

聚环氧乙烷为支链的两亲共聚物的表征及性能*

刘 锦

谢洪泉** 过俊石

(湘潭大学化学系 湘潭 411105) (华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘 要 用端基带有甲基丙烯酸酯的聚环氧乙烷大分子单体(PEO-MA)分别与小分子单体苯乙烯(S)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA)溶液自由基共聚合得到了三种具有不同主链结构的以聚环氧乙烷(PEO)为支链的两亲接枝嵌段共聚物(分别简称为: PS-g-PEO, PMMA-g-PEO, PMA-g-PEO). 用 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、WAXD 和 DSC 对其结构进行了表征. 研究了接枝共聚物的结晶性能、乳化性能以及在 Williamson 反应中相转移催化作用. 结果表明, 不同主链结构有不同的结晶度, 并随支链 PEO 含量的增加, 分子量的增大而提高; 其乳化体积和相转移催化反应的转化率均随着共聚物浓度的增加、支链 PEO 含量的增大而增大, 随支链 PEO 分子量的提高而减小.

关键词 大分子单体, 聚环氧乙烷, 两亲接枝嵌段共聚物, 结晶度, 乳化体积, 相转移催化作用

自从 Riess^[1] 和 Gia^[2] 等人研究报道了两亲嵌段共聚物和星形嵌段共聚物的乳化性能后, 近年来两亲共聚物, 特别是含有亲水基因的聚环氧乙烷(PEO)做为嵌段的两亲共聚物的性能研究愈来愈受到人们的重视. 由于 PEO 的亲水性以及与金属离子的络合性, 使得含有 PEO 的两亲嵌段共聚物除了可以做乳化剂外, 还可以被用作表面活性剂、相转移催化剂、聚合物固体电解质等. 谢洪泉等人^[3, 4, 5] 研究报道了线性及星形 PS-PEO 嵌段共聚物的乳化行为, 相转移催化作用及与碱金属盐络合后作为聚合物固体电解质的导电行为. 我们曾用一种新的阴离子聚合途径合成了不同分子量的 PEO 大分子单体^[6] (PEO-MA), 它是用萘钾作引发剂, 二甲基亚砷作溶剂, 引发 EO 阴离子聚合, 并用甲基丙烯酰氯封端得到的. 本工作是在此基础上, 用 PEO-MA 和小分子单体 S、MMA、MA 溶液自由基共聚合成了一系列两亲嵌段接枝共聚物, 对纯制物进行了表征, 并研究比较了其结晶度、乳化性能及相转移催化作用.

1 实验部分

1.1 原料及精制

用无水乙醚沉淀并洗涤 PEO-MA, 再用氯仿溶解, 用乙醚再沉淀、洗涤、抽滤, 反复三次后, 放入真空烘箱内干燥. S、MMA、MA 均用等量的 10% NaOH 水溶液洗涤三次, 蒸馏水洗至中性, 无水硫酸钠干燥 24h, 再用 CaH_2 干燥至无气泡, 加入少量氯化亚铜, 在 N_2 保护下减压蒸馏, 收集恒定的馏分放入冰箱中保

* 1993-02-20 收稿; 1995-11-01 修回. 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人

存. AIBN 用乙醇重结晶后真空干燥. 四氢呋喃经 CaH_2 上蒸馏一次. 其他有机溶剂均用 4A 分子筛浸泡过液. 苯酚钾用 KOH 与过量苯酚在甲醇溶液中反应制得, 用甲苯洗去未反应的苯酚, 纯度用标准盐酸溶液标定.

1.2 两亲接枝共聚物的合成及精制

称取一定量的干燥处理过的 PEO-MA 大单体, 用计量干燥的苯溶解, 加入计量的小单体 (S 或 MMA, MA) 和 AIBN 引发剂, 密封后交替抽空, 充 N_2 三次, 然后用磁力搅拌置于 69 °C 的恒温油浴中共聚一定时间, 反应完后, 加入少量对苯二酚终止反应, 用红外灯加热挥发除去溶剂, 最后在真空烘箱中干燥至恒重. 粗产物 PS-g-PEO 的精制先用无水乙醚萃取均聚的 PS, 反复三次. 萃取物经干燥后再用蒸馏水萃取未反应的 PEO-MA 大单体, 反复三次, 剩余物干燥后得一纯净白色粉末固体. PMMA-g-PEO、PMA-g-PEO 粗产物的精制先用乙醚 / 丙酮 (3 / 7 体积比) 混合溶剂萃取均聚的 PMMA 或 PMA, 反复三次, 干燥后再用蒸馏水萃取未反应的 PEO-MA 大分子单体, 反复三次, 干燥, 得透明固体.

