

低催化剂用量 ATRP 制备丙烯酸酯三嵌段共聚物及性能研究*

任 强** 张 旻 孙建平 李 坚 汪称意 邓 健 方建波

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 采用单体摩尔量 0.02% 的低浓度二价铜盐和廉价配体五甲基二乙烯三胺(PMDETA)络合物为催化剂的 ARGET ATRP 法,以双官能团引发剂引发丙烯酸丁酯(BA)聚合得到大分子引发剂 Br-PBA-Br,研究了温度和催化剂用量对聚合反应速率和可控性的影响.再用氯化铜为催化剂,以 Br-PBA-Br 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ARGET ATRP 聚合,得到窄分布的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 三嵌段共聚物,并采用硅藻土对聚合产物进行微量残留铜盐脱除处理,使铜离子含量降到了聚合物质量的 0.001%.凝胶渗透色谱(GPC)测得三嵌段共聚物的数均分子量在 51000 ~ 110000,分布指数低于 1.50.核磁共振氢谱(¹H-NMR)测得产物共聚组成与 GPC 结果相近.示差扫描量热仪(DSC)、原子力显微镜(AFM)和动态力学分析(DMA)证明三嵌段共聚物呈现良好的相分离.力学性能测试表明,所得三嵌段共聚物的拉伸强度在 2.7 ~ 11.7 MPa 之间,断裂伸长率在 124% ~ 231% 之间.采用 ARGET ATRP 可以合成组成和性能连续可调的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 三嵌段共聚物,同时解决了催化剂用量大,不易脱除的问题.

关键词 原子转移自由基聚合, 催化剂残留, 热塑性弹性体, 丙烯酸酯, 三嵌段共聚物

基于硬-软-硬单体结构的三嵌段共聚物热塑性弹性体(TPE)是一种兼具塑料和橡胶特性,在常温下显示橡胶高弹性,高温下又能塑化成型的高分子材料^[1].其产品既具备传统交联硫化橡胶的高弹性、耐温和良好的力学性能,同时又具备普通塑料加工方式多样化的特点,因此被广泛应用于汽车、建筑、家用设备等众多领域.

传统三嵌段热塑性弹性体中应用最多的是苯乙烯类,如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS),苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)等.但由于其分子链中含有苯环和不饱和双键结构,存在耐候性、耐热氧化和耐油性上的不足,这大大限制了其应用领域^[2].

丙烯酸酯类聚合物具有很好的耐候、耐热氧化、耐油和黏合性能.同时丙烯酸酯类单体具有种类丰富,软硬调整幅度大的优点.通过活性阴离子聚合的方法可以得到以高 T_g 的聚甲基丙烯酸甲酯段为硬段,低 T_g 的聚丙烯酸丁酯等为软段的三嵌段热塑性弹性体^[3],但由于阴离子聚合条件苛

刻,成本高,适用单体范围有限^[4~6],极大的限制了丙烯酸酯类弹性体的工业化进程.

近十几年来发展起来的活性自由基聚合方法,尤其是原子转移自由基聚合反应(ATRP)已被证实为一种合成嵌段共聚物的有效方法^[7,8].采用双官能团引发剂依次引发两种单体聚合,即可得到 ABA 型三嵌段共聚物^[9~12].Haloi 等^[13]采用普通原子转移自由基聚合制备了聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸异辛酯-甲基丙烯酸甲酯)三嵌段共聚物,但其铜盐催化剂用量达到单体摩尔量的 0.16%.制约 ATRP 工业化应用的主要问题是其催化剂用量大且对氧气和水敏感,后处理工艺复杂、成本高.目前,残留铜盐催化剂的除去通常是将聚合物溶液通过层析用氧化铝柱,耗时长且成本高.采用其它低成本的高效铜盐脱除剂具有重要意义,但鲜有报道.

电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)法在传统 ATRP 的基础上引入了还原剂,将高价态金属失活剂持续还原为低价

* 2013-12-10 收稿,2014-02-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 51203014)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:rqpolywind@163.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13432

态的金属催化剂,保持催化剂和失活剂的合适比例,大大降低了催化剂的用量,使得后处理容易,成本降低^[9,14]. Hutchinson 等^[15]采用 ARGET ATRP 法已经实现了丙烯酸丁酯在实验室条件下的连续聚合反应,但使用了比较昂贵的三[(2-吡啶基)甲基]胺(TPMA)为配体.

本文采用单体摩尔量 0.02% 的低浓度铜盐和廉价配体五甲基二乙烯三胺(PMDETA)络合物为催化剂的 ARGET ATRP,结合卤素交换法合成丙烯酸丁酯(BA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ABA 型三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA,探索了可以保持聚合可控性的最低铜盐用量,并首次采用工业级的硅藻土对聚合产物进行微量残留铜盐脱除处理,使铜离子含量降到了聚合物质量的 0.001%,对得到三嵌段共聚物进行了系统的表征与测试.

