

ATRP 法制备两亲性嵌段共聚物的研究*

华 曼 陈明清** 刘晓亚 杨 成

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

摘 要 以 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)为引发剂、氯化亚铜(CuCl)和联二吡啶(bpy)组成的混合体系为催化剂,引发苯乙烯聚合,得到了端基为卤原子的单分散聚苯乙烯(PS-X)预聚体.以此 PS-X 为大分子引发剂、CuCl 和 N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)/bpy 的混合体系为催化剂,引发 N,N -二甲基丙烯酰胺(DMAA)聚合,得到了分子量分布较窄的聚苯乙烯- b -聚 N,N -二甲基丙烯酰胺(PS- b -PDMAA)两亲性嵌段共聚物.考察了大分子引发剂的分子质量、聚合介质及配位剂等对聚合过程的影响.并用 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 等对产物进行了表征.研究表明,该聚合反应体系符合原子转移自由基聚合的特征.

关键词 原子转移自由基聚合, 两亲性嵌段共聚物, 特征

两亲性嵌段聚合物由于具有特殊的性质以及广泛的用途而成为当前高分子学科领域研究的热点之一^[1,2].原子转移自由基聚合(ATRP)法由于反应条件简便的优点,近年来得到了快速的发展,为合成结构、分子质量可控的两亲性嵌段共聚物提供了一条新的有效途径^[3].目前,研究最多的两亲性嵌段共聚物为聚苯乙烯(PS)和聚(甲基)丙烯酸^[1,2,4].关于丙烯酰胺类单体为其中一个嵌段的共聚物的研究较少,原因是该酰胺类单体因自身的结构,在进行 ATRP 时,所用催化体系中的铜盐易与聚合物链末端的酰胺键络合并稳定了自由基,导致自由基浓度升高,易产生自发终止等副反应^[5],使其较难进行 ATRP 聚合.最近 Neugebauer 和 Matyjaszewski 对通用的催化、引发体系进行了改进,采用 2-氯代丙酸甲酯/CuCl/三(2-甲基氨基乙基)胺(Me6TREN)作为催化、引发体系,以甲苯为溶剂,由 ATRP 法合成了聚 N,N -二甲基丙烯酰胺- b -聚丙烯酸丁酯(PDMAA- b -PnBA)和聚丙烯酸丁酯- b -聚 N,N -二甲基丙烯酰胺(PnBA- b -PDMAA)^[6].

以聚 N,N -二甲基丙烯酰胺(PDMAA)为一个嵌段的两亲性或双亲水性嵌段共聚物,通过改变温度或 pH 能可逆地改变其在水中的溶解性,一方面存在着较好的商业应用价值,同时在胶束化行为研究方面有很好的理论意义.在以前的工作中,主要研究了接枝共聚物和无规类接枝共聚物

在选择性溶剂中的胶束化^[7,8],而苯乙烯与 N,N -二甲基丙烯酰胺的嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化行为将显示出其特殊性.

本文用传统的 α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br) / CuCl/2,2'-联二吡啶(bpy)或 N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)作为 ATRP 催化引发体系,制备了聚苯乙烯- b -聚 N,N -二甲基丙烯酰胺(PS- b -PDMAA)嵌段共聚物.研究并讨论了反应体系的温度、大分子引发剂的分子质量、聚合介质及配位剂种类对聚合过程的影响.在改变聚合反应条件的基础上,得到了分子量分布较窄的 PS- b -PDMAA 两亲性嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯,中国医药集团上海化学试剂公司生产,减压蒸出备用. N,N -二甲基丙烯酰胺(DMAA),日本和光纯药工业株式会社生产,减压蒸出备用.氯化亚铜,上海振兴试剂厂,重结晶后备用. α -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)、2,2'-联二吡啶(bpy)、甲醇、四氢呋喃(THF)、石油醚,中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯,未经处理直接使用. N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),Acros Organics 提供,分析纯.

