苯溶液。Mn₂(CO)₁₀ 为 BDH 试剂, 经真空升华精制。甲苯分析纯, 经 4 Å 分子筛干燥。

2. 聚合反应与产物表征

(1) 聚合反应 将 Mn₂(CO)₁₀、CBr₄、al、MA、St 依次加入有温度计和搅拌器的玻璃三口瓶中, 在 25°C 用 CYF 400W 反射型高压汞灯 (灯距反应器 40 cm) 照射 45 分钟, 反应混合物倒入甲醇中, 沉淀出端溴基 St-MA 交替共聚物 II, 再经沉淀精制。

依次将 Mn₂(CO)₁₀、预聚物 II、甲苯、al、MMA、IP 加到玻璃反应管中, 在 25°C 用 200W 高压汞灯照射, 经甲醇沉淀得到嵌段聚合物 I。

(2) 表征方法 用 Water 150 C 型 GPC 仪测定产物中是否有未反应的预聚物。¹H 和 ¹³C-NMR 谱在 FX-100 FT 谱仪上测定, 样品管直径 5 mm, CDCl₃ 作溶剂。

动力学学性能用扭秤仪测定。透射电镜照片在日立 H-500 型电子显微镜下拍摄。样品为 1% 苯溶液制成的膜, 用钼酸染色。

结果与讨论

1. 端溴基交替共聚 II 的合成

聚合反应属于自由基型。CBr₄ 是链转移剂^[2], 因此改变引发剂 Mn(CO)₁₀ 和 CBr₄ 的浓度, 可以得到分子量不同的产物。表 1 列出了合成 II 的配方。

表 1 II 的合成配方和分子量*

编号	[St] (mol/l)	[MA] (mol/l)	[al] (mol/l)	[Mn ₂ (CO) ₁₀] (mol/l)	[CBr ₄] (mol/l)	分子量
II-1	0.8	0.8	0.1	1.0 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻³	7000
II-2	0.8	0.8	0.1	1.0 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻³	8000
II-3	0.8	0.8	0.1	2.0 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻³	13000

* 反应条件 25°C, 45 min.

2. 交替共聚物的嵌段聚合物 I 的合成与精制

在合成硬段分子量不同的嵌段聚合物 I 时, Mn₂(CO)₁₀、al、MMA、IP 和 II 的浓度分别为 2 × 10⁻⁴、0.2、1.6、0.8 mol/l 和 83 g/l, 总体积 10 ml, 在 25°C 下光照 45 分钟, 得到分子量 150,000—200,000 的嵌段聚合物。因为 IP 和 MMA 交替共聚较困难, 需要增大 al 和 MMA 络合物的浓度, 这样, al 和 MMA 的用量都较大。

把 I 配成 1% 的甲乙酮溶液, 用适量的甲醇沉淀, 可以得到精制的嵌段聚合物^[1]。它的 GPC 结果示于图 1。可以看出, 在 45 分钟内, 交替共聚物 II 已基本反应完, 经过精制的样品, 不含未反应的 II^[1]。

3. 聚合物的 NMR 表征

图 2 给出了聚合物 I、II 和由相同方法合成的 Poly(IP-*a*-MMA) (III) 的 ¹H-NMR 谱图。III 可以看成是 I 的中间橡胶段。III 的 ¹H-NMR 谱与文献报道的谱图完全相同^[3]。5.2 ppm 峰是 IP 的 =CH— 上质子共振引起的。3.6 ppm 是 MMA 的 —OCH₃ 上质子共振引起的。II 的 ¹H-NMR 谱与文献报道的 Poly (St-*a*-MA) 谱相一致^[4], MA 的 —OCH₃ 质子共振峰明显地分裂成三个峰, 在 3.0—3.5 ppm 之间, 这是交替共聚物的特征^[4], 聚合

