

(丁二烯-环氧乙烷)多嵌段共聚物的表征及性能*

过俊石 李 虹 袁策刚 冯国祥 谢洪泉**

(华中理工大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430074)

摘 要

由双羟基聚丁二烯与聚乙二醇用甲苯二异氰酸酯偶联而成的多嵌段共聚物经萃取精制后用 IR、GPC、元素分析、膜渗透压、X-射线衍射及透射电子显微镜等表征, 并研究其不同组成与乳化性质、相转移催化性质及力学性能的关系。

关键词 多嵌段共聚物、聚丁二烯、聚乙二醇、相转移催化作用、两性聚合物

(丁二烯-环氧乙烷)嵌段共聚物既具有两性性质, 又具有络合性质。这是因为聚丁二烯嵌段属憎水性, 而聚环氧乙烷嵌段属亲水性, 而且具有络合金属离子的性质。Gervais 及 Gallet^[1]曾通过分步阴离子聚合, 合成了(丁二烯-环氧乙烷)二嵌段共聚物, 并研究其结晶性。Rahman 及 Avny^[2,3]则将含羟基或羧基的聚丁二烯(PB)及聚乙二醇(PEO)用甲苯二异氰酸酯(TDI)偶联, 通过不同 NCO/OH 比及加料方式, 合成了 PEO-PB、PB-PEO-PB 及 PEO-PB-PEO 三种嵌段共聚物, 并研究其强度及吸水性。我们^[4,5]曾报道过(苯乙烯-环氧乙烷)嵌段共聚物的合成及其两性性质的研究。本工作以聚乙二醇及遥爪羟基聚丁二烯为原料, 通过 TDI 偶联合成了(丁二烯-环氧乙烷)多嵌段共聚物, 确证其纯制物的多嵌段组成及微观相分离结构, 并研究其乳化性、结晶性、相转移催化性及力学性能。

实 验 部 分

1. 原料

PEO 系日本进口分装的实验室试剂, 分子量为 600、1000、2000、3400、6000 及 10000。分子量及官能度分别经蒸气渗透压法及异氰酸酯法测定, 实际差别均为 $\pm 5\%$ 以内。PB 系黎明化工研究院生产, 分子量为 4000 及 5500 二种。这两类预聚物用前均经甲苯共沸脱水。二丁基二月桂酸锡系上海试剂厂产品。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。其余试剂均为化学纯。甲苯用 4 Å 分子筛浸泡过夜。四氢呋喃经 CaH_2 上蒸馏一次。

2. 多嵌段共聚物的合成及精制

在干燥玻瓶中加入计量的 PEO 及 PB, 再加入 5 倍的甲苯及四氢呋喃(4:1)的混合溶剂, 搅拌加入一定量二丁基二月桂酸锡, 加热到 60°C , 再加准确计量的 TDI, 使

* 1990 年 10 月 23 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

NCO/OH=1.1, 在 60℃ 搅拌反应 8 小时。然后加占预聚物 5% 的甲醇, 继续搅拌 1/2 小时, 再加入 0.1% 防老剂 264。粗产物用石油醚萃取二次, 以除去丁二烯均聚物, 再用 20% 乙醇溶液萃取二次, 以除去环氧乙烷均聚物。精制物干燥后保存在干燥器中。

3. 多嵌段共聚物的表征

精制物用岛津 IR 435 型仪器测定其红外光谱。用 Water-2 型 GPC 仪测得其 GPC 图, 用 Rigaku 3015 型 X-射线衍射仪测定其结晶度。用武汉大学研制的改良型膜渗透压计测得共聚物的数均分子量, 用 Knauer 蒸气渗透压仪测定预聚物的数均分子量。C、H、O、N 含量用自动元素分析仪测得。共聚物的形态结构用日立 800 型透射电子显微镜测得, 样品先经 OsO₄ 染色。

4. 性能测定

乳化性能 用 30 ml 甲苯作油相, 加入一定量嵌段共聚物溶解, 再加 70 ml 水, 振荡 5 分钟, 在量筒中加盖静置 24 小时, 测定其乳化体积:

乳化体积 = 总体积 - 水相体积或油相体积

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

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

力学性能的测试 共聚物用涂有真空脂的铝箔衬垫, 在 100℃ 170 kg/cm² 压力下热压 10 分钟, 取出按标准裁片, 并在 XQ-250 拉力机上测试, 拉伸速度为 300 mm/min。

