

PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物的合成及其自组装的研究*

杨润苗 王延梅**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

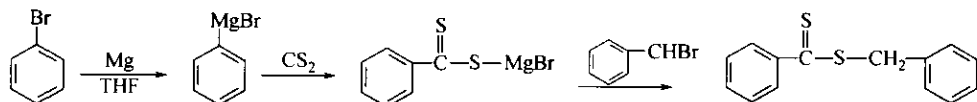
摘 要 双硫酯($\text{PhC(S)SCH}_2\text{Ph}$)作为链转移剂, AIBN 作为引发剂, 用可逆的加成-断裂链转移(RAFT)活性自由基聚合方法, 合成了 PS 大分子链转移剂. 然后在 AIBN 引发下, 利用制得的大分子链转移剂, 以 DMF 为溶剂, 80℃下采用 RAFT 方法, 合成了 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物, 通过核磁共振谱及动力学研究证明了其活性聚合的特征. 结果表明聚合反应在 24 h 内转化率可达 95%. 并用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)研究了 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物在选择性溶剂硝基苯/四氢呋喃中的自组装行为, 研究结果表明改变聚合物的浓度以及选择性溶剂, 可观察到自组装行为的变化.

关键词 可逆的加成-断裂链转移, 自组装, 4VP

两亲性嵌段共聚物由于结构的规整性以及在选择性溶剂中的自组装行为, 使得它成为当前高分子科学领域研究的热点之一^[1-4]. 通常采用活性聚合方法合成两亲性嵌段共聚物. 活性聚合主要有活性阴离子聚合, 活性阳离子聚合, 活性自由基聚合等^[5]. 其中离子型聚合对反应条件要求比较苛刻, 可聚的单体也比较少, 应用范围有限. 与活性离子型聚合相比, 活性自由基聚合可聚的单体多, 反应条件温和, 易控制, 易于实现工业化生产. 在过去的几年里活性/可控自由基聚合有了新的发展, 形成了许多新的方法. 活性/可控自由基聚合的基本原理就是设法降低自由基聚合的链终止和链转移反应速率, 使其相对于链增长反应几乎可以忽略不计, 如原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)^[6]和可逆的加成-断裂链转移方法(Reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT)^[7].

聚4-乙烯基吡啶(4VP)及其两亲性嵌段共聚物是合成医药及农药的重要原料, 因此含4-乙烯基吡啶链段的聚合物具有很高的价值. 但是它的活性聚合一直是难点, 即使使用活性阴离子聚合, 结果也不理想^[8-10].

本文采用 RAFT 合成了具有规整结构的两亲性的 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物, 并研究了它在选择性溶剂中的自组装行为, 取得了很好的效果.



Scheme 1 Preparation of $\text{PhC(S)SCH}_2\text{Ph}$

1 实验部分

1.1 原料的纯化及制备

苯乙烯(St)使用前碱洗, 干燥, 经减压蒸馏. 4-乙烯基吡啶(4VP) (Merck-Schuchardt, Munich) 用 CaH_2 干燥 24 h, 使用前减压蒸馏. 双硫酯链转移剂($\text{PhC(S)SCH}_2\text{Ph}$) 根据参考文献[7]制得. THF 和 DMF 使用前干燥, 减压蒸馏. 其余试剂为分析纯.

1.2 链转移剂 $\text{PhC(S)SCH}_2\text{Ph}$ 的制备

溴苯(62.8 g)和金属镁(10 g)在四氢呋喃中反应制得格式试剂. 恒温 40℃下, 于 15 min 内滴加完 CS_2 (30.44 g), 反应液呈现出黑褐色, 然后 15 min 内滴加溴苄(76.95 g). 将反应温度升温至 50℃并维持 45 min, 反应结束后加入 1.5 L 冰水, 有机层用乙醚(2 L)萃取, 并用水(1 L), 盐水(500 mL)洗涤. 最后用无水硫酸镁干燥 24 h. 过滤, 减压蒸馏除去溶剂得到二硫代苯甲酸苄酯(红色, bp 179 ~ 180℃, $3 \times 133.3 \text{ Pa}$). $^1\text{H-NMR}$ 测定为(δ) 4.60(s, 2H); 7.30 ~ 7.60(m, 8H); 8.02(m, 2H).

反应过程如式 1 所示.

