

窄分子量分布聚甲基丙烯酸乙酯的合成及表征^{*}

吉海燕^{1,2} 周亚红² 杨绪杰² 陆路德² 汪 信²

(1. 江苏大学材料学院, 镇江 212013; 2. 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

摘要 利用阴离子聚合反应制备了窄分子量分布的聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA),通过傅立叶红外光谱、核磁共振谱、凝胶渗透色谱等谱学手段对其进行了表征,探讨了引发剂的结构、添加剂(LiCl、LiClO₄)等对PEMA分子量的影响,采用差示扫描量热法测定了PEMA的玻璃化转变温度。

关键词 阴离子聚合 甲基丙烯酸乙酯 窄分子量分布 玻璃化转变温度

窄分子量分布的聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)由于具有较好的光学性能、力学性能、溶解性能、流变性能及成型加工性能,正越来越多地引起人们的关注。它在化工、化学建材、医药卫生、标准计量等领域有着巨大的应用潜力,如利用PEMA的降解性能在临床上可用于药物缓释剂,在卫生防疫方面用于免疫固相载体及免疫吸收等^[1]。另外PEMA还可用作新型的高分子透明材料。但与苯乙烯、共轭二烯等低极性单体相比,极性单体甲基丙烯酸乙酯(EMA)由于吸水性强、聚合活性高及存在微量杂质^[2,3]而难以精制;另外,有容易发生副反应的羰基的存在,加上碳阴离子的稳定性差等因素而使其阴离子聚合难度较大。笔者选用实验室易于实现的常压惰性气体保护,纯化单体、溶剂和引发剂等,并在LiCl或LiClO₄存在下进行阴离子聚合,制备了较窄分子量分布的PEMA,实现了分子量的可控制性。

1 实验部分

1.1 原材料

EMA:化学纯,上海化学试剂站。需先用质量分数10%的NaOH洗涤,再用Ca(OH)₂干燥24 h后减压蒸馏,慢慢加入三乙基铝(AIEt₃)直至黄颜色出现^[2],聚合前在AIEt₃存在下再次减压蒸馏;

四氢呋(THF):分析纯,上海化学试剂站。采用传统方法进行精制^[4,5];

LiCl:优级纯,北京益利精细化学品有限公司;

LiClO₄:分析纯,上海盈元化工有限公司;

环己烷:分析纯,上海化学试剂站;

氯代正丁烷(*n*-BuCl):分析纯,上海化学试剂站;

金属锂(Li):分析纯,上海化学试剂厂;

1,1-二苯基乙烯:分析纯,比利时ACROS公司。

1.2 仪器与设备

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪:Bruker VECTOR -

22型,德国Bruker公司;

超导核磁共振仪:Bruker-DRX-300MHz型,德国Bruker公司;

体积排阻色谱(SEC)仪:244型,美国Waters公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-50型,日本岛津公司。

1.3 引发剂的制备

(1)正丁基锂(*n*-BuLi)引发剂^[4]

用*n*-BuCl和Li在环己烷中反应制得,其中Li的物质的量要稍过量,并采用双滴定法测定其浓度^[6]。

(2)1,1-二苯基己基锂(DPHL)引发剂

在氩气气氛中,用*n*-BuLi和1,1-二苯基乙烯在精制过的THF中于0℃反应制得。

1.4 PEMA的合成

采用阴离子聚合法,分别用干燥的注射器向烘烤过三遍并充氩气保护的聚合反应瓶中依次加入溶剂THF、添加剂LiCl或LiClO₄、引发剂*n*-BuLi或DPHL,搅拌均匀,待体系温度稳定后,加入单体EMA进行聚合。聚合完毕加入无水甲醇终止反应。

在聚合反应终止后,将聚合物溶液置于通风橱中挥发溶剂,再在80℃左右真空干燥12 h以上除去微量溶剂。

1.5 分析与测试

FT-IR分析所用样品采用KBr压片;

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析以氘代氯仿为溶剂;

凝胶渗透色谱(GPC)谱图采用SEC仪测试,以

^{*} 江苏省自然科学基金项目(BK2003097)、江苏省高新技术资助项目(BG2002015)

收稿日期:2004-05-16

水相硅胶为色谱柱, THF 为淋洗液, 聚苯乙烯为标样测得; 玻璃化转变温度 (T_g) 采用 DSC 仪测试, 升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 ^1H -NMR 分析

图 1 为聚合产物 PEMA 的 FT-IR 谱图。其中 1730 cm^{-1} 处为酯的 C=O 伸缩振动峰, 1178 cm^{-1} 处为酯的 C—O 伸缩振动吸收峰, 1029 cm^{-1} 处归属酯的 C—O—C 伸缩振动强吸收峰; 2956 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动强吸收峰, 1457 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的 C—H 弯曲振动吸收峰; 而原 EMA 在 1634 cm^{-1} 、 3100 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 表明聚合产物中无 C=C 键, 即 C=C 键打开进行了连锁聚合反应。