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),上海润捷化学试剂有限公司,化学纯,减压蒸馏后使用.五甲基二乙烯三胺(PMDETA),溧阳蒋店化工有限公司,工业级.溴化铜(CuBr_2),上海润捷化学试剂有限公司,分析纯.氯化铜(CuCl_2),阿拉丁试剂有限公司,分析纯.其它试剂如辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{EH})_2$)、四氢呋喃(THF)、甲苯、苯甲醚等均购买自国药集团化学试剂有限公司,直接使用.硅藻土,市售工业级.

1.2 实验过程

1.2.1 双官能团引发剂的制备

在带有温度计的 500 mL 四口烧瓶中加入 4.970 g(0.08 mol)乙二醇、32.38 g(0.32 mol)三乙胺和 200 mL 四氢呋喃,磁力搅拌下用滴液漏斗缓慢滴加 76.20 g(0.32 mol) α -溴代异丁酰溴.滴加结束后,避光反应 48 h.反应结束后取 5% 氢氧化钠溶液加入烧瓶中除掉过量 α -溴代异丁酰溴,旋蒸除去四氢呋喃,用二氯乙烷萃取产物,旋蒸除去二氯乙烷可得到深褐色黏稠液体.将产物用无水乙醇重结晶 3 遍,得到白色针状晶体即为产物 α -溴代异丁酸双乙二醇酯,产量 18.89 g,产率 65.6%,HPLC 纯度 98.3%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.94 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{—CBr}$), 4.44 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{—O—C=O}$).

1.2.2 大分子引发剂(Br-PBA-Br)的制备

在带有温度计的 250 mL 四口烧瓶中依次加入 76.90 g(0.6 mol)丙烯酸丁酯(BA)、0.3600 g(1×10^{-3} mol) α -溴代异丁酸双乙二醇酯、0.02680 g(1.2×10^{-4} mol) CuBr_2 、0.3122 g(1.8×10^{-3} mol)五甲基二乙烯三胺(PMDETA)、0.6480 g(1.8×10^{-3} mol)还原剂 $\text{Sn}(\text{EH})_2$ 、15.23 g 甲苯、7.998 g 苯甲醚,搅拌混合均匀后反复抽真空充氮气 5 次,最后在氮气氛围中 75 $^\circ\text{C}$ 下反应.用气相色谱测定单体转化率,凝胶渗透色谱测分子量及分子量分布.反应结束后加入乙酸乙酯稀释,加入 3.1 g 硅藻土(占聚合产物的 4%),剧烈搅拌 12 h 后用定量滤纸抽滤得到无色透明溶液.减压蒸馏去除体系内的大部分可挥发组分,将产物呈薄层铺展于贴有脱模纸的模具中,室温晾置 24 h,真空烘箱中 70 $^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,得到无色透明黏稠产物.

1.2.3 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的制备

在带有温度计的 100 mL 四口烧瓶里依次加入 10.01 g(0.1 mol)甲基丙烯酸甲酯(MMA)、11.46 g(2×10^{-4} mol)大分子引发剂 Br-PBA-Br($M_n = 57300$, $M_w/M_n = 1.17$)、0.0027 g(2×10^{-5} mol)催化剂 CuCl_2 、0.5204 g(3×10^{-4} mol) PMDETA、0.1080 g(3×10^{-4} mol) $\text{Sn}(\text{EH})_2$ 、9.960 g 甲苯、2.051 g 苯甲醚,搅拌混合均匀后反复抽真空充氮气 5 次,在氮气氛围中 75 $^\circ\text{C}$ 下反应.用气相色谱测定单体转化率,凝胶渗透色谱测分子量及分子量分布.反应结束后加入乙酸乙酯稀释,加入 0.84 g 硅藻土(占聚合产物质量的 4%)剧烈搅拌 12 h 后用定量滤纸抽滤得到无色透明溶液.减压蒸馏去除溶液中的大部分可挥发组分,将产物呈薄层铺展于贴有脱模纸的模具中,常温晾置 24 h,真空烘箱中 70 $^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,得透明薄膜产物.

