

端羟基聚异戊二烯及其共聚物的合成与表征*

金玉顺, 郭文莉, 李树新, 商育伟

(北京石油化工学院 材料科学与工程系, 北京 102617)

摘要:以仲丁基锂为引发剂, 引发异戊二烯本体负离子聚合, 再用环氧丙烷甲醇终止法合成了端羟基聚异戊二烯; 然后利用端羟基聚异戊二烯的活性端羟基, 引发丙交酯的开环聚合制备了聚乳酸-聚异戊二烯共聚物, 并采用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、TG 等测试手段对产品进行了表征。结果表明, 通过改变仲丁基锂及环氧丙烷的用量, 可合成相对分子质量及羟基含量可控的且 1,4-结构质量分数超过 87.5% 的端羟基聚异戊二烯。

关键词: 端羟基聚异戊二烯; 聚乳酸; 负离子聚合; 共聚物

中图分类号: TQ 333.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3174(2009)06-0005-04

端羟基聚异戊二烯液体橡胶是以异戊二烯为主链结构, 分子链端带有羟基 ($-\text{OH}$) 的液体橡胶。由于其聚合组分简单、产品透明度好、粘度低、价格低廉, 所以用途非常广泛。端羟基聚异戊二烯的合成方法有自由基聚合和负离子聚合两大类。自由基聚合方法^[1~4]是最常用的, 其操作简单且成本比较低, 但是产品的分子链线性不好, 分子链的微观结构不易调节。为此, 人们开发了负离子法合成遥爪聚合物的工艺路线, 并对其合成做了大量的工作^[5]。负离子法能控制聚合物的相对分子质量且相对分子质量分布窄, 所以常用于端羟基聚异戊二烯的合成^[6]。本课题采用负离子聚合方法制备了 1,4-结构含量较高的端羟基聚异戊二烯, 然后利用端羟基聚异戊二烯的活性羟基, 引发 L-丙交酯单体开环聚合, 制备了聚乳酸-聚异戊二烯共聚物 (PLLA-PI), 并研究了该共聚物的结构与性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异戊二烯: 化学纯, 北京化工厂; 环己烷: 化学纯, 北京化工厂; 仲丁基锂: 实验纯, 美国 New

Jersey; 环氧丙烷: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 异丙醇: 分析纯, 北京化工厂; L-丙交酯: 聚合级, 济南健宝开元生物材料有限公司; 二氯甲烷: 分析纯, 北京化工厂。

1.2 试样制备

1.2.1 端羟基聚异戊二烯的合成

将干燥的聚合瓶脱气, 注入 5.0 mL 异戊二烯和 1.0 mL 仲丁基锂, 在水浴锅中于 30 反应 1 h。然后向聚合瓶中注入 2.0 mL 环氧丙烷, 30 下反应 4 h, 最后注入脱气甲醇终止。倒入异丙醇中沉淀, 得到白色粘稠状物质。

1.2.2 PLLA-PI 的合成

准确称取 5 g 干燥过的 L-丙交酯放入安瓿瓶中, 按照一定的比例加入备好的引发剂端羟基聚异戊二烯, 用微量注射器注入已配制好的催化剂 (辛酸亚锡的二氯甲烷溶液), 放入真空干燥箱中干燥, 然后将安瓿瓶用机械真空泵抽真空 10 min, 瓶内压强降至 670 Pa, 然后用酒精喷灯熔封, 放入温控箱中, 加热熔融使得催化剂和单体混合均匀, 反应到规定时间后取出。待自然降温后, 将试管击破, 聚合物粗品置于一烧杯中, 用三氯甲烷溶解后, 边搅拌边注入冷的甲醇溶液 (甲醇与三氯甲烷的体积比约为 3:1), 瓶内有沉淀形成, 抽滤, 于真空烘箱中烘干, 保存。

收稿日期: 2009-06-11

作者简介: 金玉顺 (1968-), 女, 吉林省吉林市人, 副教授, 博士, 主要从事高分子合成及生物高分子方面的研究工作。

*基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目; 北京市教委科技发展计划资助项目 (KM200810017007)

