

苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物的 阴离子聚合及其表征

吕新平¹⁾ 金关泰¹⁾ 刘青²⁾ 易毅¹⁾ 杨性坤¹⁾

(1)北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029; 2)北京燕山石油化工研究院,北京 102250)

摘要:以正丁基锂为引发剂,1,1-二苯基乙烯为戴帽剂,2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基锂为络合剂,在环己烷、四氢呋喃混合溶剂中,采用阴离子聚合法,于 -70 ~ -40 合成了非极性-极性的三嵌段共聚物聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯(S-B-MMA),并借用 GPC、¹H-NMR、DSC、TEM、IR 等仪器对共聚物进行了表征。结果表明,所得产物具备较窄的分子量分布($M_w/M_n < 1.3$)及微观相分离结构。

关键词:阴离子聚合; 苯乙烯; 丁二烯; 甲基丙烯酸甲酯; 嵌段共聚物

中图分类号: TQ 316.324

S-B-MMA 是一种非极性-极性的三嵌段共聚物。由 PMMA 硬段代替 SBS 一端的 PS,能增强材料在烃类溶剂中的耐油性、与极性物质的相容性和粘接性。作为一种新型的热塑性弹性体,从 S-B-MMA 的分子链结构可以看出,它具备与 SBS 共混的热力学相容性;另外,从溶解度参数值 $\chi_{PMMA} = 18.6 \sim 26.2 (J/cm^3)^{1/2}$, $\chi_{PVC} = 19.2 \sim 22.1 (J/cm^3)^{1/2}$ 看,S-B-MMA 中 PMMA 段的溶解度参数值与 PVC 的相近^[1],因此,S-B-MMA 与 PVC 应有较好的相容性,它可望用于 PVC/SBS 共混体系的增容剂,借以提高共混物的抗冲击性能。

国外在 90 年代中期于 -78 合成了三嵌段共聚物 S-B-MMA^[2,3],但由于采用 THF 或 Et₂O 作溶剂,所得产物中 PB 段的乙烯基质量分数 w 很高(如前者 $w(PB)_{1,2} = 90\%$,后者 $w(PB)_{1,2} = 60\%$),使材料失去弹性。本文对聚合溶剂作了改变,降低了 PB 段的 1,2-结构含量;同时,由于加入有效的添加剂,从而大幅度提高了 PMMA 段的聚合温度。

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯,分析纯,天津市化学试剂六厂分厂,经 CaH₂ 干燥减压回流并蒸馏;丁二烯,聚合级,北京燕

山石化公司合成橡胶厂,使用前用环己烷吸收;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,北京益利精细化学品有限公司,先用 $w = 10\%$ 的 NaOH 溶液洗涤,再用去离子水洗至中性,然后用无水硫酸镁干燥 24 h 以上,再用 CaH₂ 干燥并减压蒸馏,聚合前,在较低温度下加入三异丁基铝,直至黄颜色出现^[4],减压蒸馏;环己烷,工业级,北京化工二厂,氯化钙除水后,加 CaH₂ 回流并蒸馏,再用钠丝干燥;四氢呋喃(THF),分析纯,北京益利精细化学品有限公司,用 CaH₂ 干燥后,在萘钠活性种存在下回流并蒸出;乙醇,工业级,北京化工厂。

正丁基锂(*n*-BuLi)按文献[5]方法合成及分析;1,1-二苯基乙烯(DPE)按文献[6]方法合成,用 CaH₂ 干燥并减压蒸馏后,再用 *n*-BuLi 精制,在 1,1-二苯基乙基锂(DPHL)活性种存在下减压蒸馏;2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基锂(LiOEEM)由相应的醇与 *n*-BuLi 等摩尔反应合成^[7],使用前用 *n*-BuLi 杀杂,它在聚合中作为 μ 型络合剂。

1.2 S-B-MMA 的阴离子聚合

采用惰性气体保护法,对聚合瓶抽排、烘烤、充氮三次,试剂用加料管和注射器转移。向聚合瓶中加入环己烷、苯乙烯及少量 THF。用注射器向溶液中缓慢滴加 *n*-BuLi 并摇动聚合瓶,待溶液呈微黄色且不再消失,此量作为杀杂消耗,然后加入引发用量的 *n*-BuLi,溶液变成红色,50 反应 1 h,溶液一直保持鲜红色。对丁二烯的环己烷溶液杀杂并转入聚合瓶,溶液由红色变为淡黄色,50 反应 2 h,溶液

