

具有预期结构的苯乙烯与丙烯酸丁酯接枝共聚物的合成与表征^{*}

刘 兵 胡春圃^{**}

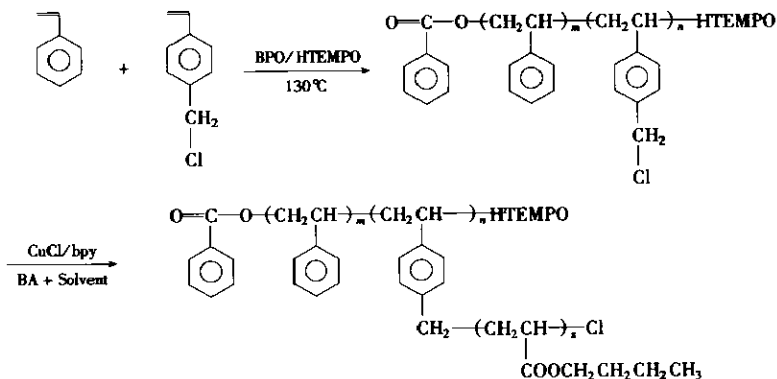
(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

摘 要 通过苯乙烯(St)与4-对氯甲基苯乙烯(CMS)进行氮氧稳定自由基共聚合反应,合成了二元共聚物P(St-co-CMS),并以此共聚物引发丙烯酸丁酯进行原子转移自由基聚合,成功地合成了结构明晰的以聚苯乙烯为主链、聚丙烯酸丁酯为支链的接枝共聚物,研究了共聚合反应动力学.P(St-co-CMS)和接枝共聚物的结构通过¹H-NMR得到确认,并表征了接枝共聚物平均侧链数目和平均侧链长度.

关键词 氮氧稳定自由基聚合,原子转移自由基聚合,接枝共聚物,苯乙烯,4-对氯甲基苯乙烯,丙烯酸丁酯

接枝共聚物由于其主链和支链性质的差异,往往可以用作乳化剂、增溶剂、表面活性剂、相转移催化剂、抗静电剂及生物医学材料等等,其性能往往优于同类型的嵌段共聚物^[1].接枝共聚物的合成通常可采用偶合接枝、引发接枝和大单体技术三种方法.由于偶合接枝是通过两种大分子活性链进行偶合,故主要适用于离子型聚合,实验条件较苛刻;用大单体技术时大单体的合成与分离步骤较多,而通过一般的自由基引发接枝的方法所得接枝共聚物的侧链长度难于控制.近年来随着活性自由基聚合的发展^[2,3],使其有可能合成结构可控的接枝共聚物.已经报道的由大单体技术合成的聚丙烯酸丁酯为骨架、聚苯乙烯为侧链的

接枝共聚物,可用作热塑性弹性体或共混材料的相容剂^[4,5].若合成主链为聚苯乙烯(PS)、侧链为聚丙烯酸丁酯(PBA)的接枝共聚物,则有可能提高聚苯乙烯塑料的冲击性能,然而通过大单体技术合成这类接枝共聚物极为困难,故迄今尚鲜见文献报道合成这类具有预期结构的接枝共聚物的方法^[4].本文通过苯乙烯(St)与4-对氯甲基苯乙烯(CMS)进行氮氧稳定自由基共聚合,合成了原子转移自由基聚合(ATRP)的大分子引发剂,然后进一步引发丙烯酸丁酯(BA)进行ATRP,合成了具有预期结构的骨架为PS、侧链为PBA的接枝共聚物,其主要历程如反应式(1)所示.



Scheme 1

1 实验部分

1.1 主要原料及精制

苯乙烯(化学纯)先用10% NaOH水溶液洗去

其中的阻聚剂,再用去离子水洗至中性,然后依次分别加入无水氯化钙、5Å分子筛和氢化钙干燥,最后进行减压蒸馏.丙烯酸丁酯(化学纯)的精制方法与苯乙烯相同.4-对氯甲基苯乙烯(Aldrich产

^{*} 2001-03-23 收稿,2001-06-05 修稿;国家自然科学基金重点基金资助项目(基金号 29634010-2);^{**} 通讯联系人

品)聚合前用高纯氮鼓泡 15 min. 邻二甲苯(*o*-Xyl, 化学纯)氮气保护下加苯、钠回流精制. 过氧化二苯甲酰(BPO, 化学纯)先用氯仿溶解, 然后用乙醇沉淀并重结晶精制. 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基(HTEMPO)由 BASF 公司提供, 在正己烷中重结晶. 氯化亚铜(CuCl , 分析纯)按文献报道的方法提纯^[6]. 联二吡啶(bpy, 分析纯)未经处理直接使用.

