

甲基丙烯酸甲酯和长链烷基酯的嵌段共聚

戴李宗* 邹友思 郭金泉 潘容华

(厦门大学化学系 厦门 361005)

关键词 阴离子聚合, 甲基丙烯酸酯, 嵌段共聚, 表征

嵌段共聚能得到具微相体系的共聚物, 是高分子合成的一个重要手段. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有优良的光学性能, 但表现出较大的脆性, 若将其与甲基丙烯酸长链烷基酯进行嵌段共聚, 合理设计硬、软链段, 就可得到兼具优良力学性能和光学性能的共聚物.

无终止作用的阴离子活性聚合是高分子合成中常采用的一种方法, 易于进行高分子设计, 能达到聚合物相对分子质量的单分散性. 基团转移聚合^[1]有与此相类似的结果, 文献[2]报道了甲基丙烯酸酯的基团转移嵌段共聚, 得到了具 A-B 型结构的嵌段共聚物, 为了对这两种聚合方式进行比较, 本文采用两段反应温度下顺序加料的方法, 研究了 MMA 和甲基丙烯酸 C₇₋₉酯(C₇₋₉MA)的阴离子嵌段共聚.

单体 MMA、C₇₋₉MA(混合酯, $n_D^{25} = 1.4365$, $d = 0.8803 \text{ g/cm}^3$)均经无水 CaCl₂ 干燥, 过滤, 减压蒸出. 引发剂正丁基锂(*n*-BuLi)按文献[3]法合成, 略作修改, 浓度用 Gilman-Hanbein 双滴定法测定.

聚合反应在电磁搅拌、密闭、低温(液 N₂+ 异丙醇获得)下进行, 依次定量注入单体(1)、*n*-BuLi, 反应 0.5 h 后, 再定量注入单体(2)反应 0.5 h 后, 甲醇终止并沉淀反应物, 纯化.

嵌段共聚物相对分子质量测定用 GPC: Waters 208, PSt 标样, THF 为淋洗液, 压力: 7 MPa, 流速: 1 mL/min. IR: 5DX-FT-IR(NIC), KBr 压片. ¹H NMR: Varian Unityplus-500, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.

结果与讨论

与 MMA 阴离子聚合相比较, C₇₋₉MA 具有较大空间位阻的酯基侧链, 需要的反应活化能较高, 即高温有利于反应, 但高温不利于阴离子活性链的稳定存在. 在 0 ~ -45 温度范围内对 C₇₋₉MA 进行阴离子聚合, 实验结果表明: 当温度低于 -45 时, *n*-BuLi 无法引发 C₇₋₉MA 聚合, -20 反应既满足了空间位阻较大的 C₇₋₉MA 引发活化能较高的要求, 又维持了聚合物阴离子的活性, 得到了具有较理想的聚合转化率(~45%)、相对分子质量($\bar{M}_n = 1.589 \times 10^4$)及分布($\bar{D} = 1.13 \sim 1.17$)的聚合物.

n-BuLi 引发 MMA、C₇₋₉MA 嵌段共聚有两种单体加入顺序, MMA 聚合活性大于 C₇₋₉MA, 但其阴离子碱性却微弱于后者, 实验结果显示, 表 1 序号 1, 3 的加料顺序是合理的, 即无论是阴离子聚合还是基团转移聚合, 在 C₇₋₉MA 和 MMA 的嵌段共聚中必须以空间位阻较大, 聚合活性较弱的 C₇₋₉MA 为第一单体, 聚合形成 PC₇₋₉MA⁻ 活性聚合物后, 再引发 MMA 的嵌段共聚. 当 *n*-BuLi 注入盛有 C₇₋₉MA 冷至 -20 的反应器后, 伴随着升温现象的反应立即开始, 且体系由无色转为浅黄色, 反应一段时间后, 将温度降至 -70, 注入第二单体

MMA, 体系再次升温, 并由浅黄色转变为浅兰色(MMA 碳负离子的颜色), 表明 PC₇₋₉MA⁻ 聚合物活性阴离子引发 MMA 进行了嵌段共聚. 在隔绝空气、低温的情况下, 该颜色可保持 8 ~ 10 h. 采用两段温度反应操作, 可避免加入 MMA 后未反应的 C₇₋₉MA 参与 MMA 的无规共聚和 MMA 的 C=O 与阴离子引发剂发生副反应, 以保证得到的为 PC₇₋₉MA-*b*-PMMA 嵌段共聚物. 由表 1 可见两种聚合方式在反应温度上存在很大的差别, 从反应条件控制及所得数据来看, 基团转移聚合有较好的结果.

表 1 不同聚合方式对 C₇₋₉MA、MMA 嵌段共聚的影响*

序号	单体投料顺序		转化率/ %		$\bar{M}_n/10^4$		$\bar{D}$	
			(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1	(1) C ₇₋₉ MA	(2) MMA	45.4	28.7	1.26	1.46	1.17	1.19
2	(1) MMA	(2) C ₇₋₉ MA	100	0	3.99	—	1.14	—
3	(1) C ₇₋₉ MA	(2) MMA	41.2	70.5	1.19	1.41	1.15	1.15
4	(1) MMA	(2) C ₇₋₉ MA	90.2	9.4	1.38	1.64	1.12	1.21

* 序号 1,2 为阴离子聚合, [C₇₋₉MA] = 4.20 mol/L, [MMA] = 4.50 mol/L, [BuLi] = 4.92 × 10⁻² mol/L, 反应温度: C₇₋₉MA 为 -20 , MMA 为 -70 .

