

·研究简报·

含氟嵌段共聚物离聚体的合成表征及其性能研究*

李 虹 张兆斌 胡春圃** 吴树森 应圣康

(华东理工大学活性聚合研究室 上海 200237)

关键词 含氟嵌段共聚物, 离聚体, 原子转移自由基聚合, 粘度, 接触角

嵌段共聚物离聚体具有独特的形态和固体及溶液性质,在热塑性弹性体、极性材料与非极性材料共混相溶剂和粘度调节剂等领域具有十分广阔的应用前景,引起了人们的普遍关注.文献报道较多的是聚苯乙烯-乙烯/丙烯^[1]、聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯^[2]、聚苯乙烯-异丁烯-苯乙烯^[3]等共聚物中,聚苯乙烯链段部分磺化后所得离聚体的合成与性质研究.众所周知,含氟聚合物具有低表面能和高表面活性等特性,因而将含氟基团引入到嵌段共聚物离聚体中有望开发出一种新型的特殊功能材料.

原子转移自由基聚合(ATRP)自1995年问世以来,已成功用于多种嵌段共聚物的合成^[4-7].合成亲水性含氟嵌段共聚物则较为困难,因为含氟单体和含氟链段是高度疏水的.本文采用ATRP法先合成苯乙烯与甲基丙烯酸含氟酯的嵌段共聚物,再磺化聚苯乙烯链段,合成了含氟嵌段共聚物离聚体.并对含氟嵌段共聚物离聚体独特的溶液行为和成膜后的润湿性进行了初步研究.

1 原料

苯乙烯(St)(AR,上海凌峰化学试剂有限公司)在使用前分别用5% NaOH水溶液和去离子水洗涤,无水硫酸镁干燥后减压蒸馏.甲基丙烯酸-2-全氟壬烯氧基乙酯(FNEMA)实验室自制.溴化亚铜(CuBr)(CP,上海振兴化学试剂厂)按文献方法精制^[8].2,2'联吡啶(bpy)(AR,上海化学试剂公司)在正己烷中重结晶.四氢呋喃(THF)(CP,上海化学试剂公司)在钠存在下回流后常压蒸馏.三氟甲苯(TFB)(AR,上海化学试剂公司)和二甲苯(CP,上海化学试剂公司)使用前经常压蒸馏处理.1-溴乙基苯(1-PEBr)(ACROS,97%)、氯磺酸

(AR,上海化学试剂公司)、月桂酸(AR,上海化学试剂公司)和环己烷(AR,上海化学试剂公司)未经纯化.

2 大分子引发剂(PS-Br)的制备

将烧瓶抽真空-通氮气烘烤,反复操作3次后加入CuBr(4.67×10^{-3} mol)和bpy(1.40×10^{-2} mol),在氮气保护下用注射器依次加入St(4.36×10^{-1} mol)、1-PEBr(4.67×10^{-3} mol)和二甲苯(10 mL),烧瓶密封后置于110℃的油浴中,反应5 h后取出,冷却终止反应.用四氢呋喃(THF)稀释后,反应混合物倒入甲醇中沉淀、过滤、真空干燥至恒重.聚合产物用THF溶解,溶液经Al₂O₃柱吸附除去铜盐催化剂,滤液室温自然干燥后再放入60℃真空烘箱中进一步干燥.

3 含氟嵌段共聚物(PSF)的制备

以CuBr(7.7×10^{-3} mol)和bpy(2.16×10^{-2} mol)为催化剂,TFB(45 mL)为溶剂,PS-Br-2(1.54×10^{-3} mol, $M_n = 7790$)为大分子引发剂,110℃下引发含氟单体FNEMA(3.96×10^{-2} mol)聚合,合成含氟嵌段共聚物.操作步骤同第2节.

4 离聚体(PSSF)的制备

向PSF-3的环己烷溶液(30 mL,0.2 g/mL)滴加新制的磺化剂月桂酰基磺酸酯(LS)的环己烷溶液(其由0.75 g月桂酸与0.156 mL氯磺酸在20 mL环己烷中反应制备),反应物在50℃的油浴中反应2 h后倒入石油醚中沉淀、过滤,并反复用热的蒸馏水洗至滤液呈中性后,放入60℃真空烘箱中干燥.干燥后的部分磺化产物分别用氢氧化钠和醋酸锌中和.