1.3 表征与分析

采用 WATERS 公司的 Millennium 2010 HPLC 色谱仪测定引发剂的纯度.用 Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱, CDCl_3 作溶剂,TMS 为内标测定.采用杭州科晓化工仪器设备有限公司的 GC1690 型气相色谱仪进行单体转化率测试,THF 为溶剂,苯甲醚为内标.聚合物分子量及分子量分布采用 WATERS 公司 WATERS1515 型凝胶渗透色谱仪测定,流动相为

THF,单分散聚苯乙烯为标样,流速为 1 mL/min,常温测试.用 Pyris1 DSC 热分析仪以 20 K/min 的升温速率在 -70 ~ 250 ℃ 范围内测定聚合物的玻璃化温度.采用 Pekin Elmer 公司 DMA8000 型动态热机械分析仪在 1 Hz 频率下以 5 K/min 的升温速率在 -100 ~ 150 ℃ 范围内测定动态机械性能.采用美国 DI 公司 AFM Nanoscope IIIa 观察共聚物的相形态.拉伸试验采用扬州天源试验机械有限公司的 TY-8000 型万能拉伸机,按 ASTM D638 进行,拉伸速率为 5 mm/min.采用美国 TA 公司生产的 SDT Q600 热重示差扫描量热仪进行热重分析,升温速率为 20 K/min,升温范围为 100 ~ 650 ℃ ,空气氛围.聚合物中铜离子残留量采用美国 Varian 公司的 Vista-AX 等离子体发射光谱仪(ICP)测定.

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂的合成

选择 CuBr₂ 用量为单体摩尔量的 0.02%,以双官能度引发剂引发丙烯酸丁酯的 ARGET ATRP 聚合.图 1 为聚合反应的动力学曲线,可见 ln[M]₀/[M] 与时间呈现良好的线性关系,说明整个聚合过程中链自由基的浓度保持恒定,聚合反应具有典型的活性特征.图 2 是分子量和分子量分布与单体转化率的关系,M_n随转化率增加而增大,与理论分子量相近,且 M_w/M_n一直在 1.6 以下,最终产物的 M_w/M_n在 1.2 左右,反应呈现良好的可控性.

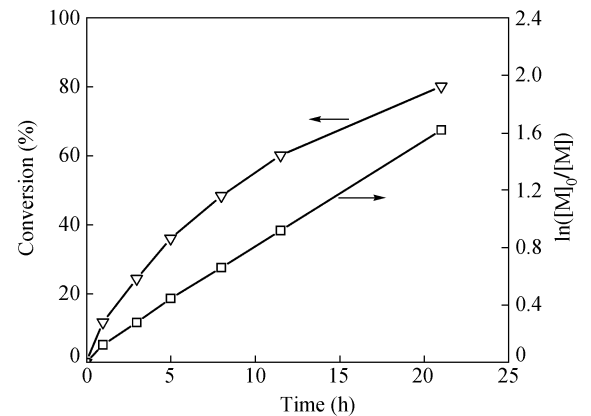


Fig. 1 Semilogarithmic kinetic plot and dependence of conversion on time of BA in toluene and anisole at 75 ℃ using CuBr₂ catalyst system(Sample 2, Table1)

[BA]₀/[Initiator]₀/[CuBr₂]₀/[PMDETA]₀/[Sn(EH)₂]₀
= 100/0.1667/0.02/0.3/0.3

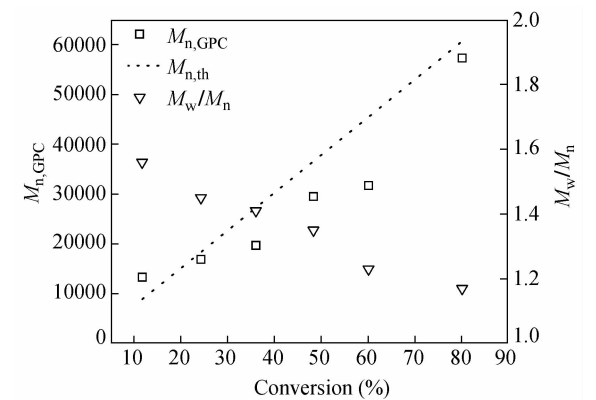


Fig. 2 Dependence of molecular weights and polydispersities of PBA on monomer conversion of BA in toluene and anisole at 75 ℃ using CuBr₂ catalyst system(Sample 2, Table 1)

[BA]₀/[Initiator]₀/[CuBr₂]₀/[PMDETA]₀/[Sn(EH)₂]₀
= 100/0.1667/0.02/0.3/0.3

催化剂的用量直接影响反应的可控性和聚合速率,聚合后催化剂的脱除则影响产物的性能和制备成本,因此通过实验选择催化剂的最佳用量对于 ARGET ATRP 体系至关重要.表 1 列出了不同配方和条件下合成的 PBA 大分子引发剂的结果.样品 1~3 为不同 Cu(Ⅱ)用量时的 BA 聚合反应的结果,可见 M_n都与理论值接近且分子量分布 M_w/M_n较窄.当 Cu(Ⅱ)用量为单体摩尔量的 0.05%(样品 1)时,反应速率最快,但分子量分布较宽.当 Cu(Ⅱ)为单体摩尔量的 0.01%时(样品 3)反应速率下降明显,在反应 23 h 后转化率仍在 70% 以下,同时分子量分布也变宽.当 Cu(Ⅱ)用量为单体摩尔量的 0.02%,配体 PMDETA 和还原剂 Sn(EH)₂ 用量为 Cu(Ⅱ)的 15 倍(样品 2)时,体系中被还原剂还原得到的 Cu(I)与 Cu(Ⅱ)的比例适中,体系中的自由基浓度适中,可以使反应有较好的可控性和较快的速率.