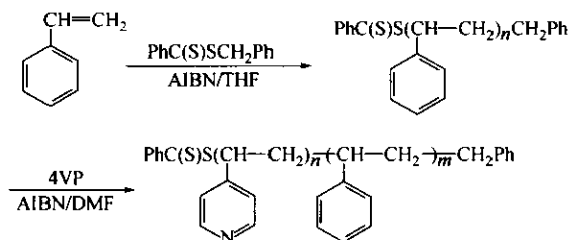
* 2003-05-26 收稿, 2003-07-14 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59903006); ** 通讯联系人

1.3 PS 大分子链转移剂的制备

在 10 mL 的球形封管中加入 St/二硫代苯甲酸苄酯链转移剂/AIBN = 1000/10/1 (molar ratio), 然后加入搅拌子及四氢呋喃. 液氮冷冻-抽真空-通氮气-解冻, 重复 3 次. 真空封管. 将其放置在 110℃ 的油浴中, 反应一定时间取出, 冰水冷却终止反应, 将封管内的混合物在甲醇中沉淀, 过滤, 真空干燥至恒重, 测 $^1\text{H-NMR}$ (氘代氯仿为溶剂), 计算分子量.

1.4 P4VP-*b*-PS 两嵌段共聚物制备

在 10 mL 的球形封管中加入 4VP/PS 大分子链转移剂/AIBN = 1500/10/1. 然后加入搅拌子及 DMF. 液氮冷冻-抽真空-通氮气-解冻, 重复 3 次. 真空封管, 80℃ 下反应. 反应结束后将封管内的混合物在石油醚/无水乙醚 (1:1) 中沉淀, 将沉淀物过滤并于抽提器中抽提, 除去均聚物. 真空干燥至恒重, 测 $^1\text{H-NMR}$ (氘代氯仿为溶剂), 如式 2 所示.



Scheme 2 Preparation of PS-*b*-P4VP by RAFT

1.5 聚合物的结构表征

将沉淀制得的共聚物放入抽提器中, 用 PS 的良好溶剂甲苯抽提, 除去均聚物. 将得到的物质进行真空干燥. 相对含量及结构由 AV-300 MHz 核磁共振仪测出.

1.6 自组装的研究

1.6.1 透射电镜测试 将制得的两嵌段共聚物溶于选择性溶剂中, 40℃ 下热台中放置 4 天. 制样时, 滴一滴样品溶液于铜网上, 吸干, 然后真空干燥. 测试前将铜网浸入 0.3% 的磷钨酸溶液中进行染色. 然后真空干燥, 进行透射电镜测试 (透射电镜的型号为 JEM-100SX).

1.6.2 扫描电镜测试 将制得的两嵌段共聚物溶于选择性溶剂中, 将其滴加到盖玻片上, 让溶剂在溶剂气氛中缓慢挥发, 最后在盖玻片上形成一层均匀的高分子膜, 做扫描电镜测试 (扫描电镜的型号为 Hitach X-650).

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的表征

由 RAFT 制备得到的大分子引发剂 PS 的核磁谱图 (图 1), 可以看出, 在 $\delta = 4.7$ 、7.9 处的峰分

别对应端基上与硫相邻的次甲基及与硫相邻的苯环上两个氢 ($b:a = 1:2$), 说明引发剂已经接到了大分子上. c、d、e 峰表示的是聚苯乙烯的峰. 然后在得到的大分子链结构剂存在下, AIBN 引发 4VP 聚合. 为防止混有均聚物, 用抽提器处理, 测得核磁谱图 (图 2). 其中 $\delta = 6.2 \sim 6.6$ (c) (扣除苯环部分) 和 $\delta = 8.2 \sim 8.5$ (c) 分别对应的是 P4VP 的吡啶环邻位和间位上的 H 原子, 它们之间的比例是 1:1, 它们与主链上 $\delta = 1.4 \sim 2.2$ (扣除大分子引发剂的积分部分) 的 H 原子的比例是 4:3, 说明已经形成 P4VP 聚合物. 在 $\delta = 4.7$ 、7.9 处分别有峰, 他们分别对应端基上与硫相邻的次甲基及与硫相邻的苯环上两个氢 ($b:a = 1:2$), 说明大分子链转移 P4VP 聚合的, 引发剂已经接到了 P4VP 上. 比较 $I_{8.2}$ (c)、 $I_{7.9}$ (a)、 $I_{7.0}$ (d) 的积分值, 就可以由下式计算得到嵌段共聚物的数均分子量 $M_{n,NMR}$

$$M_{n,NMR} = (I_{8.2}/I_{7.9}) \times M_{4VP} + 2 \times [I_{7.0}/(3 \times I_{7.9})] \times M_{St}$$

式中 M_{4VP} 和 M_{St} 分别为单体 4VP 和 St 的分子量.

