

用双官能团引发剂进行的基团转移嵌段共聚研究*

邹友思 林建军 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

本文用二种双官能团引发剂进行基团转移嵌段共聚研究, 得到了一系列实测分子量和理论分子量相近、分子量分布较窄的 A-B-A 型嵌段共聚物. 用 GPC、¹H-NMR、DSC 等手段对嵌段共聚物进行了表征, 证明是两相嵌段共聚丙烯酸酯. 发现位阻较大的单体作为第二单体时不利于聚合. 过高的催化剂量使嵌段共聚的总转化率降低. 使用极性较大的溶剂可缩短第一步聚合的诱导期, 但不影响第二步聚合的诱导期, 即极性较大的溶剂有利于催化剂的离解. 单体浓度增大使共聚物的分子量减小, 多分散性指数增大. 可通过单体投料比改变共聚物的热形变温度.

关键词 基团转移聚合、嵌段共聚、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、双官能团引发剂

由于嵌段共聚物的合成技术有较大的可靠性和预见性, 能更好地控制诸如结构序列, 链段长度和间距, 多分散性等重要参数, 并可提供别的聚合物所不能达到的特殊性能, 已成为功能高分子的一个重要的发展领域. 非极性单体如丁二烯和苯乙烯, 利用阴离子聚合方法, 已能得到 A-B-A 型嵌段共聚物, 具有热塑性弹性体的优良性能. 而极性单体如丙烯酸酯类, 因酯基能与阴离子引发剂或大分子阴离子反应, 从而降低引发剂的效率并因过早的终止作用而形成均聚物, 在室温下无法用阴离子聚合方法得到丙烯酸酯类嵌段共聚物; 在低温(-78℃)下虽然能聚合, 但往往分子量低或转化率低. 用基团转移聚合的方法^[1]和顺序加入单体的技术, 进行丙烯酸酯类极性单体室温下的活性聚合, 能得到具有预定链长, 嵌段纯度和多分散性指数小的丙烯酸酯嵌段共聚物. 用双官能团引发剂进行基团转移嵌段共聚, 可减少加单体的次数, 避免引进杂质, 只需加二次单体就能得到三嵌段共聚物. 更重要的是能合成用单官能团引发剂所难以合成的甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯 A-B-A 型三嵌段共聚物, 如 PBA-PMMA-PBA 等. Steinbrecht 等报道了一系列双官能团的基团转移聚合引发剂, 并以 $(C_4H_9)_4NCN$ 为催化剂, 进行了甲基丙烯酸甲酯的均聚^[2]. Han-Sung Hu 等亦合成了双官能团引发剂, 以 $[(CH_3)_2N]_2SHF_2$ (TASHF₂) 为催化剂, 主要进行了不同种类的甲基丙烯酸酯的嵌段共聚. 本文用类似的方法合成了二种双官能团引发剂, 以

* 1991年7月25日收到, 国家自然科学基金资助项目

混合 1.2 mol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ 和 0.5 mol $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 以及 3g $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, 50cm^3 苯, 加热回流, 共沸脱水. 用饱和 Na_2CO_3 溶液中和至中性, 洗涤, 干燥, 蒸馏, 收集 $208-212^\circ\text{C}$ 的馏分, 得乙二醇二异丁酸酯 38.7 g, 产率 76%. $n_D^{25} = 1.4182$, $\text{IR}_{\text{c-o}}$ 1750 cm^{-1} . 按常规方法制得 0.2 mol 的二异丙胺锂, THF 为溶剂, 0°C 下滴加 0.1 mol 的乙二醇二异丁酸酯, 搅拌 40 分钟. 加入 0.47 mol 的 Me_3SiCl , 室温下搅拌过夜. 过滤后减压下 ($100^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$) 蒸去低沸点物质, 得粘性液, 产率 32%. $n_D^{25} 1.4536$,

$\text{IR}_{\text{c-o}}$ 1708 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.18(\text{S}; 9\text{H}, \text{SiMe}_3)$, $1.49, 1.56(2\text{S}; 3\text{H}, -\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{C})$, $3.84(\text{S}; 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$. $d = 1.061\text{g/ml}$.