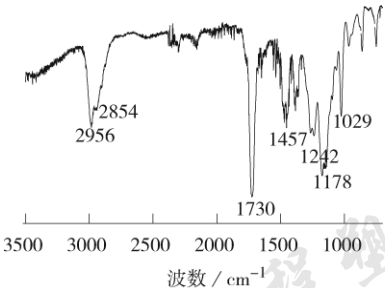


图 1 PEMA 的 FT-IR 谱图

图 2 为所制得 PEMA 的 ^1H -NMR 谱图。其中, $\delta = 1.84 \times 10^{-6} \sim 1.93 \times 10^{-6}$ 为主链上亚甲基的质子峰; $\delta = 0.89 \times 10^{-6} \sim 1.23 \times 10^{-6}$ 为侧链乙氧基上甲基的质子峰, $\delta = 4.05 \times 10^{-6}$ 为侧链乙氧基上亚甲基的质子峰; $\delta = 1.27 \times 10^{-6}$ 为甲基的质子峰。

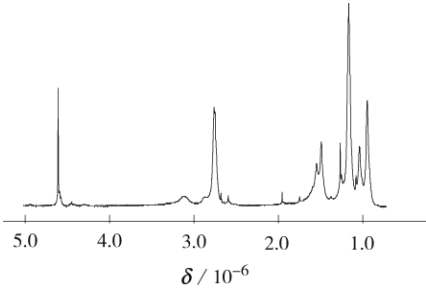


图 2 PEMA 的 ^1H -NMR 谱图

由图 1 和图 2 可知, EMA 的聚合反应是通过亲核加成反应, 即引发剂阴离子进攻 EMA 双键上的 β 碳, 打开 π 键, 形成 α 碳阴离子, 而后再引发另一单体分子, 进行连锁聚合。

2.2 影响分子量分布的因素

(1) 引发剂空间位阻的大小

引发剂空间位阻的大小对 EMA 阴离子聚合有很大的影响。DPHL 的空间位阻大于 $n\text{-BuLi}$ 。在

THF 溶剂中, 分别用上述两种引发剂引发 EMA 进行阴离子聚合, 结果列于表 1。由表 1 可见, 虽然 $n\text{-BuLi}$ 可以引发 EMA 聚合, 但聚合得到的 PEMA 分子量分布较宽, 这是由于 $n\text{-BuLi}$ 进攻 EMA 羰基的亲核性副反应占主导地位所致。当用空间位阻大的 DPHL 引发 EMA 聚合时, 则得到的 PEMA 分子量分布相对变窄。试验结果表明, 引发剂的空间位阻对于抑制阴离子聚合引发阶段的副反应有着明显的效果。

表 1 不同空间位阻的引发剂对 EMA 阴离子聚合的影响*

引发剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
$n\text{-BuLi}$	-4	39	2.92×10^4	2.18
$n\text{-BuLi}$	0	39	2.92×10^4	宽
DPHL	0	9	1.02×10^4	1.92

注: $\overline{M}_n$ 为数均分子量, $\overline{M}_w$ 为重均分子量, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为分子量分布。

(2) 添加剂

表 2 为加入不同添加剂后 EMA 的阴离子聚合结果。由表 2 可见, 在 EMA 的阴离子聚合中, 添加 LiCl 或 LiClO_4 后所得 PEMA 的分子量分布都有所变窄。与添加 LiCl 相比, 添加 LiClO_4 后 PEMA 分子量分布变窄程度更大。

表 2 添加剂对 EMA 阴离子聚合的影响*

引发剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	添加剂	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
$n\text{-BuLi}$	-4	40	LiCl	6.2×10^3	1.57
DPHL	-5	9	LiCl	6.6×10^3	1.29
DPHL	-4	38	LiCl	4.6×10^3	1.49
DPHL	4	8	LiCl	2.5×10^3	1.75
$n\text{-BuLi}$	-3	14	LiClO_4	6.31×10^4	1.29
$n\text{-BuLi}$	-3	15	LiClO_4	5.75×10^4	1.36
DPHL	-5	8	LiClO_4	1.51×10^4	1.27
DPHL	-5	22	LiClO_4	9.5×10^2	1.05
DPHL	-4	62	LiClO_4	2.69×10^3	1.28

注: $\overline{M}_n$ 为数均分子量, $\overline{M}_w$ 为重均分子量, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为分子量分布。

添加剂 LiCl 或 LiClO_4 的作用机理目前不是很清楚。据 S. K. Varshney 等^[7] 报道, 在甲基丙烯酸酯的阴离子聚合中, 添加 LiCl, 可使聚合物的分子量分布大大变窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.10$)。这主要是由于 LiCl 与甲基丙烯酸酯的活性中心络合, 降低其活性, 从而减少它进攻酯羰基及抑制端基环化等副反应的发生, 同时聚合速率降低, 增加了聚合体系的均一性, 使聚合物的分子量分布变窄。其可能的作用机理示意图见图 3。

