

·研究简报·

含强推拉电子型偶氮苯的嵌段共聚物合成与自组装研究*

王东瑞 朱 煜 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 利用原子转移自由基聚合(ATRP)和前体聚合物重氮偶合反应相结合的方法,制备了一种新型含强推拉电子型偶氮苯的嵌段共聚物 PEG-*b*-P6CNAzo. 首先使用大分子引发剂 PEGBr 引发单体甲基丙烯酸 6(*N*-甲基苯胺基)己酯进行 ATRP 聚合,得到作为前体聚合物的两嵌段共聚物 PEG-*b*-P6MA,然后再与 4-氰基苯胺的重氮盐进行重氮偶合反应得到目标产物 PEG-*b*-P6CNAzo. 利用 GPC、¹H-NMR、UV-Vis 等手段对制得的聚合物进行了详细的表征.¹H-NMR 分析结果表明 PEG-*b*-P6MA 的聚合度为 122-*b*-13,重氮偶合反应转化率接近 100%. GPC 结果表明 PEG-*b*-P6MA 与 PEG-*b*-P6CNAzo 均具有较窄的分子量分布.向浓度为 0.2 g/L 的 PEG-*b*-P6CNAzo 四氢呋喃溶液中以 0.5 mL/h 速率加水,该嵌段共聚物可以形成直径约 11 nm 的棒状胶束.

关键词 偶氮聚合物,嵌段共聚物,自组装

嵌段共聚物的自组装是目前纳米科技的热门研究领域之一.由于各嵌段间的不相容性,嵌段共聚物能够在固体膜或选择性溶剂中自发地发生微相分离,形成尺度在 100 nm 以下的有序结构.利用这些有序结构,人们可以制备有序纳米点和纳米管阵列、纳米微反应器壁材等先进材料^[1,2].近些年来随着原子转移自由基聚合(ATRP)等聚合技术的发展,具有特殊结构和功能的嵌段共聚物不断地被开发出来^[3].

偶氮苯基团是一类具有特殊性质的光响应性基团,在光的作用下会发生可逆顺反异构反应,能够给材料带来光致二向色性、光致相变、光致分子质量迁移等特性^[4].根据光谱性质和光响应性质的不同,偶氮基团大致可分为 3 类——偶氮苯型、氨基偶氮苯型和假芪型^[5].将偶氮苯基团引入嵌段共聚物中,那么这样的嵌段共聚物所形成的有序聚集体则具有可被光调控的性质,会是一类有应用前景的光响应材料.关于含偶氮的嵌段共聚物的合成和性能研究近来已有文献报道^[6-9],例如, Iyoda 等率先采用 ATRP 方法制备了包含偶氮基团的 PEG-*b*-Pazo 两嵌段共聚物,并系统研究了偶氮基团的引入对微相分离行为的影响^[6]. Zhao 等合成了一系列两亲性偶氮嵌段共聚物 PAzoMA-*b*-PAA,此类嵌段共聚物可在水中形成多种形态的聚集体.发现在紫外光和可见光的交替照射下,

聚集体能够可逆地解聚集和回复^[7].已报道的此类偶氮嵌段共聚物材料种类有限,多集中于包含具有液晶性的‘偶氮苯型’偶氮生色团,而包含强推拉电子基团的‘假芪型’偶氮生色团的嵌段共聚物文献报道中还很少见.

针对含假芪型偶氮生色团的单体难以进行自由基聚合的特点,我们设计了一种新的合成路线来制备含该类偶氮生色团的嵌段共聚物,即先利用 ATRP 方法制备含苯胺基团的先驱聚合物,再利用高转化率的重氮偶合反应来制备目标嵌段共聚物^[10].利用这种方法可以很方便地合成含假芪型偶氮基团的嵌段共聚物.本文采取该方法制备了一种新的两亲性嵌段共聚物 PEG-*b*-P6CNAzo,并初步研究了该聚合物在水中的自组装行为.

1 偶氮嵌段共聚物的合成

含强推拉电子基团偶氮的嵌段共聚物的合成路线如图 1 所示.首先使用大分子引发剂 PEGBr 引发含苯胺基团的单体 6MA 进行 ATRP 聚合,制备先驱共聚物 PEG-*b*-P6MA;然后再与 4-氰基苯胺的重氮盐反应制备目标共聚物 PEG-*b*-P6CNAzo.