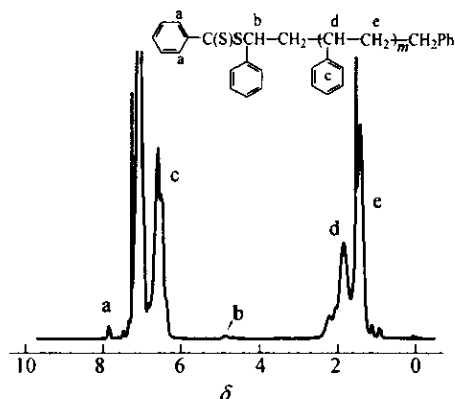


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS macro-transfer agent prepared at 80℃ with St/benzyl dithiobenzoate/AIBN = 1000/10/1 (molar ratio)

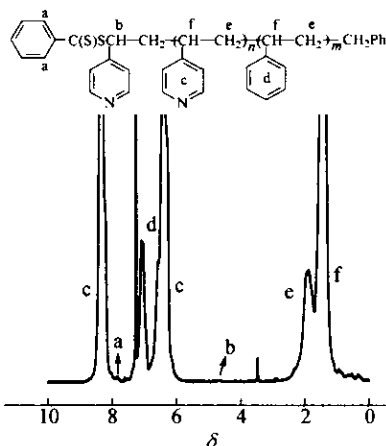


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-*b*-P4VP prepared at 80℃ with molar ratio 4VP/PS macro-chain transfer agent/AIBN = 1500/10/1 (molar ratio)

图 3 是在大分子链转移剂存在下 4VP 聚合的动力学曲线, $\ln([PS-4VP]_0/[PS-4VP])$ 对时间的曲线在较低的转化率时有点弯曲, 表明聚合速率在较低的转化率时较快. 这可能是随着转化率的升高, 分子量增加, 体系粘度增大, 单体扩散速率下降, 致使在高转化率时聚合速率下降; 另一种可能是链的自由基数目随着反应的进行有所变化, 低转化率时为常数, 基本上没有终止反应, 而在较高的转化率时, 终止反应变得较为明显. 但反应基本上还是保持了活性聚合的特征. 在表 1 中还可以观察到聚合物的分子量随时间也呈现线形增长的关系.

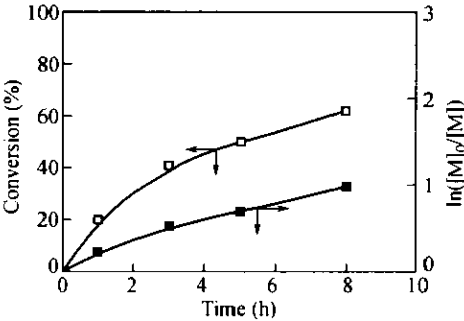


Fig. 3 Plots of conversion and $\ln([M]_0/[M])$ against polymerization time for the RAFT of PS-*b*-P4VP prepared at 80 °C with molar ratio 4VP/PS macro-chain transfer agent/AIBN = 1500/10/1

Table 1 Condition and results of the copolymer of PS- <i>b</i> -P4VP ^a				
No	Time(h)	Conversion(%) ^b	$M_{n,th}$ ^c	$M_{n,NMR}$
1	1	20	8500 + 3100	8500 + 2200
2	3	41	8500 + 6200	8500 + 5100
3	5	50	8500 + 7600	8500 + 7300
4	8	62	8500 + 9400	8500 + 9000
5	24	95	8500 + 14300	8500 + 16100

^a PS-*b*-P4VP prepared at 80 °C with molar ratio 4VP/PS macro-chain transfer agent/AIBN = 1500/10/1

^b Conversion(%) = $[(I_{8.4} - I_{5.8})/I_{8.4}] \times 100\%$, where $I_{8.4}$ and $I_{5.8}$ are the integral values of the peaks at $\delta = 8.4$ and 5.5 ~ 6.0, respectively.

^c $M_{n,th} = 8500 + (M_m \times Conv \times [M])/[I] + M_i$, where M_m and M_i are the molar masses of monomers and initiator, respectively. 8500 is the molar masses of PS macro-chain transfer agent.