1.3 接枝共聚物的表征

精制物用 PE-580B 型红外分析仪测定其 IR 谱图. 用 XL-200 (200 兆) 高分辨核磁共振仪测其 NMR 谱图. 共聚物的分子量和分子量分布分别用武汉大学研制的改良型膜渗透压计和国产 SN-01A 型 GPC 测得, 溶剂为 THF. 大单体的分子量用德国 Knauer 公司产的 VPO 测得, 溶剂为氯仿. 玻璃化转变温度用 Perkin Elmer 公司产的 DSC-4 型示差扫描量热仪测定, 称样 5.0mg 左右, 升温速度 20 °C / min, 数据由微机给出.

1.4 性能测定

结晶度 X_c : 用日本 Rigaku 3015X 射浅衍射仪测得. 扫描速度为 20mm / min, 扫描范围为 10 °— 30 ° (2 θ). 用回归曲线作图法计算求得.

乳化性能: 用 30ml 苯作油相, 加入一定量的两亲接枝共聚物溶解, 再加入 70ml 水, 振荡 5min, 在量筒中加盖静置 24h, 测定其乳化体积.

乳化体积 = 总体积 (混合前的水相体积 + 油相体积) - 静置后的水相体积

相转移催化性能的测定: 在反应瓶中用分析天平称取 1g 苯酚钾及一定量的两亲接枝共聚物作相转移催化剂, 再加入 40ml 甲苯及 2ml 溴代正丁烷, 在 90 °C 搅拌反应 4h, 静置, 倾去上层溶液, 置于红外灯下烘干, 用标准盐酸滴定未反应的苯酚钾, 以甲基红为指示剂.

$$\text{苯酚钾转化率 \%} = \frac{\text{所加苯酚钾重} - \text{残余苯酚钾重}}{\text{所加苯酚钾重}} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物的表征

在 PEO-MA 大单体与小分子单体共聚的粗产物中, 除了含有未反应的大单体外, 还有小单体的均聚产物, 经萃取纯化后的产物用 GPC 检测显示只有一个无肩的单峰, 而见不到如图 1 中虚线表示的大单体的吸收峰, 表明精制物为不夹杂物的纯共聚物. 由

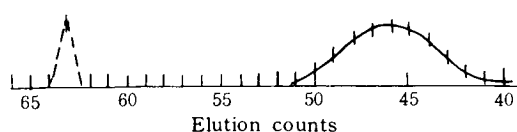


Fig.1 GPC curves of purified PMMA-g-PEO copolymer and the PEO macromer (dashed line)

于采用大单体的接枝共聚合方法, 所得到的应是主链分别为 PS、PMMA 或 PMA 嵌段, 支链为 PEO 链段的接枝共聚物。其中三种不同的主链结构中还分别含有苯环、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 等侧基, 这可以从 IR、NMR 谱图中得到证实。

由经萃取过的接枝共聚物的 IR 谱图

可见, 三种接枝共聚物除了在 2880cm^{-1} 及 1100cm^{-1} 处均有 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰外。PS-g-PEO 共聚物在 1600cm^{-1} 处还有苯环的骨架振动吸收峰; PMMA-g-PEO 和 PMA-g-PEO 在 1730cm^{-1} 处均有较强的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰, 而它们的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中均在化学位移 $\delta=3.7$ 处有一质子尖峰, 是支链 PEO 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 质子的贡献。PS-g-PEO 中在 $\delta=6.6-7.2$ 处出现的峰应归于苯环质子的存在, $\delta=1.5$ 处出现的宽峰是基团 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ 中质子的贡献; PMMA-g-PEO 在 $\delta=1.3$ 、 1.4 、 2.4 处出现的峰分别是基团 $\text{C}=\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 及 $-\text{OCH}_3-$ 中的质子峰。因此这三种具有不同主链结构的接枝共聚物中均含有 EO 结构单元, 并且主链分别含有 S、MMA 及 MA 结构单元。