在保持 Cu(Ⅱ)用量为单体摩尔量 0.02% 的情况下,将反应温度升高到 85 ℃ (样品 4) 则反应速率明显加快,同时也导致最终产物的 M_w/M_n变宽.65 ℃ 下(样品 5)聚合反应的速率明显下降,证明在 75 ℃ 左右进行 BA 的 ARGET ATRP 反应较合适.

2.2 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的合成及表征

2.2.1 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的合成反应动力学

以 M_n为 57300(样品 2,表 1)的 Br-PBA-Br 为引发剂,占单体摩尔量 0.02% 的 CuCl₂ 为催化剂引发 MMA 的聚合,动力学曲线如图 3 所示.可

Table 1 Molecular characteristics of the PBA macroinitiator

Sample ^a	[M] : [X-R-X] : [Cu (II)] : [PMDETA] : [Sn (EH) ₂]	Temperature (°C)	Time (h)	Conv. (%)	M _{n, th} ^b	M _{n, GPC}	M _w / M _n
1	100/0. 1667/0. 05/0. 3/0. 3	75	13	84. 8	65400	63700	1. 28
2	100/0. 1667/0. 02/0. 3/0. 3	75	21	80. 2	60700	57300	1. 17
3	100/0. 1667/0. 01/0. 3/0. 3	75	23	68. 9	53700	52800	1. 35
4	100/0. 1667/0. 02/0. 3/0. 3	85	9. 5	89. 0	60200	55900	1. 32
5	100/0. 1667/0. 02/0. 3/0. 3	65	26. 7	74. 5	68300	52700	1. 23

^aSolvent: toluene and anisole(30% of monomer) ; ^b M_{n, th} = ([monomer]₀ / [initiator]₀) × conversion × M_{monomer}

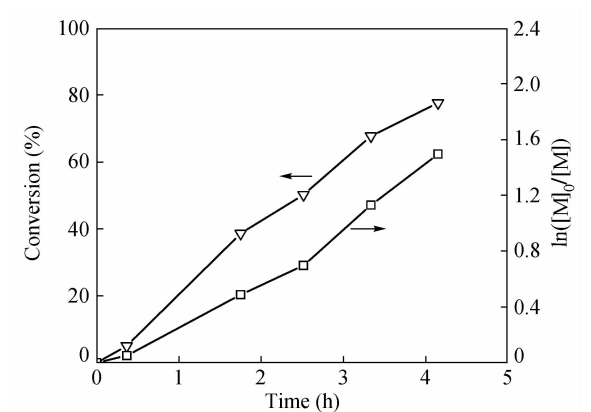


Fig. 3 Semilogarithmic kinetic plot of MMA initiated by PBA macroinitiator(Sample 2, Table 1) in toluene and anisole at 75 °C using CuCl₂ catalyst system
[MMA]₀ / [macroinitiator]₀ / [CuCl₂]₀ / [PMDETA]₀ /
[Sn (EH)₂]₀ = 100/0. 2/0. 02/0. 3/0. 3

见, $\ln [M]_0/[M]$ 与时间呈现较好的线性关系。

图 4 为反应过程中不同转化率时体系的 GPC 曲线。可见分子量随着转化率的提高而逐步增大。同时,即使在转化率很低时(5%),GPC 曲线仍然呈现单峰,说明在此反应中 PBA 大分子引发剂的引发效率很高。由于电子效应更强的甲基丙烯酸酯结构单元对应的自由基更稳定,因此甲基丙烯酸酯结构单元与溴相连形成的-MMABr 引发活性高于丙烯酸酯结构单元与溴相连形成的-BABr 的引发活性。因此用 Br-PBA-Br 大分子引发剂引发 MMA 聚合时,一旦形成了少量的-MMABr 端基,就会优先从-MMABr 引发增长,导致剩余的-BABr 部分不容易被活化引发,使 Br-PBA-Br 的引发效率降低,最终产物分子量分布变宽,甚至出现双峰^[13]。本研究采用了卤素交换法,在引发 MMA 聚合时,使用了 CuCl₂ 为催化剂,新形成的-MMACl 活性低于 PBA-Br 活性,保证了所有的 Br-PBA-Br 都能快速引发^[16],从而得到分子量分布较窄且结构清晰的嵌段共聚物。在动力学研究的基础上,采用 M_n 为 45800 的 Br-PBA-Br 引发 MMA 聚合得到