* 2003-07-28 收稿,2004-01-09 修稿;教育部高等学校骨干教师资助计划(教技司 2000-65)和王宽诚教育基金会资助项目(教外港办 2003-5);** 通讯联系人

1.2 聚合物的制备及纯化

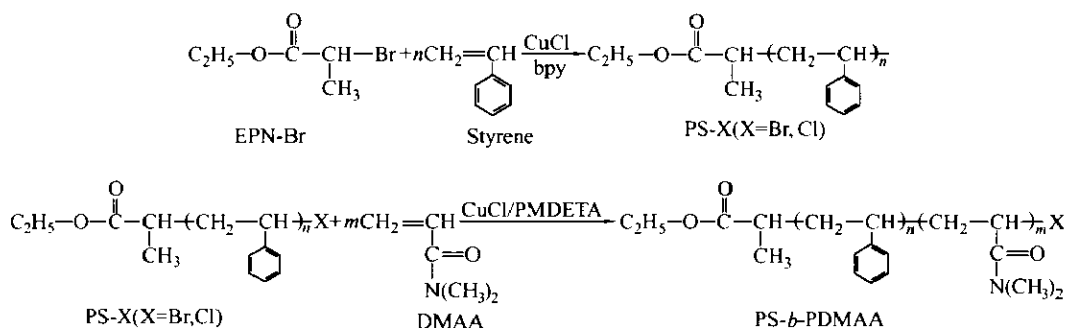
1.2.1 预聚体 PS-X(大分子引发剂)的合成

室温下在 100 mL 三颈烧瓶中依次加入联二吡啶 (1 mmol), CuCl (0.5 mmol), α -溴代丙酸乙酯 (0.5 mmol), 苯乙烯 (50 mmol). 搅拌使之充分混合, 持续通入氮气 20min、密封, 在 110℃ 油浴中回流反应, 至预定的时间后, 取出三颈烧瓶, 自然冷却. 以 THF 为溶剂、甲醇为沉淀剂纯化聚合物, 真空干燥至恒重, 计算其转化率.

1.2.2 两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA 的合成

室温下在 100 mL 三颈烧瓶中依次加入预聚

体 PS-X (0.25 mmol), CuCl (0.25 mmol), bpy (0.5 mmol) 或 PMDETA (0.5 mmol), DMAA (37.5 mmol), 溶液聚合时加入相应的溶剂甲苯、水、或 DMF ($3 \times V_{\text{DMAA}}$), 且搅拌使之充分混合, 呈现棕红色. 持续通氮气 20min、密封, 在 110℃ 油浴中反应 (水为溶剂的聚合温度控制为 85℃), 至预定的时间后, 取出三颈烧瓶, 自然冷却. 聚合物用 THF 溶解 (溶液聚合无须加 THF), 通过中性 Al_2O_3 柱, 在石油醚中沉淀二次, 干燥至恒重, 计算其转化率 (合成路线如反应式 1 所示).



Scheme 1 Synthesis of block copolymer PS-*b*-PDMAA

1.3 聚合物的结构表征

聚合物的分子质量及分子质量分布在 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪上测定, DMF 为流动相, 聚苯乙烯为标样. 聚合物样品的红外光谱在 TJ27030 型红外光谱仪上测定, KBr 压片. $^1\text{H-NMR}$ 在 Bruker MSL300 型核磁共振波谱 ($^1\text{H-NMR}$) 上测定, 氯仿 (CDCl_3) 为溶剂.

2 结果与讨论

2.1 PS-X 的制备及表征

图 1 为苯乙烯本体聚合的转化率与分子质量之间的关系图. 反应 2 h 时所得 PS-X 预聚体的数均分子质量 (M_n) 由 GPC 测得为 $M_n = 2800$, 分子质量分布指数 M_w/M_n 为 1.08. 如图所示, 大分子引发剂的 M_n 与转化率间呈线性关系, 分子质量随转化率的增加而线性增加, 且 M_w/M_n 比传统自由基聚合体系要小得多, 在不同转化率下几乎保持不变, 为一条直线. 图 2 为反应时间与转化率和 $\ln[M_0]/[M]$ 间的关系图. 从图同样可以看出, 随反应时间的增加, 两者均线性增加, 表明该聚合过程具有 ATRP 聚合的特征^[9].

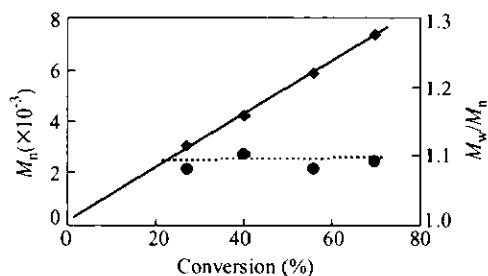


Fig. 1 Dependence of M_n (◆) and M_w/M_n (●) on conversion at 110℃ in the bulk polymerization using bpy as ligand

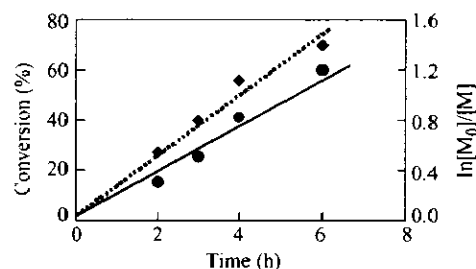


Fig. 2 Dependence of $\ln([M_0]/[M])$ (●) and conversion (◆) on polymerization time at 110℃ in the bulk polymerization using bpy as ligand

2.2 两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA 的制备及表征

两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA 的分子质量、分子质量组成和结构分布由 GPC、IR、¹H-NMR 进行了表征. 首先考察了聚合介质、大分子引发剂的分子质量及配位剂对聚合过程的影响.

