

# 丙烯酸系三元嵌段共聚物的合成与表征\*

夏海平 陈小钺 陈萍 郭舰 丁马太  
(厦门大学)

**摘要** 利用基团转移聚合(GTP)技术,在室温下使用单官能团引发剂,通过对单体加料顺序与时机的控制,合成了一系列不同组成比、不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸正丁酯(或乙酯)-聚丙烯腈嵌段共聚物.用 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , GPC 等方法对共聚物进行表征.还探讨了共聚过程活性中心的转移机理.

**关键词** 基团转移聚合 三元嵌段共聚物 聚(甲基)丙烯酸酯 聚丙烯腈

基团转移聚合(Group Transfer Polymerization, GTP)是 80 年代出现的嵌入式合成高分子新技术<sup>(1)</sup>,在室温下使甲基丙烯酸酯类单体“活性聚合”是其主要特征之一.因此, GTP 能用于嵌段共聚物的合成.丙烯酸系橡胶有很好的耐候性能,其综合性能仅次于氟橡胶,成本较低,若制成热塑性弹性体则更有价值,一直受到产业界的关注和学术界的兴趣.前人曾用不同方法进行多次合成试验,均因不同原因而未能取得满意结果<sup>(2-5)</sup>.本文报道了作者用单官能团 GTP 引发剂,通过对单体加料次序和时机的准确控制,合成了软段居中的 A-B-C 型共聚物,为合成丙烯酸系热塑性弹性体和韧性塑料奠定基础.

## 1 实验方法

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯腈(AN)均在氯化钙存在下回流、重蒸.四氢呋喃(THF)在金属 Na 存在下回流、重蒸.聚合使用引发剂是二甲基乙烯酮的甲基、三甲基硅基混缩酮,按文献[6]方法制备. b.p. = 45—50℃ / 2.0kPa, 聚合催化剂是  $\text{Bu}_4\text{NH}(\text{PhCO}_2)_2$ , 按文献[7]方法制备,配成 0.50mol/L 的 THF 溶液备用.所用玻璃仪器均在 150—200℃ 下烘 4 h 以上.聚合物的红外光谱由 Nicolet 5DX-FT-IR 仪测定,共聚物组成由 Varian-80A-FT-NMR 仪测定, GPC 数据由 Waters 208 HPLC 仪测定,标样为聚苯乙烯.

共聚反应:在 50ml 的四颈瓶中放一搅拌磁子,侧口分别插入冷凝管、温度计及 Ar 气导管.先通 Ar 气几分钟后,室温搅拌下依次加入 THF、引发剂、催化剂溶液、MMA,聚合热使体系温度在几分钟内上升到 40—60℃,然后降到室温.加入 BA 或 EA,体系温度再次

\* 国家自然科学基金资助项目:29204031;福建省自然科学基金资助项目:B93013.

1995 年 1 月 6 日收到初稿;1995 年 8 月 7 日收到修改稿.

本文联系人:夏海平,副教授,厦门市 361005,厦门大学化学系

升到 40—50℃.在合适的温度下加入 AN, 经 1 h 后加甲醇终止聚合反应.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同组成比嵌段共聚物的合成与表征

作者对 GTP 嵌段共聚规律研究结果表明: 不同种类的 GTP 单体进行嵌段共聚时, 甲基丙烯酸酯类单体应先加入, 而丙烯腈应最后加入<sup>(8)</sup>. 根据此规则, 采用单官能团引发剂, 在室温下按下述路线合成 A-B-C 型三元嵌段共聚物:

图 1 是投料单体配比为 MMA: BA: AN=1: 5: 1 共聚产物的 FT-IR 图. 其中  $\nu_{C\equiv N}=2244\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O}=1728\text{ cm}^{-1}$ . 图 2 是其 <sup>1</sup>H-NMR 图,  $\delta_{-COCH_2-}=4.04\text{ (t)ppm}$ ;  $\delta_{-COCH_3}=3.60\text{ (s)ppm}$ ;  $\delta_{-CO_2-(CH_2)_3-CH_3}=0.93\text{ (t)ppm}$ . 根据图 2 中各种氢原子的积分面积比可算出共聚产物的摩尔组成比为 PMMA: PBA: PAN=0.24: 1.0: 0.27.