表 1 是用 DSC 测得的接枝共聚物 PMMA-g-PEO 玻璃化转变温度均有两个 T_g , 表明共聚物有微相分离, 并且随着 PEO 含量的降低, 支链 PEO 的玻璃化转变温度 T_{g1} 增大, 主链 PMMA 的玻璃化转变温度 T_{g2} 也逐渐向均聚 PMMA 的玻璃化转变温度靠近。随 PEO 含量增加, 由于主链和支链之间的相互影响, 使得两者的玻璃化转变温度相互间靠近。

Tab.1 Glass transition temperatures of graft copolymers and homopolymers

Sample	PEO (%)	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g2}-T_{g1}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Pure PEO	100	-51.1	—	—
PMMA-g-PEO-5	52.1	-33.2	73.2	106.4
PMMA-g-PEO-4	49.3	-30.6	75.7	106.3
PMMA-g-PEO-3	43.6	-28.1	82.0	110.0
PMMA-g-PEO-2	31.0	-20.9	96.4	117.3
Pure PMMA	0	—	105.0	—

2.2 接枝共聚物的性能

结晶性能: PEO 均聚物是具有结晶性的, 而含有一定量 PEO 的两亲共聚物也是具有一定结晶性的。如图 2 是接枝共聚物和均聚 PEO 的广角 X-射线衍射图。如图所见, 均聚 PEO 类似于结晶较完全的物质, 分别在 $2\theta=19^{\circ}$ 和 23° 出现两个尖锐的结晶衍射峰, 而 PS-g-PEO、PMMA-g-PEO 及 PMA-g-PEO 接枝共聚物除了具有两个结晶衍射峰外, 还有非晶弥散峰出现。同时还可看出接枝共聚物的结晶度均小于均聚 PEO 的结晶度, 且对于具有不同主链、相同支链 PEO 分子量、相近 PEO 含量的接枝物, 其结晶度的大小顺序为: PS-g-PEO > PMMA-g-PEO > PMA-g-PEO, 这

是因为不同的主链结构具有不同的极性, 主链 PMMA 的极性大于主链 PS 的极性, 主链极性愈大, 对含氧原子支链 PEO 链段的亲和力和相容性愈大, 从而妨碍了支链 PEO 链段间作紧密、规整、有序的排列, 使结晶度变小, 故 PMMA-g-PEO 的结晶度小于 PS-g-PEO 的结晶度. 对于接枝共聚物 PMA-g-PEO, 除了极性对支链 PEO 链段有影响外, 主链 PMA 较好的柔顺性和链段活动性对支链 PEO 链段作有序的排列结晶也有很大的影响. 由于 PMA 的玻璃化转变温度 $T_g=10^{\circ}\text{C}$ 小于 PS ($T_g=100^{\circ}\text{C}$) 和 PMMA ($T_g=105^{\circ}\text{C}$) 的玻璃化转变温度, 说明 PMA-g-PEO 接枝共聚物的主链 PMA 的柔顺性和链段活动性优于其它两者, 故 PMA-g-PEO 的结晶度在三者中为最小.

对于具有相同支链 PEO 分子量, 不同 PEO 含量的接枝共聚物 (PMMA-g-PEO), 其结晶度 ($X_c\%$) 随支链 PEO 含量的增加 (由 31.0% 至 52.1%) 而增加 (由 10.4% 至 20.6%); 另外对于 PEO 含量相近 (49%), 其结晶度随支链 PEO 分子量增大 (由 2 千至 7 千) 而增大 (由 18.3% 至 24.7%), 这是因为 PEO 支链愈长, 愈有利于 PEO 链段排列结晶的缘故.

乳化性能: 由于支链 PEO 是水溶性的, 主链 PS、PMMA 或 PMA 是油溶性的, 因而此类接枝共聚物是两亲的, 在水-油体系中能起乳化作用, 可以使水-油体系变为乳液. 表 2 列出了两亲接枝共聚物在水-苯体系中乳化能力的大小, 以乳化体积 (EV) 表示.