序号 3,4 为基团转移聚合, 引发剂: 二甲基烯酮甲基三甲基硅基缩醛, 催化剂: 四丁基苯甲酸氢铵, 反应温度: C₇₋₉MA 为 85 , MMA 为 25 .

实验结果表明, 活性聚合物 PC₇₋₉MA⁻ 负离子的分子链长对第二单体(MMA) 的嵌段共聚有影响, 当 PC₇₋₉MA⁻ 活性聚合物的相对分子质量 $\bar{M}_n < 1.6 \times 10^4$ 时, MMA 的嵌段共聚有较理想的转化率, 此时嵌段共聚物的 $\bar{M}_n = 1.8 \times 10^4$, 当 PC₇₋₉MA⁻ 负离子的相对分子质量进一步增加时, 由于分子链的卷曲使活性中心被包埋等作用, 链末端碳负离子的活性及有效浓度降低, 链增长活性逐渐下降, 使得 MMA 的聚合转化率逐渐降低. 因此, $\bar{M}_n < 1.6 \times 10^4$ 的 PC₇₋₉MA⁻ 负离子活性链长被视为有利于 MMA 嵌段共聚的相对分子质量范围.

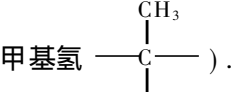
引发剂的浓度对阴离子聚合有很大的影响. 通过改变引发剂的浓度可得到第一嵌段和第二嵌段的不同转化率数据, 进而得出较为合适的引发剂浓度. 表 2 结果显示, [I] = (5.30 ± 0.04) × 10⁻² mol/L 时, C₇₋₉MA 和 MMA 的嵌段共聚有较理想的两段转化率, 并且可得出 $\bar{M}_n(1)/\bar{M}_n(2)$ 为某一定值时的引发剂浓度, 这对于控制共聚物中第一嵌段和第二嵌段的链长具有一定的意义, 可达到高分子设计的目的.

表 2 引发剂对 C₇₋₉MA、MMA 阴离子嵌段共聚的影响

$[n\text{-BuLi}]/10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	4.66	4.84	5.04	5.34	5.60
转化率(C ₇₋₉ MA)/ %	26.0	37.3	46.7	43.3	40.6
转化率(MMA)/ %	2.67	9.12	14.6	28.8	18.4
$\bar{M}_n(\text{PC}_{7-9}\text{MA})/10^4$	1.725	1.589	1.496	1.403	1.330
$\bar{M}_n(\text{PC}_{7-9}\text{MA-PMMA})/10^4$	1.985	1.820	1.673	1.572	1.504

由 IR 分析可知: 3000 ~ 2850 cm⁻¹ 出现强度不同的饱和 C—H 吸收峰, 表明存在 —CH₃ 和 —CH₂— 基团; 1730 cm⁻¹ 为酯基 C=O 吸收峰; 1250 cm⁻¹ 为 C—O—C 伸缩振动吸收峰. 经与标准 PMMA IR 谱图及 PC₇₋₉MA IR 谱图^[4] 对照, 可知得到的是 PC₇₋₉MA-PMMA 共聚物.

由 ¹H NMR 可对聚合物结构进一步确证. δ 3.95(s, 2H, —O—CH₂—); 3.59(s, 3H, —OCH₃); 2.2 ~ 1.1(m, 主链氢和 C₇₋₉MA 酯基氢); 1.1 ~ 0.8(m, PMMA 和 PC₇₋₉MA 中的



由于采用的是两段反应温度下的顺序加料的阴离子活性聚合, 且分段升温现象明显, 嵌段共聚后相对分子质量增加, 但分布不增加(表 1, 2), 且 GPC 谱均为单峰, 排除了无规共聚的可能, 结合 IR 和 ^1H NMR 分析结果, 本文得到的为 $\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}-b\text{-PMMA}$ 嵌段共聚物。

参 考 文 献

- 1 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y *et al.* *J Am Chem Soc*, 1983; **105**: 5706
- 2 戴李宗, 邹友思, 刘秀彩等. 厦门大学学报(自然科学版), 1996; **36**(2): 300
- 3 黄枢著. 有机合成试剂制备手册. 成都, 四川大学出版社, 1988: 77
- 4 邹友思, 戴李宗, 孙建章等. 高分子学报, 1995; **2**: 200

Anionic Block Copolymerization of Methyl Methacrylate and $\text{C}_{7\sim 9}$ Methacrylate

Dai Lizong^{*}, Zou Yousi, Guo Jinqun, Pan Ronghua
(Chemistry Department of Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The anionic block copolymerization of MMA and $\text{C}_{7\sim 9}$ methacrylate ($\text{C}_{7\sim 9}\text{MA}$) was studied using $n\text{-BuLi}$ as initiator. $\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}-b\text{-PMMA}$ copolymer was obtained. The influences of sequence in monomer-feed, temperature, concentration of initiator and active chain length of $\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}^-$ on block copolymerization were discussed. When $T = -20^\circ\text{C}$, $[\text{I}] = (5.30 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ and $\text{C}_{7\sim 9}\text{MA}$ as first monomer, $\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}^-$ with $\bar{M}_n \sim 1.6 \times 10^4$ was favorable to the copolymerization of $\text{PC}_{7\sim 9}\text{MA}-b\text{-PMMA}$. The relative molecular mass and relative molecular mass distribution of copolymer were measured by GPC. The structure of block copolymer was characterized by FTIR and ^1H NMR.

Keywords anionic polymerization, methacrylate, block copolymerization, characterization