总分子量从 51000 到 112000,PMMA 硬段含量从 14.8% 到 51.1% 的一系列组成逐渐变化的聚合物,如表 2 样品 2 到 6 所示。

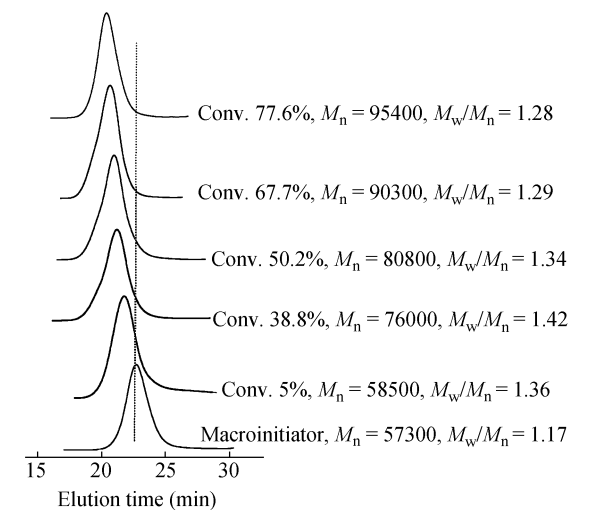


Fig. 4 GPC traces of PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA with different conversions of MMA in the polymerization of Fig. 3

2. 2. 2 不同后处理方式得到的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 共聚物的热稳定性

采用工业级硅藻土对得到的聚合产物中微量的残留铜离子进行了吸附脱除处理,并与采用中性氧化铝柱脱除催化剂的效果进行了比较。结果表明,通过硅藻土吸附和氧化铝层析柱吸附的聚合反应铜离子加入量为单体摩尔量 0.02% (占单体质量也近似为 0.02%) 的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的铜离子残留量分别为聚合物质量的 0.001% 和 0.0008%。分别对未脱除残留铜离子和两种不同方法脱除铜离子得到的聚合物进行热失重分析(TGA),结果如图 5 所示。

可见,未脱除铜离子、采用氧化铝层析柱和硅藻土脱除铜离子得到 3 种产物的 5% 失重温度分别为 320,400 和 390 °C。说明残留铜离子对于 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的氧化降解具有明显的促进作用。两种不同处理方法得到的产物热稳定

Table 2 Molecular characteristics of PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock copolymers with different lengths of PMMA blocks

Sample ^a	M_n , GPC $\times 10^{-3}$	M_w/M_n	Wt % MMA (GPC)	Wt % MMA (NMR)	T_g of PMMA ^d (°C)	T_g of PBA ^d (°C)
1 ^b	19-57-19	1.27	40.0	43.6	105.4	-47.8
2 ^c	2.5-46-2.5	1.26	9.8	14.8	103.7	-47.2
3 ^c	11.5-46-11.5	1.39	33.3	37.8	104.5	-49.5
4 ^c	17-46-17	1.45	42.5	42.5	107.3	-49.2
5 ^c	28-46-28	1.46	54.9	46.5	110.2	-48.5
6 ^c	33-46-33	1.48	58.9	51.1	108.1	-48.8

^a Conditions: $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, Solvent: Toluene and anisole (50% of monomer); ^b Initiated with α , ω -dibromo PBA macroinitiator (Sample 2, Table 1), $[MMA]_0/[macroinitiator]_0/[CuCl_2]_0/[PMDETA]_0/[Sn(EH)_2]_0 = 100/0.2/0.02/0.3/0.3$ in toluene and anisole at $75\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^c Initiated by α , ω -dibromo PBA macroinitiator; $M_n = 45800$, PDI = 1.19; ^d DSC measurement

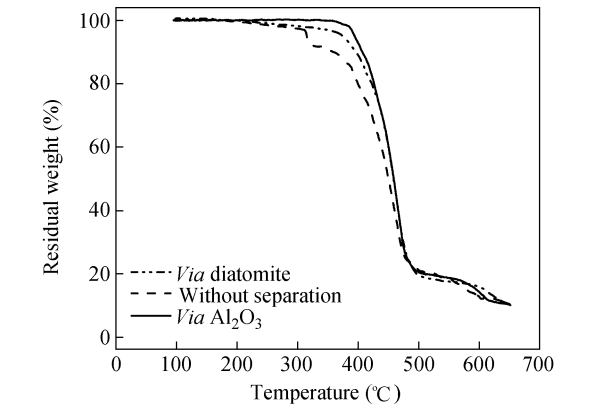


Fig. 5 TGA curves of triblock copolymers with different processes of separating catalyst