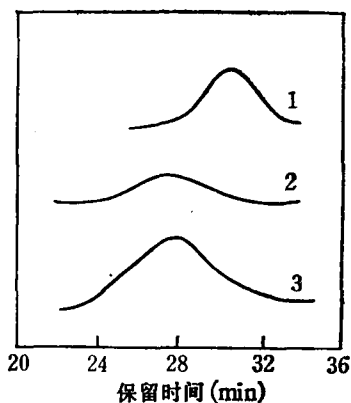
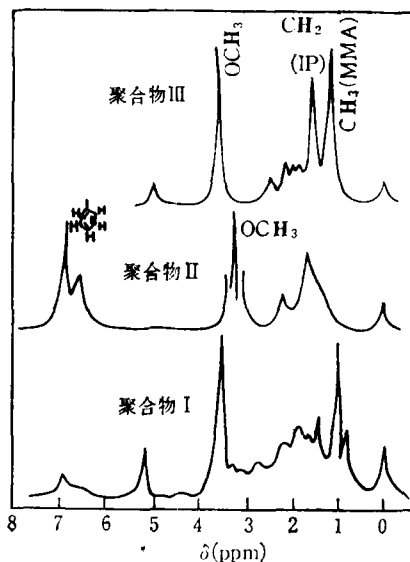
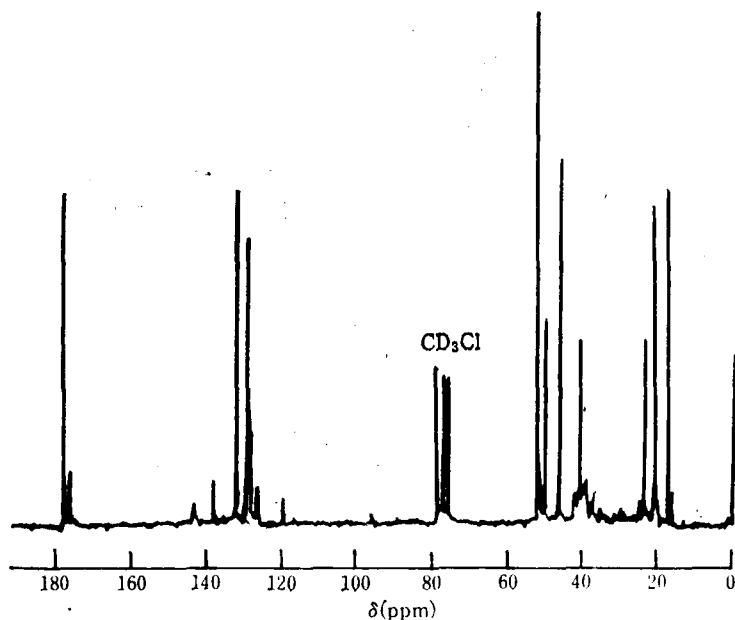


图1 聚合物 I 和 II 的 GPC 谱图

1. 聚合物 II; 2. 未经精制聚合物 I; 3. 精制聚合物 I.

图2 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图图3 聚合物 I 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

物 I 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱恰好是 II 和 III 的谱相加, 说明 I 的各段都具有交替结构. 因为 II 的分子量比 III 小得多, 所以 I 中 II 的峰较弱.

I 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图见图 3, 已经进行归属^[5]. 10 个主峰是 Poly (IP-*a*-MMA) 的 10 个碳引起的. IP 单元在聚合物中主要以反 1,4-结构存在, 并与 MMA 单元以“头-头”方式连结. 其余的若干弱峰是交替共聚物 II 的各碳原子引起的. 从而可以证明, 聚合物 I

的各段都是交替共聚物。

4. 聚合物 I 的动态力学性能

用扭摆仪测定 I 的对数减量 Δ 和相对刚度 $1/P^2$ 与温度的关系 (图 4), 可以清楚地看到有两个玻璃化温度 (T_g) 存在, 分别为 38 和 75°C, 前者为软段 III 的 T_g , 后者为硬段 II 的 T_g , 意味着可能存在两相结构。