将第二单体 BA 改成 EA 还可合成出 PMMA-PEA-PAN. 其 IR 图与图 1 类似  $\nu_{C\equiv N}=2244\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{C=O}=1735\text{ cm}^{-1}$ . 图 3 是投料单体配比为 MMA: EA: AN=1:5:1 共聚产物 <sup>1</sup>H-NMR 图,  $\delta_{-COCH_3}=3.59\text{ (s)ppm}$ ;  $\delta_{-COCH_2-}=4.10\text{ (q)ppm}$ ;  $\delta_{-COCH_2CH_3}=1.34\text{ (t)ppm}$ . 表 1、表 2 分别列出一系列不同组成比的 PMMA-PBA-PAN 和 PMMA-PEA-PAN

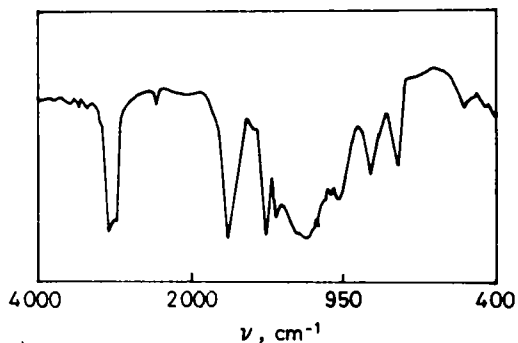
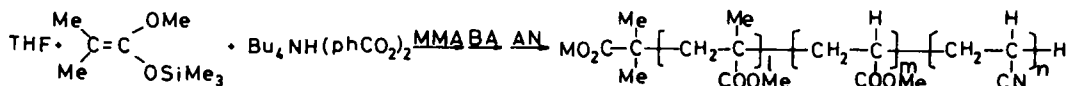


图 1 PMMA-PBA-PAN 共聚物 IR 图  
Fig.1 IR spectrum of PMMA-PBA-PAN copolymer

的合成与表征结果.对比产物组成比与单体投料比数据可以看出, 共聚物中 PBA 及 PEA 的含量一般偏低, 这是因为: 首先, AN 聚合属于瞬间聚合, 单体转化率可达 100%. MMA GTP 虽有一段诱导期, 但单体转化率可达 95—100%, 而 BA 及 EA GTP 的单体转化率一般低于 90%<sup>(9)</sup>. 其次, MMA GTP 是典型的“活性聚合”, BA 或 EA 可以在 MMA 充分聚合、体系温度自然下降回到室温后加入, 而 BA 及 EA GTP 时其活性链末端较不稳定, 不是典型的“活性聚合”<sup>(8)</sup>. 因此 AN 必须在 BA 或 EA 加入共聚后的适当时刻(本实验均是在 BA 或 EA 共聚体系温度升到最高温后开始降温时)加

入, 而 AN 加入后 MMA, BA, EA 就基本上不再发生 GTP 了<sup>(10)</sup> (涉及单体和活性链端的活性与匹配问题), 也影响了 BA 及 EA 的转化率.

表 1 中的实验 1 产物是一种很软的粘性体. 相比之下, 实验 2 产物稍硬, 粘性下降. 实验 3 得到的却是一种稍发粘的弹性体. 实验 4 产物稍有弹性, 不发粘. 实验 5 产物则是一种

表 1 几种 PMMA-PBA-PAN 及 PMMA-PEA-PAN 的表征结果

Table 1 The characterization of some PMMA-PBA-PAN and PMMA-PEA-PAN

No	Monomer (mol / L)			GPC Data			Yield %	Mole ratio block1:block2:block3
	MMA	BA(EA)	AN	$\overline{M}_w \times 10^4$	$\overline{M}_n \times 10^4$	$D$		
1	0.334	3.01	0.334	2.05	1.33	1.54	85	0.14:1.0:0.16
2	0.422	2.96	0.422	1.47	0.940	1.56	81	0.18:1.0:0.21
3	0.550	2.75	0.550	1.68	1.16	1.45	90	0.24:1.0:0.27
4	0.810	2.43	0.810	1.26	0.874	1.44	82	0.60:1.0:0.63
5	1.53	1.53	1.53	2.15	1.66	1.30	86	1.2:1.0:0.95
6	0.774	3.87	0.774	1.64	1.05	1.57	90	0.31:1.0:0.24
7	1.08	3.26	1.08	1.35	0.882	1.53	93	0.60:1.0:0.40
8	1.54	2.31	1.54	1.21	0.879	1.38	93	0.69:1.0:0.60
9	1.81	1.81	1.81	1.20	0.873	1.38	95	1.1:1.0:0.60
10	2.16	1.08	2.16	1.13	0.870	1.30	95	2.1:1.0:2.0