2.2.1 聚合介质的影响 保持其它反应条件相同, 在不同聚合介质中得到的结果如表 1 所示. 由 GPC 测得的嵌段共聚物的分子质量及分子质量分布可以看出, 在甲苯和水中的转化率、分子质量及分子质量分布几乎相同; 以 DMF 作溶剂时其转化率较低, 分子质量分布有所降低. 采用本体聚合的结果与溶液聚合相比, 其转化率和分子质量提高, 而且分子质量分布指数减小. 由表 1 的数据可见, 聚合介质对嵌段共聚物有较明显的影响. 为得到分子质量分布较窄的嵌段共聚物, 根据所用单体的特点, 采用本体聚合较好.

Table 1 ATRP of DMAA in different solvents^a

Solvent	<i>M_n</i> of PS-X	<i>M_n</i> (× 10 ⁻⁴)	Conversion (%)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
Toluene	2800	0.54	18	1.61
H ₂ O ^b	2800	0.55	19	1.62
DMF	2800	0.48	11	1.50
-	2800	0.60	25	1.40

^a Polymerization conditions: [PS-X]:[CuCl]:[PMDETA]:[DMAA] = 1:1:2:150 (mol ratio), Time: 12 h, Temperature = 110℃, Solvent: DMAA (volume ratio) = 3:1; ^b Temperature = 85℃

2.2.2 大分子引发剂的影响 表 2 为在相同的聚合条件下, 不同分子质量的大分子引发剂对聚合过程的影响. 从 GPC 测得的嵌段共聚物分子质量及分子质量分布结果可以看出, 使用分子质量较小的引发剂时制备得到的嵌段共聚物结果较好.

Table 2 ATRP of DMAA using different PS-X^a

Reaction time (h)	<i>M_n</i> of PS-X	<i>M_n</i> (× 10 ⁻⁴)	Conversion (%)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
12 ^b	2800	0.54	18	1.60
12 ^c	2800	0.60	25	1.42
24 ^b	4200	0.70	18.5	2.00
24 ^c	4200	0.91	32.2	2.10

^a Polymerization conditions: [PS-X]:[CuCl]:[PMDETA]:[DMAA] = 1:1:2:150 (mol ratio), Temperature = 110℃; ^b In toluene; ^c Bulk polymerization

2.2.3 配位剂的影响 表 3 为在相同聚合条件下, 不同的配位剂对聚合过程的影响. 由 GPC 测得不同反应时间嵌段共聚物的分子质量及分子质量分布可以看出, 使用 bpy 与 PMDETA 作为配

位剂得到的结果几乎相同, 考虑价格因素, 用低廉的 PMDETA 代替 bpy, 可降低聚合反应成本.

Table 3 The ATRP of PDMAA using different ligand^a

Ligand	<i>M_n</i> of PS-X	<i>M_n</i> (× 10 ⁻⁴)	Conversion (%)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
bpy ^b	2800	1.02	48.5	1.51
PMDETA ^b	2800	1.05	50	1.50
bpy ^c	2800	0.75	30.6	1.70
PMDETA ^c	2800	0.78	33.1	1.60

^a Polymerization conditions: [PS-X]:[CuCl]:[bpy]/[PMDETA]:[DMAA] = 1:1:2:150 (mol ratio), Time: 24 h, Temperature = 110℃

^b Bulk polymerization; ^c In toluene

2.2.4 活性聚合特征的确定 对于合成 PS-*b*-PDMAA 两亲性共聚物, 在 110℃、[PS-X]:[CuCl]:[DMAA] (mol ratio) = 1:1:150 的条件下, 用分子质量较小的预聚体作为大分子引发剂、采用本体聚合、以 PMDETA 作配位剂得到的共聚物效率较高、分子质量分布较窄, 并且更具有实用价值. 表 4 是在此条件下由 GPC 测得不同反应时间两亲性嵌段共聚物的分子质量及转化率. 其中, 根据 ATRP^[3] 机理, 嵌段共聚物的理论数均分子质量 (*M_{n,th}*) 可以由式 (1) 求得:

$$M_{n,th} = M_{n,PS} + W_{DMAA} \times Conv \div [I] \tag{1}$$

式中 *M_{n,PS}* 为大分子引发剂的数均分子质量, *W_{DMAA}* 为单体 DMAA 的投料质量 (克数), [I] 为引发剂的摩尔数, Conv 为单体 DMAA 的转化率.