收稿日期: 1999-11-18

基金项目: 橡塑新型材料合成国家工程研究中心基金资助

第一作者: 女,1971 年生,硕士生

严自力、王新等协助参加了部分工作

粘度逐渐增大。丁二烯聚合结束后,加入过量的DPE,同时加入络合剂LiOEEM及与环己烷等摩尔的THF,溶液又变为DPE阴离子的红色。用液氮-丙酮浴将体系冷却至聚合所需的低温,加入MMA,溶液红色消退,继续反应1 h后,加入无水甲醇终止,聚合物用工业酒精沉淀。产物干燥后,分别用乙腈、环己烷抽提48 h,除去均聚物PMMA、PS以及两嵌段共聚物S-B,抽提后的产物真空干燥,产物收率为60%以上。提纯后的产物进行表征。

1.3 分析及测试

分子量及分子量分布 采用Waters-150C型凝胶渗透色谱仪,溶剂为THF,试样质量浓度2 g/L,流速1 mL/min,测试温度25℃。以单分散性SBS作出校正曲线进行数据处理。

聚合物结构及嵌段组成比 采用BRUKER公司的AC-80NMR仪,频率80.13 MHz,溶剂为CDCl₃,内标为四甲基硅烷(TMS)。

聚合物玻璃化转变温度(T_g) 采用PERKIN-ELMER公司的DSC-2C型DSC仪,气氛为N₂,测

量温度50~150℃,升温速率10℃/min,进样量5.8 mg。

聚合物微观相态表征 采用日立公司H-800型透射电子显微镜,加速电压为2×10⁵ V,将20 mg聚合物溶于10 mL甲苯中,聚合物溶液滴到水面成膜,将膜覆盖在铜网上,分别以RuO₄和OsO₄染色观察,照相。

红外光谱分析 聚合物溶于甲苯,晾成薄膜,干燥后采用Nicolet公司的60SXB型傅立叶红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的分子量及分子量分布

表1为三嵌段共聚物的合成结果。由此可见,采用本实验体系,可将PMMA段的聚合温度提高至-40℃,达到较高温度下S-B-MMA的阴离子聚合。本实验聚苯乙烯及聚丁二烯两嵌段聚合在非极性溶剂环己烷中进行,添加少量THF控制PB的1,2-结构含量。

表1 S-B-MMA三嵌段共聚物的合成结果

Table 1 The main parameters of copolymer S-B-MMA

样品	$\bar{M}_n \times 10^4$	(\bar{M}_w/\bar{M}_n)	w(PS)/%	w(PMMA)/%	w(PB)/%	w(PB) _{1,2} /%	聚合温度/℃
F1	7.90	1.12	14.9	53.8	31.2	27.0	-70
F2	9.11	1.14	15.2	51.2	33.6	27.2	-70
F3	10.4	1.25	12.4	60.8	26.8	29.0	-40
R-1	12.9	1.11	22.0	16.3	61.7	13.8	-65
R-2	12.2	1.23	20.6	19.2	60.2	15.0	-45

图1是PMMA段在-40℃聚合的结果。由图1可见,产物经抽提、干燥后,GPC谱图为单峰,且分子量分布较窄。

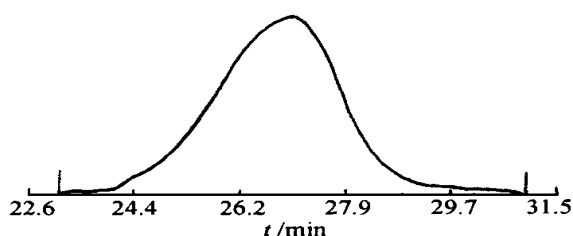


图1 共聚物样品F3的GPC谱图

Fig. 1 The GPC spectrum of copolymer F3

2.2 共聚物的¹H-NMR表征

图2为S-B-MMA的¹H-NMR共振谱图。

在 $\delta = 6.97$ 及 6.46 处的峰分别是聚苯乙烯段中苯环的间、对位和邻位上氢质子的化学位移峰;

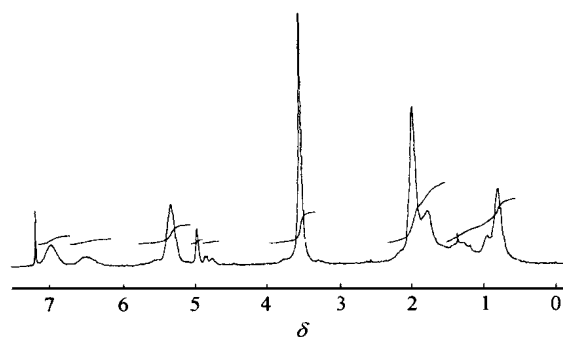


图2 共聚物样品F1的¹H-NMR谱图

Fig. 2 The ¹H-NMR spectrum of copolymer F1

= 5.30 处出现了 1,4-PB 中基团 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 上 2 个质子及 1,2-PB 的 1 个不饱和氢的化学位移峰; = 4.74 ~ 4.95 处为 1,2-PB 中 $=\text{CH}_2$ 基团的 2 个质子的化学位移峰; = 3.52 处, 出现 PMMA 段中 $-\text{OCH}_3$ 基团三个质子的化学位移峰; = 0.79 ~ 1.18 范围内分别出现了 PMMA 段中 $-\text{CH}_3$ 不同立构体质子的化学位移峰; = 0.79 处为间同立构 PMMA 中质子的化学位移峰。由此可知, 共聚物中 PMMA 主要以间同立构形式存在, 其它两种立构体含量很少; 聚合物具有预期的全部特征。

