

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F293/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97106509.8

[43]公开日 1999年1月20日

[11]公开号 CN 1205341A

[22]申请日 97.7.10 [21]申请号 97106509.8

[71]申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

[72]发明人 应圣康 张永明 罗宁

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种 AB 型嵌段共聚物合成方法及其制备的 AB 型嵌段共聚物

[57]摘要

本发明公开了一种 AB 型嵌段共聚物的合成方法及其制备的 AB 型嵌段共聚物,该共聚物的 A 段是聚醋酸乙烯酯,B 段是聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸(酯)的聚合物。其步骤是醋酸乙烯酯在四氯化碳、引发剂存在下反应形成聚醋酸乙烯酯预聚物,再将预聚物在催化剂存在下与乙烯基单体反应生成本发明所述的 AB 型嵌段共聚物。其分子量分布指数较小,结构明晰,是一类应用前景广阔的嵌段共聚物。

(BJ)第 1456 号



权利要求书

1. 一种 AB 型嵌段共聚物合成方法及其制备的 AB 型嵌段共聚物, 其特征在于: 醋酸乙烯酯(VAc)、四氯化碳、自由基引发剂置于反应器中, 反应形成预聚物, 然后将预聚物、催化剂、乙烯基单体(M)置于反应器中, 在氮气或氩气气氛下反应形成本发明所述 AB 型嵌段共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所使用的自由基引发剂为偶氮类自由基引发剂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于预聚物的结构特征是一线性聚醋酸乙烯酯, 其两个端基中, 一个是三氯甲基, 另一个是氯原子取代基, 其结构为 $\text{Cl}(-\text{VAc})_n\text{CCl}_3$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 预聚物的合成温度为 30~110 ℃。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所使用的催化剂为 CuCl 、 CuBr 与 2,2'-联二吡啶及其烷基取代物形成的配合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所用的乙烯基单体为苯乙烯、(甲基)丙烯酸(酯)。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于加入催化剂、单体、溶剂后的反应温度为 30~140 ℃。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所合成的 AB 型嵌段聚合物具有以下结构特征: (a) AB 型嵌段共聚物中, 连接 A 和 B 两链段的节点是一个含有两个氯原子的饱和碳原子, 两端各带一个氯原子, 其结构为 $\text{Cl}(-\text{VAc})_n\text{CCl}_2(-\text{M})_m\text{Cl}$; (b) AB 型嵌段共聚物的 A 段为聚醋酸乙烯酯, A 段分子量为 1000~60000; (c) AB 型嵌段共聚物的 B 段为聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸(酯)类, 分子量为 500~90000; (d) AB 型嵌段共聚物的分子量为 2000~150000。

一种 AB 型嵌段共聚物合成方法及其制备的 AB 型嵌段共聚物

本发明涉及一种 AB 型嵌段共聚物的高分子合成方法, 该 AB 型嵌段共聚物是由聚醋酸乙烯酯与其它乙烯基单体聚合物组成的两嵌段共聚物。

众所周知, 由小分子单体聚合而成的高分子均聚物和共聚物已在塑料、橡胶、化纤、涂料和聚合物助剂等高分子领域得到了广泛应用。AB 型嵌段共聚物因同时含有两种性能不同的链段结构, 表现出既不同于 A, 也不同于 B 的特性, 大大扩展了产品的应用范围。聚醋酸乙烯酯与其它单体形成的两嵌段共聚物就是一类人们感兴趣的聚合物, 现有的合成方法有以下几种:

1. 文献 Liu, Futian; Cao, Shuqin, J. Appl. Polym. Sci. 48(3), 425-434(1993)报导了一种先用含硫化合物调节苯乙烯等单体聚合得到端巯基的聚苯乙烯低聚合物, 再以这种端巯基聚合物调节醋酸乙烯酯聚合得到含硫的聚苯乙烯-聚醋酸乙烯酯两嵌段共聚物。这种方法副反应多, 体系复杂。

2. 日本专利 JP 01,174,513 公开了一种用具有双过氧基团的引发剂, 在两个不同的温度下引发不同的单体合成聚醋酸乙烯酯和其它烯类单体聚合物组成的两嵌段共聚物的方法。该嵌段共聚物两段的连接处是引发剂碎片, 两个端基是不确定的基团。这种方法也同样存在副反应多, 组成复杂, 分子量分布很宽的缺点。

3. 文献 Mardare, Deniela; Małyjaszewski, Krzysztof, Polym. Prep. 34(2), 566-7(1993)报导了一种用三烷基铝等作催化剂合成聚醋酸乙烯酯嵌段共聚物的方法, 合成的嵌段共聚物的两个端基非氟取代基, 两段的连接处是一无规共聚链段。此体系过于复杂, 副反应较多, 所用试剂极易燃易爆。

