

AB 及 ABA 型聚苯乙烯 (A)- 聚氧乙烯 (B) 嵌段共聚物的合成 及其结构的表征*

周培光 谢洪泉
(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

合成了 α -苯基乙基钾, 并用于制备 AB 型聚苯乙烯 (A)-聚氧乙烯 (B) 嵌段共聚物。研究了聚合时间和温度的影响。通过含一个端羟基的 AB 嵌段共聚物与偶联剂甲苯二异氰酸酯反应制得 ABA 型嵌段共聚物。二种共聚物均经纯化, 并用 NMR、IR、UV、DSC、偏光显微镜及 X-射线衍射法表征, 且与均聚物的混合物比较。

聚苯乙烯 (A)-聚氧乙烯 (B) 的嵌段共聚物是二性的。因为聚苯乙烯嵌段为憎水及无定形的, 而聚氧乙烯嵌段是亲水及结晶的。已有报道它们可用作乳化剂及相转移催化剂^[1, 2]。近来还发现它们有液晶行为^[3, 4]。Szwarc^[5] 首先合成了 BAB 型嵌段共聚物。AB 型嵌段共聚物主要是用枯丙基钾作为引发剂合成的^[6-8]。ABA 型嵌段共聚物不能直接用阴离子聚合合成^[9], 有报道用带端羟基的聚苯乙烯与聚乙二醇通过偶联剂甲苯二异氰酸酯反应^[10]或带酰氯端基的聚苯乙烯与聚乙二醇反应^[11]得到。

不久前我们报道了用萘钾作为引发剂合成 BAB 型嵌段共聚物, 并研究其在甲苯中的介晶行为^[12]。本文叙述的是 AB 型及 ABA 型嵌段共聚物的合成, 用 NMR、IR、DSC、X-射线衍射、偏光显微镜所作的表征以及它们的结构和固体性质间关系的研究。

实 验 部 分

1. 原料

甲苯、苯乙烯 (St)、环氧乙烷 (EO) 的处理同文献[12]。乙苯、氯代正丁烷、正庚烷、乙二醇、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及二丁基二月桂酸锡都是化学纯, 除后二种外其余在使用前均用 4A 分子筛干燥过夜。

2. α -苯基乙基钾的制备

Morton^[13] 和 Benkeser^[14] 研究了用氯代正戊烷、碱金属及乙苯合成 α -苯基乙基碱金

* 1983年11月21日收到。

属。在此基础上,我们用氯代正丁烷、钾及乙苯制备 α -苯基乙基钾如下:将 6.5g 钾砂加至盛有 40 ml 正庚烷的 100 ml 干燥瓶中,在氮气氛及搅拌下滴入 7.8 ml 氯代正丁烷,温度保持在 0°C,在三小时内滴完。再加入 40 ml 乙苯,并在室温搅拌一周。整个系统为悬浮于溶剂的细粒。其活性浓度用双滴定法以氯化苄为终止剂测定。

3. AB 型嵌段共聚物的合成

(1) 活性聚苯乙烯的制备 向用干燥甲苯轻洗过三次的 50 ml 小瓶中加入一定量的甲苯。抽空及用纯氮置换三次后,在搅拌下相继用注射器加入苯乙烯及催化剂。聚合开始时整个体系从浅色变成暗红,同时有热放出,然后在室温保持一周。如果在聚合完毕后再补加苯乙烯,则粘度增加并重新放热。加入几滴醋酸,则暗红色消失。这很类似于用萘钾引发苯乙烯的活性聚合。

(2) 嵌段共聚 将精制的环氧乙烷甲苯溶液加至活性聚苯乙烯溶液,后者立刻从暗红色变为浅绿色。随着时间的增加,粘度明显增加。聚合末了加几滴醋酸,溶剂蒸发后,产物在 50°C 真空干燥 2 天。苯乙烯及环氧乙烷的转化率依次为 100% 及 95%。产物为白色片状物。

4. ABA 型嵌段共聚物的合成

将 5g 干燥的含有一个端羟基的 AB 型嵌段共聚物,溶于 80ml 甲苯中。向盛有此溶液的瓶中用微量注射器加入 TDI 及二丁基二月桂酸锡催化剂,使 $\text{NCO}/\text{OH} = 1.2$ 。反应在 40°C 进行 6 小时。搅拌下再加入 0.1 ml 乙二醇,继续反应 2 小时使得余下的 NCO 端基完全偶联。