Table 4 Characterization data of DMAA produced by ATRP^a

Reaction time (h)	Conversion (%)	<i>M_{n, GPC}</i> (× 10 ⁻³)	<i>M_{n, th}</i> (× 10 ⁻³)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
12	25	6.00	6.50	1.41
24	50	10.50	10.20	1.50
36	65	12.80	12.40	1.55
48	78	14.80	14.40	1.61
60	90	16.60	16.20	1.60

^a Polymerization conditions: [PS-X]:[CuCl]:[PMDETA]:[DMAA] = 1:1:2:150 (mol ratio), Bulk polymerization, Temperature = 110℃, *M_n* = 2800 for PS-X

图 3 和图 4 是两亲性嵌段共聚物的动力学曲线图. 从图中可以看出, ln([*M₀*]/[*M*]) 与时间呈线性关系, 说明聚合过程符合一级动力学关系, 在整个聚合过程中活性种的数目是一个常数. 这一结果连同分子质量与转化率为线性关系的结果表明, 该体系中的引发反应较快, 链转移和链终止可以忽略, 且理论分子质量与实测分子质量相一致, 因此具有 ATRP 活性聚合的特征^[9]; 而 *M_w*/*M_n* 保持在 1.6 左右, 比预聚体 PS-X 的分子质量分布有

所增加,这也是丙烯酸胺类单体 ATRP 的共性^[10,11].另外,从图中可以看到,随着反应时间的延长, M_w/M_n 略有升高,因为体系为非均相,尽管有配位剂 PMDETA 的存在,催化剂在单体中的溶解度仍小,影响到反应的平衡,使产物分布加宽^[11];另一方面是随着转化率升高,分子质量增大,聚合体系的粘度增大,单体的扩散速度降低,致使聚合速率下降;或者说,在转化率较高时,终止反应变得明显起来^[10].

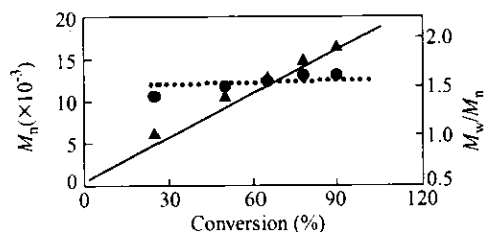


Fig. 3 Dependence of M_n (▲) and M_w/M_n (●) on conversion at 110°C in the bulk polymerization using PMDETA as ligand

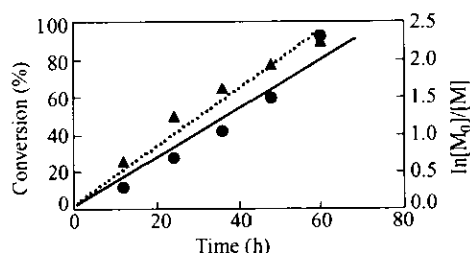


Fig. 4 Dependence of conversion (▲) and $\ln([M_0]/[M])$ (●) on polymerization time at 110°C in the bulk polymerization using PMDETA as ligand

在合成 PS-X 时,达到 75% 的转化率仅需 8 h;而合成嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA 时,达到相同的转化率需 48 h,由此可知,在相同的反应时间内,形成嵌段共聚物的转化率相对较低,这与使用的催化剂配体有关.有研究表明^[11],用一种 1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环四癸烷 (Me₄cyclam) 做配体其效果较好.

