

·研究简报·

丙烯酸全氟烷基乙基酯嵌段共聚物的组成结构表征*

李欣欣 房 冰 林 珊 吴平平 韩哲文

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

关键词 原子转移自由基聚合, 含氟两嵌段共聚物, 共聚物表征方法, 丙烯酸全氟烷基乙基酯

含氟聚合物具有独特的性质,使其成为高分子材料领域中的特殊功能材料.这类聚合物具有高表面活性、高热稳定性、高化学稳定性,及既憎水又憎油的“三高”、“两憎”特性^[1],可用作织物拒水拒油整理剂、防污涂料、流平剂等.然而含氟单体价格高昂,人们希望在满足性能要求的同时,尽量减少氟单体的用量.利用分子设计方法,制备结构规整的嵌段共聚物无疑是一种有效的方法.目前,文献中关于含氟嵌段共聚物的制备的方法有负离子聚合^[2]、基团转移聚合(GTP)^[3]、正离子聚合^[4]、引发-转移-终止法(Iniferter)^[5],以及近年来研究比较活跃的活性自由基聚合方法之一原子转移自由基聚合^[6-8].为了研究含氟嵌段共聚物性能与结构的关系,如何准确地表征含氟嵌段共聚物的组成结构,即各个嵌段的长度是首先要解决的问题,表征含氟嵌段的方法有 GPC 法、GPC 结合¹H-NMR 法和 GPC 结合氟元素分析法等^[3-8].

本文利用原子转移自由基聚合方法制备了设定组成的系列聚丙烯酸全氟烷基乙基酯和聚丙烯酸甲酯的两嵌段共聚物,并利用不同的分析方法系统研究含氟嵌段共聚物的组成结构表征,综合比较各种方法的误差原因,得到了具有实用意义的组合分析方法.

1 试剂

丙烯酸甲酯经碱洗, CaCl₂ 干燥, 二次减压蒸馏纯化后低温密封保存.

氟单体为丙烯酸全氟烷基乙基酯(FAEA), 商品名称 FLUOWET AC812, Clariant 公司产品, 分子量为 598, 分子式为 CH₂=CHCOOCH₂CH₂(CF₂)_{8.6}CF₃. 含氟单体经 5% NaOH 溶液碱洗, 氢

化钙干燥后过滤低温密封保存.

溴化亚铜用稀醋酸浸泡, 过滤后丙酮洗涤, 然后常温真空干燥备用. 环己酮经活性炭吸附脱色、CaH₂ 除水后二次减压蒸馏纯化后备用. 配位剂五甲基二乙基三胺(PMDETA, Aldrich 出品)、引发剂 α -溴代异丁酸乙酯(2-(EtB)-Br, Sigma 出品)直接使用.

2 嵌段共聚物的制备

嵌段共聚物的制备采用大分子引发剂法, 用 ATRP 法首先合成 Br 端基的聚丙烯酸甲酯嵌段, 然后以此作大分子引发剂聚合含氟嵌段.

2.1 PMA-Br 大分子引发剂的制备 聚合在 100 mL 三口烧瓶中进行, 依次加入计量的单体 MA、引发剂(2-(EtB)-Br)、配位剂(PMDETA)、溶剂环己酮、催化剂 CuBr, 开动磁力搅拌, 经冷冻-真空-氮气循环多次除氧后, 放入 70℃ 的恒温油浴反应 12 h. 反应结束后用四氢呋喃稀释后直接过中性氧化铝柱, 所得滤液经旋蒸除去大部分溶剂, 以甲醇/水(1:1, V/V)沉淀, 聚合物沉淀经真空干燥至衡重.