\* 1—5)PMMA-PBA-PAN, initiator concentration:  $5.07 \times 10^{-2}$  mol / L; catalyst concentration:  $2.50 \times 10^{-3}$  mol / L;  
6—10)PMMA-PEA-PAN, initiator concentration:  $4.94 \times 10^{-2}$  mol / L; catalyst concentration:  $2.42 \times 10^{-3}$  mol / L

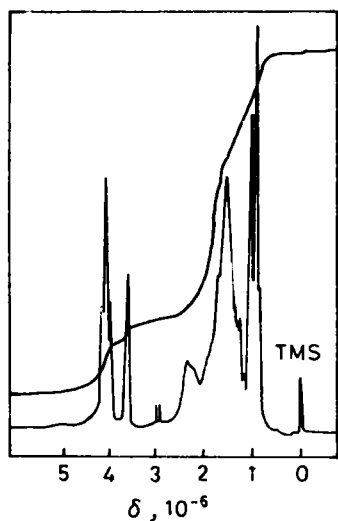
图 2 PMMA-PBA-PAN 共聚物<sup>1</sup>H NMR 图

Fig.2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PMMA-PBA-PAN copolymer

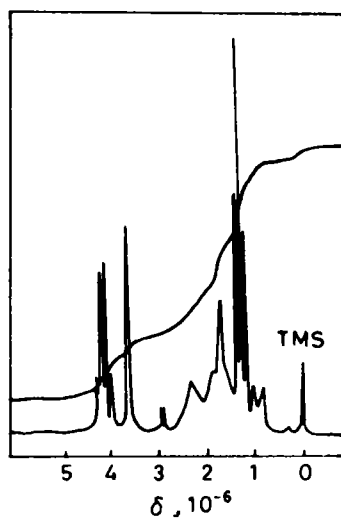
图 3 PMMA-PEA-PAN 共聚物<sup>1</sup>H NMR 图

Fig.3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PMMA-PEA-PAN copolymer

韧性塑料. 这种性能的变化是由 BA 含量所决定的. 实验 3(单体投料比为 MMA:BA:AN=1:5:1)产物已具备了热塑性弹性体的基本性能, 但回弹性仍很不够且发粘, 这可能是因分子量太小引起的. 表 2 中产物的性能变化规律与表 1 类似, 但由于 EA 的玻璃化转变温度较 BA 高一些, 产物一般不发粘. 实验 8, 9, 10 产物均是韧性塑料.

实验 1—9 各样品均能全溶于 THF 中, 表明无 PAN 均聚物存在, 而各聚合物的红外光谱(如图 1)证明共聚物中 PAN 段的存在. 各样品的 GPC 图均是匀称的单峰, 这也是产物中无共聚物与均聚物混合物的佐证. 各种共聚物样品在 THF 中的溶解度和溶解速度随着 AN 含量的增大而下降; 实验 10 样品由于 AN 含量较高, 产物只能溶于 DMF 或 DMSO, 而不溶于 THF, 该样品的 THF 抽提液中未发现任何聚合物, 说明无聚(甲基)丙烯酸酯类均聚物或二元共聚物. 且由于共聚所使用的三种单体活性相差很大<sup>(9)</sup>, 不可能形成无规共聚物<sup>(8)</sup>, 所以产物应是良好的三元嵌段共聚物.