5 表征

单体的转化率用重量法测定.聚合物的分子

* 2002-12-27 收稿,2003-02-25 修稿; ** 通讯联系人;上海市重点学科建设项目及东华大学纤维材料改性国家重点实验室开放课题资助项目

量及分子量分布用凝胶渗透色谱仪(配备 Waters 510 HPLC 泵和 Waters 410 示差折光仪, THF 为溶剂, 单分散聚苯乙烯为标样)测定. 红外光谱分析(KBr 压片)用 Nicolet-Magana-IR500 型红外光谱仪. 核磁共振分析采用 Bruker 500 MHz 核磁共振波谱仪, 氘代氯仿为溶剂. 硫含量由元素分析法测定. 离聚体的四氢呋喃溶液的比浓粘度由乌氏粘度计测定($T = 25^{\circ}\text{C}$). 离聚体成膜后水的接触角用 JC 2000A 接触角测量仪测定.

6 含氟嵌段共聚物的合成

以 CuBr/bpy 为催化剂, PS-Br 为大分子引发剂, 在三氟甲苯(TFB)中进行含氟单体 FNEMA 的 ATRP 反应, 合成了一系列不同组成的含氟嵌段共聚物(PSF), 数据见表 1. 从表 1 可以看出, PSF 的理论分子量与 GPC 测定的实际分子量较为接近.

Table 1 Synthesis of macroinitiator (PS-Br) and block copolymer(PSF) by ATRP at 110℃*

Sample	Initiator	Conversion(%)	$M_{n,th}$	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
PS-Br-1 ^b	1-PEBr	81.8	5260	3760	1.20
PS-Br-2 ^c	1-PEBr	74.4	7426	7790	1.23
PSF-1 ^d	PS-Br-1	33.5	7753	7210	1.50
PSF-2 ^d	PS-Br-1	48.8	9577	9170	1.58
PSF-3 ^e	PS-Br-2	63.3	16912	15280	1.52

*[I]/[CuBr]/[bpy] = 1:1:3, solvent: xylene, [PS-Br]/[CuBr]/[bpy] = 1:5:14, solvent = TFB;

^b[St]₀ = 7.27 mol/L, [I]₀ = 1.22 × 10⁻¹ mol/L;

^c[St]₀ = 7.27 mol/L, [I]₀ = 7.78 × 10⁻² mol/L;

^d[PS-Br-1]₀ = 3.8 × 10⁻² mol/L, [FNEMA]₀ = 8.07 × 10⁻¹ mol/L;

^e[PS-Br-2]₀ = 2.61 × 10⁻² mol/L, [FNEMA]₀ = 6.72 × 10⁻¹ mol/L

7 含氟嵌段共聚物离聚体的合成

根据 Thaler 提出的磺化方法^[9], 将 PSF 中的聚苯乙烯链段部分磺化后, 得到了含有磺酸基团的含氟嵌段共聚物离聚体(PSSF). 图 2 给出了 PSF 磺化前后的红外谱图. 与磺化前 PSF 的红外谱图(图 2a)相比, 磺化后的红外谱图(图 2b)上出现了 对位二取代苯环的特征峰(851 cm⁻¹)^[10,11]; 另外, 在 PSF 的红外谱图中, 波数为 1029 cm⁻¹ 处的吸收峰在 PSSF 谱图中分裂为 1032 cm⁻¹ 和 1008 cm⁻¹ 附近的双重峰^[12]. 前者是磺酸根的对称伸缩振动吸收峰, 后者对应于磺酸基取代的苯环的面内弯曲振动.