性相差不大,说明采用工业级硅藻土对 ARGET ATRP 聚合产物进行铜离子脱除处理是可行的。
2.2.3 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的核磁分析及共聚物组成计算

根据嵌段共聚物中不同结构单元上的特征氢质子响应峰面积的比值可以来计算共聚物组成,且计算结果比根据 GPC 测得的相对分子量计算得到的共聚组成更接近真实值。

图 6 是 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的¹H-NMR 谱图。其中,化学位移 $\delta = 3.60$ 的 3 峰归属于 MMA 结构单元上与酯基相连的甲基氢质子,化学位移 $\delta = 4.05$ 的 6 峰对应为丙烯酸丁酯结构单元上与酯基相连的亚甲基上的氢质子。以 S_3 表示 3 峰的面积, S_6 表示 6 峰的面积,则 $(S_3/3):(S_6/2)$ 的比值就是共聚物中 MMA 和 BA 结构单元数目的比值,进一步可以求出共聚物中 2 种结构单元的摩尔和质量含量。计算结果表明,根据核磁谱图计算得到的表 2 中样品 1 嵌段共聚物 MMA 质量含量为 43.6%,与基于 GPC 得到的结果 40% 相近。其它不同组成的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 据此式计算得到的 MMA 质量百分含量结果如表 2 所示。后

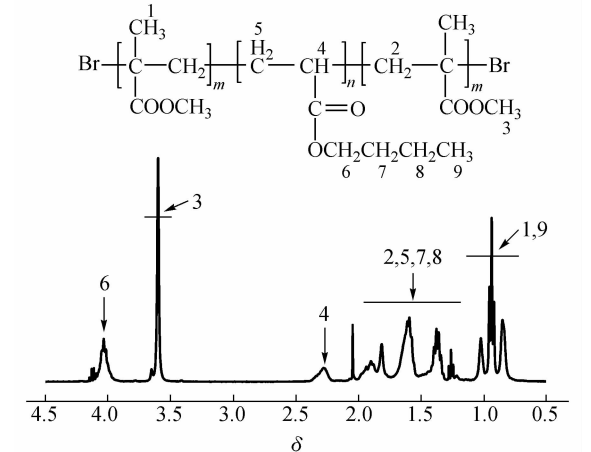


Fig. 6 400 MHz ¹H-NMR spectrum of PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock copolymer (Sample 1, Table 2)

续研究中共聚物组成以¹H-NMR 计算结果为准。
2.2.4 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的相分离行为分析

TPE 用三嵌段共聚物的相分离行为是决定 2 种链段能否形成独立相而分别起到提供弹性和物理交联作用的关键因素。原子力显微镜 (AFM) 是一种观察相形态的有效手段^[17]。将所得到的表 2 中样品 6 (PMMA/PBA = 51/49, 质量比) 通过溶液旋涂法在玻璃片上成膜后进行 AFM 观察,图 7 为轻敲模式下测得的结果。从高度图上可以看到聚合物膜表面较平整,同时存在由于两相分离形成的纳米级高度差。从相图上可以清楚的看到两相分离形态,其中颜色较深的非连续相为 PBA 相,颜色较浅的连续相为 PMMA 相,PMMA 相有效的对 PBA 相进行了限制,具有三嵌段热塑性弹性体的典型结构。

图 8 为不同链段组成的三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的 DSC 曲线,可见所有三嵌段共聚物都在 -47 °C 和 105 °C 附近出现了明显的吸热峰(具体数据如表 2 所示),分别对应为

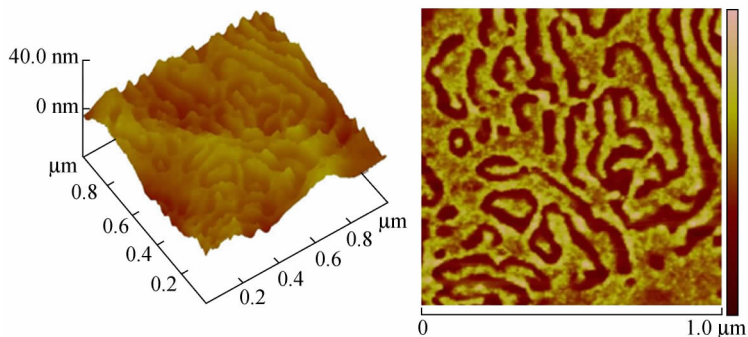


Fig. 7 AFM phase images of PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock polymer (Sample 6, Table 2
PMMA/PBA = 51/49)

PBA 和 PMMA 链段的 T_g , 也进一步说明 PBA 和 PMMA 段形成了良好的两相分离.

