

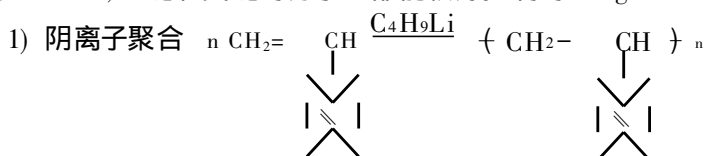
• 研究简报 •

聚苯乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯 共聚物的合成新方法^①

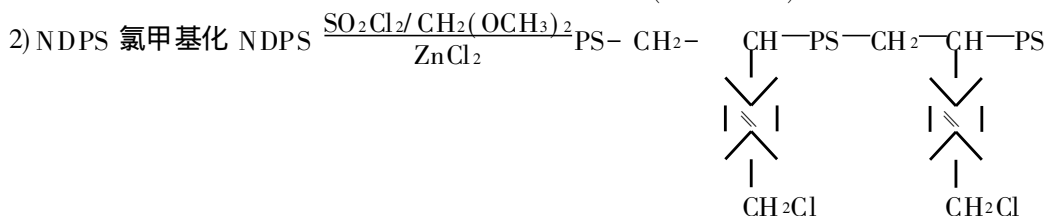
郭金全 邹友思 戴李宗 袁亿文 潘容华

(厦门大学化学系 厦门 361005)

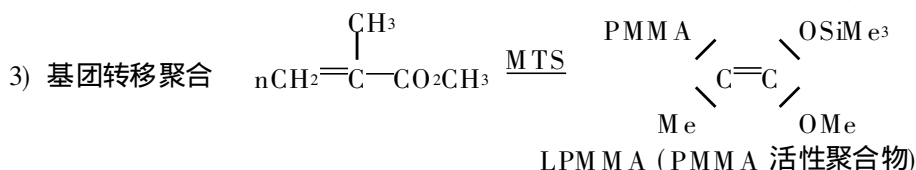
阴离子聚合^[1]和基团转移聚合(GTP)^[2]技术可分别使非极性单体和极性单体进行活性聚合,得到分子量分布窄、实际分子量和设计分子量相近的聚合物.利用大分子化学反应的方法,将这两种聚合物有机地结合起来,合成主链和支链分子量均可控制,化学性质不同的接枝共聚物.将具有良好的相容性,抗冲击性和低温性能,达到高分子设计的目的.在聚苯乙烯(PS)链接枝上聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),能赋予优良光学性能,提高耐热性和力学性质,可用作光学纤维和光导材料等.用大单体技术合成以PMMA为主干接枝PS的PMMA-g-PS共聚物的研究已有报导^[3],但由于大单体的空间位阻较大,使其和甲基丙烯酸甲酯的GTP共聚受到很大限制,主链PMMA的分子量偏小.本文首次报道将阴离子聚合所得窄分布聚苯乙烯(NDPS)进行氯甲基化后,与GTP合成的PMMA活性聚合物偶合接枝,合成了主链为PS,支链为PMMA,主链和支链的分子量都能较好控制的PS-g-PMMA共聚物.合成路线如下:



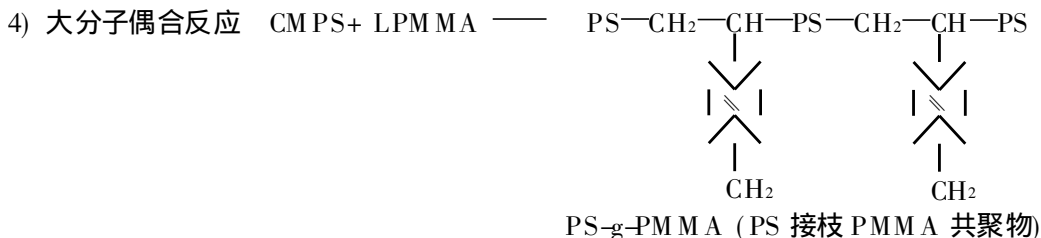
NDPS (窄分布 PS)



CMPS (氯甲基化 PS)



LPMMA (PMMA 活性聚合物)



1 实验部分

1) 原料合成 PMMA 的合成同前文^[4]; NDPS 的合成同文献^[5]; CMPS 的合成同文献^[6].