离聚体的磺化度通常采用酸碱滴定法进行测定, 但含氟嵌段共聚物离聚体具有高表面活性, 在搅拌过程中会产生大量泡沫, 从而影响了离聚体的磺化度的精确测定, 因此采用硫元素分析法测定离聚体的磺化度. 结合 GPC 测定的 PS-Br 和

尽管共聚物的分子量分布相对于大分子引发剂(PS)有所加宽, 但共聚物仍具有较小的分散指数($M_w/M_n < 1.6$). 图 1 列出了 PSF 的 ¹H-NMR 谱图, 从中可以清楚地看到 FNEMA 酯基中两个亚甲基的核磁峰($\delta = 4.13$), 以及 $\delta = 6.6 \sim 7.1$ 处苯环氢的质子峰, 这说明共聚物确实含有 FNEMA 链段.

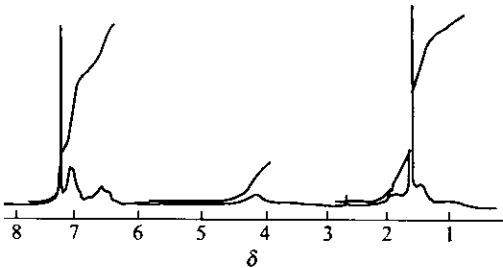


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of PSF-2

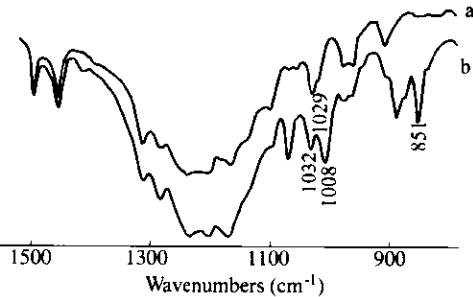


Fig. 2 FT-IR spectra of PSF-2 (a) and PSSF-2 (b)

PSF 的分子量以及硫元素分析结果, 计算出离聚体中各链段的组成, 结果列于表 2. 从表 2 中可以看出, 理论的磺化度([LS]/[St])与实测磺化度比较接近, 即在所研究的磺化度范围内, 离聚体的磺化度可以通过磺化试剂月桂酰基磺酸酯的量来控制.

Table 2 Structure parameters for PSSF prepared from PSF

Sample ^a	[LS]/[St]	NSS ^b	NS ^c	NF ^d	S ^e
PSSsF-1	0.30	10	26	6	0.28
PSSsF-2	0.20	6	30	10	0.17
PSSsF-3	0.12	10	65	13	0.13
PSSsF-4	0.08	7	68	13	0.09
PSSsF-5	0.06	4	70	13	0.05

^a PSSF-1 and PSSF-2 were prepared from PSF-1 and PSF-2, respectively.

PSSF-3, PSSF-4 and PSSF-5 were prepared from PSF-3

^b NSS: number of styrenesulfonate units;^c NS: number of styrene units;^d NF: number of FNEMA units;^e S: sulfonation degree of styrene units, $S = \text{NSS}/(\text{NSS} + \text{NS})$ **Table 3** Contact angles of PS-Br, PSF and PSSF

Sample	Contact angle
PS-Br-2	83°
PSF-3	108°
HPSSF-3	101°
NaPSSF-3	106°
ZnPSSF-3	104°

^a Wetting liquid: deionized water

8 离聚体溶液的粘度及成膜后的润湿性

通过磺化反应在含氟嵌段共聚物中引入磺酸基团后,共聚物在部分溶剂中的溶解性发生了较大的变化.磺化前的 PSF 易溶于极性较小的溶剂,如甲苯、乙醚.而磺化后的 PSSF 在其中只能形成分散体系.与 PSF 相比,离聚体 PSSF 极性增大,因此在极性较小的溶剂中溶解性减小.另外,尽管离聚体不溶于甲苯,但能溶于混有少量极性溶剂甲醇的甲苯中.其原因是加入甲醇后,离聚体中的磺酸根可与甲醇作用,削弱了磺酸基团间的相互作用,从而减弱了离聚体分子间的聚集能力.