## 2.2 引发剂用量对共聚物产物分子量的影响

表 2 列出了一系列投料时单体配比为 MMA:BA:AN=1:5:1 的弹性体的合成与表征结果, 随着引发剂用量的减少, 共聚产物的分子量不断增大, 其回弹性逐渐增强了. 但引发剂用量减少到一定程度后, 单体总转化率下降, 分子量分布变宽. 这是由于少量杂质使活性链失活引起的(实验 14、15 的 GPC 图不是匀称的单峰, 有拖尾现象). 表 2 列出的是一系列三种单体等摩尔投料合成韧性塑料的实验结果, 引发剂用量对产物分子量及其分布、单体转化率的影响情况与表 1 相似.

表 2 引发剂浓度对 PMMA-PBA-PAN 和 PMMA-PEA-PAN 分子量的影响

Table 2 The initiator concentration vs the molecular weight of PMMA-PBA-PAN and PMMA-PEA-PAN

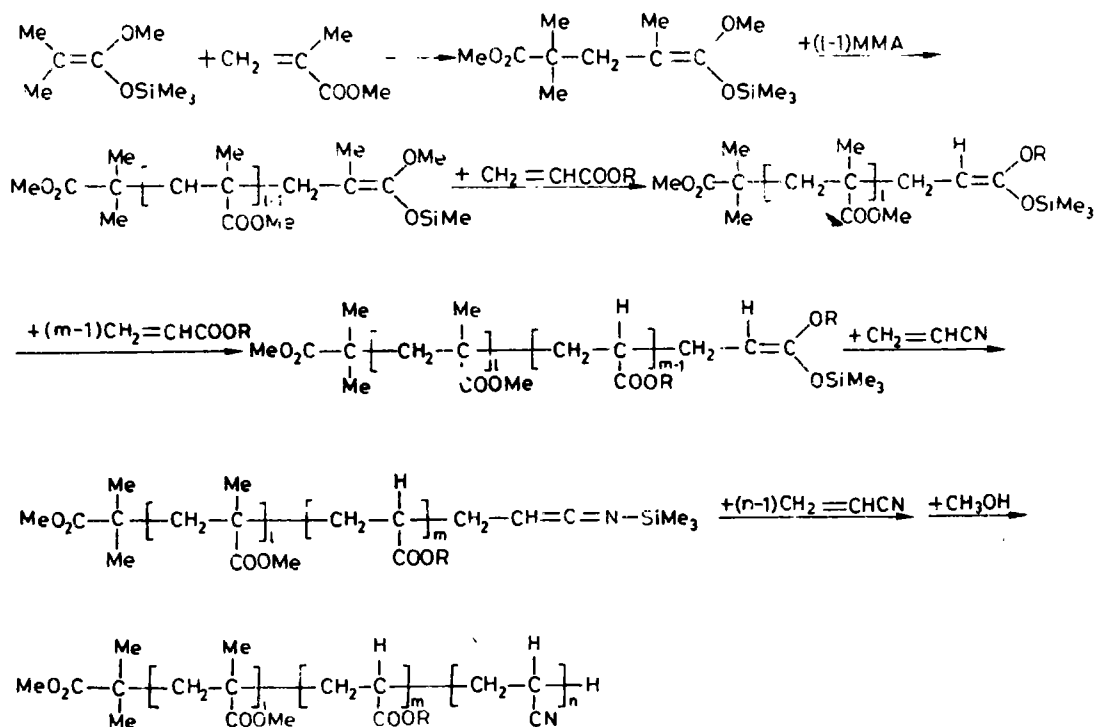
No.	MTS mmol / L	GPC Data			Yield %
		$\overline{M}_w \times 10^4$	$\overline{M}_n \times 10^4$	<i>D</i>	
11	44.1	0.852	0.710	1.20	87
12	34.5	1.14	0.862	1.32	85
13	24.9	2.44	1.85	1.32	87
14	15.2	4.13	2.74	1.51	81
15	5.51	10.8	6.83	1.58	78
16	61.5	1.07	0.841	1.27	96
17	47.6	1.29	1.05	1.23	95
18	33.7	2.18	1.56	1.40	95
19	19.8	4.85	3.13	1.55	92
20	5.95	15.9	9.52	1.67	87

\* 11—15) monomer concentration : MMA 0.350mol/L ; BA 1.75mol/L ; AN 0.350mol/L ;  
Catalyst concentration / Initiator concentration = 1 / 20.