2) PS-g-PMMA 共聚物的合成及提纯 三角烧瓶中加入适量 THF, 通氮抽真空, 用萘钠破杂, 加入 CMPS 溶解后, 迅速加入 GTP 合成的 PMMA 活性聚合物, 激烈搅拌, 反应完成后, 乙醇沉淀产物, 依次用水、甲醇洗涤, 真空干燥至恒重. 含均聚物(PMMA、CMPS)的接枝共聚物在 Soxhlet 提取器中, 用环己烷作溶剂抽提 48 h 除去 CMPS; 将套筒内不溶物用苯溶解, 再加入与苯等体积的丙酮, 然后用石油醚沉淀, 除去 PMMA, 倒出上层清液、浓缩, 用甲醇沉淀, 即得纯 PS-g-PMMA 共聚物.

3) 测试仪器及条件 a) GPC: Varian 5000型液相色谱仪, THF 为淋洗剂. 支化臂数 f 计算 $f = (\bar{M}_{wg} - \bar{M}_{w1}) / \bar{M}_{w2}$, 式中 \bar{M}_{wg} 为 PS-g-PMMA 共聚物分子量; \bar{M}_{w1} 为主链 CMPS 分子量; \bar{M}_{w2} 为支链 PMMA 分子量. b) ¹HNMR: Varian 500 NMR 仪, 溶剂 CDCl₃、TMS 为内标. c) FT-IR: 5Dx FT-IR 仪, KBr 压片.

2 结果与讨论

2.1 NDPS 的合成

由 Tab. 1 可知, 所得 NDPS 的实测分子量与设计分子量相近, 多分散性指数在 1.1 左右, 较好地达到了利用阴离子聚合控制 PS 分子量的目的.

表1 窄分布聚苯乙烯的平均分子量及分散性指数

Tab. 1 The average molecular weight and distribution of NDPS

| 样 品 | \bar{M}_n (理论) | \bar{M}_n | \bar{M}_w | D |
|-----|------------------|-------------|-------------|------|
| 1 | 3 000 | 3 400 | 3 990 | 1.11 |
| 2 | 5 000 | 6 980 | 6 410 | 1.07 |
| 3 | 7 500 | 6 684 | 7 150 | 1.12 |
| 4 | 10 000 | 8 940 | 9 810 | 1.10 |
| 5 | 15 000 | 12 070 | 13 030 | 1.08 |
| 6 | 25 000 | 22 900 | 24 330 | 1.06 |

2.2 NDPS 的氯甲基化

用 $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 对 NDPS 进行氯甲基化, 当反应温度在 40 °C、无水 ZnCl_2 用量为

0.025 ~ 0.03 g·ml⁻¹, 反应时间 ≥ 11 ~ 12 h 时生成 CMPS 的氯含量达 12~ 14%。若温度过高或催化剂用量过多, 由于 CMPS 发生交联, 导致凝胶影响 CMPS 的接枝反应。

2.3 接枝共聚物的合成

CMPS 接枝 PMMA 的实验结果列于 Tab. 2, 在相同条件下, 接枝效果和 CMPS 的氯含量成正比。

表2 PS-g-PMMA 共聚物的合成条件
Tab. 2 The synthetic condition of PS-g-PMMA copolymer^{a)}

| 样品 | 溶剂 (mL) | CMPS (g) | PMMA (g) | Cl % | PMMA (%) |
|----|------------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 1 | 10 | 5 | 2.8 | 6.36 | 13.2 |
| 2 | 15 | 4 | 3.7 | 8.38 | 17.1 |
| 3 | 15 | 5 | 4.7 | 10.88 | 22.5 |
| 4 | 20 | 5 | 4.7 | 12.04 | 27.7 |
| 5 | 20 | 5 | 4.7 | 14.42 | 31.6 |

a) 温度 20 °C, 时间 12 min, PMMA 的 $\bar{M}_n = 2100 \sim 2400$, CMPS 的 $\bar{M}_n = 11000 \sim 15000$
PMMA 含量用 ¹H NMR 测定, 氯含量用氧瓶燃烧法测定。

2.4 聚合物表征

1) GPC 分析(表3)