1.3 分析测试

1.3.1 红外光谱(FTIR)分析

采用美国 Nicolet - 380 型傅立叶变换红外光谱仪测定。

1.3.2 核磁共振波谱(^1H -NMR)分析

采用瑞士 Bruker 公司 Avance DMX 500 ^1H -NMR 核磁共振仪测定产物的 ^1H -NMR 谱,以氘代氯仿为溶剂,以体积分数为 0.03% 的四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.3.3 热重(TG)分析

采用美国 TA 公司的 Q - 500 型 TG 进行测定,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气流速 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 端羟基聚异戊二烯的表征

2.1.1 红外光谱

图 1 是端羟基聚异戊二烯的红外光谱图。图 1 中, 3445 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,表明了聚合物中端羟基的存在。 2961 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}-$ 的不对称伸缩振动吸收峰, 2942 cm^{-1} 为 $-\text{CH}-$ 的对称伸缩振动吸收峰, 1667 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 1448 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的不对称弯曲振动吸收峰, 1375 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的对称弯曲振动吸收峰, 1249 cm^{-1} 、 1085 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{C}$ 骨架振动吸收峰, 888 cm^{-1} 处为 1,2-结构的特征吸收峰, 838 cm^{-1} 处为 1,4-结构的特征吸收峰。

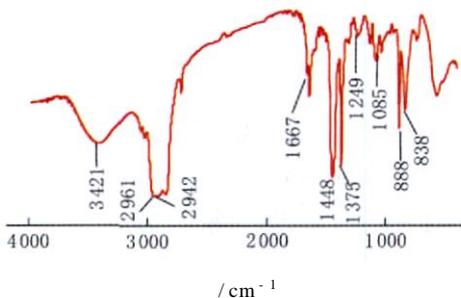
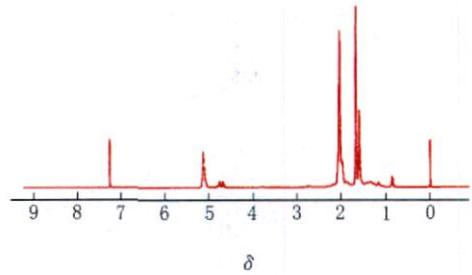


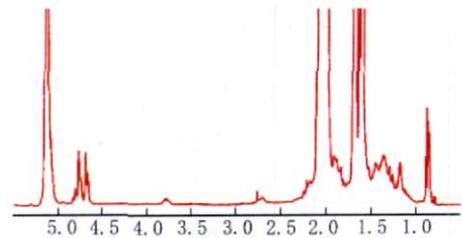
图 1 端羟基聚异戊二烯的红外光谱图(ATR 法)

2.1.2 核磁共振波谱

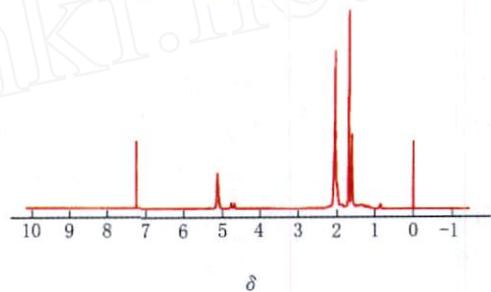
图 2 是聚异戊二烯及端羟基聚异戊二烯的核磁谱图。图 2(a) 中,化学位移 $\delta = 3.67 \sim 3.75$ 处对应着羟基的质子峰,说明聚合物中存在羟基,而图 2(c) 中在相应的化学位移处并未出现此峰,说明聚合物中不存在端羟基。 $\delta = 5.11$ 和 $\delta = 2.02$ 处分别对应着 1,4-结构的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的质子吸收峰, $\delta = 4.75$ 和 $\delta = 1.60$ 处分别对应着 1,2-结构的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的质子吸收峰。