4. 文献 M. Destarac, J. M. Bessiere, Bouteven, polym. preprins. 38(1), 677-8(1997)提及一种氧化还原调聚反应, 可以合成醋酸乙烯酯-苯乙烯嵌段共聚物, 但这种 AB 型嵌段共聚物的 A 段的分子量小于 700, 且不带氟原子, 没有明确的分子量和分子量分布数据。

本发明的目的在于克服现有技术的不足, 提供一种合成含有聚醋酸乙烯酯的 AB 型两嵌段共聚物的新方法, 其中 A 段为聚醋酸乙烯酯, B 段为聚苯乙烯或聚(甲

基)丙烯酸(酯)的聚合物。该方法具有反应条件温和、适用单体广泛、所得聚合物结构清晰、A、B两段的长度、比例可以调节、分子量分布较窄的优点。

本发明的构思是这样的：

将醋酸乙烯酯、四氯化碳、自由基引发剂、溶剂置于反应器中，反应生成一端为三氯甲基，另一端为一个氯原子的预聚物，让预聚物在催化剂存在下引发苯乙烯或(甲基)丙烯酸(酯)等单体聚合，就得到两端各带一个氯原子的AB型嵌段共聚物，A和B的连接点为一个含有两个氯原子的饱和碳原子。

本发明也是按照这样的构思来实现的：

将醋酸乙烯酯单体、四氯化碳、溶剂1(也可以不加溶剂)、自由基引发剂置于反应器中反应，所得的物料用溶剂1溶解，用沉淀剂1沉淀，如此处理数次，所得沉淀烘干就得到预聚物，将预聚物、催化剂、乙烯基单体、溶剂2(或不加溶剂)置于反应器中反应，所得物料用溶剂2溶解后，用沉淀剂2沉淀，如此处理数次，所得沉淀烘干即得本发明所述的AB型嵌段共聚物。

所述的溶剂1是甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、丁酮、乙酸酯类、四氢呋喃、二氧六环、苯及其烷基取代物。

所述的沉淀剂1为水、石油醚或它们与溶剂1的混合物。

所述的催化剂为CuCl、CuBr与联二吡啶或其烷基取代物之配合物。

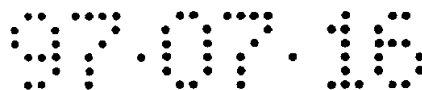
所述的溶剂2为苯及其烷基取代物，四氢呋喃、二氧六环、二苯醚、苯甲醚、乙酸酯类、丙酮、丁酮、N,N-二甲基甲酰胺。

所述的沉淀剂2为甲醇、乙醇、甘油、水、甲醇/水、乙醇/水、甘油/水、石油醚或它们与溶剂2组成的混合物。

所述的预聚物的分子量为1000~60000，预聚物的一端带一个氯原子，另一端带有一个三氯甲基，其结构是 $\text{Cl}-(\text{VAc})_n-\text{CCl}_3$ ，VAc表示醋酸乙烯酯。

所述的乙烯基单体为苯乙烯、(甲基)丙烯酸(酯)

所述的AB型嵌段共聚物的A段为聚醋酸乙烯酯，分子量为1000~60000；B段为苯乙烯、(甲基)丙烯酸(酯)单体形成的聚合物，B段的分子量为500~90000；AB型嵌段共聚物的分子量为2000~150000；A和B的连接点是一个含有两氯原子的饱和碳原子，两个端基各带一个氯原子，其结构式为： $\text{Cl}-(\text{VAc})_n-\text{CCl}_2-(\text{M})_m-\text{Cl}$ ，M表示苯乙烯或(甲基)丙烯酸(酯)。



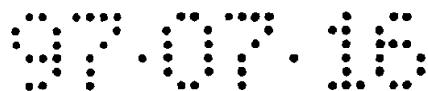
AB 型嵌段共聚物的合成工艺条件是这样的:

将醋酸乙烯酯单体、四氯化碳、溶剂 1、自由基引发剂置于反应器中,用氮气或氩气置换出系统内的空气,搅拌下于 30~110 ℃ 反应 0.5 小时以上(一般为 1~10 小时),降温后物料用溶剂 1 溶解,用沉淀剂 1 沉淀,如此处理数次,烘干就得到预聚体,将它与催化剂、乙烯基单体、溶剂 2(或不加溶剂)置于反应器中,搅拌下于 30~140 ℃ 反应 0.5 小时以上(一般为 2~48 小时),产物用溶剂 2 溶解后,用沉淀剂 2 沉淀,沉淀反复处理数次,烘干即得本发明所述的 AB 型嵌段共聚物。