Tab.2 Emulsifying volumes of the graft copolymers (EV)

Copolymer	Weight (g)	$\bar{M}_{n\text{PEO}} \times 10^{-3}$	PEO (%)	EV (ml)
PMMA-g-PEO-5	0.1	2.2	52.1	36.0
PMMA-g-PEO-5	0.3	2.2	52.1	44.2
PMMA-g-PEO-5	0.5	2.2	52.1	49.5
PMMA-g-PEO-7	0.5	7.0	51.8	47.0
PMMA-g-PEO-3	0.5	2.2	43.6	46.4
PMMA-g-PEO-2	0.5	2.2	31.0	44.0
PS-g-PEO-2	0.5	2.2	31.3	37.0
PMA-g-PEO-4	0.5	2.2	51.9	48.3
PMA-g-PEO-1	0.5	2.2	43.2	43.7
PMA-g-PEO-5	0.5	2.2	31.4	41.2
PMA-g-PEO-3	0.5	7.0	50.9	46.0

由表可见, 乳化体积随共聚物浓度的增加而增加, 显然这是由于浓度的增加使乳化

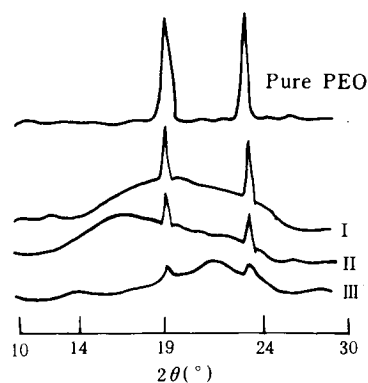


Fig.2 WAXD spectra of graft copolymer and pure PEO

I. PS-g-PEO; II. PMMA-g-PEO;
III. PMA-g-PEO

点增多, 乳化体积也就随之增大. 在其它条件相同的情形下, 支链 PEO 的分子量愈小, 其乳化体积愈大. 这是因为当支链 PEO 含量相同时, 分子量愈小则支链的数目愈多, 相当于乳化点增多, 所以乳化体积增大. 不同主链的接枝聚物, 其乳化体积也不相同, 它们的大小顺序为: PMMA-g-PEO 略大于 PMA-g-PEO > PS-g-PEO, 这可能是因为共聚物在苯溶液中的不同结构形态造成的. 由于苯环的空间位阻效应, 使得 PS-g-PEO 接枝共聚物中主链 PS 在苯溶液中不易弯曲, 而 PMA 或 PMMA 由于空间位阻小, 在苯溶液中较易弯曲, 则其支链 PEO 的排列较 PS-g-PEO 中支链 PEO 链段排列疏松, 不紧密, 这样和水分子接触面相应增大, 从而使支链 PEO 链段上氧原子有更多的机会通过氢键将水分子拉入有机相而使乳化体积增大. PMMA-g-PEO 的乳化体积略大于 PMA-g-PEO 的乳化体积可能是由于主链 PMMA 上 $-\text{CH}_3$ 的存在更有利于主链与有机相相容的缘故.

另外乳化体积随接枝共聚物中的支链 PEO 的含量增加而增大. 这是因为支链 PEO 含量增多, 在固定支链大小的情况下, 增加了支链 PEO 的数目, 使得乳化点增多, 乳化体积也就随之增大.

相转移催化性能: 众所周知, PEO 有类似冠醚的性质, 具有络合金属离子的能力. 而作为含有 PEO 两亲接枝共聚物即含有络合性的支链, 又含有亲油性的主链, 因此可以在液固相反应中作为相转移催化剂来催化 Williamson 反应. 如在甲苯加入少量的接枝共聚物, 由于它的络合性和亲油性, 使本来不溶于甲苯的固体苯酚钾“溶解”于甲苯中, 在一定温度下, 与溴代正丁烷反应生成正丁醚. 接枝共聚物可回收再用.