1.1 甲基丙烯酸 6(*N*-甲基苯胺基)己酯(6MA)单体的合成 将 *N*-甲基苯胺(10.75 g, 0.1 mol)、6-氯-1-己醇(14.05 g, 0.1 mol)与无水碳酸钾(13.8 g, 0.1 mol)加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)

* 2008-09-16 收稿, 2008-10-09 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20774055)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn

(100 mL)中,在 90℃ 下加热反应 5 h.将反应液倒入 500 mL 冷水中,用乙酸乙酯萃取有机相,然后旋蒸除去溶剂得到 15.95 g 液体产品 *N*-甲基-*N*-(6-羟己基)苯胺.取此产品 10.35 g (0.05 mol)、*N*、*N*-二环己基碳二亚胺(DCC) (10.3 g, 0.05 mol) 及 4-二甲胺基吡啶 (0.61 g, 5 mmol) 溶于 100 mL 二氯甲烷中,在冰水浴下缓慢加入 4.3 g (0.05 mol) 甲基丙烯酸,然后在室温下搅拌反应 12 h.过滤除去沉淀后用色谱柱(乙酸乙酯/石油醚, *V/V* = 1/10) 分离得到 8.53 g 淡黄色液体产品. R_f = 0.5, 产率 62%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.37 (m, 4H), 1.57 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.96 (s, 3H), 2.93 (s, 3H), 3.32 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 5.56 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.69 (m, 3H), 7.23 (t, 2H).

1.2 大分子引发剂 PEGBr 的合成 PEGBr 通过分子量约 5000 的聚乙二醇单甲醚与 2-溴-2-甲基丙酰溴进行 Schotten-Baumann 反应得到,具体合成过程参见文献[6]. 产率 64%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.94 (s, 6H), 3.38 (s, 3H), 3.40 (t, 2H), 3.54 (t, 2H), 3.64 (m, 480H), 3.86 (t, 2H), 4.33 (t, 2H), M_n (GPC) = 7700, M_w/M_n (GPC) = 1.04, M_n (NMR) = 5500.

1.3 先驱共聚物 PEG-*b*-P6MA 的合成 将 PEGBr (0.275 g, 0.05 mmol) 和 CuBr (28.8 mg, 0.2 mmol) 置入一个 Schlenk 烧瓶中,重复抽真空、充氩气过程 3 次除去瓶中的氧气.然后用针管依次将苯甲醚 (10 mL)、6MA 单体 (0.275 g, 1 mmol) 及 1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三乙基四胺 (HMTETA, 54.4 μL , 0.2 mmol) 注射进烧瓶中,立即进行‘冷冻—抽真空—融化’循环 3 次,除去烧瓶中的氧气.之后在 80℃ 下加热反应 10 h.反应结束后用四氢呋喃 (THF) 稀释反应液使反应终止,然后过 Al_2O_3 色谱柱除去催化剂,洗脱液浓缩后向正己烷中沉淀.真空干燥后得到 0.39 g 白色固体.产率 71%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.75 ~ 1.10 (m, 3H), 1.32 (br, 4H), 1.57 (br, 4H), 1.70 ~ 2.05 (m, 2H), 2.88 (s, 3H), 3.26 (t, 2H), 3.64 (PEG H), 3.89 (t, 2H), 6.66 (m, 3H), 7.20 (t, 2H), M_n (GPC) = 11800, M_w/M_n (GPC) = 1.09, M_n (NMR) = 9100.

1.4 偶氮嵌段共聚物 PEG-*b*-P6CNAzo 的合成

将 4-氟基苯胺 (0.089 g, 0.75 mmol) 溶解于冰醋酸 (2.25 mL) 和浓硫酸 (0.15 mL) 的混合溶液中.在冰水浴的条件下,向此溶液中缓慢滴加亚硝酸