聚醋酸乙烯酯的两嵌段共聚物的合成是困难的,尤其是具有以上结构特征的 AB 型嵌段共聚物更难合成,现有的合成方法中,无论是用含硫的有机物调节聚合,还是用双官能的过氧化物在不同温度下引发两种单体聚合,都不可避免地产生很多副反应,嵌段共聚物的分子量大小难以控制,操作麻烦。烷基铝体系十分复杂,而且烷基铝极易燃烧、爆炸,此方法得到的 AB 型嵌段共聚物中,A、B 连接部分不够清晰,AB 嵌段共聚物的分子量较低。氧化还原调聚方法合成的 AB 型嵌段共聚物的 A 段分子量太小,AB 嵌段共聚物没有明确的分子量和分子量分布数据。本发明所得到的 AB 型嵌段共聚物 A 和 B 之间只有一个含两个氟原子的碳原子连接,两端各有一个可转换成其它功能基团的氟原子,A 段的分子量较大,在 AB 型嵌段共聚物中所占的比例较大,可以充分显示出聚醋酸乙烯酯的性质。本发明适用单体广泛,得到的嵌段共聚物的结构明晰。A 段和 B 段分子量以及 AB 的分子量可以根据需要进行调节。因此,利用本发明可以合成其它方法难以合成的一类十分有用的 AB 型聚醋酸乙烯酯嵌段共聚物,反应条件温和,试剂易得,操作方法简便易行,易于工业化。

实施例一

在带有冷凝器、搅拌器、通氮气导管的反应瓶中,加入 45ml 精制后的 VAc 单体,2ml 四氯化碳,0.0747 克的 AIBN,通氮气置换瓶中的空气 15 分钟,搅拌升温至 60 ℃,保温反应 120 分钟,冷却至室温,加入 40ml 甲醇,搅拌均匀后,慢慢倒入 200ml 水中,沉淀用水洗涤,反复处理三次,50 ℃ 真空烘干 8 小时得预聚物 34 克。GPC 凝胶色谱测得 $M_n=3088$ 。称取预聚物 1.000 克,氟化亚铜 0.0449 克,2,2'-联二吡啶 1.669 克于反应器中,用注射器注入 5ml 甲基丙烯酸丁酯,5ml 乙酸丁酯,搅拌使预聚物溶解,-20 ℃ 抽真空充氮气三次,密封反应器,于 125 ℃ 反应 24 小时,产



物用四氢呋喃溶解,用甲醇沉淀三次,沉淀先于 50 ℃ 烘干 2 小时,再于 50 ℃ 下真空烘干 8 小时,得预聚物 4.91 克,转化率 87%。经红外光谱分析证明含有醋酸乙烯酯和甲基丙烯酸丁酯两种链段,因此得到的是 PVAc-b-PBMA 嵌段共聚物, GPC 凝胶色谱测得分子量为 $M_n=18042$, 分子量分布系数 $M_w/M_n=1.27$ 。

实施例二

在带有冷凝器、搅拌器、通氮气导管的反应瓶中,加入 45ml 精制后的 VAc 单体, 2ml 四氯化碳, 0.0747 克的 AIBN, 通氮气置换瓶中的空气 15 分钟, 搅拌升温至 60 ℃, 保温反应 120 分钟, 冷却至室温, 加入 40ml 甲醇, 搅拌均匀后, 慢慢倒入 200ml 水中, 沉淀用水洗涤, 反复处理三次, 沉淀先于 50 ℃ 烘干 2 小时, 再于 50 ℃ 真空烘干 8 小时 得预聚物 34 克。 GPC 凝胶色谱测得 $M_n=3088$, 称取预聚物 1.006 克, 氯化亚铜 0.0420 克, 2,2'-联二吡啶 0.1675 克于反应器中, 用注射器注入 5ml 甲基丙烯酸甲酯, 5ml 二甲苯, 搅拌使预聚物溶解, -20 ℃ 抽真空充氮气三次, 密封反应器, 于 130 ℃ 反应 24 小时, 产物用四氢呋喃溶解, 用甲醇沉淀三次, 沉淀先于 50 ℃ 烘干 2 小时, 再于 50 ℃ 下真空烘干 8 小时, 得产品 5.020 克, 转化率 89.3%。经红外光谱分析证明含有醋酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯两种链段, 因此得到的是 PVAc-b-PMMA 嵌段共聚物, GPC 凝胶色谱测得分子量为 $M_n=16801$, 分子量分布系数 $M_w/M_n=1.27$ 。