图 3 给出了磺化前后以及同一磺化度但反离

子种类不同的含氟嵌段共聚物离聚体在 THF 中的溶液粘度变化.从图中可以看出,与 PSF 的粘度相比,反离子为氢离子的离聚体(HPSSF)的粘度略有增加;含钠离子(NaPSSF)和锌离子(ZnPSSF)的离聚体溶液粘度明显增加,尤其是 ZnPSSF.这可能是由于 PSF 经磺化中和引入极性基团磺酸根后,在溶液中形成了离子聚集结构.ZnPSSF 中的 Zn^{2+} 具有较强的配位作用,使离聚物分子间的聚集能力增强,因此其粘度明显高于 HPSSF 和 NaPSSF.

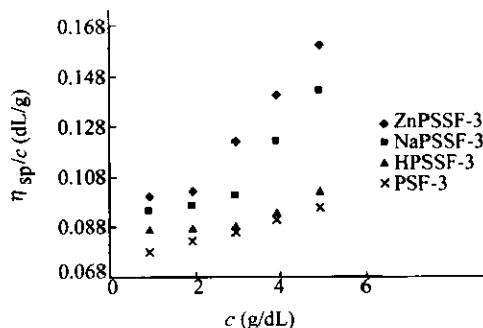


Fig. 3 Reduced viscosities versus concentration for PSF-3 and ionomers in THF at 30 °C

进一步研究了室温下水在 PSF 和 PSSF 膜表面的接触角,如表 3 所示.水在 PSF 膜表面的接触角是 108°(大于 90°,不润湿),可见 PSF 具有很好的疏水性.磺酸根的引入使共聚物的极性增加,水在离聚体膜表面的接触角稍有变小,但其接触角仍大于 100°.由此可见,尽管含氟嵌段共聚物中引入了一定量的极性基团,但其对共聚物膜表面氟原子富集影响较小,有关这些性质正在进一步研究.

REFERENCES

- Zhang G Z, Liu L, Wang H M, Jiang M. *Eur Polym J*, 2000, 36: 61 ~ 68
- Jiang M, Liu W F, Wu C, Woo K F. *Polymer*, 1997, 38: 405 ~ 412
- Robson F S, Bret J C, Youngkwan L. *Polym Eng and Sci*, 1997, 37: 73 ~ 80
- Muhlebach A, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 6046 ~ 6052
- Davis K A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 4039 ~ 4047
- Zhang Z B, Ying S K, Shi Z Q. *Polymer*, 1999, 40: 5439 ~ 5444
- Fu Zhifeng(傅志峰), Shi Yan(石艳), Jiao Shuke(焦书科), Huang Mingzhi(黄明智), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (6): 692 ~ 696
- Keller M, Wycoff H D. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1 ~ 5
- Thaler W A. *Macromolecules*, 1983, 16: 623 ~ 628
- Su Z H, Li X, Hu S L. *Macromolecules*, 1994, 27: 287 ~ 291
- Tran Y, Auroy P. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3644 ~ 3654

12 Liu X Y, Weiss R A. *Macromolecules*, 1992, 25: 6185 ~ 6189

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORINE-CONTAINING BLOCK COPOLYMER IONOMERS AND THEIR PROPERTIES

LI Hong, ZHANG Zhaobin, HU Chunpu, WU Shusen, YING Shengkang

(*Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract Fluorine-containing block copolymer ionomers were prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) of 2-[(perfluorononyl)oxy]ethyl methacrylate (FNEMA) using bromine-endcapped poly(styrene) (PSt-Br) as macroinitiators, followed by partial sulfonation of the styrene blocks. The formation of the block copolymers before sulfonation was confirmed with gel permeation chromatography (GPC) and $^1\text{H-NMR}$. The sulfonation products were characterized by FT-IR and elemental analysis. Furthermore, their solution behavior and wettability were examined and compared with those of the parent copolymers. The results show that the ionomers, especially the metal salt ionomers exhibit higher viscosity than that of the parent block copolymers. Although the polar groups-sulfonated groups were introduced to the copolymer, the film of the ionomer kept high hydrophobic ability.

Key words Fluorine-containing block copolymer, Ionomer, ATRP, Viscosity, Contact angle