2. 催化剂的制备

反应式如下:



制备方法同前文[7].

3. 溶剂和单体的精制

四氢呋喃(THF)加金属钠回流4小时后, 加少量二苯甲酮和金属钾检验, 待形成蓝色络合物后蒸出. 苯(B_2)和二甲基甲酰胺(DMF)经 CaH_2 回流后蒸出. 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 甲基丙烯酸乙酯(EMA), 甲基丙烯酸丁酯(BMA), 丙烯酸丁酯均用 CaH_2 回流1小时蒸出.

4. 聚合

聚合所用三角烧瓶预先经 120°C 烘干, 通 N_2 下用酒精灯灼烧并冷却至室温. 用注射器依次注入溶剂和单体, 引发剂, 催化剂, 伴随着急剧升温的聚合立即开始. 待降到室温后, 取样测转化率和分子量. 加入第二单体, 温度再次升高, 降温后塞紧, 搅拌6小时, 聚合物用石油醚沉淀后烘干.

5. 测定

测定所使用的仪器和条件如下:

IR: 5DX-FTIR, KBr 压片.

NMR: Varian FT-80A, CDCl_3 为溶剂.

DSC: CDR-1型差动热分析仪, 加热速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

GPC: Waters 208, PS 为标准, THF 为淋洗剂.

共聚物的热形变温度: 全自动温度形变仪, 升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

结果与讨论

1. 各种单体的基团转移嵌段共聚

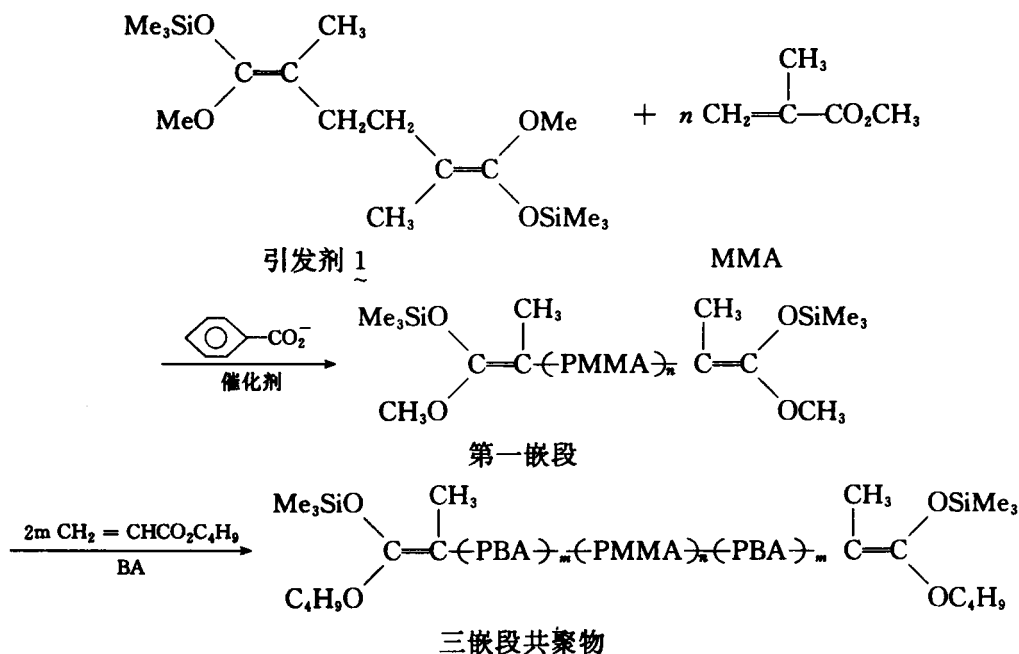
表1为各种单体进行基团转移嵌段共聚的结果. 得到了一系列的实测分子量和理论分子量相近、多分散性指数较小的嵌段共聚物.