1.2 氮氧稳定自由基共聚合制备大分子引发剂

将聚合瓶预先经烘烤-真空脱气 3 次, 充氩气冷却后, 加入 BPO 和 HTEMPO 再抽真空充氩气, 反复 3 次. 然后加入 *o*-Xyl/St 和 CMS, 置于油浴中反应. 聚合反应结束后, 冷却至室温, 并用针筒注入溶剂以溶解共聚物, 用甲醇进行沉淀. 沉淀的共聚物在 60℃ 的真空烘箱中干燥至恒重.

1.3 原子转移自由基聚合制备接枝共聚物

将反应瓶预先经烘烤-真空脱气 3 次, 充氩气冷却后, 加入 CuCl 、bpy 和大分子引发剂再抽真空充氩气, 反复 3 次. 然后加入 *o*-Xyl 和 BA, 置于油浴中反应. 聚合反应结束后, 冷却至室温, 并用针筒注入溶剂以溶解接枝共聚物, 用甲醇进行沉淀. 沉淀的接枝共聚物在 60℃ 的真空烘箱中干燥至恒重.

1.4 共聚物的表征

体积排斥色谱(GPC)分析采用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃为溶剂, PS 为标样. 核磁共振分析采用 Bruker 500 核磁共振波谱仪, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标. 单体转化率(Conv)是指已聚合的单体质量占初始质量的百分数, 用重量法测定. 示差扫描热分析(DSC)采用 Perkin-Elmer DSC7 型差热扫描仪在氮气保护下进行测定, 测定温度范围为 -100 ~ 150℃, 升温速率为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂的合成与表征

首先对 St 与 CMS 投料比为 10:1(体积比)、理论设计分子量为 1×10^4 的大分子引发剂合成体系进行了动力学研究, 其结果见图 1 和图 2. 在此基础上, 进一步调整 St 与 CMS 的投料比和大分子引发剂的设计分子量, 合成了一系列具有不同组成和分子量的大分子引发剂, 其结果如表 1 所示.

从图 1 可以看出, 在 St 与 CMS 投料比为 10:1(体积比)、理论设计分子量为 1×10^4 的大分子引

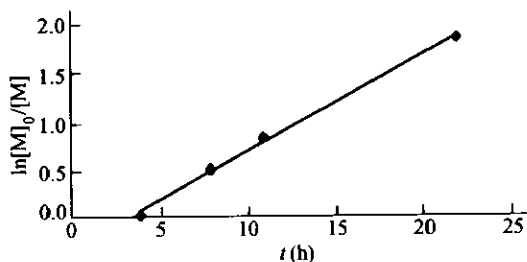


Fig. 1 Time dependence of $\ln[M]_0/[M]$ for copolymerization of styrene and 4-chloromethyl styrene with *o*-xylene as solvent at 130℃

$[M]_0$ and $[M]$ are overall monomer concentration at times 0 and t , respectively.

Experimental conditions: $[\text{BPO}] = [\text{HTEMPO}]/1.3 = 0.065[\text{M}]$, $V_{o\text{-xyl}} = 5 \text{ mL}$, $V_{\text{St}}/V_{\text{CMS}} = 10:1 (\text{mL/mL})$

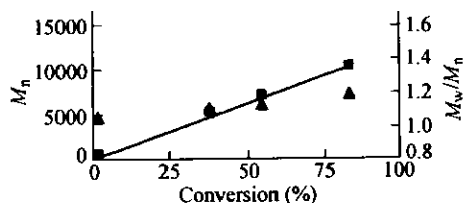


Fig. 2 Dependence of molecular weight on monomer conversion for copolymerization of St and CMS at 130℃

— $M_{n,th}$; ■ $M_{n,GPC}$; ▲ M_w/M_n

Experimental conditions were as same as those listed in Fig. 1.