图 4 显示的是不同时间段聚合体系 (80 °C, 4VP/PS macro-chain transfer agent /AIBN = 1500/10/1, molar ratio) 中物质的核磁谱图. 体系中主要包括 3 种物质, (1)DMF 溶剂; (2)4VP 单体; (3)聚合生成的 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物. 随着时间的变化可以明显看出 4VP 的双键峰减弱 ($\delta = 5.5$ 和 5.9), 而 P4VP 吡啶环的峰逐渐增强 ($\delta = 8.2$ 和 6.5). 相对应的 P4VP 主链上的峰也呈现增强 ($\delta = 1.4$), 而体系中 DMF 溶剂的特征峰 ($\delta = 2.8$ 和 7.8) 没有变化.

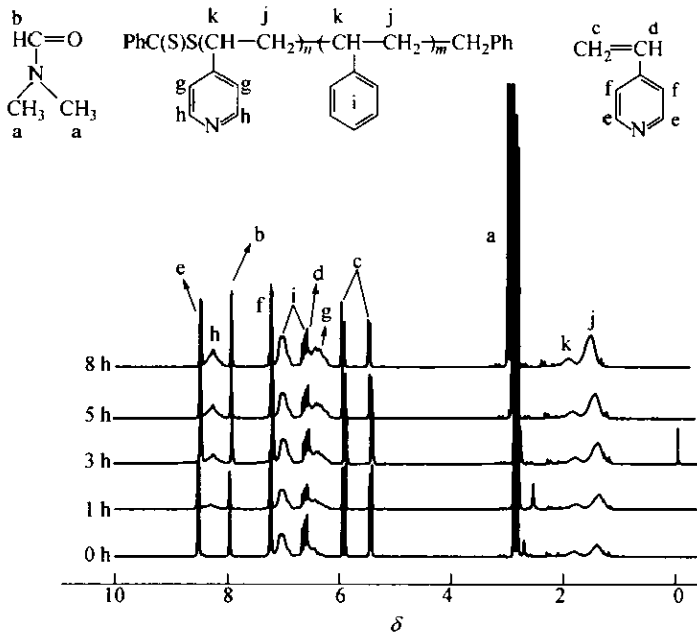


Fig. 4 ¹H-NMR spectra of the copolymer prepared by different time

2.2 自组装的研究

采用硝基苯/四氢呋喃作为 PS-*b*-P4VP 两嵌

段共聚物的选择性溶剂. 因为四氢呋喃是 PS 的良溶剂, 而对 P4VP 的溶解能力比较差. 因此采用这

种溶剂有利于 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物自组装成 P4VP 为核, PS 为壳的高分子微球. 由 TEM 透射电镜的照片中(图 5)可以看出共聚物在选择性溶剂中的形态及尺寸. 调节共聚物的浓度, 微球的发生尺寸变化. 如浓度由 0.1% (图 5a) 增加到 0.3% (图 5b) (重量百分数), 微球尺寸变大. 改变选择性溶剂, 如选择 DMF/水的混合溶剂(图 5c), 发现微球的尺寸也有变化. 这主要是由于两嵌段在不

同溶剂中的溶解能力有差异, 以及高分子链段的伸展程度不同造成的. 在(图 5a)中, 可以看到微球的黑色部分是由磷钨酸与两嵌段共聚物中的 P4VP 链段络合染色的结果. 可以看出 P4VP 微球的直径在 50 nm 左右, 而两嵌段共聚物微球的直径在 100 nm 左右. 这些都说明了 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物在硝基苯/四氢呋喃溶液中能形成 P4VP 为核, PS 为壳的高分子纳米微球.

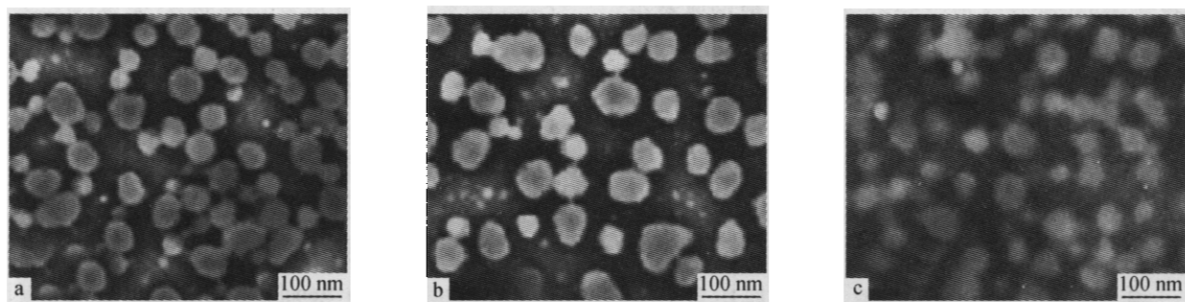


Fig. 5 (a) TEM micrograph of PS-*b*-P4VP specimen cast from nitrobenzene/THF: 1/10 (V/V) solution (0.1%, weight percent); (b) TEM micrograph of PS-*b*-P4VP specimen cast from nitrobenzene/THF: 1/10 (V/V) solution (0.3%, weight percent); (c) TEM micrograph of PS-*b*-P4VP specimen cast from DMF/H₂O: 1/10 (V/V) solution (0.1%, weight percent)