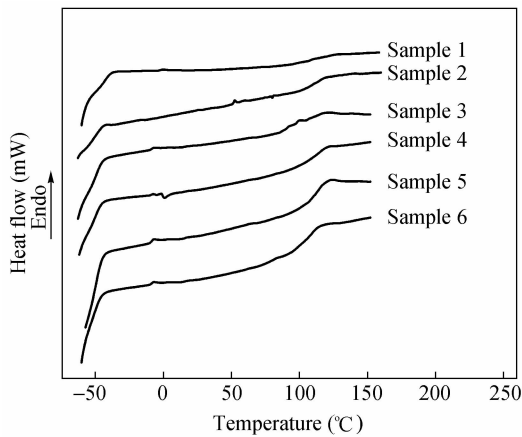


Fig. 8 DSC curves of PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock copolymers in Table 2

2.2.5 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的热机械性能分析

图 9 为表 2 中样品 1 的热机械分析 (DMA) 曲线, 在 $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现两个内耗峰, 分别对应为 PBA 和 PMMA 的 T_g . DMA 测得结果与 DSC 测得结果有一定差距, 这是由于不同的升温速率和不同的测试原理造成的.

2.3 三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的力学性能

图 10 和表 3 为表 2 中不同 PMMA 链段长度的三嵌段共聚物的拉伸应力-应变曲线和对应的数据, 可以看到随着总分子量的变大和 PMMA 链段长度的上升, 拉伸强度逐渐变大, 同时断裂伸长率逐渐变大. 当 PMMA 含量低于 40% 时, 样品 2 和 3 的拉伸曲线基本呈直线, 属于典型的软质弹性体拉伸行为. 样品 4 的拉伸曲线开始弯曲. 样品 5 和 6 的拉伸曲线在经过线性形变区后出现峰

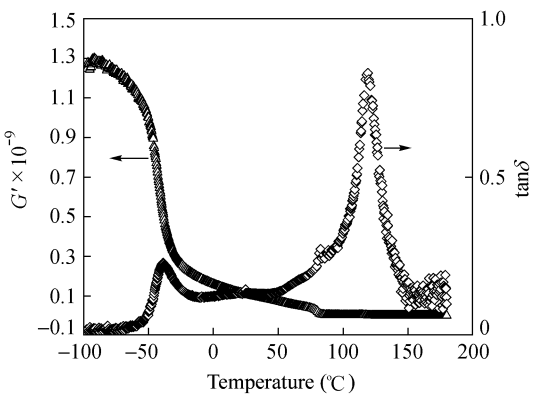


Fig. 9 Storage modulus and $\tan\delta$ as a function of temperature for PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock polymer (Sample 1, Table 2) (Heating rate: 5 K/min ; 1 Hz)

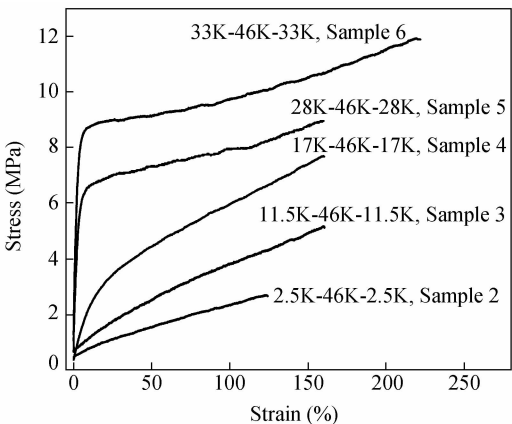


Fig. 10 Stress-strain curves of triblock copolymers (Sample 2 ~ 6, Table 2) at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Strain rate: 5 mm/min)

值, 模量较大, 且产生了轻微的屈服现象. 从拉伸行为的变化情况来看, 可以通过控制软硬段的比例来有效调整三嵌段共聚物的力学性能, 从而满足不同应用领域的需要.

Table 3 Tensile properties of triblock copolymers				
Sample	M_n , GPC $\times 10^{-3}$	$Wt\ \%_{MMA}$ (NMR)	ϵ_B (%)	δ (MPa)
2	2.5-46-2.5	14.8	124 ± 12	2.7 ± 0.28
3	11.5-46-11.5	37.8	165 ± 15	5.1 ± 0.35
4	17-46-17	42.5	163 ± 14	7.5 ± 0.57
5	28-46-28	46.5	155 ± 16	8.8 ± 0.74
6	33-46-33	51.1	231 ± 17	11.7 ± 1.06

3 结论

以单体摩尔量的 0.02% 的较低催化剂用量

的 ARGET ATRP 法合成了 Br-PBA-Br 大分子引发剂和 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 三嵌段共聚物,产物的分子量与理论值相近且分布较窄(1.18 ~ 1.48). 产物的分子量和软硬段组成可控. 采用仅占聚合物质量 4% 的硅藻土对聚合产物进行残留铜盐脱除处理,使铜离子含量降至聚合物质量的 0.001%. AFM, DSC 和 DMA 测试表明不同组成的 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 三嵌段共聚物均呈现良好的相分离,具有 TPE 的典型物理结构. PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 的拉伸强度和断裂伸长率随着共聚组成的变化连续可调.