结 果 和 讨 论

1. 多嵌段共聚物的表征

共聚物中还包含少量均聚物, 分别用石油醚及 20% 乙醇萃取, 以除去丁二烯及环氧乙烷的均聚物。经萃取后的产物其 GPC 曲线为一无肩的单峰, 表明精制物为不夹杂均聚物的纯共聚物。后者用元素分析测定指出, 其组成基本上与合成时的投料比相近(见表 1)。这是由于预聚物 PB 及 PEO 的分子二端均为伯醇基, 与 TDI 反应的几率相当。

图 1 为萃取过的多嵌段共聚物的红外光谱。其中 1100 cm⁻¹ 处为醚基吸收, 1640

表 1 按投料比算得的共聚物中 PEO 含量与实测的比较

投料重量比, PEO/PB	理论 PEO(%)*	实测 PEO(%)**
2/8	19.3	18.9, 19.7
3/7	28.9	29.4, 28.9
4/6	38.6	38.8, 38.9
6/4	57.9	58.0, 58.5

* 理论 PEO % = $\frac{W_{\text{PEO}}}{W_{\text{PEO}} + W_{\text{PB}} + W_{\text{TDI}}} \times 100$; ** 实测 PEO % = $\frac{44}{16} \times \text{氧\%}$ 。

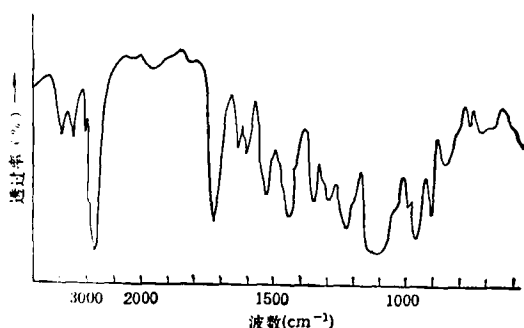


图1 精制物的 IR 谱图

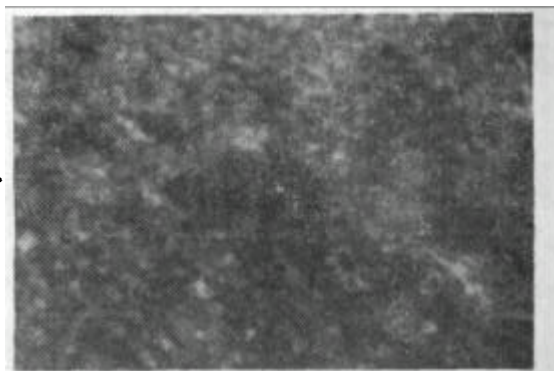


图2 多嵌段共聚物的透射电镜照片(放大6万倍)

cm^{-1} 处为双键, 665 cm^{-1} 代表顺式-1,4 取代, 910 cm^{-1} 为 1,2 取代, 970 cm^{-1} 为反-1,4 取代, 1720 、 1230 及 1150 cm^{-1} 为羰基吸收, 1350 、 1550 cm^{-1} 代表芳香仲酰胺基, 1530 、 1600 、 1620 及 900 cm^{-1} 为苯环吸收, 770 cm^{-1} 为 1,2,4-三取代苯基, 2800 cm^{-1} 为甲基吸收。由此可见该精制物为氨基甲酸酯连接的 PB 及 PEO 的嵌段共聚物。

根据膜渗透压测得的共聚物分子量 ($M_{n\text{COP}}$) 及上述精制物的组成与投料比接近的结果, 可以大致算得参与偶联的 PEO 及 PB 单元数(见表 2)。可见参与偶联的单元总数在 70—120 个左右, 也可看到在 PB 的分子量大于 PEO 的情况下偶联的 PEO 单元数大大超过偶联的 PB 数, 因而有不少 PEO 单元本身偶联在一起。

表2 多嵌段共聚物的分子参数

PEO/PB 投料比	$M_{n\text{COP}} \times 10^{-3}$	PEO 单元数	PB 单元数	偶联总单元数
90/10	79	60	2	62
80/20	131	91	6	97
50/50	152	69	17	86
40/60	141	53	19	72
50/50	114	51	13	64

* $M_{n\text{PEO}} = 1000$, $M_{n\text{PB}} = 4000$

这种多嵌段共聚物经 OsO_4 染色及超薄切片后经透射电镜放大 6 万倍照像的结果如图 2 所示 (PEO/PB = 3/7)。可以看到白色的 PEO 分散于黑色的 PB 中, 呈微观相分离的状态。

用广角 X-射线衍射测定不同 PEO/PB 比及不同 PEO 分子量的多嵌段共聚物的结晶度, 结果列于表 3 中。可见随 PEO/PB 投料比增加, 结晶度增加。当投料比保持不变, 共聚物结晶度随 PEO 分子量减小而减小。说明 PB 嵌段的存在妨碍 PEO 的结晶, PEO 嵌段愈短, 愈不易结晶。