5. 表征

用 Perkin-Elmer 580B 红外分光光度计,以共聚物的氯仿溶液涂于 KBr 结晶上测得红外光谱。以 CCl_4 为溶剂, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 为内标,用 60MHz EM-360 核磁共振仪取得质子核磁共振谱。嵌段共聚物的苯基含量用 730 紫外分光光度计测得,取 $\lambda = 262 \text{ nm}$ 及 $\Delta\lambda = 1.0 \text{ nm}$ 。 \bar{M}_n 用改进型 Bruss 渗透压计测得。用 CDR-1 型 DSC 仪测定 T_g 、 T_m 及 T_d 。使用 BH-2 型偏光显微镜及 3015 型 X-射线衍射仪的研究形态学及结晶度。

结果和讨论

1. AB 型的苯乙烯与环氧乙烷的嵌段共聚物

(1) 聚合诱导期 在用 α -苯基乙基钾作为引发剂聚合苯乙烯时,可观察到诱导期。诱导期的长短随聚合的起始温度而变(表 1)、添加少量四氢呋喃(相当于等当量的 α -苯基乙基钾)可以多少缩短诱导期,但很不明显。可能诱导期的存在不是与催化剂的缔合有关,而是由于温度增加引起催化剂在甲苯中的溶解度增加,使得非均相变为均相,因而缩短了诱导期。

(2) 时间和温度对环氧乙烷均聚及嵌段共聚的影响 表 2 及 3 表明,反应速率随着温度增高而显著增加。延长反应时间有利于转化率。但是均聚比共聚的效果更明显些。其原因可能是嵌段共聚物溶液呈现较高的粘度,因而使得活性链的移动较困难。

(3) 纯化及表征 证明水和环己烷是 PEO 及 PSt 均聚物的有效萃取剂^[22]。萃取提纯后的嵌段物是白色粒状的,不溶于环己烷,在水中膨胀,但溶于苯、甲苯、四氢呋喃和乙

表 1 起始聚合温度与诱导期的关系

α -苯基乙基钾 (mmol)	苯乙烯 (ml)	起始温度(°C)	诱导期 (min)
0.6	4	10	30
0.6	4	30	5
0.6	4	40	0.5

表 2 时间和温度对环氧乙烷均聚的影响

环氧乙烷 (g)	α -苯基乙基钾 (mmol)	温度(°C)	时间 (h)	转化率(%)
8.7	0.6	40	0.5	15
8.7	0.6	40	1.0	99
8.7	0.6	10	5.0	52
8.7	0.6	30	5.0	99
8.7	0.6	50	0.25	72

表 3 温度和时间对苯乙烯和环氧乙烷嵌段共聚的影响

苯乙烯 (g)	环氧乙烷 (g)	α -苯基乙基钾 (mmol)	温度(°C)	环氧乙烷的聚合时间* (h)	总转化率(%)
4.3	0	0.6	40	—	100
4.3	7.8	0.6	40	2.0	65
4.3	7.8	0.6	40	4.5	85
4.3	7.8	0.6	40	7.0	91
4.3	7.8	0.6	40	18.5	97
4.3	7.8	0.6	40	72.0	100
4.3	7.8	0.6	10	11.0	53
4.3	7.8	0.6	30	11.0	92
4.3	7.8	0.6	50	11.0	95

* 苯乙烯先完全聚合成活性聚苯乙烯后,再加入环氧乙烷,开始计时。

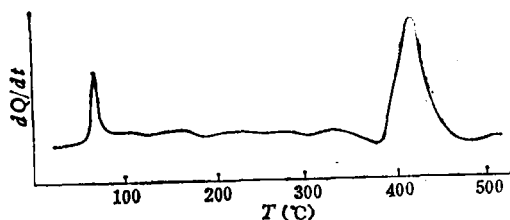


图 1 AB 嵌段共聚物的 DSC 图谱

$\bar{M}_n = 297 \times 10^4$, PEO% = 75.6; 氮气; 升温速度 10°C/min

酰基丙酮。如果将水滴入嵌段共聚物或均聚物混合物的甲苯溶液中,同时摇动,则前者形成乳液及部分白色沉淀,后者分成油水二层而无沉淀。

AB 型嵌段共聚物的 DSC 图表示于图 1 中。可以见到 PEO 嵌段的 T_m 、PSt 嵌段的 T_g 、嵌段共聚物的 T_d 。然而对于均聚物的混合物来说,存在二个分解温度。