2.2 含氟嵌段共聚物的制备 将 PMA-Br 大分子引发剂和环己酮加入 25 mL 三口烧瓶中溶解后, 加入配位剂(PMDETA)、氟单体 FAEA、催化剂 CuBr, 冰盐浴冷冻下真空-氮气方法置换多次除氧, 然后在 90℃ 恒温油浴反应 60 h. 反应结束后加入四氢呋喃稀释后过中性氧化铝以除去铜盐, 滤液经旋转蒸发除去大部分溶剂, 以甲醇/水(1:1, V/V)混合液沉淀并真空干燥, 获得含氟嵌段共聚物.

3 结构表征仪器

¹H-NMR 测定采用 DRX500 核磁共振仪(500

* 2003-03-31 收稿, 2003-07-14 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20174009)

MHz), CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂. GPC 测定采用 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪, 单分散的聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相, 柱温 30°C . FTIR 分析采用 Nicolet Magma-IR 550, KBr 压片, 扫描次数为 10 次. 氟元素分析法(F-EA)测定采用灼烧滴定法测量氟元素含量.

4 GPC 法表征嵌段共聚物的组成结构

嵌段共聚物的组成结构表征方法中最简单的就是 GPC 法, 图 1 是大分子引发剂 PMA-Br 与嵌段共聚物 P(MA-*b*-FAEA)的 GPC 曲线.

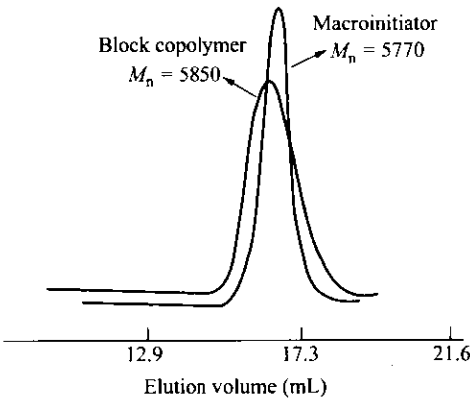


Fig. 1 GPC Curves of the PMA macroinitiator and the diblock P(MA-*b*-FAEA)

利用 GPC 分别测得大分子引发剂 PMA-Br 的分子量 ($M_{n,MA}$) 和嵌段共聚物的分子量 ($M_{n,COP}$), 理论上二者的差值就是氟嵌段的分子量, 再除以氟单体的分子量 ($M_w = 598$) 即得氟嵌段的聚合度 DP_2 :

$$DP_2 = (M_{n,cop} - M_{n,MA})/598 \tag{1}$$

将 GPC 测得的结果代入式(1), 对三个样品测定结果进行计算如表 1 所示.

从表 1 的数据看出, 由 GPC 测得的 MA 均聚物和相应的氟嵌段共聚物分子量相差较小, 如样品 1, 分子量差 $\Delta M = 80$, 由此计算得到的氟嵌段的链长 DP_2 仅为 0.13, 这与分子设计的组成相差

较大, 同比按 GPC 测定第一嵌段 PMA 的分子量, 同时结合氟元素分析法计算得到的 $DP_{2,F} = 5.6$ (计算方法见公式 2), 两个不同分析方法得到的结果差别很大. GPC 表征时, 聚合物浓度较低(约 0.1 wt% ~ 0.3 wt%), 在淋洗柱中, 由于大量的四氢呋喃淋洗剂的稀释作用, 聚合物浓度进一步大大降低, 低于临界胶束浓度 CMC, 以单分子状态分散的含氟嵌段共聚物由于氟烷基的劣溶解性而卷曲, 导致流体力学体积偏小, 即表征得到的共聚物的分子量偏小. 氟元素分析法的结果是可信的.

5 GPC 结合氟元素分析法和 GPC 结合 NMR 法表征嵌段共聚物的组成结构

文献中含氟嵌段共聚物结构分析方法一般采用 GPC 结合 NMR 法^[3,9] 或者 GPC 结合氟元素分析法(F-EA)^[6,7], 对于本文所讨论的 P(MA-*b*-FAEA)体系, 有如下分析方法.