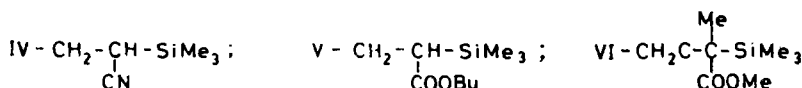
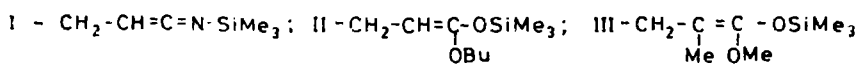
16—20) monomer concentration: MMA 1.85mol/L ; EA 1.85 mol/L ; AN 1.85mol/L ; catalyst concentration / initiator concentration = 1 / 20

## 2.3 共聚机理

综合(甲基)丙烯酸酯的聚合机理<sup>(1)</sup>和丙烯腈聚合机理<sup>(9)</sup>, 作者认为所制备的 A-B-C 型三元共聚物合成过程活性中心转移机理如下:



由于 AN, BA, MMA 聚合时的活性链末端分别为 I、II、III, 这些均是较易异构化为 Si-C 式化合物的不稳定结构. 尤其是 I 具有极不稳定的累积双键结构, 极易异构化为 IV. 所以 AN 聚合根本没有“活性聚合”特征. II 是比 I 稍稳定的硅烯醇醚结构, 其异构化物 V 的反应速度稍慢. II 比 I 稍稳定, 但易失活. 而 III 虽为硅烯醚结构, 但其异构化产物为 VI, 位阻较大. 反应不易进行. 所以 III 较稳定, MMA 聚合是较典型的“活性聚合”.



## 3 结 论

在室温下使用单官能团 GTP 引发剂, 通过对单体加料次序及时机的控制能合成出软段居中的丙烯酸系 A-B-C 型嵌段共聚物: 聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸酯-聚丙烯腈. 软段含量较大的产物是弹性体, 而硬段含量较大的产物是韧性塑料.

本工作在 IR 及 NMR 研究等方面得到厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室的大力支持. 谨此致谢

## 参 考 文 献

- 1 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y et al. *J Am Chem Soc*, 1983; 105: 5706
- 2 Allen Noshay 等著, 吴美琰等译. 嵌段共聚物概论与评述, 北京: 科学出版社, 1985:93
- 3 Farnham W B. *U S Pat*, 4581428,
- 4 Webster O W. *Polym Prepr*, 1986; 27 (1):161
- 5 Sogah D Y. *Polym Prepr*, 1988; 29 (2): 3
- 6 Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N. *J Organomet Chem*, 1972; 46:59
- 7 Doherty M A, Gores F, Mai P M et al. *Polym Prepr*, 1988; 29 (2): 73
- 8 夏海平, 陈立, 丁马太等. 自然科学进展, 待出版(已清样)
- 9 夏海平, 邹友思, 潘容华. *高分子学报*, 1991; (2):225
- 10 夏海平, 丁马太, 丁俊琪等. *高等学校化学学报*, 1992; 13 (3): 413

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC TRIBLOCK POLYMERS

XIA Haiping CHEN Xiaoai CHEN Ping GUO Jian DING Matai  
(*Xiamen University*)

**ABSTRACT** "Living" anionic and cationic polymerization techniques are usually used for controlled block polymerization of vinyl monomers. A fundamentally new method with several advantages over the existing processed was reported in 1983 for the polymerization of acrylic monomers—group transfer polymerization (GTP). It's a new insertion polymerization technique. In this paper, a series of triblock polymers with methacrylate, acrylate and acrylonitrile segments was synthesized at room temperature via GTP. The polymerization is initiated using dimethyl ketene methyl trimethylsilyl acetal (MTS) in the presence of a nucleophilic catalyst  $\text{Bu}_4\text{NH}(\text{PhCO}_2)_2$ . During the preparation, the monomer addition order and timing must be controlled in the order of methacrylate, acrylate and acrylonitrile. The products were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR and GPC. The copolymerization mechanism is also discussed.

**KEY WORDS** group transfer polymerization triblock polymer poly(meth)acrylate polyacrylonitrile

Correspondent: XIA Haiping, Associate Professor, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005