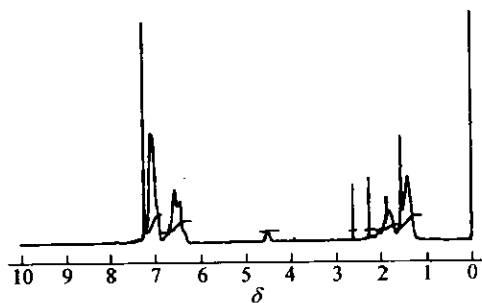


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of $\text{P}(\text{St-co-CMS})$ (Table 1, a)

发剂合成体系中, 单体转化率的对数与共聚反应时间呈线性关系, 说明体系中活性种的浓度基本不变, 共聚反应是一级反应. 图 2 表明, 在该体系中共聚物的分子量随单体转化率的提高而线性增长, 共聚物的分子量分布较窄(分子量分布指数小于 1.2), 系可控聚合反应体系. 图 3 列出了 $\text{P}(\text{St-co-CMS})$ 的核磁共振谱图, 其中化学位移 $\delta = 4.5$ 左右的峰是共聚物中 CMS 链节中氯甲基质子氢峰, $\delta = 6 \sim 7$ 的峰是共聚物中 CMS 和 St 链节

中苯环的质子氢峰.根据这两个峰的面积,可以计算出共聚物的组成,再根据共聚物的分子量,可以进一步计算出平均每一根大分子链上氯甲基的数

目,即大分子引发剂接枝点的数目(F).表 1 列出了在不同投料比和理论设计分子量的条件下所合成的大分子引发剂 P(St-co-CMS).

Table 1 The synthesis and characterization of the macroinitiators P(St-co-CMS)

Exp no	Monomer feed ratio (St/CMS) (mL/mL)	Time (h)	Conversion (%)	Composition of St/CMS (wt/wt)	$M_{n,th}^{**}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	F
a	5/0.5	22	84	90/10	10800	10200	1.18	6.4
b	10/1	32	86	90/10	20700	21000	1.29	13.1
c	10/1	24	74	88/12	35500	41200	1.55	32.5
d	8/3	29	78	67/33	19500	26100	1.78	57.0

Experimental conditions: $W_{BPO} = 0.0786\text{ g}$, $[BPO]/[HTEMPO] = 1/1.3$ (mol ratio), 130°C , $o\text{-Xyl}$ as solvent and $V_{o\text{-xyl}} = V_{St} + V_{CMS}$

* The mass of BPO is 0.0393 g

** $M_{n,th} = [\text{The mass of all monomer}] \times \text{Conversion} / [\text{The mole of HTEMPO}]$

表 1 中的大分子引发剂 a 与 b 相比,其单体起始投料比和 HTEMPO(或 BPO)用量均相同,但合成 b 时的单体用量比 a 增加一倍,故在两者单体转化率相近的条件下,大分子引发剂 b 的理论设计分子量相应地比 a 增大一倍左右;与此同时,大分子引发剂中的接枝点数目(F)取决于共聚物组成与分子量,前者又取决于单体的起始投料比与竞聚率.对于一定的共聚体系而言,单体的竞聚率是恒定的,因此共聚物的组成由单体投料比控制.由于合成大分子引发剂 a 与 b 时单体投料比相同,两者单体转化率相近,故共聚物的组成相同,但 b 的分子量比 a 约大一倍,因此 F 也相应地增大一倍左右.大分子引发剂 c 与 b 相比,在单体投料比和用量相同的条件下,BPO 用量减半,其理论设计的分子量相应加大,在核磁共振测得的组成相似的条件下,大分子引发剂 c 中接枝点数目 F 增加.d 与 b 相比,在理论设计分子量相近的前提下,提高了 CMS 的投料比,则相应大分子引发剂中 CMS 的量增加,大分子引发剂 d 中接枝点数目 F 增加.表 1 还表明随着大分子引发剂设计分子量的提高和共聚体系中 CMS 量的增加,大分子引发剂的分子量分布变宽,这可能与单体转化率较高和体系中存在较多活泼氢的情况下,易发生 ω -脱氢反应^[7-9],以及增长链与 CMS 的链转移反应有关.

2.2 接枝共聚物的合成及表征

2.2.1 接枝共聚物的合成 首先用表 1 中大分子引发剂 a,考察了在其浓度较低(0.2 g/3 mL 溶剂 + 3 mL 单体)的条件下,引发丙烯酸丁酯的

ATRP 反应,其结果如图 4 和图 5 所示.