GPC 结合氟元素分析(F-EA)法测定氟嵌段的聚合度有公式(2):

$$F\% = (20.2 \times 19 \times DP_2)/(M_{n,MA} + 598 \times DP_2) \tag{2}$$

式中 $F\%$ 为共聚物中的氟元素含量; DP_2 为 FAEA 嵌段的聚合度; 20.2 为氟单体中平均氟原子个数^[8], 19 为氟原子的原子量.

只要利用 GPC 法测定出 $M_{n,MA}$, 氟元素分析法测定嵌段共聚物的 $F\%$, 则通过上式即可计算第二嵌段含氟嵌段的聚合度 DP_2 .

我们也采用第 3 种分析方法表征聚合物组成, 即利用 GPC 测定非氟嵌段的分子量, 结合 ^1H -NMR 测定氟单元含量, 计算含氟第二段的聚合度. 图 2 为 MA 和 FAEA 两嵌段共聚物的 ^1H -NMR, 其中化学位移 δ 为 3.7 左右的峰归属于 MA 单体单元中 $-\text{OCH}_3$ 的氢, 化学位移 δ 为 4.0 左右的峰为引发剂 α -溴代异丁酸乙酯的酯基 $-\text{OCH}_2-$ 的氢, 化学位移 δ 为 4.3 左右的峰归属于氟单体单元中 $-\text{OCH}_2-$ 的氢. 用 GPC 结合 ^1H -NMR 分析法计算氟嵌段 PFAEA 的聚合度 DP_2 :

Table 1 Properties of the prepared block copolymer calculated by the GPC results

Sample	$M_{n,MA}$ ($\times 10^3$)	M_w/M_n	DP_1	$M_{n,cop}$ ($\times 10^3$)	M_w/M_n	DP_2^*	$F\%$	$DP_{2,F}^{**}$
1	5.77	1.28	65	5.85	1.35	0.13	23.6	5.6
2	3.76	1.18	41	3.81	1.22	0.08	24.86	4.0
3	4.24	1.13	47	4.40	1.23	0.27	14.6	2.1

* DP_2 : Block length of FAEA blocks calculated from GPC results
** $DP_{2,F}$: Block length of FAEA blocks calculated from GPC combined with F-EA(Eq.2)

$$DP_2 = \frac{A_{F,-OCH_2-}/2}{A_{MA,-OCH_3}/3} \times n \tag{3}$$

式中 $A_{F,-OCH_2-}$ 表示 NMR 谱中,FAEA 单元中—OCH₂ 质子氢的积分面积; $A_{MA,-OCH_3}$ 表示 NMR 谱中,MA 单体单元—OCH₃ 质子氢的积分面积; n 表示由 GPC 测定结果计算得到的大分子引发剂 PMA-Br 的聚合度,即 DP_1 .

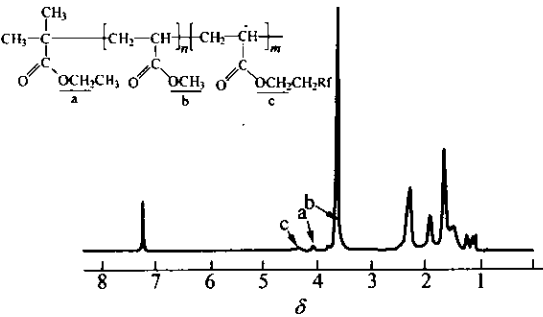


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of block copolymer of P(MA-*b*-FAEA)

Table 2 The block length calculated by NMR and F-EA respectively

Sample	$M_{n,MA}$ ($\times 10^3$)	M_w/M_n	DP_2 calculated by NMR [*]	F-EA (%)	DP_2 calculated by F-EA
Block-1	9.90	1.22	0.7	3.55	1.0
Block-2	6.47	1.27	1.5	11.7	2.4
Block-3	3.76	1.18	1.6	24.86	4.0
Block-4	4.24	1.13	0.9	14.6	2.1