图 2 表示 AB 型嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。1.4、3.5 和 6.4、6.9 δ ppm 依次代表

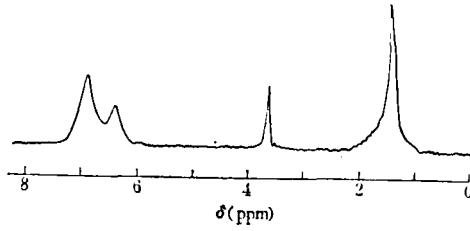


图2 AB型 PSt-PEO 嵌段共聚物的 ¹H-NMR 图谱

C₆H₄CHCH₂—、CH₂CH₂O—和苯环的质子存在。

图3表示 AB 型嵌段共聚物的红外光谱, 其中 3500cm⁻¹ 处的宽吸收峰是由于嵌段共聚物端羟基所引起的; 在 3020、1620、1500 和 1460cm⁻¹ 处的多重峰表明苯环的存在。在 2930 和 1120cm⁻¹ 处的强吸收峰分别相应于—CH₂—和醚键。

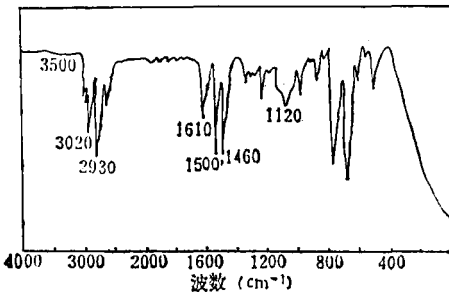


图3 AB 型嵌段共聚物的 IR 图谱

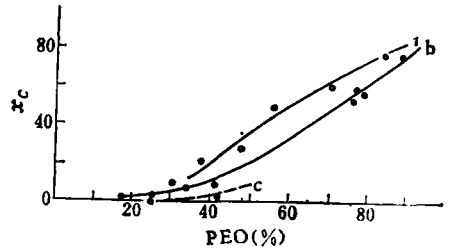


图4 结晶度 (x_c) 与聚氧乙烯含量关系
(a) BAB 型; (b) AB 型; (c) ABA 型。

2. 苯乙烯与环氧乙烷组成的 ABA 型嵌段共聚物

ABA 型嵌段共聚物按照上述实验部分通过 AB 型嵌段共聚物与偶联剂 TDI 反应得到。此产物可以用分级沉淀纯化, 以甲苯作为溶剂, 石油醚作为沉淀剂。首先找到 AB 嵌段共聚物刚开始沉淀的条件作为沉淀点, 然后按此条件将粗的 ABA 型共聚物分级沉淀。在沉淀点多数 AB 型嵌段共聚物留在溶液中, 而多数沉淀物是 ABA 型嵌段共聚物。后者再分级沉淀一次。所得到的沉淀在 50℃ 真空干燥二天, 产率将近 65%。

ABA 型共聚物的 \bar{M}_n 几乎是 AB 型的二倍。例如一个 AB 型共聚物试样的 \bar{M}_n 经渗透压测定为 2.75×10^4 , 而在用 TDI 偶联后变成 5.84×10^4 。这二个数之比为 2.12。ABA 型嵌段共聚物的苯基含量不能用紫外分光光度计测得, 可能是由于氨基甲酸酯基对苯基的吸收有干扰。

3. 固体结晶性质及形态学

(1) 结晶度 聚氧乙烯嵌段含量对结晶度的影响用 X-射线衍射进行了研究。在嵌段共聚物的 X-射线衍射图中呈现了二个强的衍射峰, 这是由于聚氧乙烯结晶所引起的。

结晶度 x_c 按下式利用图解积分算得^[15]:

$$x_c = \frac{\int_0^{\infty} s^2 I_c(s) ds}{\int_0^{\infty} s^2 I_s(s) ds}$$

其中 $s = 2(\sin \theta)/\lambda$, I_c 代表结晶区的衍射强度, I_s 代表无定形区的衍射强度, $I_t = I_c + I_s$.