(a) 端羟基聚异戊二烯的核磁共振全图



(b) 端羟基聚异戊二烯的核磁共振局部放大图



(c) 聚异戊二烯的核磁共振谱图

图 2 聚异戊二烯及端羟基聚异戊二烯的核磁谱图

结合红外光谱和核磁共振谱图分析结果,可以证明所得聚合产物为端羟基聚异戊二烯。

利用聚合物的 ^1H -NMR 测试结果还可以计算端羟基聚异戊二烯的 1,4-结构含量以及相对分子质量,结果如表 1 所示。

表 1 端羟基聚异戊二烯的核磁共振分析结果¹⁾

序号	V (仲丁基锂) / mL	V (环氧丙烷) / mL	w (1,4- 结构)/ %	$M_n \times 10^{-3}$
1	0.5	1.5	89.3	2.2
2	0.5	2.0	90.0	4.6
3	0.5	3.0	88.4	2.2
4	1.0	1.0	88.1	1.5
5	1.0	1.5	88.6	1.6
6	1.0	2.0	87.5	3.6
7	1.0	2.5	89.5	2.8
8	1.0	3.0	88.7	1.8

1) 异戊二烯体积为 5 mL;聚合反应温度为 30°C ;聚合时间为 1 h;醇化温度为 30°C ;醇化时间为 4 h。

从表 1 可以看出,端羟基聚异戊二烯的相对分子质量随环氧丙烷加入量的增加而呈现先增加后

减少的趋势,当异戊二烯与环氧丙烷的体积比为 5:2 时,端羟基聚异戊二烯的相对分子质量最大。引发剂仲丁基锂的用量对端羟基聚异戊二烯相对分子质量的影响也很大,仲丁基锂的用量越多,聚合物的相对分子质量越小。这是因为负离子聚合具有活性聚合特点,单体与引发剂的量比与相对分子质量呈线性关系,因此引发剂的用量越大,即活性中心数目越多,聚合物的相对分子质量越小。此外,还可以看出,采用异戊二烯的本体负离子聚合可以得到 1,4-结构含量较高(质量分数大于 87.5%)的端羟基聚异戊二烯。

2.2 PLLA-PI 的表征

2.2.1 端羟基聚异戊二烯相对分子质量对 PLLA-PI 特性粘数的影响

从表 2 可以看出,当丙交酯/端羟基聚异戊二烯质量比相同,且端羟基聚异戊二烯含量较小时,用不同相对分子质量端羟基聚异戊二烯引发丙交酯开环聚合而得的 PLLA-PI 的特性粘数基本相近。

表 2 PLLA-PI 的特性粘数测定结果¹⁾

序号	$M_n(\text{PI}-\text{OH})$	$[\eta]/(\text{g} \cdot \text{dL}^{-1})$	产率/%
1	1 500	0.26	78.61
2	1 600	0.23	68.06
3	3 600	0.24	67.37

1) 反应温度为 145℃,反应时间为 40 h,催化剂质量分数为 0.02%,丙交酯与端羟基聚异戊二烯质量比为 10/1。

2.2.2 PLLA-PI 的红外光谱分析

图 3 是 PLLA-PI 的红外吸收光谱图。由图 3 可知,在 3020 cm^{-1} 处的不饱和 C-H 伸缩振动吸收峰和 1669 cm^{-1} 处 C=C 的伸缩振动吸收峰是聚异戊二烯软段的特征峰, 1759 cm^{-1} 处的羰基 C=O 的特征吸收峰、 1092 cm^{-1} 和 1129 cm^{-1} 处 C-O 的对称和反对称伸缩振动峰、 1455 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 处甲基 C-H 不对称和对称弯曲振动峰是聚乳酸的特征峰。由上述分析可以证明该共聚物是 PLLA-PI。

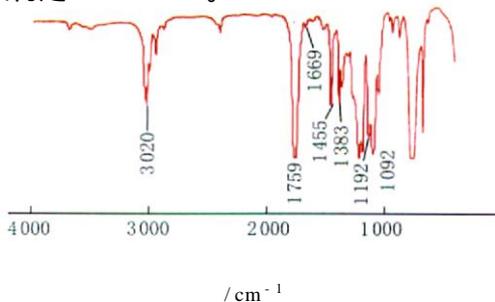


图 3 PLLA-PI 的红外谱图(KBr 压片法)

2.2.3 PLLA-PI 的热重分析

图 4 是 PLLA-PI 的 TG 与 DTG 曲线,不同组成共聚物的 TG 曲线都有 2 个台阶,DTG 曲线有 2 个峰,说明该共聚物的热分解过程是 2 步分解,第 1 步分解的是乳酸链段,起始分解温度为 $220 \sim 240^\circ\text{C}$;第 2 步分解的是异戊二烯链段,起始分解温度为 $320 \sim 340^\circ\text{C}$ 。从 DTG 曲线还可以看出,丙交酯与聚异戊二烯的投料比不同,所得共聚物第 1 步分解的最大失重速率温度也不同,聚异戊二烯的加入量越多,所得共聚物对应的最大失重速率温度越高,而聚异戊二烯的加入量对第 2 步分解的最大失重速率温度影响不大。