Tab.3 Phase transfer catalytic effects of the graft copolymers

Sample	Weight (g)	$\bar{M}_{n\text{PEO}} \times 10^{-3}$	PEO (%)	Conversion (%)
PMMA-g-PEO-2	0.1667	2.2	31.0	62.9
PMMA-g-PEO-2	0.3333	2.2	31.0	84.6
PMMA-g-PEO-2	0.6667	2.2	31.0	92.5
PMMA-g-PEO-8	0.1667	7.0	31.3	59.7
PMMA-g-PEO-9	0.1667	12.0	31.1	55.7
PMMA-g-PEO-3	0.1667	2.2	43.6	70.0
PMMA-g-PEO-5	0.1667	2.2	52.1	78.9
PMA-g-PEO-5	0.1667	2.2	31.4	54.9
PMA-g-PEO-1	0.1667	2.2	43.2	65.3
PMA-g-PEO-4	0.1667	2.2	51.9	71.4
PS-g-PEO-2	0.1667	2.2	31.3	50.2
PMMA-g-PEO-2*	<0.1667	2.2	31.0	60.3
PMMA-g-PEO-2*	<0.3333	2.2	31.0	83.1
PMMA-g-PEO-2*	<0.6667	2.2	31.0	89.8
Pure PEO	0.051	2.2	100	48.7
Blank	0	—	—	<5

* Represents recovered graft copolymer and used again

表3列出了用苯酚钾的转化率来反映此类接枝共聚物在上述 Williamson 反应中所起的相转移催化作用。由此可见, 接枝共聚物的相转移催化作用比单纯的 PEO 效果要好。在其它条件相同的情况下, 反应的转化率随共聚物的浓度增加而增大。这是因为共聚物量越多, 则在相同的时间内, 支链 PEO 运载金属离子 K 的量越多, 使反应转化率提高。反应的转化率随共聚物支链 PEO 的分子量增大而减小。这是因为对于相近的 PEO 含量的接枝共聚物, 支链 PEO 分子量越大, 支链 PEO 的数目越少, 相应与金属离子 K 的络合点减少, 使苯酚钾在甲苯中的溶解度减少, 从而使反应转化率降低。不同主链结构的接枝共聚物对相转移催化作用也有影响, 其反应转化率的大小顺序为: $\text{PMMA-g-PEO} > \text{PMA-g-PEO} > \text{PS-g-PEO}$, 这可能与前面提到的接枝共聚物的主链在甲苯溶液中的结构形态和相容性有关。回收再用的接枝共聚物同样具有相转移催化作用, 只是反应的转化率略低, 这可能是因为回收过程中有少量的共聚物损失的缘故。

参 考 文 献

- [1] Riess G, Nervo J, Rogez D. *Polym Eng Sci*, 1977, **17**: 634
- [2] Huynh Ba Gia, Jerome R, Teyssie Ph. *J Polym Sci Polym Chem Edn*, 1980, **18**: 3483
- [3] 谢洪泉, 周培光. "Multicomponent Polymer Materials", 1986, 139, A C S, Washington
- [4] 谢洪泉, 孙文博. "Advances in Polymer Synthesis", 1985, 461, Plenum Press, New York
- [5] 谢洪泉, 夏 俊. *Makromol Chem*, 1987, **188**: 2543
- [6] 刘 锦, 谢洪泉. 高分子合成及聚合反应机理论文报告会预印集, 中国, 南京, 1988, 137

CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF AMPHIPHILIC COPOLYMERS WITH POLYOXYETHYLENE GRAFTS

LIU Jin

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

XIE Hongquan, GUO Junshi

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The amphiphilic copolymers with polyoxyethylene (PEO) grafts were synthesized by copolymerization of the methacrylate terminated PEO macromers with styrene(S), methyl methacrylate(MMA) or methyl acrylate(MA) respectively, and characterized by GPC, IR, $^1\text{H-NMR}$, WAXD and DSC. Their crystalline properties, emulsifying properties and phase transfer catalytic effects in the Williamson reaction were studied. The crystallinity of the copolymers increases with the increase of both the content and molecular weight of PEO grafts. In the Williamson reaction both the emulsifying volume and conversion increase with the amount or PEO content of the copolymers used, but decrease with increasing molecular weight of the PEO grafts.

Key words Macromer, Polyoxyethylene, Amphiphilic graft copolymer, Crystallinity, Emulsifying volume, Phase transfer catalytic effects