^{*} CDCl₃ as solvent, $T = 300\text{ K}$

表 2 列出四个嵌段共聚物样品的两种分析方法的结果.由表中数据可以看出,¹H-NMR 和 F-EA 分析出的结果存在差别,产生差别的原因可能是 (1)从图 2 可以看出 c 峰 ($A_{F,-OCH_2-}$) 与 b 峰 ($A_{MA,-OCH_3}$) 相比积分面积相差太大,使得 ¹H-NMR 的定量分析的系统误差太大;(2)由于带有长碳氟链—OCH₂CH₂(CF₂)_{8.6}CF₃ 的第二嵌段氟段在 CDCl₃ 中是不溶的,嵌段共聚物的表观可溶性

是由于更长的 PMA 段的强溶解性推动的,在溶剂中,由于被测聚合物浓度较高,超过胶束产生的临界浓度之上,长链氟烷基存在分子间的缔合,共聚物形成胶束结构,使—OCH₂CH₂(CF₂)_{8.6}CF₃ 基中的一OCH₂ 的氢被屏蔽,其结果使被测峰积分面积偏小了.

综上分析,我们认为 GPC 结合氟元素分析法是适宜的组成结构分析方法.

6 NMR 分析的“依温性”

对于本文所研究的含氟嵌段共聚物,¹H-NMR 测定结果偏小,不够准确.实验还发现随测试温度的变化,同一共聚物样品的两嵌段各自特征峰的相对面积比值会发生变化,产生所谓的“依温性”,因此 NMR 不适宜作为组成结构的定量分析.

以表 2 的样品 3、样品 4,进行不同温度和测试溶剂的 ¹H-NMR 分析,结果见表 3.

从表中数据可以清楚地看到温度对 ¹H-NMR 分析结果的影响.以 Block-4 为例,随着温度的变化,嵌段共聚物 A_{-OCH_2-}/A_{-OCH_3} 的比值有比较大的变化,相应计算得到的含氟嵌段的 DP_2 也不同,可是同时引发剂 (2-EiB-Br) 残基与 MA 单元的特征峰面积比 $A_{OCH_2,2-(EiB)-Br}/A_{-OCH_3}$ 却几乎不变,这说明共聚物中的长链氟烷基和引发剂残基具有不同的分散状态.由于 CDCl₃ 或者 DMSO-*d*₆ 是 PMA 嵌段的良溶剂,PFAEA 嵌段的非溶剂,因此在溶液中 PMA 嵌段舒展,链末端的引发剂残基 CH₃CH₂OOCC(CH₃)₂—质子 H 信号不被屏蔽,随温度的变化其核磁信号不受影响;而 PFAEA 嵌段由于带有较长的碳氟键 R_f 溶解性差,同时核磁共振测试的浓度较高 (1 wt %),在聚合物的 CMC 以上,会导致多分子缔合形成胶束结构,此时 FAEA 单元上的一OCH₂—基团的 H 信号受到部分屏蔽.这种屏蔽的程度会受到温度或者溶剂的影

Table 3 ¹H-NMR data of P(MA-*b*-FAEA) at different temperatures

Samples	Solvent	$T(K)$	$A_{OCH_2,2-(EiB)-Br} / A_{-OCH_3}$	$A_{F,-OCH_2-}/2 / A_{MA,-OCH_3}/3$	DP_2 calculated by NMR
Block-3	DMSO- <i>d</i> ₆	318	0.019	1.49×10^{-2}	0.6
		353	0.019	4.67×10^{-2}	1.9
		300	0.018	3.92×10^{-2}	1.6
Block-4	DMSO- <i>d</i> ₆	293.5	0.014	0.52×10^{-2}	0.26
		318	0.014	0.81×10^{-2}	0.39
		353	0.012	4.03×10^{-2}	1.98
		300	0.013	2.04×10^{-2}	0.9