2. 多嵌段共聚物的性能

乳化性 由于 PB 嵌段为亲油性, 而 PEO 嵌段为亲水性, 因而此多嵌段共聚物是两性的。在水-油体系中能起乳化作用。表 4 列出不同投料比及不同 PEO 分子量的多嵌段共聚物在水-甲苯体系中乳化能力的大小, 以乳化体积表示。

表 3 多嵌段共聚物的结晶度

PEO/PB* 投料比	$M_{nPEO} \times 10^{-3}$	结晶度(%)
2/8	6	0
3/7	6	5
4/6	6	19
6/4	6	33
8/2	6	48
4/6	3.4	13
4/6	2	6
5/5	1	0

* $M_{nPB} = 5.5 \times 10^3$

表 4 不同组成的多嵌段共聚物*的乳化体积

PEO 投料(%)	M_{nPEO}	共聚物用量 (g)	乳化体积 (ml)	乳化类型
50	600	0.20	90.1	W/O
50	1000	0.20	87.1	W/O
50	2000	0.20	85.2	W/O
50	6000	0.20	53.5	O/W
10	1000	0.20	86.0	W/O
20	1000	0.20	88.5	W/O
30	1000	0.20	93.0	W/O
40	1000	0.20	89.6	W/O
50	1000	0.20	89.0	W/O
60	1000	0.20	93.2	W/O
70	1000	0.20	85.2	W/O
80	1000	0.20	85.6	W/O
90	1000	0.20	85.5	W/O
40	1000	0.10	100.0	O/W
40	1000	0.07	99.0	O/W
40	1000	0.06	22.5	O/W
40	1000	0.04	10.5	O/W
40	1000	0.01	1.5	O/W

* $M_{nPB} = 4000$

由表可见,随 PEO 分子量减少,乳化体积增大,这是由于 PEO 嵌段的分子量愈小,乳化点愈多所造成的。PEO 分子量增加到 6,000 时,乳化类型由油包水 (W/O) 类型变为水包油类型 (O/W)。这可能是由于 PEO 的分子量愈大,吸水能力愈强,而引起水包油的结果。当 PEO 分子量固定在 1000 时,多嵌段共聚物的乳化体积以 PEO 含量占 30—60% 时显得最大,也即乳化能力最强。

如将水-甲苯体系中甲苯量由 30% 降为 10%,水由 70% 增至 90% 时,乳化类型由油包水型变为水包油型,乳化体积随共聚物用量的变化列于表 4 的下部。可见 0.10 g 共聚物即可将 100 ml 水-甲苯 (90/10) 体系 100% 乳化成水包油型。0.07 g 的效果也差不多;但当共聚物降至 0.06 g 时,则乳化体积显著下降。

相转移催化性能 聚乙二醇有类似冠醚的性质,能络合碱金属离子。而这类多嵌段共聚物既含有能络合的 PEO 嵌段,又含有亲油的 PB 嵌段,有可能像(苯乙烯-环氧乙烷)星型嵌段共聚物^[5]或接枝共聚物^[6]一样,呈现液固反应中相转移催化剂的性质。图 3 及 4 列出这类共聚物在固体苯酚钾与液体溴丁烷的 Williamson 反应中所起的相转移催化作用。结果表明,无共聚物存在时 90℃ 反应 4 小时转化率几乎为 0,而在纯 PEO 存在下转化率增至 48% 左右。但在共聚物存在下则转化率显著增加。这表明共聚物对此液固反应有明显的相转移催化作用; PEO 嵌段将 K^+ 从固体通过 PB 嵌段带入甲苯溶液,促使苯酚钾与溴丁烷反应。随 PB 含量增加,转化率进一步增加。共聚物含 PEO 20% 至 60% 范围时相转移催化能力最强,转化率最高。这说明能很好溶于甲苯的 PB 嵌段的存在是有利的。如聚丁二烯嵌段太少,则 PEO 络合 K^+ 后,不易将 K^+ 与甲苯中溴丁烷反应。随共聚物用量增加,苯酚钾的转化率明显增加,直至用量达 0.003 摩尔 EO 含量,超过此量则转化率逐步下降。图 3 还指出,随共聚物中 PEO 嵌段的分子量增加,苯酚钾的转化率也增加,这可能是由于 PEO 链段愈长,其构象愈容易成螺旋状,包络碱金属离子的可能性愈大。