Tab. 1 Results of group transfer block copolymerization*

Entry	Monomer (mmol)	Initiator theor.	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	D	conversion (%)
1	①MMA(18.8)	1	0.50	0.67	1.27	100
	②BA(14.0)		0.98	1.29	1.35	
2	①MMA(37.6)	1	1.0	1.27	1.15	100
	②BA(28.0)		1.96	2.95	1.31	
3	①MMA(18.8)	2	0.50	0.72	1.31	90
	②BA(14.0)		0.98	1.03	1.47	
4	①MMA(37.6)	1	0.75	0.80	1.17	81
	②BMA(31.5)		1.64	1.37	1.42	
5	①BMA(37.8)	1	0.75	0.83	1.20	100
	②MMA(37.6)		1.28	1.41	1.26	
6	①EMA(40)	1	1.0	1.17	1.21	100
	②MMA(37.6)		1.83	2.05	1.25	
7	①MMA(37.6)	1	1.0	1.21	1.20	87
	②EMA(28.0)		1.97	1.79	1.39	

* [cat]/[I]=0.07, solvent THF, 30°C

相比之下,引发剂1的活性明显大于引发剂2.活性主要体现在加入第二单体后,用引发剂1的聚合体系出现迅速升温,粘度明显增大的现象,转化率较高,分子量的增长同理论值相近.而用引发剂2的聚合体系,加入第二单体后温度没有明显升高,需经数小时的搅拌才能得到结果,转化率亦较低些(表1的3号).这和二种引发剂的结构有关,由于引发剂2的两个活性中心位置较靠近,当催化剂和单体硅原子络合时,空间障碍较大,聚合速度降低.以用引发剂1进行的MMA和BA的嵌段共聚为例,聚合反应式如下:



当嵌段的单体均为甲基丙烯酸酯时,如以位阻较大的作为第一单体,位阻较小的为第二单体,则聚合均能快速进行,二次升温现象明显,升温幅度在 20°C 以上,升温速率可达 $1\text{--}2^{\circ}\text{C}/\text{s}$,转化率,分子量和多分散指数均较好,如5、6号样品.反之,如先聚位阻较小的单体,再接位阻大的单体,第二步聚合速度大大降低,放热较不明显,最后的转化率亦较低,如4、7号.甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯进行嵌段共聚,必须先聚甲基丙烯酸酯,再以丙烯酸酯为第二单体进行嵌段,二次升温幅度达 30°C ,升温速率亦较大,如1、2、3号.在室温下试过先聚 BA,再接上 MMA,但没有得到理想的产物.

2. 嵌段共聚物的表征

(1)经 GPC 分析,嵌段共聚物只有单峰,没有发现均聚物的存在,且加入第二单体后得到的聚合物分子量均显著增加,和理论分子量相近,多分散性指数变化不大.

(2)测定 MMA 和 BA 嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 从谱图上测得位于 3.60 ppm ,单重峰的一 $\text{O}-\text{CH}_3$ 和 4.04 ppm ,三重峰的一 $\text{O}-\text{CH}_2-$ 的积分高度比,算出嵌段共聚物中 MMA 和 BA 两种单体的组成比,结果和投料比及总转化率一致.

(3)用差示扫描量热法(DSC)测定了嵌段共聚物的相转变温度,得到两个相变温度,如图1的 PMMA-PEMA-PMMA 嵌段共聚物 DSC 曲线所示:

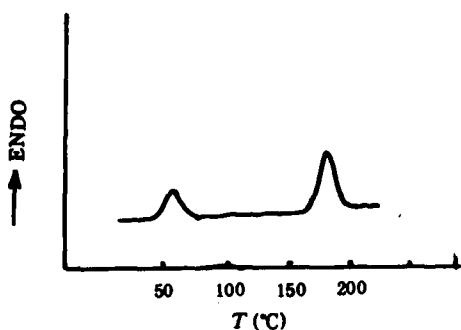


Fig. 1 DSC curve of copolymer of EMA and MMA

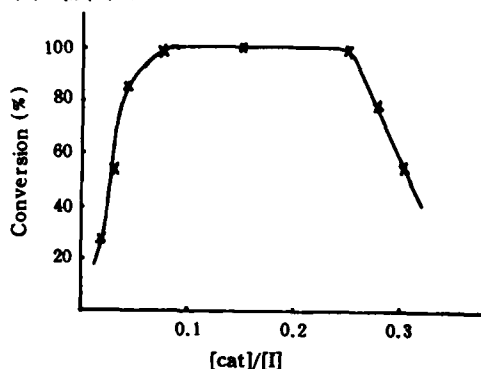


Fig. 2 Conversion versus $[\text{cat}]/[\text{I}]$
Initiator, 1, 0.00064 mol ; Monomer 1, MMA, 0.0376 mol ; Monomer 2, BA, 0.021 mol ;
Solvent THF; 30°C

PEMA 的相变温度 60°C , PMMA 的相变温度 180°C .由于无规共聚物显示的相转变温度一般是其相应均聚物相转变温度按重量计的平均值,在 DSC 曲线上只有单个相变峰,所以,这必然是两相嵌段共聚物.

(4)聚合物溶液的相容性,嵌段共聚物是单一的化学物种,能形成透明的单相溶液.而均聚物的混合物将形成云雾状的溶液,并由于熟知的热力学不混溶现象,最后分离为两个液层.本文所进行的嵌段共聚,体系始终是均相透明的,证明得到的是嵌段共聚物而不是两种均聚物的混合物.还进行过如下的验证实验:以 MMA 为第一单体聚合完全后,加入少量甲醇达到链中止.然后加入第二单体 BMA, BA 以及引发剂和催化剂,伴随着迅速升温的聚合一开始,体系均立即出现云雾状混浊,显示出两种均聚物共存的特征,GPC 测定亦为双峰.

3. 催化剂和引发剂的摩尔比([cat]/[I])对嵌段共聚总转化率的影响

如图2所示, [cat]/[I]在0.05—0.25之间都能得到高转化率的嵌段共聚物. 比例大于0.25时, 由于过量催化剂易使引发剂或增长中的活性链发生异构化^[6], 转化率反而下降.

和常用的单官能团引发剂 MTS ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$) 相比, 双官能团引发剂1引发的基团转移聚合在比较宽的催化剂用量范围内都能得到高转化率.

Tab. 2 Results of transfer block copolymerization in different solvents*

Solvent	Benzene	THF	DMF
Dielectric constant	2.28	7.35	37.5
Induction period 1(s)	20	4	2
Induction period 2(s) rate of rising	5	2	3
Temperature, 1(°C/s) rate of rising	1.2	2.1	2.4
Temperature 2(°C/s)	0.92	1.22	0.42
Conversion (%)	84.7	100	90.2
theor. $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	1.00	1.20	1.08
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	1.71	1.52	1.63
<i>D</i>	1.46	1.12	1.35

* Initiator 1, 0.00064; Monomer 1, MMA, 0.047mol; Monomer 2, BA, 0.028;

[cat]/[I]=0.07; [M]=2.0 mol/l, 30°C

4. 溶剂极性对嵌段共聚的影响

选择三种均为嵌段共聚物的良溶剂比较溶剂极性的影响. 从表2可看出, 第一单体聚合时的诱导期1随溶剂极性的增大而缩短, 升温速率1随溶剂极性的增大而增大, 这是由于极大的溶剂有利于催化剂的离解, 使聚合速度加快. 加入第二单体后, 不存在催化剂的离解阶段, 只是单纯的链增长, 诱导期2和升温速率2就不受溶剂极性的影响了. 综合其毒性, 易去除性, 产物的多分散性指数, 升温速率, 转化率诸项因素, THF亦是丙烯酸酯基团转移嵌段共聚的较好溶剂.