钠的水溶液 (0.06 g, 0.87 mmol 亚硝酸钠溶于 0.5 mL 去离子水中) 并静置 5 min.在冰水浴的条件下将制备得到的重氮盐溶液缓慢滴加到先驱共聚物 PEG-*b*-P6MA (0.35 g, 含 0.5 mmol 苯胺基团) 的 50 mL DMF 溶液中.在冰水浴下搅拌反应 10 h.用去离子水透析反应液,除去 DMF 和小分子杂质,然后将水缓慢地挥发掉,得到粗产品.最后用 THF 和正己烷溶解沉淀两次,真空干燥后得到 0.141 g 红色固体.产率 34%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.70 ~ 1.10 (m, 3H), 1.31 (br, 4H), 1.56 (br, 4H), 1.75 ~ 2.05 (m, 2H), 2.99 (s, 3H), 3.32 (t, 2H), 3.64 (PEG H), 3.88 (t, 2H), 6.64 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.81 (br, 4H), M_n (GPC) = 12500, M_w/M_n (GPC) = 1.27, M_n (NMR) = 10800.

2 偶氮嵌段共聚物的表征

含强推拉电子基团的假芪型偶氮苯对自由基有一定抑制作用,所以含假芪型偶氮基团的单体难以用自由基聚合方法来聚合^[11,12].与普通自由基聚合相比,ATRP 自由基浓度更低,用来聚合偶氮单体将更加困难.本文采取了一种新的合成策略,如图 1 所示,首先由 PEGBr 引发 6MA 聚合制备 PEG-*b*-P6MA,然后再通过重氮偶合反应合成 PEG-*b*-P6CNAzo.这样就避免了直接使用 ATRP 去聚合含偶氮基团的单体,从而绕开了这个难题.

PEGBr、PEG-*b*-P6MA 及 PEG-*b*-P6CNAzo 的 GPC 曲线如图 2 所示 (GPC 装置装有 PLgel 5 μm mix-D 型色谱柱,使用 Wyatt Optilab rEX 示差折光检测器,采用 THF 做为洗脱剂,流速 1 mL/min). 3 种聚合物均具有较窄的分布,并且在 PEGBr、PEG-*b*-P6MA、PEG-*b*-P6CNAzo 分子量依次升高的同时,分布也稍有展宽.特别地,对于 PEG-*b*-P6CNAzo 的曲线,在高分子量一侧有一小肩峰,这可能是由于该聚合物在 THF 中存在聚集而造成的.

PEG-*b*-P6MA 和 PEG-*b*-P6CNAzo 的紫外可见吸收光谱 (使用 Perkin-Elmer Lambda Bio-40 测定) 如图 3 所示. PEG-*b*-P6MA 在可见光区没有明显的吸收,而 PEG-*b*-P6CNAzo 却有一明显的吸收峰,最大吸收波长为 445 nm.这一吸收峰对应着典型的假芪型偶氮苯基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁.

PEG-*b*-P6MA 和 PEG-*b*-P6CNAzo 的核磁氢谱 (使用 JEOL JNM-ECA300 测定) 如图 4 所示.图 4 (A) 中化学位移为 7.20 的吸收峰对应着苯胺基团苯环上氨基间位的氢.对比图 4 (B),这个峰在重

氮偶合反应后完全消失了,这说明(1)通过重氮偶合反应引入的偶氮基团使共轭长度增加,促使吸收峰向低场方向移动至 $\delta = 7.67$ 处;(2)几乎所有苯胺基团都进行了重氮偶合反应.利用核磁氢谱还可以计算得到聚合度.首先,PEGBr 的聚合度可由重复单元内的亚甲基与端甲基峰面积比算

得,为 122.然后利用 PEG-*b*-P6MA 的核磁谱图,比较对应 PEG 嵌段峰的面积与对应 P6MA 嵌段峰的面积,算得该共聚物聚合度为 122-*b*-13.由于重氮偶合反应转化率接近 100%,P6MA 完全转化为 P6CNAzo,所以 PEG-*b*-P6CNAzo 的聚合度也是 122-*b*-13.