图 4 指出 x_c 与 AB、ABA 和 BAB 型嵌段共聚物的 PEO 含量的关系, 表明随着聚氧乙烯含量的增加 x_c 增加。对于不同类型的嵌段共聚物, 在同一 PEO 含量下 x_c 按下列次序减少: BAB > AB > ABA。ABA 型嵌段共聚物的 x_c 较 AB 型嵌段共聚物低的原因可能是前者的无定形聚苯乙烯嵌段位于聚氧乙烯链的二端, 限制了聚氧乙烯链的折叠结晶, 而且氨基甲酸酯基的引入也抑制了结晶。AB 型嵌段共聚物中聚氧乙烯链只有一端连结聚苯乙烯嵌段, 因此聚氧乙烯链能自由地折叠, 并且较容易地生成结晶。然而在 BAB 嵌段共聚物的情况下, 聚氧乙烯嵌段位于聚苯乙烯嵌段的二端, 因此能较容易地折叠, 生成结晶更较容易及完全。

(2) 形态学 嵌段共聚物的形态学通过偏光显微镜加以研究。从图 5 的显微照片可见, 随着聚氧乙烯含量减少, 从相分离所引起的聚集态由均匀的小粒变成小岛状。当 AB

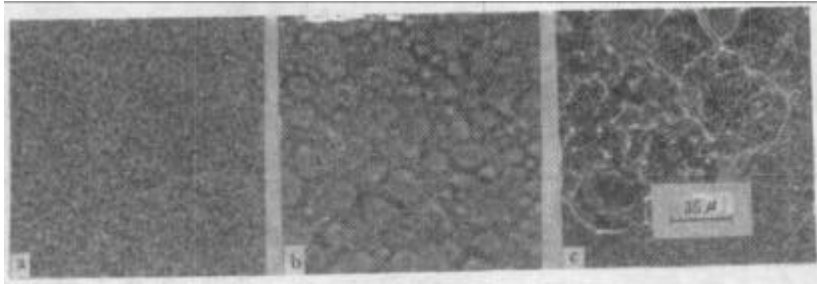


图 5 偏光显微镜图

嵌段共聚物: (a) AB 型 ($\bar{M}_n = 7.51 \times 10^4$, PEO% = 40.1) (b) ABA 型;
(c) 聚苯乙烯与聚氧乙烯的混合物(1:1)

型嵌段共聚物偶联成 ABA 嵌段共聚物时, 聚集态由均匀小粒变成小片。而均聚物的混合物的形态则完全不同于嵌段共聚物。

致谢 本文的偏光显微镜及 DSC 工作承复旦大学材料所薛培华、卜海山同志帮助; 渗透压承武汉化工学院李小英同志协助; X-射线及 IR 承本所李小亭和邓美文同志帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Reiss, G. J., Nervo, J. and Rogez, D., *Polym. Eng. and Sci.*, 1977, 17(8), 634.
- [2] Huynh-Ba-Gia, *Colloid and Polym. Sci.*, 1979, 257 (12), 1295.
- [3] Gervais, M. and Gallot, B., *Makromol. Chem.*, 1973, 174, 193.
- [4] Gallot, B., "Liquid Crystalline Structure of Block Copolymer", 1982, 216.
- [5] Szwarc, M., *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 1644.
- [6] O'Malley, J. J., *Macromol. Syn.*, 1972, 4, 35.
- [7] Marti, S., Nervo, J., Periard, J. and Riess, G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1975, 253, 220.
- [8] Seiler, E., Fahrback, G. and Stein, P., *Ger. Offen.*, 2,031,224, 1974.

- [9] Fetters, L. J., *J. Polym. Sci.*, 1963, A1, 443.
- [10] Lundberg, R. D., *Ger. Offen.*, 2, 403, 934, 1974.
- [11] Finaz, G. P., Rempp, P. and Pariad, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 55, 1644.
- [12] Xie, H. Q. and Zhou, P. G., *Polym. Eng., Sci.*, 1985, 25(1), 32.
- [13] Morton, A. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, 67, 2224.
- [14] Berkeser, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4971.
- [15] Rabek, J. F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1980, 508.

SYNTHESIS OF AB AND ABA TYPE PST(A)-PEO(B) BLOCK COPOLYMERS AND CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURE

ZHOU Peiguang and XIE Hongquan
(Hubei, Research Institute of Chemistry, Wuhan)

ABSTRACT

AB type PSt-PEO block copolymers were successfully synthesized using *a*-phenylethyl potassium as initiator in toluene, whereas ABA type PSt-PEO block copolymer were prepared by coupling reaction of TDI with hydroxyl terminated AB type PSt-PEO block copolymers. Both AB and ABA types block copolymers of PSt-PEO were characterized by NMR, IR, UV, DSC and their bulk properties investigated by X-ray diffraction polarization microscopy and DSC.