2.3 共聚物的红外光谱表征

图 3 是 S-B-MMA 的红外光谱图。

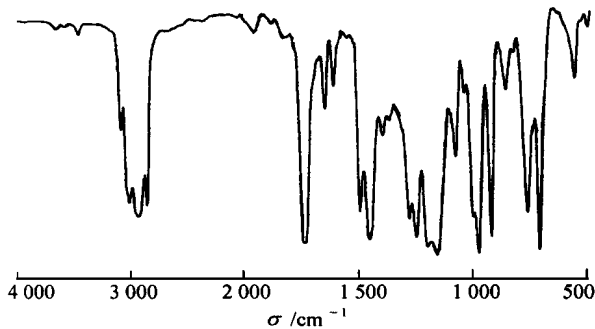


图 3 共聚物样品 F3 的 IR 谱图

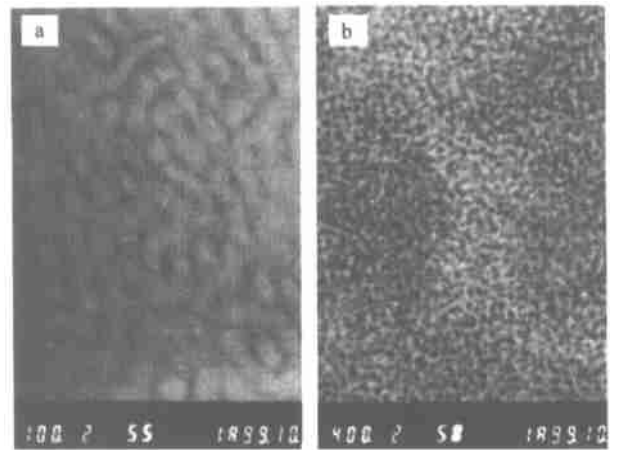
Fig. 3 The FT-IR spectrum of copolymer F3

在 1733.9 cm^{-1} 处的最强谱带是 PMMA 的酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动峰, 这个峰是酯类化合物的特征峰。1488.8、1192.5 与 1241.8、1273.5 cm^{-1} 的一对双峰是 PMMA 的特征谱带, 对应于碳氧键的伸缩振动, 说明产物中存在 PMMA 链段。1638 cm^{-1} 处出现的 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键的伸缩振动峰, 证明共聚物中含有聚丁二烯结构。911.8 cm^{-1} 谱带证实了共聚物中存在 1,2-结构的聚丁二烯, 966.9 cm^{-1} 谱带是反 1,4-聚丁二烯的面外弯曲振动, 751.5 cm^{-1} 谱带为顺 1,4-聚丁二烯的 CH 面外弯曲振动。因此, 共聚物中存在 1,4-聚丁二烯的顺、反异构体。3003.4、3067.7 cm^{-1} 是苯环上不饱和氢的特征吸收峰, 1601.1、1542.6、1488.7、1447.7 cm^{-1} 是苯环上不饱和碳碳键的特征峰, 699.5 cm^{-1} 和 751.5 cm^{-1} 的双峰是单取代苯的特征峰, 540 cm^{-1} 是嵌段 PS 的特征峰。嵌段共聚物 S-B-MMA 的红外谱图包含了 PS、PB、PMMA 链段的特征谱图。

2.4 共聚物的微观相态表征

嵌段共聚物的微观相态通常为相分离结构。图

4 是共聚物 S-B-MMA 的透射电镜照片。图 4 (a) 是分子量为 7.90 万, PS、PB、PMMA 的质量分数分别为 14.9%、31.3%、53.8%, 放大 10 万倍, 用 OsO_4 染色的共聚物 TEM 照片。图中, 深色部分为 PB 相, 浅色部分为 PS 和 PMMA 相。图 4 (b) 是分子量为 12.2 万, PS、PB、PMMA 质量分数分别为 20.6%、60.2%、19.2%, 放大 40 万倍, 用 RuO_4 染色的共聚物 TEM 照片, 图中深色部分为 PS 和 PB 相, 浅色部分为 PMMA 相。由图 4 可见, 共聚物具备微观相分离结构。



a. F1 b. R-2

图 4 共聚物样品的透射电镜照片

Fig. 4 TEM photographs of copolymers

2.5 共聚物的 T_g 测定

图 5 是 S-B-MMA 的 DSC 分析曲线, 测量温度 50 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 。由图 5 可见, 95 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个玻璃化转变温度, 这是 PS 段的 T_g ; 122 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现另一个玻璃化转变温度, 这是 PMMA 段的 T_g 。PB 段的 T_g 一般为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 左右^[5,8], 由 DSC 曲线也说明, 共聚物包含了 PS、PB、PMMA 链段。