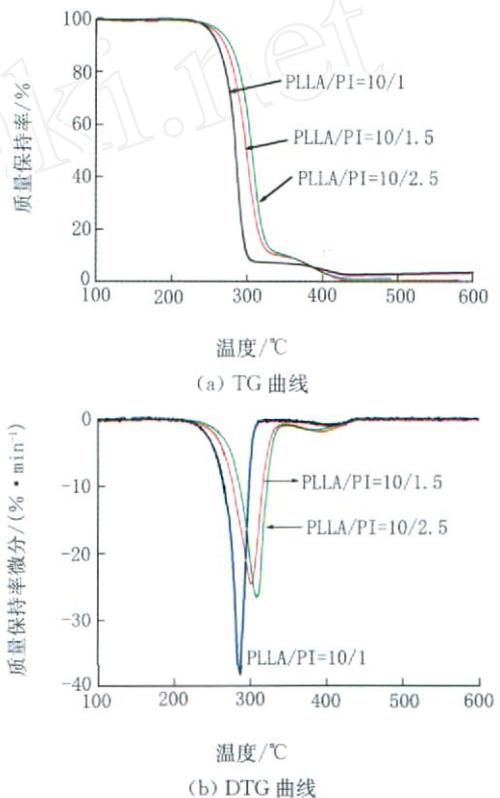


图 4 PLLA-PI 的 TG 与 DTG 曲线

3 结论

(1) 用仲丁基锂引发异戊二烯单体的本体负离子聚合,能合成出 1,4-结构质量分数超过 87.5% 的端羟基聚异戊二烯,并且可通过改变引发剂和环氧丙烷的用量控制聚合物相对分子质量及羟基含量。

(2) PLLA-PI 的热分解过程是 2 步分解,第 1 步分解的是乳酸链段,起始分解温度为 $220 \sim$

240 ,第 2 步分解的是异戊二烯链段 ,起始分解温度为 320 ~ 340 。

参 考 文 献 :

- [1] 韩孝族. 端羟基液体聚丁二烯橡胶[J]. 特种橡胶制品, 1984, (2) :5 ~ 9.
- [2] B B Idage, S P Vernekar, N D Ghatge. Azo initiators for the preparation of hydroxyl-terminated polybutadienes [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983, 21(2) :385 ~ 395.
- [3] 李再峰, 文丽荣, 徐春明. 端羟基聚异戊二烯聚合过程[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3) :126 ~ 129.
- [4] 赵菲, 孙芳英, 周顺福, 等. 光化法合成液体端羟基聚异戊二烯[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(4) :15 ~ 17.
- [5] 芦明. 端羟基聚丁二烯的表征和规格化研究[J]. 固体火箭技术, 1993, (2) :55 ~ 61.
- [6] 孙强强, 鲁在君, 张林, 等. 高 1,4-结构端羟基聚异戊二烯遥爪聚合物的合成[J]. 化学学报, 2008, 66(1) :117 ~ 120.

Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated polyisoprene and its copolymer

JIN Yu-shun, GUO Wen-li, LI Shu-xin, SHANG Yu-wei

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract : Hydroxyl-terminated polyisoprene was synthesized by anionic polymerization. It was initiated by *sec*-butyllithium and terminated by propyleneoxide and methanol. Initiated by the active hydroxyl group of hydroxyl-terminated polyisoprenes, polylactide-polyisoprene copolymer was prepared by ring-opening polymerization. The products were characterized by IR, ¹H-NMR, TG. The results showed that the molecular weight and hydroxyl group content of polyisoprene could be controlled by varying the quantity of *sec*-butyllithium and propyleneoxide. And the mass percentage of 1,4-structure exceeds 87.5 % in the final hydroxyl-terminated polyisoprene.

Key words : hydroxyl-terminated polyisoprene ; polylactide ; anionic polymerization ; copolymer