响,随着温度的升高,共聚物分子的动能增大,原本被屏蔽的氟单体单元中 $-\text{OCH}_2-$ 质子氢的检测共振信号增大,如样品 Block-4 在 318K 时计算的 $DP_2 = 0.39$,温度降低至 293K 时 $DP_2 = 0.26$,其被屏蔽的程度更厉害,而 353K 时 $DP_2 = 1.98$,屏蔽几乎消失,近似于氟元素分析的值 $DP_2 = 2.1$.同时,从表 3 也可以看到不同的溶剂对于 NMR 测试结果的影响,如 300K 以 CDCl_3 为溶剂时, $DP_2 = 0.9$,这是因为不同的溶剂对嵌段共聚物的溶解性不同,共聚物氟单体单元中的 $-\text{OCH}_2-$

质子氢被屏蔽的程度也不同.其实这种核磁共振信号的屏蔽现象并不是唯一的,Fréchet^[10,11] 在研究树枝体苄醚时也发现了核磁共振信号的屏蔽现象.

由于含氟嵌段的特殊不溶解性,使含氟嵌段共聚物在溶液中产生不同的凝聚态结构,溶液行为产生异常,特别是在核磁共振测试中表现的质子 H 信号被屏蔽的异常现象,很值得深入研究,了解其在溶液中的凝聚态结构随溶剂、温度等因素影响的变化.

REFERENCES

- 1 Wang J, Mao C, Christopher K. *Macromolecules*, 1997, 30: 1906 ~ 1914
- 2 Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, Ober C K, Kramer E J. *Macromolecules*, 1996, 29: 1229 ~ 1234
- 3 Krupers M, Möller M. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 2163 ~ 2179
- 4 Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, Yamaoka H. *Macromolecules*, 1999, 32: 7122 ~ 7127
- 5 Guan Z, DeSimone J M. *Macromolecules*, 27: 5527 ~ 5532
- 6 Li X X(李欣欣), Lin J X(林佳雄), Wu P P(吴平平), Han Z W(韩哲文). *Chemical World, Suppl*(化学世界,增刊), 2000, 41: 195 ~ 196
- 7 Li K(李颀), Guo J H(郭建华), Li X X(李欣欣), Wu P P(吴平平), Han Z W(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002(2): 235 ~ 241
- 8 Wu B(武兵), Li X X(李欣欣), Jiao J(焦健), Wu P P(吴平平), Han Z W(韩哲文). *J East China University of Sci & Tech*(华东理工大学学报), 2001, 27(1): 60 ~ 63
- 9 Krupers M, Sheiko S, Moller M. *Polym Bull*, 1998, 40: 211 ~ 217
- 10 Gitsov I, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3785 ~ 3786
- 11 Gitsov I, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 1993, 26: 6536 ~ 6546

COMPOSITIONAL CHARACTERIZATION OF DIBLOCK COPOLYMER OF METHYL ACRYLATE AND PERFLUOROALKYLETHYL ACRYLATE

LI Xinxin, FANG Bing, LIN Shan, WU Pingping, HAN Zhewen

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract The diblock copolymers of methyl acrylate and perfluoroalkyl ethyl acrylate (FAEA) were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). GPC, ^1H -NMR and fluorine-elementary analysis (F-EA) were used to study the structure of the block copolymers. To combine GPC with NMR and to combine GPC with F-EA were used to calculate the block length. It was found interestingly that the results of ^1H -NMR showed a "temperature-dependent" feature. It means the relative ratios of MA block to FAEA block calculated from NMR were changed with measuring temperature. It might be caused by the formation of molecular association. Temperature and solvents can affect the degree of association. Therefore, ^1H -NMR and GPC can't be used in quantitative analysis of the fluorinated diblock copolymer. To combine GPC with F-EA is suitable for the characterization of fluorinated diblock copolymers.

Key words Atom transfer radical polymerization, Fluorinated diblock copolymer, Characterization of copolymer, Perfluoroalkylethyl acrylate