

·研究简报·

分子量规整聚 *p*-乙烯基苯甲酸及苯乙烯 *p*-乙烯基苯甲酸
两嵌段共聚物的合成*

魏柳荷 朱明强 张 昕 杜福胜 李子臣 李福绵**
(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 可控聚合, 原子转移自由基聚合, 两嵌段共聚物, *p*-乙烯基苯甲酸

当两嵌段共聚物为由性质不同的规制(Well-defined)分子量两链段所构成时,在只对其中一链段为良溶剂的选择性溶剂中,它能够自组装形成尺寸均一的胶束.胶束的形态与共聚物的组成、浓度、溶剂的性质等关系密切^[1].因此,两嵌段共聚物的合成颇被关注^[2].这一性质使得嵌段共聚物在分子识别、药物和其他物质的输送、基因疗法、水系涂料、污染物的除去、催化剂以及传感器等方面展示着潜在的应用前景.

规制分子量的两嵌段共聚物的合成主要通过阴离子、阳离子、开环易位、基团转移等活性或可控聚合来实现.但是这些方法受到单体适用范围窄或聚合条件苛刻的限制.近年来发展起来的“可控”自由基聚合在适用单体种类和聚合条件控制方面比上述方法优势明显.其中的原子转移自由基聚合(ATRP)法特别引人注目.Matyjaszewski等做了大量的工作,并发表了综述^[3-6].ATRP主要适用于苯乙烯类和丙烯酸酯类等单体.由于增长链末端有卤素端基,作为大分子引发剂,该技术

可用于制备嵌段共聚物.由苯乙烯和 *p*-乙烯基苯甲酸(VBA)组成的嵌段共聚物在选择性溶剂中能自组装形成尺寸均一的胶束,同时其羧基可进一步进行化学及生物活性修饰.*p*-乙烯基苯甲酸钠在水溶液中的 ATRP 反应已有文献报道^[7].由于苯乙烯不溶于水,再加上 *p*-乙烯基苯甲酸的羧基又会破坏催化体系中的 Cu(I)或联吡啶,所以不宜于以 ATRP 技术直接制备分子量规制的 St-VBA 的嵌段共聚物.因此,聚合前须对羧基加以保护.由于叔丁酯的水解较易,本文选用叔丁基化来保护羧基.关于苯乙烯及取代苯乙烯的 ATRP 研究已有所报道^[8].

1 *p*-乙烯基苯甲酸叔丁酯的 ATRP

p-乙烯基苯甲酸叔丁酯是由 *p*-乙烯基苯甲酸经酰氯化后再在吡啶存在下与叔丁醇反应而得,转化率为 82%. *p*-BVB 的 ATRP 是在溴化亚铜(CuBr)为催化剂,2,2'-联吡啶(bpy)为配体,1-溴代苯乙烯(1-PEBr)为引发剂,苯甲醚为溶剂下进行的,其结果列于表 1.

Table 1 Molecular weight and molecular weight distribution of PBVB obtained by ATRP

Run	Time (h)	Conv (%)	$M_n^{(a)} \times 10^{-3}$	$M_n^b \times 10^{-3}$	M_w/M_n^b
1	0.5	16	2.1	2.2	1.09
2	1	36	6.4	5.5	1.09
3	2	67	11.9	10.1	1.14
4	3	80	14.2	13.2	1.12
5	4	88	15.7	15.0	1.05
6	8	92	16.4	17.8	1.12

Conditions: [BVB]₀: [CuBr]: [bpy]: [1-PEBr] = 100:1:3:1 in molar ratio, [BVB]₀ = 2.34 mol/L in anisole, 110℃

^a Calculated from the conversion/[initiator]₀ ratio

^b Estimated by GPC in THF with polystyrene as a calibration standard

* 2001-08-10 收稿, 2001-08-28 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29992590-4); ** 通讯联系人

图 1 是 *p*-BVB 在苯甲醚中于 110℃ 进行 ATRP 反应的转化率及 $\ln([M]_0/[M])$ 与时间的关系. 由图可见, 转化率随时间的增加而增加, 开始增加较快, 反应 4 h 后, 转化率已达 88%, 随后, 由于单体浓度的降低, 转化率-时间曲线渐趋平缓. $\ln([M]_0/[M])$ 对时间的关系呈线性, 表明 *p*-BVB 的表观聚合速率常数对单体的浓度为一级反应, 说明自由基的浓度基本不变. 由直线的斜率可求得表观聚合速率常数为 $1.5 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$. 图 2 为所得 PBVB 的分子量和分子量分布与转化率的关系. 图中的直线为理论分子量与转化率的关系. 可以看到, 由 GPC 所测分子量和理论分子量接近, 且随转化率呈现线性增加, 表明在此聚合条件下, 链转移和链终止等副反应可以忽略. 图 2 还表明, 所得聚合物的分子量分布很窄, 在 1.09 和 1.12 之间. 以上结果说明在典型的 ATRP 条件下, *p*-BVB 的聚合为可控自由基聚合.