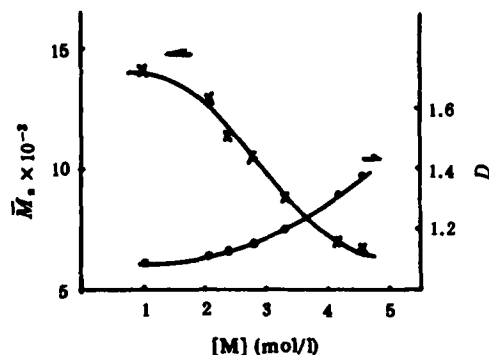


Fig. 3 The effect of [M] on \bar{M}_n and *D*

5. 单体浓度([M])对嵌段共聚的影响

如图3所示, 在单体和引发剂比例不变时, 单体浓度加大, 嵌段共聚物的分子量降低, 多分散性指数增大. 这是因为加大单体浓度后引起体系粘度的增大, 单体向活性链末端的扩散和活性链末端的活动受到阻碍, 不利于分子量的继续增大, 加大各分子链的长短区别, 使多分散性指数增大. 单体浓度以2—3mol/l为好.

6. PBA-PMMA-PBA 嵌段共聚物的热形变温度

聚丙烯酸丁酯由于其玻璃化温度低至 -56°C ,限制了其作为高分子材料的应用,通常只能作为压敏胶粘剂的基体,或参与其它物质的增韧改性.将BA和MMA通过基团转移聚合的方法进行嵌段共聚,可望得到具有较高的热形变温度的坚韧钢性体.表3为由不同单体投料比得到的嵌段共聚物的热形变温度.由于转化率均接近100%,通过投料时组成的变化,可控制产物的链段长度及热形变温度,达到分子设计的目的.由于分子量还较小,单体投料比对热形变温度的影响较有规律.相信在增大分子量的基础上,能得到具有较高热形变温度,兼具有聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸甲酯二者优点的坚韧刚性高分子材料.这方面的工作还在继续进行中.

Tab. 3 Thermal deformation temperatures of block copolymers

Entry	1	2	3	4	5	6	7
MMA mol $\times 10^2$	0.75	1.13	1.88	2.26	2.63	3.00	3.38
BA mol $\times 10^2$	2.20	2.0	1.40	1.12	0.84	0.56	0.28
Thermal deformation temp., $^{\circ}\text{C}$	37	39	43	47	51	55	60

Conversion efficiency, $\sim 100\%$

Molecular weight of products; 7000—8000

Index of polydispersity; 1.20—1.32

参 考 文 献

- [1] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., Rajanbabu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**,105,5706
- [2] Steinbrecht, K., Bandermann, F., *Makromol. Chem.*, **1989**,190,2183
- [3] Han-Sung Hu, Weon-Jung Choi, Kwon-Tack Lim, Sam-Kwon Choi, *Macromolecules*, **1988**,21,2893
- [4] Picard, J. P., Ekouya, J., Dunogues, J., Duffaut, N., Calas, R., *J. Organomet. Chem.*, **1975**,93,51
- [5] Ainsworth, C., Chen, F., Kuo, Y-N., *J. Organomet. Chem.*, **1972**,46,59.
- [6] 邹友思、夏海平、潘容华, *高分子学报*, **1990**,3,308
- [7] 邹友思、李毅灿、胡 昊、潘容华, *高分子学报*, **1992**,4,25

GROUP TRANSFER BLOCK COPOLYMERIZATION BY BIFUNCTIONAL INITIATORS

ZOU Yousi, LIN Jianjun, PAN Ronghua

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Post code: 361005*)

ABSTRACT

It was reported the group transfer block copolymerization of methacrylates and arylates with bifunctional initiators and bibenzoate catalyst. ABA-triblock copolymers of MMA and BA, MMA and BMA, MMA and EMA with predetermined molecular weight and low polydispersity were obtained. The copolymers were characterized by ¹H-NMR, GPC and DSC. The effects of the block sequence, catalyst concentration, solvent polarity on block copolymerization were studied.

Key words Group transfer polymerization, Block copolymerization, Polymethacrylates, Polyacrylates, Bifunctional initiator