但是从试验结果推测, 其作用机理很可能是同

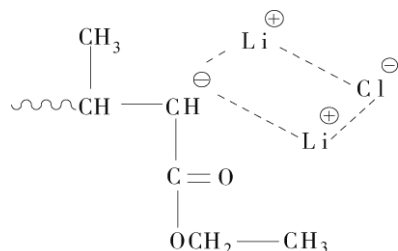


图3 LiCl与甲基丙烯酸酯的作用机理示意图

离子效应。添加剂 LiCl 和 LiClO_4 能增加体系中 Li^+ 的浓度,利用同离子效应,使聚合物的增长速度降低,活性中心趋于稳定。与 LiCl 相比, LiClO_4 的极性较强,电离度较大,在相同条件下, Li^+ 的浓度要比 LiCl 存在下大,同离子效应作用增强,从而使 EMA 的活性中心更加稳定。此外, ClO_4^- 的体积远远大于 Cl^- ,空间效应使 LiClO_4 与 EMA 的活性中心作用效果优于 LiCl。从表 2 还可看出, LiClO_4 对温度的敏感度小于 LiCl。由此可见,与传统的添加剂 LiCl 相比, LiClO_4 对于 EMA 的阴离子聚合是一种优良的添加剂,它可以更好地抑制副反应的发生,控制 PEMA 聚合物的分子量分布。

2.3 T_g 的测定

图 4 为 PEMA 的 DSC 曲线。由图 4 可得 PEMA 的 $T_g = 65.3^\circ\text{C}$,与文献[8]报道的间规 PEMA 的 $T_g = 65^\circ\text{C}$ 值一致。这一数值比聚丙烯酸甲酯高出 62.3°C ,这是由于 PEMA 主链上带有侧甲基,空间位阻使内旋转位垒增加,柔性降低,因而 T_g 升高。

3 结论

以四氢呋喃为溶剂, LiClO_4 或 LiCl 为添加剂,采

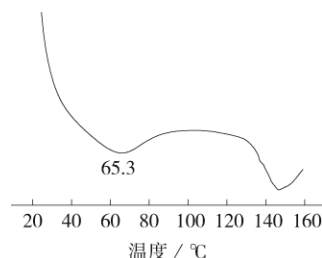


图4 PEMA 的 DSC 曲线

用阴离子聚合法制备了具有较窄分子量分布的聚甲基丙烯酸乙酯。采用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC 等谱学手段对产物进行了表征,表明该法制备窄分子量分布聚甲基丙烯酸乙酯是可行的。

参考文献

- 1 陈建刚,王芳平,李毅,等.单分散高聚物的阴离子法合成.弹性体,2003,13(1):44
- 2 Allen R D, Long T E, McGrath J E. Preparation of high purity, anionic polymerization grade alkyl methacrylate monomers. Polymer Bulletin, 1986, 15(2):127
- 3 Baskaran D. Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth) acrylates. Polym Sci, 2003, 28:521
- 4 薛莲宝,金关泰.阴离子聚合的理论和应用.北京:中国友谊出版公司,1990.
- 5 何卫东.高分子化学实验.合肥:中国科学技术大学出版社,2003.
- 6 王积涛.金属有机化学.北京:高等教育出版社,1989.
- 7 Varshney S K, Hautekeer J P, Fay R, et al. Anionic polymerization of (meth) acrylic monomers. 4. Effect of lithium salts as ligands on the "living" polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators. Macromolecules, 1990(23):2618
- 8 马德柱,何平笙,徐种德,等.高聚物的结构与性能.北京:科学出版社,2000.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEMA WITH NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

Ji Haiyan, Zhou Yahong, Yang Xujie, Lu Lude, Wang Xin

(1. College of Material, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT PEMA with narrow molecular weight distribution was prepared by anionic polymerization and characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and GPC. The effects of initiator structure and additive (LiCl , LiClO_4) on PEMA molecular weight distribution were discussed. The glass transition temperature (T_g) of PEMA was determined by differential scanning calorimetry (DSC).

KEYWORDS anionic polymerization, EMA, narrow molecular weight distribution, glass transition temperature

可随意变形塑料开发成功

最近,日本山形大学工学系与当地的企业集团联合开发出一种新型塑料,它在室温下受力弯曲,并在所受外力消失后也能保持弯曲状态。这种像金属丝一样可以随意改变形状的塑料的开发成功在世界上尚属首次。

据介绍,生产这种新型塑料需在树脂中按一定比例加入

橡胶和金属薄片,通过充分混合,使其具有合适的韧性和硬度。这种新型塑料可在室温下成型加工,可以如金属丝一样随意改变形状,而且耐久性很好。

在汽车上使用这种新型塑料,能减轻质量,节省燃料,也不会生锈或被腐蚀。此外,还可将这种新型塑料制成金属丝状织入文胸中,这样的文胸自然成型,贴身舒适。(陈波)