为进一步确定共聚物的结构,进行了红外和

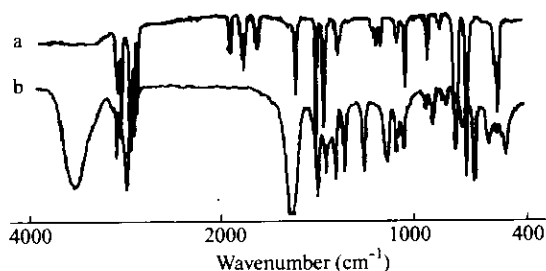


Fig. 5 IR spectra of PS-X(a) and PS-*b*-PDMAA(b)

¹H-NMR 分析.通过对比预聚体 PS-X(a)和嵌段共聚 PS-*b*-PDMAA(b)的红外光谱图(图 5)可发现,在嵌段共聚物的谱图中,在 1644 cm⁻¹ 处出现 C=O 的强吸收振动峰;由 ¹H-NMR 分析可知(图 6),a 处 $\delta = 7.0$ 左右出现的一组峰归属于苯环上的质子,表明苯乙烯嵌段的存在;在 b 处 $\delta = 3.0$ 附近有明显的一组峰,对应于嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA 中的 -N(CH₃)₂ 氢质子,表明 PDMAA 的存在,且 $\delta = 3.0$ 处的峰面积与 $\delta = 7.0$ 处的峰面积比约为 1.3:1,与共聚物的嵌段比基本吻合;结合分子质量的变化,表明由 ATRP 合成得到了两亲性嵌段共聚物.

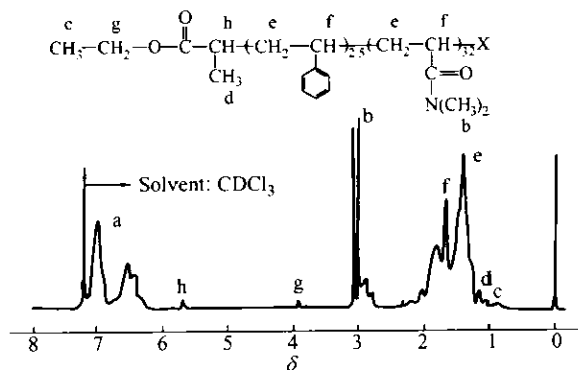


Fig. 6 ¹H-NMR spectrum of PS-*b*-PDMAA ($M_n = 6000$)

综上所述,用 ATRP 方式可制得窄分布的 PS-X 预聚体,以此作为大分子引发剂,可使 DMAA 进行聚合,得到分子质量可控、分子质量分布较窄的两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PDMAA,该共聚体系符合活性聚合的特征.

REFERENCES

- 1 Zhu Hui(朱慧), Liu Shiyong(刘世勇), Jiang Ming(江明). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2002, 23(1): 138 ~ 142
- 2 Shen Hongwei, Eisenberg A. Macromolecules, 2000, 33: 2561 ~ 2570
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28: 7901 ~ 7910
- 4 Shi Yongliu, Hui Zhu, Jiang Ming. Langmuir, 2000, 16: 3712 ~ 3717
- 5 Rademacher J T, Baum M, Pallack M E, Brittain W J. Macromolecules, 2000, 33: 284 ~ 288
- 6 Neugebauer D, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2003, 36: 2598 ~ 2603
- 7 Chen Mingqing(陈明清), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成), Zhang Ming(张明). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2001, (3): 263 ~ 267
- 8 Liu Xiaoya, Jiang Ming, Yang Shuli, Chen Mingqing, Daoyong Chen, Cheng Yang, Kang Wu. Angew Chem Int Ed[J], 2002, 41(16): 2950 ~ 2953
- 9 Yuan Jinying(袁金颖), Wei Gaoyuan(魏高原), Wang Yanmei(王延梅), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 625 ~ 628
- 10 Matyjaszewski K, Teodorescu M. Macromolecules, 1999, 32: 486 ~ 490
- 11 Huang Changguo(黄昌国), Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 467 ~ 471

SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

HUA Man, CHEN Mingqing, LIU Xiaoya, YANG Cheng

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

Abstract Polystyrene single-capped with halogen, PS-X, was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method using ethyl- α -bromopropionate (EPN-Br) as initiator and CuCl/2, 2'-bipyridine (bpy) as catalyst and ligand at 110°C. By using PS-X as macroinitiator and CuCl/1, 1, 4, 7, 7-penta-methyldiethylenetri-amine (PMDETA) or bpy as catalyst and ligand at 110°C, ATRP of *N, N*-dimethylacrylamide (DMAA) was realized and functional amphiphilic block copolymers of poly(styrene-block-*N, N*-dimethylacrylamide) (PS-*b*-PDMAA) were synthesized. Furthermore, some factors including the molecular weight of macroinitiator, various solvents and ligand that influence the polymerization of DMAA have been studied. The properties of the PS-*b*-PDMAA copolymer were characterized by using GPC, IR and ¹H-NMR analysis.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Amphiphilic block copolymer, Character