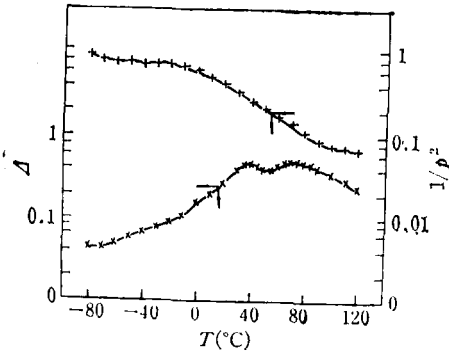


图 4 聚合物 I 的动态力学性能

5. 聚合物 I 的相态结构

为了更清楚地说明嵌段聚合物 I 具有两相结构, 采用透射电镜研究了不同分子量硬段的聚合物 I 的相态结构, 结果如图 5 所示。可以看到, 聚合物 II 组成的链段为分散相, 形成微区尺寸随 II 的分子量增大而增大, 三种样品的微区平均直径约为 200、250 和 400 Å。从电镜照片上还可以看到, 在微区中存在着黑色条纹, 在连续相中也有白色条纹存在, 说明有两相互相渗透的现象, 这可能是在软、硬段中, 存在

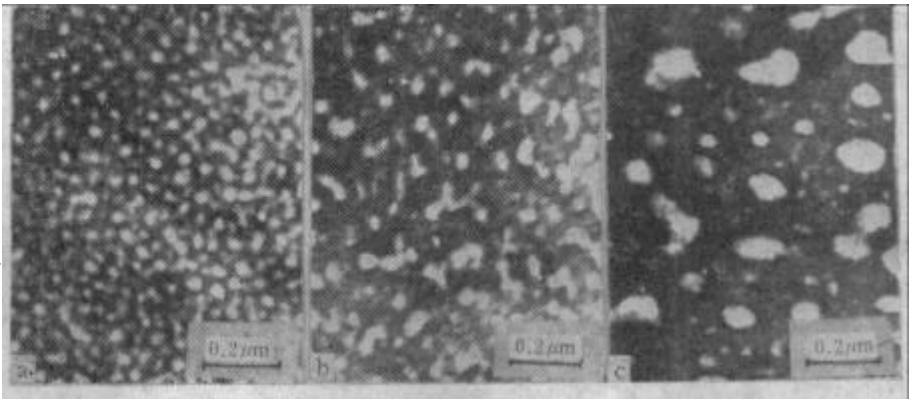


图 5 聚合物 I 的透射电镜照片 O_3O_4 染色; 硬段聚合物 II 的分子量: a 7000、b 8000、c 13000

MMA 和 MA 这两种结构相似的单元, 易于相容造成的。有关形态结构的详细结果容后报道。

综上所述, 我们合成的聚合物 I 确实是一种新型嵌段聚合物, 而且每一段都是交替共聚物, 它具有明显的两相结构, 微区大小与硬段分子量有关。

致谢: C. H. Bamford 教授、张庆余教授、王莲芝、郭凤春同志对本工作给予了热情帮助, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Bamford, C. H. and Han, X-Z., *Polymer*, **1981**, 22, 1299.
- [2] Bamford, C. H., Han, X-Z. and Malley, P. J., *Plaste Kautschuk*, **1982**, 29, 137.
- [3] 及川荣藏, 都木昭次, 铃木忠正, *高分子化学*, **1973**, 30(333), 22.
- [4] Hirooka, M., "Studies on Alternating Copolymerization with Alkylaluminum Halide", *Sumitomo chem.*

Co., Osaka, 1971, p. 48.

[5] 张喜田、韩孝族、孝延文,“高分子学术论文报告会预印集”,中国化学会,杭州, 1983, p 553.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK POLYMER OF ALTERNATING COPOLYMERS

HAN Xiaozu, ZHANG Bolan, ZHANG Zhaomou, ZHANG Xitian and LIU Shuhai
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

ABSTRACT

Block polymer of alternating copolymers, poly [(St-*a*-MA)-*b*- (IP-*a*-MMA) -*b*- (St-*a*-MA)] (I), has been synthesized in the presence of $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ by using $Mn_2(CO)_{10}-CBr_4$ initiation system. The GPC results indicated that there is no unreacted prepolymer in I purified by precipitation.

The study of NMR showed that every block of polymer I has alternating structure. The dynamic mechanical properties of I measured by torsional braid method indicated that the polymer has two T_g 's, being 38°C and 75°C, respectively. The transmission electron micrographs of I showed they have two phase structure and the domain size indreases with increasing molecular weight of hard black.

Key words Alternating Copolymerization, Block Copolymer, Alternating Block Copolymer, Alternating Copolymer of Dienes, Alternating Copolymer of Acrylates