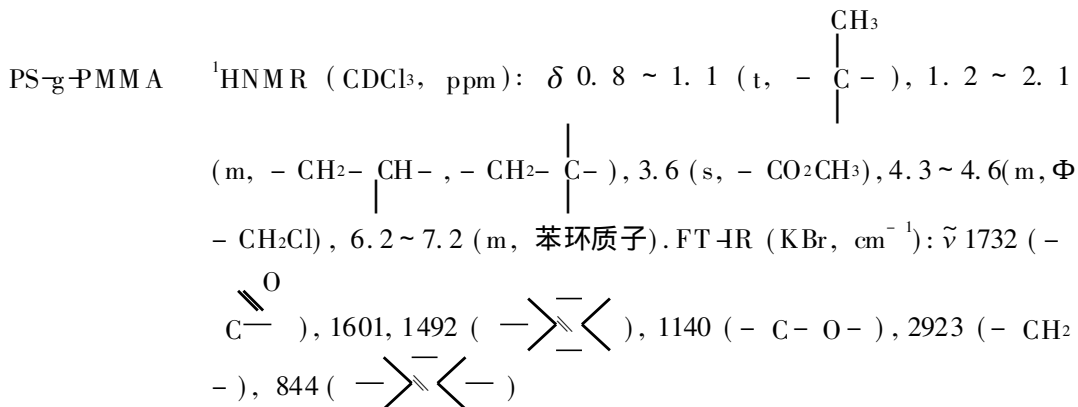
表3 CMPS 与活性 PMMA 偶合制备 PS-g-PMMA 的结果
Tab. 3 PS-g-PMMA prepared by coupling of living PMMA with CMPS

| 样品 | \bar{M}_w/D (CMPS) | \bar{M}_w/D (PMMA) | \bar{M}_w (Copolymer) | D | f |
|----|-------------------------|-------------------------|----------------------------|------|------|
| 1 | 16 510/1.07 | 2 100/1.11 | 19 027 | 1.13 | 1.20 |
| 2 | 12 043/1.10 | 2 690/1.14 | 16 666 | 1.18 | 1.73 |
| 3 | 15 080/1.10 | 2 530/1.21 | 21 642 | 1.25 | 7.73 |
| 4 | 16 800/1.05 | 2 300/1.14 | 20 266 | 1.20 | 1.51 |
| 5 | 24 500/1.06 | 2 430/1.08 | 35 752 | 1.18 | 4.63 |

从表3可看出, 经偶合反应得到的接枝共聚物的分子量近似于 CMPS 和 PMMA 分子量的加合值, 多分散性指数仍保持在 1.1 ~ 1.2 的范围, 较理想地达到了控制主链和支链分子量, 按设计结构合成接枝共聚物的目的。

2) 波谱分析

CMPS ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ 1.2 ~ 2.1 (m, -CH₂-CH-), 4.3 ~ 4.5 (m, Φ -CH₂Cl), 6.0 ~ 8.2 (m, 苯环质子). FT-IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 1600, 1491



参 考 文 献

- 1 Morton M. Anionic Polymerization. New York: Academic, 1983
- 2 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y et al. Group-Transfer polymerization. 1. A New concept for addition polymerization with organosilicon initiators. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 5 706 ~ 5 708
- 3 Ishizu K, Fukutomi T. Synthesis of poly(Methyl methacrylate) Macromonomer. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27: 1 259 ~ 1 266
- 4 邹友思, 潘容华. 四乙基二氟化铵催化的基团转移聚合. *高分子学报*, 1990, 3: 308 ~ 314
- 5 郭金全, 袁亿文. Frieded-Crafts 反应合成无规支化聚苯乙烯及其支化结构表征. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1995, 34(3): 395 ~ 400
- 6 陈义镛, 许承威, 刘同保等. 氯化硫酰-甲缩醛法合成强碱型阴离子交换树脂. *高分子通讯*, 1980, 4: 254 ~ 256

Novel Synthesis of Polystyrene-g-Polymethylmethacrylate Copolymer

Guo Jinqun Zou Yousi Dai Lizong Yuan Yiwen Pan Ronghua
(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract

Polystyrene-g-polymethylmethacrylate with controlled molecular weight and lower polydispersity was obtained by using anionic polymerization, group transfer polymerization (GTP) and polymer reaction. First, NDPS (PS with narrow \bar{M}_n distribution) prepared by anionic polymerization was chloromethylated by methylal and sulfurylchloride to form chloromethylation polystyrene (CMPS); and then, CMPS dissolved in THF whose impurity was removed by sodium naphthalene, coupled with living polymer of PMMA prepared by GTP. The copolymer was characterized by $^1\text{HNMR}$, FT-IR and GPC. The \bar{M}_n and D of copolymers were $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ and 1.08 ~ 1.20 respectively.

Key words

Anionic polymerization, Group transfer polymerization, Polymer reaction, Graft copolymer