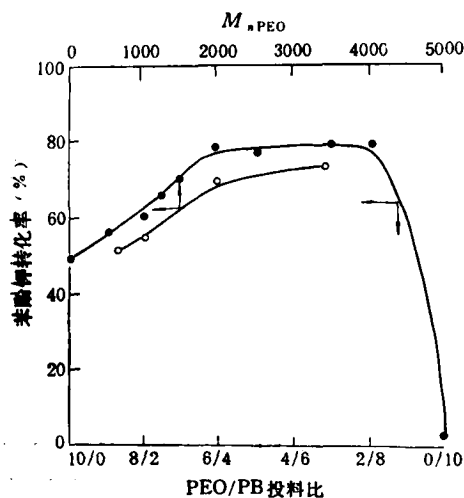


图 3 合成共聚物时的投料比及 PEO 嵌段分子量对相转移催化能力的影响

$M_{n,PEO} = 2000, 0.0015 \text{ mol EO}$

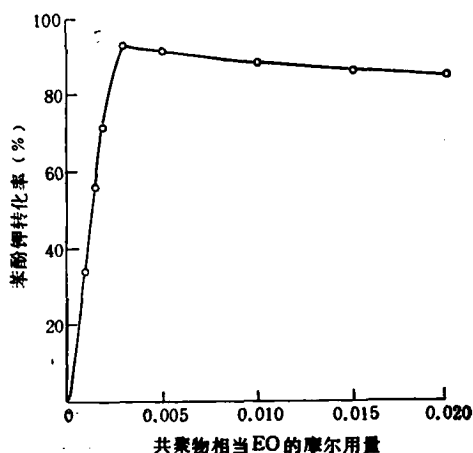


图 4 共聚物的用量对相转移催化能力的影响

PEO/PB = 9/1, $M_{n,PEO} = 2000$

力学性能 由于分子量较高的 PEO 嵌段存在一定的结晶度, PEO 与 PB 偶联而成的多嵌段共聚物有可能呈现增韧塑料或热塑性橡胶的性能。以分子量为 10,000 的 PEO 与分子量为 4,000 的 PB 偶联而成的多嵌段共聚物经 100℃ 模压成型后的力学性能列于表 5 中。

可见 PEO/PB 的投料比愈高,抗张强度愈大,说明 PEO 结晶对强度有贡献。PEO/PB = 9/1 的共聚物强度还超过高分子量聚环氧乙烷的强度^[7],可能是氨基甲酸酯基间氢键的生成增加了强度。PEO/PB > 7/3 的共聚物呈现的断裂伸长率比高分子量聚环氧乙烷的还大。永久变形即随 PB 增加而降低。说明 PB 嵌段起了弹性的作用。PEO/PB < 5/5 时,抗张强度明显降低,永久变形也明显下降。PEO/PB = 3/7 的共聚物所呈现

表 6 多嵌段共聚物的力学性能

PEO/PB 投料比	抗张强度 (MPa)	断裂伸长率(%)	永久变形(%)
9/1	12.4	800	520
7/3	7.5	850	475
4/6	2.3	900	200
3/7	0.57	460	40

的断裂伸长率及永久变形在橡胶范围内,但抗张强度太低,难以成为热塑性弹性体。

参 考 文 献

- [1] Gervais, M., Gallot, B., *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 1577
- [2] Rahman, R., Avny, Y., *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1979**, A13, 953
- [3] Rahman, R., Avny, Y., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1980**, A14, 581
- [4] 谢洪泉、周培光, *Adv. in Chem. Ser.*, (211), "Multicomponent Polymer Materials", [ACS Washi-
ngton DC, 1986, p. 139; *Polymer Commun. (China)*, **1985**, (2), 16
- [5] 谢洪泉、夏俊, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 2543; 高分子学报 **1988**, (5), 353; 高分子材料科学与工程, **1987**, (3), 16
- [6] 谢洪泉、刘锦、谢东, *Eur. polym. J.*, **1989**, 25, 1119
- [7] 谢洪泉、张继红, 高分子通讯, **1984**, (1), 6

CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF (BUTADIENE-ETHYLENE OXIDE) MULTIBLOCK COPOLYMERS

GUO Junshi, LI Hong, YUAN Cegang, FENG Guoxiang, XIE Hongquan

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

ABSTRACT

Multiblock copolymers of butadiene and ethylene oxide prepared by coupling of telechelic hydroxyl polybutadiene and polyethylene glycol with toluene diisocyanate were purified, characterized and their emulsifying, phase transfer catalytic and mechanical properties were studied.

Key words Multiblock copolymer, Polybutadiene, Polyethylene glycol, Phase transfer catalytic properties, Amphiphilic copolymer