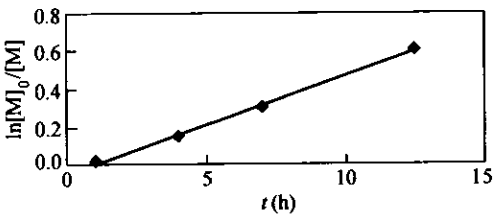


Fig. 4 Time dependence of $\ln[M]_0/[M]$ for ATRP of BA with poly(St-co-CMS) as macroinitiator and o -xylene as solvent at 120°C

$[M]_0$ and $[M]$ are monomer concentration at times 0 and t , respectively.

Experimental conditions: the macroinitiator is that listed in Table 1 (Exp no a). $W_{\text{macroinitiator}} = 0.2\text{ g}$, $[R-Cl]/[CuCl]/[bpy] = 1:1:2$ (mole ratio), $V_{o\text{-xyl}} = V_{BA} = 3\text{ mL}$

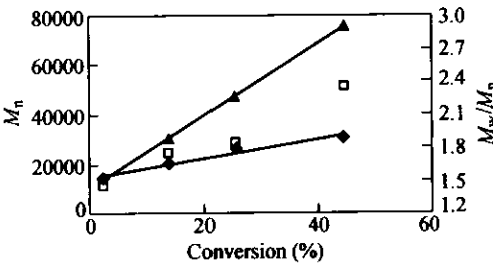


Fig. 5 Dependence of the molecular weight (M_n) and molecular weight distribution (M_w/M_n) on the monomer conversion for ATRP of BA with poly(St-co-CMS) as macroinitiator and o -xylene as solvent at 120°C

▲ $M_{n,th}$; ◆ $M_{n,GPC}$; □ M_w/M_n . Experimental conditions were as same as those listed in Fig.4.

从图 4 中可以看出,BA 的转化率的对数与聚合反应时间呈线性关系,说明聚合反应符合一级动力学关系.图 5 表明,接枝共聚物的分子量随单体转化率的提高而增大,但与按下式计算的理论分子量($M_{n,th}$)有较大差异:

$$M_{n,th} = \text{Mass of monomer} \times \text{Conversion} / \text{Molar of macroinitiator} + M_{n,macroinitiator}$$

GPC 测试的分子量与分子量的理论计算值有较大差异的原因,可能与采用聚苯乙烯标样以及接枝共聚物在溶液中的流体力学体积缩小有关.图 5 同时表明接枝共聚物的分子量分布随单体转化率的提高而变宽,这可能与聚合反应单体为丙烯酸丁酯有关.Matyjaszewski 等^[10]报道,即使是在强极性溶剂(碳酸乙二醇酯)存在下,由丙烯酸丁酯的

ATRP 合成的聚丙烯酸丁酯的分子量分布也随单体转化率的提高而加宽.此外,在该聚合反应体系中随着单体转化率的提高,体系粘度增大,增加了增长链双基终止的可能性,也可能使分子量分布加宽.

表 2 列出了聚合反应温度对 P(St-co-CMS)大分子引发剂中接枝点的引发效率、接枝共聚物的支链数目和长度的影响.大分子引发剂中接枝点的引发效率可通过图 6 中核磁共振谱图上残留的 CH_2Cl 吸收峰面积(A_2)与大分子引发剂上 CH_2Cl 吸收峰面积(A_0)进行计算:

$$IE = (A_0/A_{ben1} - A_2/A_{ben2}) / (A_0/A_{ben1})$$

其中 A_{ben1} 和 A_{ben2} 分别是大分子引发剂和接枝共聚物中苯环质子氢的吸收峰面积.

实验结果表明,聚合反应的温度控制在

Table 2 The effect of polymerization temperature on the initiation efficiency of graft copolymers

Exp no	Temp (°C)	Conversion of BA (%)	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	IE^*	N_{Graft}	$M_{n,Graft}$
Ga	110	8.2	39600	29900	1.58	0.22	2.9	8500
Gb	110	27.4	63700	41400	1.65	0.31	4.1	12500
Gc	120	38.8	87900	57700	1.63	0.35	4.6	19800

Experimental conditions: $W_{macroinitiator} = 0.25\text{ g}$ (Table 1, b), $R-X/CuCl/bpy = 1/1/2$ (mole ratio), $V_{BA} = V_{xyl} = 3\text{ mL}$, 11 h