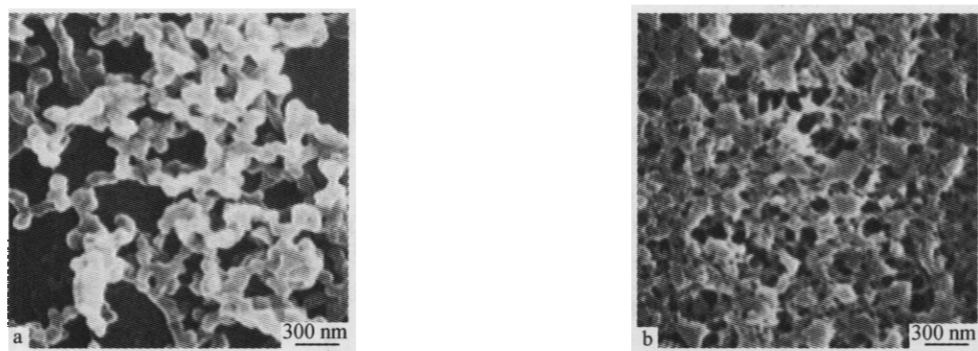


Fig. 6 SEM micrograph of PS-*b*-P4VP specimen cast from methanol/THF: 1/10 (V/V) solution
a) 0.3%, weight percent; b) 0.5%, weight percent

图 6 是 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物在甲醇/四氢呋喃 (V/V, 1/10) 溶液中的扫描电镜照片. 当浓度为 0.3% (重量百分数) 时(图 6a), 有胶束的形成, 且有相互粘连现象. 当浓度进一步增加时(图 6b), 胶束之间互相粘连, 形成网状. 通过研究发现

嵌段共聚物在选择性溶剂中的浓度增大, 嵌段共聚物将会成膜, 胶束之间相互堆积.

综上所述, 通过 RAFT 法合成了 PS-*b*-P4VP 两嵌段共聚物, 并对它在选择性溶剂的自组装行为进行了初步的研究.

REFERENCES

- 1 Yu K, Bartels C, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, (31): 9399 ~ 9402
- 2 Zhao J, Allen C, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1997, (30): 7143 ~ 7150
- 3 Jenekhe S A, Chen X L. *Science*, 1998, 279: 1903 ~ 1907
- 4 Liu Shiyong (刘世勇), Jiang Ming (江明). *Chem J Chinese Uni (高等学校化学学报)*, 2002, 22(6): 1066 ~ 1072
- 5 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

- 6 Wang J S, Krzyjasztof M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:5614 ~ 5615
- 7 Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Int patent*, WO 9801478, Al. 1998-01-15
- 8 Antonietti M, Goltner C. *Angew Chem Ed Engl*, 1997, (36):910 ~ 928
- 9 Creutz S, Teyssie P, Jerome R. *Macromolecules*, 1997, (30):1 ~ 5
- 10 Joseph Jagur-Grodzinski. *Reactive & Functional Polymers*, 2001, (49):1 ~ 54

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLY OF (STYRENE-4-VINYL PYRIDINE) BLOCK COPOLYMERS

YANG Runmiao, WANG Yanmei

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Polystyrene (PS) was obtained by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, using benzyl dithiobenzoate, (PhC(S)SCHPh), as transfer agent, AIBN as initiator. A amphiphilic copolymer, P(styrene-*b*-4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP) was prepared by using PS as macro-chain transfer agent and AIBN as initiator via the RAFT mechanism. Its structure was obtained by ¹H-NMR analysis. The conversion can reach almost 95% within 24 h. Its structure was characterized by ¹H-NMR studies. The results showed that the molecular weight of the copolymer increased linearly with the increasing of conversion, and the living nature of the polymerization was revealed. Self-assembly of this amphiphilic block copolymer in different selective solvents was also studied by using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that core shell microspheres were formed with P4VP block as the core and PS block as the shell in the nitrobenzene/THF solvent. The size of particles increased with the increasing of the concentration of the block copolymer. The size and shape of the particles were also changed with the type of the solvent and concentration.

Key words Reversible addition fragmentation chain transfer, Self-assembly, 4-Vinyl pyridine