为了考察叔丁酯基对苯乙烯型单体 ATRP 的影响, 本文还比较了苯乙烯在相同条件下的聚合速率. *p*-BVB 与 St 的表观聚合速率常数分别为

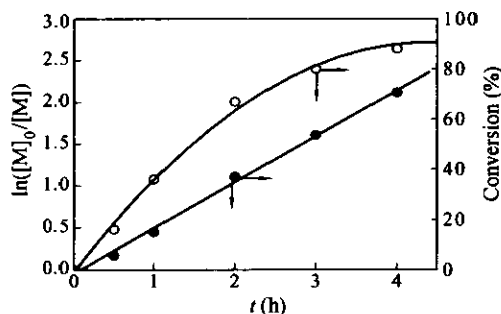


Fig. 1 Conversion and $\ln([M]_0/[M])$ versus polymerization time plots for the ATRP of *p*-BVB in anisole

$[p\text{-BVB}]_0 : [\text{CuBr}] : [\text{bpy}] : [1\text{-PEBr}] = 100 : 1 : 3 : 1$

$[p\text{-BVB}]_0 = 2.34 \text{ mol/L}$, 110℃

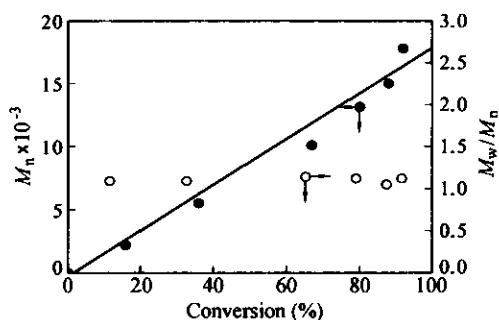


Fig. 2 M_n and M_w/M_n versus polymerization conversion plots for ATRP of *p*-BVB in anisole

$[p\text{-BVB}]_0 : [\text{CuBr}] : [\text{bpy}] : [1\text{-PEBr}] = 100 : 1 : 3 : 1$

$[p\text{-BVB}]_0 = 2.34 \text{ mol/L}$, 110℃

$1.5 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ 和 $1.85 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$, 前者为后者的 8.1 倍, 说明吸电子的叔丁酯基起到加速反应的作用.

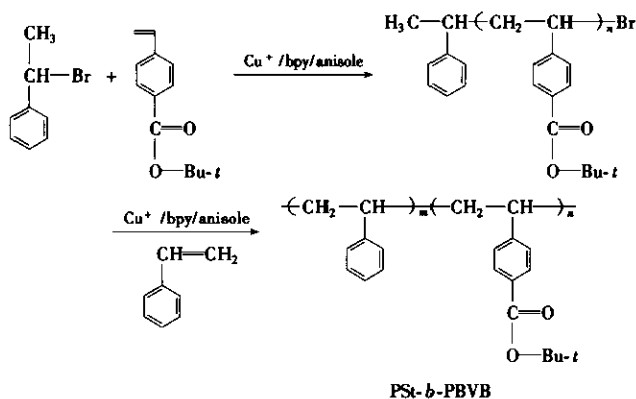
关于苯乙烯类取代基对 ATRP 的影响, Matyjaszewski 等已研究过含—F, —Cl, —Br, —OCH₃等取代基的苯乙烯单体的聚合行为^[8], 但关于对位有叔丁酯取代苯乙烯的研究鲜见报道.

2 聚 *p*-乙烯基苯甲酸的制备

将上述方法所得聚 *p*-乙烯基苯甲酸叔丁酯在二氧六环中盐酸催化下回流 7 h, 得到水解产物聚 *p*-乙烯基苯甲酸, 为含羧基官能团的聚合物. 可利用羧基进行进一步的化学修饰, 如与重氮树脂组装等.

3 两嵌段共聚物 PS-*b*-PBVB 的合成

本文以 ATRP 合成了分子量规制的 PBVB, 再以所得末端为溴原子的 PBVB 为大分子引发剂, 以 CuBr 为催化剂, 2,2'-联吡啶为配体, 在苯甲醚中进行 ATRP 反应, 合成了 St-BVB 两嵌段共聚物:



式中 *m* 代表苯乙烯的单元数, *n* 代表乙烯基苯甲酸叔丁酯的单元数. 大分子引发剂及相应两嵌段共聚物的 GPC 图见图 3.

由图 3 可见, St-BVB 嵌段共聚物的洗脱峰值出现在高分子量处且峰形对称, 表明未参与共聚合的大分子引发剂很少, 即该大分子引发剂的引发效率较高. 分子量向高处移动. 由于水解后两段的溶解度差别很大, 以适当的溶剂萃取, 可将均聚物与两嵌段共聚物分离. 所得两嵌段共聚物的组成, 分子量, 分子量分布等结果列于表 2.

由表 2 可见, 通过改变 PBVB 大分子引发剂的分子量及控制苯乙烯的转化率, 可以得到链段比例不同的 St-BVB 两嵌段共聚物. 两嵌段共聚物的分子量分布较窄, 在 1.10 和 1.22 之间.