实施例三

在带有冷凝器、搅拌器、通氮气导管的反应瓶中, 加入 45ml 精制后的 VAc 单体, 5ml 四氯化碳, 0.0500 克的 AIBN, 通 N_2 置换瓶中的空气 15 分钟, 搅拌升温至 60 ℃, 保温反应 120 分钟, 冷却至室温, 加入 40ml 甲醇, 搅拌均匀后, 慢慢倒入 200ml 水中, 沉淀用水洗涤, 反复处理三次, 50 ℃ 真空烘干 8 小时得预聚物 31 克。 GPC 凝胶色谱测得 $M_n=1243$, 称取预聚物 0.2013 克, 氯化亚铜 0.0153 克, 2,2'-联二吡啶 0.0647 克于反应器中, 用注射器注入 3ml 苯乙烯单体, 5ml 二苯醚, 搅拌使预聚物溶解, -20 ℃ 抽真空充氮气三次, 密封反应器, 于 120 ℃ 反应 24 小时, 产物用四氢呋喃溶解, 用甲醇沉淀三次, 沉淀先于 50 ℃ 烘干 2 小时, 再于 50 ℃ 下真空烘干 8 小时, 得产品 1.16 克, 转化率 66%。经红外光谱分析证明含有醋酸乙烯酯和苯乙烯两种链段, 因此得到的是 PVAc-b-PSt 嵌段共聚物, GPC 凝胶色谱测得分子量为 $M_n=7014$, 分子量分布系数 $M_w/M_n=1.23$ 。

实施例四

在带有冷凝器、搅拌器、通氮气导管的反应瓶中，加入 45ml 精制后的 VAc 单体，5ml 四氯化碳，0.0500 克的 AIBN，通 N_2 置换瓶中的空气 15 分钟，搅拌升温至 60 $^{\circ}C$ ，保温反应 120 分钟，冷却至室温，加入 40ml 甲醇，搅拌均匀后，慢慢倒入 200ml 水中，沉淀用水洗涤，反复处理三次，50 $^{\circ}C$ 真空烘干 8 小时得预聚物 31 克。GPC 凝胶色谱测得 $M_n=1243$ ，称取预聚物 0.2300 克，氯化亚铜 0.0164 克，2,2'-联二吡啶 0.0666 克于反应器中，用注射器注入 3ml 甲基丙烯酸甲酯，3ml 二甲苯，搅拌使预聚物溶解，-20 $^{\circ}C$ 抽真空充氮气三次，密封反应器，于 130 $^{\circ}C$ 反应 20 小时，产物用四氢呋喃溶解，用甲醇沉淀三次，沉淀先于 50 $^{\circ}C$ 烘干 2 小时，再于 50 $^{\circ}C$ 下真空烘干 8 小时，得产品 2.684 克，转化率 90%。经红外光谱分析证明含有醋酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯两种链段，因此得到的是 PVAc-b-PMMA 嵌段共聚物，GPC 凝胶色谱测得分子量为 $M_n=15600$ ，分子量分布系数 $M_w/M_n=1.20$ 。

实施例五

在带有冷凝器、搅拌器、通氮气导管的反应瓶中，加入 45ml 精制后的 VAc 单体，1ml 四氯化碳，0.050 克的 AIBN，通 N_2 置换瓶中的空气 15 分钟，搅拌升温至 60 $^{\circ}C$ ，保温反应 120 分钟，冷却至室温，加入 40ml 甲醇，搅拌均匀后，慢慢倒入 200ml 石油醚中，沉淀用石油醚洗涤，反复处理三次，沉淀先于 50 $^{\circ}C$ 烘干 2 小时，再于 50 $^{\circ}C$ 真空烘干 8 小时得预聚物 26 克。GPC 凝胶色谱测得 $M_n=58700$ ，称取预聚物 3.110 克，氯化亚铜 0.0051 克，2,2'-联二吡啶 0.0254 克于反应器中，用注射器注入 5ml 苯乙烯，5ml 二甲苯，搅拌使预聚物溶解，-20 $^{\circ}C$ 抽真空充氮气三次，密封反应器，于 130 $^{\circ}C$ 反应 19 小时，产物用四氢呋喃溶解，用甲醇沉淀三次，沉淀先于 50 $^{\circ}C$ 烘干 2 小时，再于 50 $^{\circ}C$ 下真空烘干 8 小时，得产品 4.33 克，转化率 30%。经红外光谱分析证明含有醋酸乙烯酯和苯乙烯两种链段，因此得到的是 PVAc-b-PSt 嵌段共聚物，GPC 凝胶色谱测得分子量为 $M_n=81200$ ，分子量分布系数 $M_w/M_n=1.54$ 。