REFERENCES

1 Jin Riguang(金日光), Hua Youqing(华幼卿). Polymer Physics(高分子物理). 3rd ed(第三版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2009. 178 ~ 179

2 Jian X, Hay A S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1991, 29(8): 1183 ~ 1189

3 Tong J D, Moineau G, Leclerc P, Bredas J L, Lazzaroni R, Jerome R. Macromolecules, 2000, 33(2): 470 ~ 479

4 Varshney S K, Jacobs C, Hautekeer J P, Philippe B, Jerome R, Fayt R, Teyssie P. Macromolecules, 1991, 24(18): 4997 ~ 5000

5 Moineau G, Minet M, Dubois P, Teyssie P, Senninger T, Jerome R. Macromolecules, 1999, 32(1): 27 ~ 35

6 Hamada K, Ishiura K, Kunimune T, Morishita Y. EP: 2093594. 2009-08-26

7 Xie Meiran(谢美然), Han Huijing(韩会景), Kong Yi(孔毅), Li Jinxin(李金欣), Zhang Yiqun(张以群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 345 ~ 351

8 Zhao Fabao(赵发宝), Liu Zhilei(刘志雷), Feng Liang(冯良), Sun Jianping(孙建平), Hu Jiwen(胡继文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (2): 166 ~ 172

9 Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39(1): 39 ~ 45

10 Feng Liang(冯良), Hu Jiwen(胡继文), Xiao Dingshu(肖定书), Zhao Fabao(赵发宝), Liu Zhilei(刘志雷). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (5): 413 ~ 421

11 Yuan Jinying(袁金颖), Wei Gaoyuan(魏高原), Wang Yanmei(王延梅), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 625 ~ 628

12 Haloi D J, Ata S, Singha N K, Jehnichen D, Voit B. Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 4200 ~ 4207

13 Moineau G, Minet M, Teyssie P, Jerome R. Macromol Chem Phys, 2000, 201(11): 1108 ~ 1114

14 Jakubowski W, Matyjaszewski K. Angew Chem, 2006, 118(27): 4594 ~ 4598

15 Chen N, Meuldijk J, Cunningham M F, Hutchinson A. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(34): 11931 ~ 11942

16 Matyjaszewski K, Shipp D, Wang J L, Grimaud T, Patten T. Macromolecules, 1998, 31(20): 6836 ~ 6840

17 Tanaka K, Takahara A, Kajiya T. Macromolecules, 1996, 29(9): 3232 ~ 3239

Studies on Preparation of Acrylate Triblock Copolymers *via* ATRP with Low Catalyst Concentrations and Their Properties

Qiang Ren^{*}, Yang Zhang, Jian-ping Sun, Jian Li, Chen-yi Wang, Jian Deng, Jian-bo Fang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Macroinitiator Br-PBA-Br was synthesized *via* atom transfer radical polymerization with activators regenerated by electron transfer (ARGET ATRP) using the bifunctional initiator and low concentration of complex catalyst composed of inexpensive ligand PMDETA and Cu(II)Br₂ (0.02% molar fraction of monomer). The effects of reaction temperature and catalyst dosage on the polymerization rate and controllability were investigated. Then, PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock copolymers with narrow polydispersities were prepared *via* ARGET ATRP initiated by Br-PBA-Br using CuCl₂/PMDETA as catalyst. The residual catalyst was separated with cheap diatomite and the residual concentration of cupric ions was reduced to 0.001% weight fraction to polymer. GPC results showed that the number average molecular weight of the prepared triblock copolymers is in the range of 51000 ~ 110000 and the molecular weight distribution is below 1.50. The chemical compositions of triblock copolymer determined by ¹H-NMR were in good agreement with the GPC results. The glass-transition temperatures (T_g) determined by DSC were around -47 °C and 105 °C corresponding to PBA and PMMA, respectively. AFM, DSC, and DMA confirmed the obvious phase separation in the triblock copolymers. The tensile strength of the copolymer films were among 2.7 ~ 11.7 MPa and the elongation at break were among 124% ~ 231%, which showed that the tensile strength and elongation at break of the triblock copolymers were adjustable by changing copolymerization composition. PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA triblock copolymer with adjustable properties can be prepared successfully by ARGET-ATRP and the problems of high dosage of catalyst and difficulty in removal are solved.

Keywords Atom transfer radical polymerization, Residual catalyst, Thermoplastic elastomer, Acrylates, Triblock copolymer

* Corresponding author: Qiang Ren, E-mail: rqpolywind@163.com