* IE : the initiation efficiency of graft site

120℃较为合适,这是因为当聚合反应从 110℃提高至 120℃时,对大分子引发剂上接枝点的引发效率和侧链数目的影响不大.已知接枝共聚物接枝点的数目(F)和接枝点的引发效率(IE)后,可进一步求出其侧链数目(N_{Graft}):

$$N_{Graft} = F \times IE$$

如果进一步测得 BA 的转化率,就可以求得侧链的数均分子量($M_{n,Graft}$):

$$M_{n,Graft} = \text{Mass of BA} \times \text{Conversion} / (\text{Molar of macroinitiator} \times N_{Graft})$$

P(St-co-CMS)作为丙烯酸丁酯 ATRP 的大分子引发剂,其接枝点的引发效率除了受聚合反应温度的影响外,还有可能会受到其它因素的影响.为此,进一步考察了相同聚合反应温度但不同聚合起始条件对接枝共聚物合成的影响,其结果如表 3 所示.从表 3 可以看出,在相同大分子引发剂 (Table 1, b)条件下,增加大分子引发剂的用量(其它起始反应条件相同),GPC 测得的接枝共聚物的分子量比理论设计的分子量高.这可能与随大分子引发剂浓度的增加,体系中活性种浓度增多,导

致体系中双基终止的可能性增大,并可能已发生轻度交联有关.表 3 同时表明,在大分子引发剂的分子量相当的情况下,由于大分子引发剂 d 中的接枝点数目提高($F_d = 57.0$,而大分子引发剂 b 的 $F_b = 13.1$),使合成的接枝共聚物具有交联结构,可能也与增长链的双基终止概率增大有关.有必要指出,在表 2 与表 3 中所列出的控制较好的接枝共聚物的分子量分布均在 1.5 ~ 1.7 之间,较一般的由 ATRP 反应合成的共聚物的分子量分布指数要宽.然而,与由一般的大单体技术合成的具有预期结构的接枝共聚物相比(这一技术是目前合成具有预期结构接枝共聚物的较好方法),其分子量分布指数要低得多,因为由大单体与一般单体通过自由基共聚合反应形成接枝共聚物时,其分子量分布指数在 2.0 以上^[4,5].换言之,与一般的大单体技术相比,通过上述 ATRP 技术合成的接枝共聚物的某些结构可能具有更好的规整性.

为了考察大分子引发剂末端的氮氧自由基引发丙烯酸丁酯形成嵌段共聚物的可能性,我们将大分子引发剂与丙烯酸丁酯在 120℃时直接进行

氮氧稳定自由基聚合(不加入 CuCl 和 bpy),24 h 后,发现丙烯酸丁酯的单体转化率仍然为 0,这充分说明在该接枝共聚物的合成体系中,形成嵌段共聚物的可能性甚微.

Table 3 The ATRP results of BA at 120℃ with different polymerization conditions

$M_{\text{P, macroinitiator}}$	Amount of macro-initiator (g)	Time (h)	Conversion of BA (%)	$M_{\text{n, th}}$	$M_{\text{n, CPC}}$	M_w/M_n
Table 1, b	0.25	11	34.8	80700	52700	1.67
Table 1, b	2	8	71	41100	76100	3643
Table 1, d	0.25	11	The system was cross-linked			

Experimental conditions: R-X/CuCl/bpy = 1/1/2 (mole ratio), $V_{\text{BA}} = V_{\text{P-Xyl}} = 3 \text{ mL}$.

综上所述,应用该 ATRP 技术合成主链为聚苯乙烯、支链为聚丙烯酸丁酯的接枝共聚物的最佳条件是:在聚合反应温度为 120℃条件下,适当控制大分子引发剂上接枝点的数目和第二单体的转化率,以使聚合反应体系中活性种的数目和体系的粘度控制在适当的范围内,从而达到抑制副反应,合成结构可控的接枝共聚物的目的.