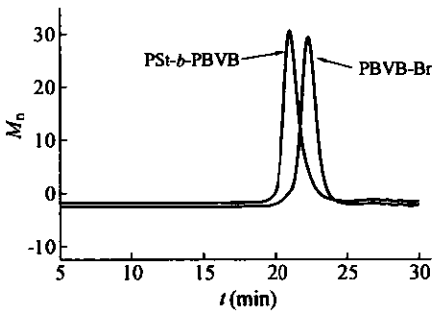


Fig.3 GPC profiles for the PBVB-Br macro-initiator and the corresponding diblock copolymer in THF
Conditions for the preparation of the block copolymer:
[St]₀: [CuBr]: [bpy]: [PBVB-Br] = 150: 1.2: 2.4: 1 in molar ratio, [St]₀ = 4.42 mol/L in anisole, 110℃

Table 2 Molecular weight, molecular weight distribution and composition of St-BVB diblock copolymers obtained via ATRP

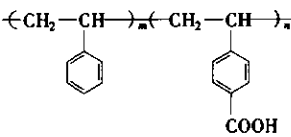
Run	<i>M_n</i> ^a × 10 ⁻³	Conv (%) ^b	<i>M_n</i> (th) ^c × 10 ⁻³	<i>M_n</i> ^d × 10 ⁻³	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^d	<i>m</i> / <i>n</i> ^e
8	7.80	30.7	12.8	13.0	1.22	64:38
9	7.80	30.1	12.7	13.0	1.18	68:38
10	7.80	50.6	16.0	18.6	1.27	101:38
11	9.70	25.4	14.2	17.0	1.10	56:48

Conditions: [St]₀: [CuBr]: [bpy]: [PBVB-Br] = 150: 1.2: 2.4: 1 in molar ratio, [St]₀ = 4.42 mol/L in anisole, 110℃

^a *M_n* of PBVB macroinitiator determined by GPC
^b Conversion of St calculated from the increase in weight of the diblock copolymer/amount of St feeded
^c Theoretical *M_n* of the diblock copolymer calculated from the conversion/[initiator]₀ ratio plus molecular weight of the macroinitiator
^d Molecular weight and molecular weight distribution of the diblock copolymer estimated by GPC in THF with polystyrene as a calibration standard
^e Composition of the diblock copolymer calculated by ¹H-NMR spectra

4 苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸两嵌段共聚物的合成

为得到含羧基官能团的两亲性嵌段聚合物, 将上述聚合物在二氧六环中盐酸催化下回流 7 h, 得到水解产物——苯乙烯与 *p*-乙烯基苯甲酸的两嵌段共聚物:



其结构可由¹H-NMR 图谱得到证实. 水解前在 δ = 1.57 处的峰为叔丁基氢的峰, 水解后该峰消失, 而在 δ = 12 处出现一新的峰, 表明有羧基氢存在. 另外, 该产物的 DSC 分析以及在乙醇和碱性水中形成粒径分布较窄的胶束, 也说明该产物为规制分子量两链段的嵌段共聚物. 有关所得规制分子量分布及不同链段比例的苯乙烯-*p*-乙烯基苯甲酸两嵌段共聚物在选择性溶剂如水中的自组装行为及化学修饰等方面的工作, 将另文报道.

REFERENCES

- 1 Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731
- 2 Forster S, Antonietti M. *Adv Mater*, 1998, 10: 195 ~ 217
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 4 Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Polymer Prepr*, 1997, 37(1): 756 ~ 757
- 5 Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 4710 ~ 4717
- 6 Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 337 ~ 377
- 7 Wang X S, Jackson R A, Armes S P. *Macromolecules*, 2000, 33: 255 ~ 260
- 8 Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 5643 ~ 5648

SYNTHESIS OF A WELL-DEFINED POLY(*p*-VINYL BENZOIC ACID) AND ITS DIBLOCK COPOLYMER WITH STYRENE

WEI Liuhe, ZHU Mingqiang, ZHANG Xin, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering,

Peking University, Beijing 100871)

Abstract To avoid the damage to catalytic system in ATRP by the carboxyl groups in vinyl benzoic acid, a well-defined poly(*p*-vinyl benzoic acid) was synthesized via ATRP in the tertiary butyl ester form. The ATRP of *t*-butyl *p*-vinyl benzoate (*t*-BVB) was studied kinetically. The results showed that *t*-BVB can be polymerized in a controlled way by ATRP. It was found that the polymerization rate of *t*-BVB is much faster than that of St, meaning that the electron-withdrawing ester group affects the polymerization obviously. Well-defined diblock copolymers of St and *t*-BVB were prepared by using bromo-terminated PBVBs as macroinitiators via ATRP. After removal of the *t*-butyl group by hydrolysis, well-defined amphiphilic diblock copolymers of styrene and *p*-vinyl benzoic acid (PSt-*b*-PBVA) were obtained.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Well-defined diblock copolymers, *p*-Vinyl benzoic acid