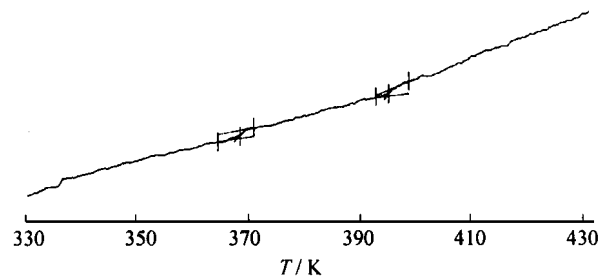


图 5 共聚物样品 F1 的 DSC 曲线

Fig. 5 The DSC curve of copolymer F1

3 结 论

(1) 采用 n -BuLi 作引发剂, DPE 为戴帽剂, Li-OEEM 为络合剂, 以环己烷和 THF 作混合溶剂, 低温下在国内首次合成了 S-B-MMA 三嵌段共聚物。

(2) 实验表明, 以 DPE 为带帽剂, LiOEEM 为添加剂, 在 $-70 \sim -40$ 可制得 1,2-PB 质量分数小于 30%, $M_w/M_n < 1.3$ 的嵌段共聚物。

(3) 以 GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC、TEM、IR 等测试方法来表征共聚物的组成、分子量及分子量分布、微观结构等, 证明所得聚合物为微观相分离的三嵌段共聚物。

参 考 文 献

- [1] 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1990, 227
- [2] Auschra Camens, Stadler Reimund. Synthesis of block copolymers with poly (methyl methacrylate): P(B-b-MMA), P(EB-b-MMA), P(S-b-B-b-MMA) and P(S-b-EB-b-MMA). Polymer Bulletin, 1993, 30:257~264

- [3] Hugh R Brown, Udo Krappe, Reimund Stadler. Effect of ABC triblock copolymers with an elastomeric midblock on the adhesion between immiscible polymers. Macromolecules, 1996, 29:6582~6588
- [4] Allen R D, Long T E, McGrath J E. Preparation of high purity, anionic polymerization grade alkyl methacrylate monomers. Polymer Bulletin, 1986, 15: 127~134
- [5] 薛联宝, 金关泰. 阴离子聚合的理论和应用. 北京: 中国友谊出版社, 1990, 138, 159
- [6] 逢杰斌. 阴离子聚合合法合成苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物的研究. [学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1998
- [7] Wang Jin-Shan, Jôme Robert, Teyssié Philippe. Anionic polymerization of acrylic monomers: 19 Effect of various types of ligands other than lithium chloride on the stereochemistry of anionic polymerization of methyl methacrylate. Macromolecules, 1994, 27: 4902~4907
- [8] Yu J M, Dubois Ph, Teyssié Ph, et al. Syndiotactic Poly (methyl methacrylate) (sPMMA)-polybutadiene (PBD)-sPMMA triblock copolymers: Synthesis, morphology, and mechanical properties. Macromolecules, 1996, 29: 6090~6099

Study on synthesis and characterization of tri-block copolymer styrene-butadiene-methyl methacrylate by anionic polymerization

LU Xin-ping¹⁾ JIN Guan-tai¹⁾ LIU Qing²⁾ YI Yi¹⁾ YANG Xing-kun¹⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2) Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Group Co. Ltd., Beijing 102250, China

Abstract: This article reports a new kind of copolymer, non-polar-polar terpolymer: poly(styrene-butadiene-methyl methacrylate) (P(S-b-B-b-MMA)) prepared by anionic polymerization with n -BuLi as initiator, 1,1-diphenylethylene (DPE) as capping agent and lithium 2-(2-methoxyethoxy) ethoxide (LiOEEM) as complex agent. The polymerization was in a combined solution of cyclohexane and tetrahydrofuran (THF). The temperature of the polymerization ranged from -70 to -40 . The structure morphology properties were studied through GPC, $^1\text{H-NMR}$, DSC, TEM and IR. The results indicated that the copolymer P(S-B-MMA) has narrow molecular weight distribution ($MWD < 1.3$) and the character of microphase-separation.

Key words: anionic polymerization; styrene; butadiene; methyl methacrylate; block copolymer