2.2.2 接枝共聚物的 DSC 表征 表 4 列出了通过 DSC 测定的骨架分子量较大的接枝共聚物的结果,发现只有一个 T_g (在 -30℃左右),说明所表征的接枝共聚物的骨架和侧链具有良好的相容性,系均相共聚物.已知,无规共聚物的 T_g 可通过 Fox 方程式估算:

$$1/T_{g(\text{Fox})} = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$$

Table 4 The characterization of graft copolymers

Exp no	Time (h)	Composition of St/BA (wt/wt)	$M_{\text{n, th}}$ ($\times 10^{-4}$)	$M_{\text{n, CPC}}$ ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n	N_{Graft}	$M_{\text{n, Graft}}$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
a	11	18/82	19.7	9.5	1.79	7.7	23100	-29.3
b	8	26/74	13.9	7.9	1.82	8.1	14800	-30.1

Experimental conditions: $W_{\text{macroinitiator}} = 0.25 \text{ g}$ (Table 1, c), R-X/CuCl/bpy = 1/1/2 (mole ratio), $V_{\text{BA}} = V_{\text{P-Xyl}} = 3 \text{ mL}$, 120℃

式中 W_1 和 W_2 分别为共聚物中两种链节的质量分数, T_{g1} 与 T_{g2} 分别为各自均聚物的 T_g . 按文献报道聚丙烯酸丁酯的 T_g 为 219 K,聚苯乙烯的 T_g 为 373 K^[11]. 按此可计算出若表 4 中接枝共聚物 a 和 b 均为无规共聚物时的 T_g 分别为 -36.4℃和 -27.7℃,与 DSC 测定的结果较为接近.然而马克勤等^[12]报道,由大单体技术合成的主链为聚丙烯酸丁酯、支链为聚苯乙烯的接枝共聚物在支链分子量大于 6000 时,接枝共聚物发生微观相分离,故出现两个 T_g ,说明在这类接枝共聚物中的 PS

与 PBA 链段并不相容,与上述结果完全不同.导致这两类接枝共聚物 DSC 测定结果的差异,可能与所合成的接枝共聚物呈现出特殊的梳形结构有关,即两个侧链间的 PS 骨架较短,PBA 侧链较长且数目较多.按接枝共聚物的理论分子量估算,表 4 中接枝共聚物 a 和 b 相邻两个侧链间的平均距离(即骨架上相邻两个接枝点间聚苯乙烯的分子量)甚短,分别仅为 2480 与 2360.有关这种具有特殊结构的梳形共聚物,还有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Qiu Y X(邱永兴), Feng L X(封麟先), Yu X J(俞小洁), Yang S L(杨士林). *Journal of Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1991, 4(2): 81 - 95
- 2 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 - 5615
- 3 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 - 2988
- 4 Schulz G O, Milkovich R. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 4773 - 4786
- 5 Tang S C, Hu C P, Ying S K. *Polymer Journal*, 1990, 22(1): 70 - 76
- 6 Whitesides G M, Sadowski J S. *J A C S*, 1974, 96: 28 - 29
- 7 Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 1997, 30: 2503 - 2506
- 8 Gridney A A. *Macromolecules*, 1997, 30: 7651 - 7654
- 9 He J P, Li L, Yang Y L. *Macromolecules*, 2000, 33: 2286 - 2289
- 10 Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Jasieczek C B. *Macromolecules*, 1998, 31: 1535 - 1541
- 11 Brandrup E H, Immergut, E H, Mc Dowell W. *Polymer Handbook*. 2nd edition. New York: Wiley-Interscience, 1975
- 12 Ma K Q(马克勤), Hu C P(胡春圃), Wang S R(王世容), Wu S S(吴枝森), Ying S K(应圣康). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1990, 11: 402 - 408

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WELL-DEFINED GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND *n*-BUTYL ACRYLATE

LIU Bing, HU Chunpu

(*Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract A well-defined graft copolymer of styrene (St) and *n*-butyl acrylate (BA) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) with the copolymer of styrene and chloromethyl styrene as macroinitiator, which was first synthesized by the nitroxide-mediated copolymerization of St and 4-chloromethyl styrene (CMS) at 130°C with benzoyl peroxide/4-hydro TEMPO as initiator. The kinetics of the two kinds of "living"/controlled polymerization were also studied. These copolymers, *i. e.* P(St-*co*-CMS) and P(St-*g*-BA), were characterized by means of GPC, DSC and ¹H-NMR, respectively. The average graft number and length of side chains for such a kind of graft copolymer were determined.

Key words Graft copolymer, Atom transfer radical polymerization, Nitroxide-mediated polymerization, Styrene, 4-Chloromethyl styrene, *n*-Butyl acrylate