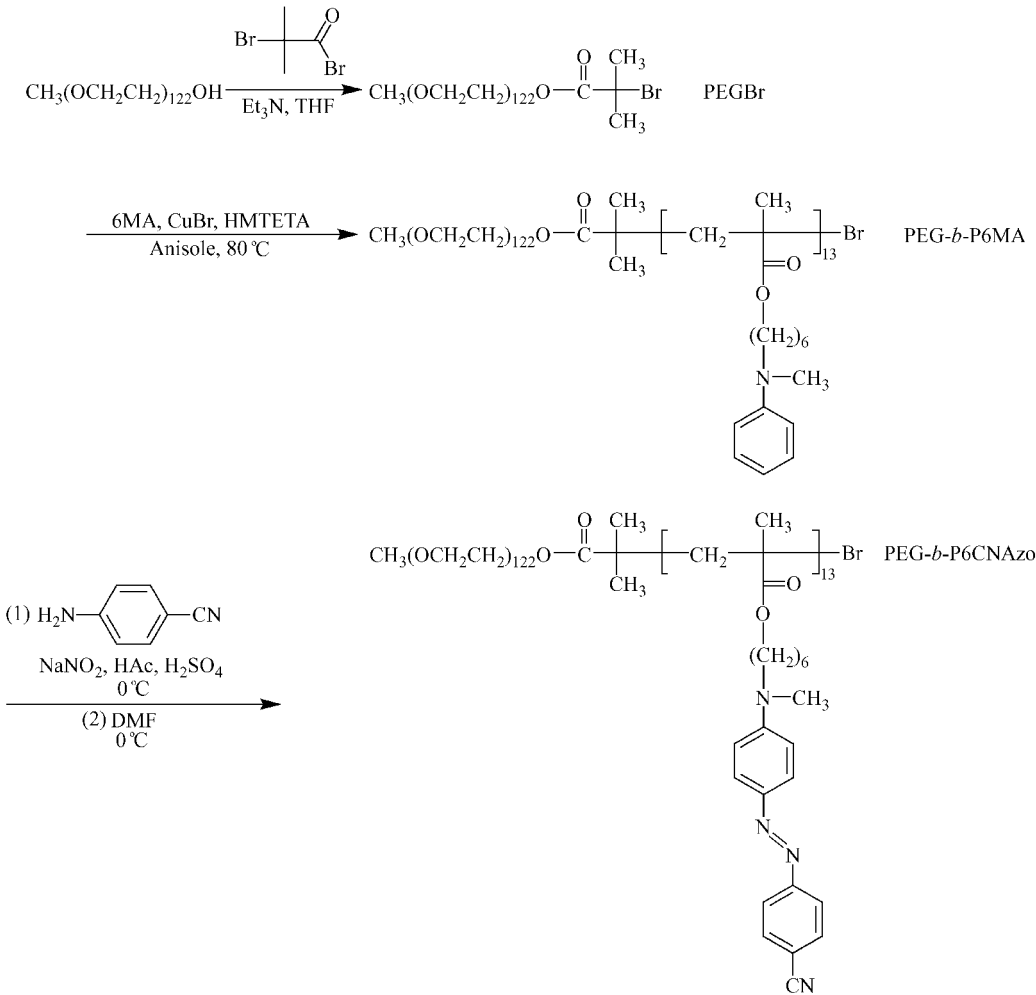


Fig. 1 Synthetic route of the azobenzene-containing block copolymer

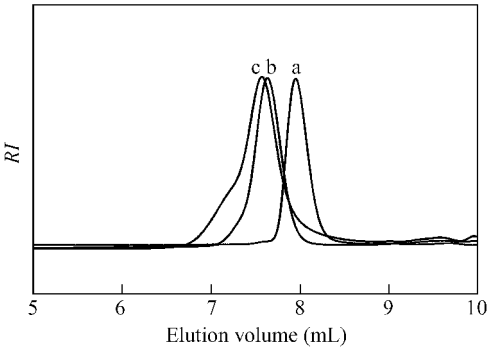


Fig. 2 GPC traces of (a) PEGBr, (b) PEG-*b*-P6MA and (c) PEG-*b*-P6CNAzo

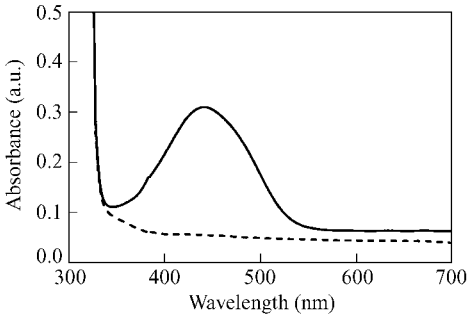


Fig. 3 UV-Vis spectra of PEG-*b*-P6MA (dash line) and PEG-*b*-P6CNAzo (solid line) in THF

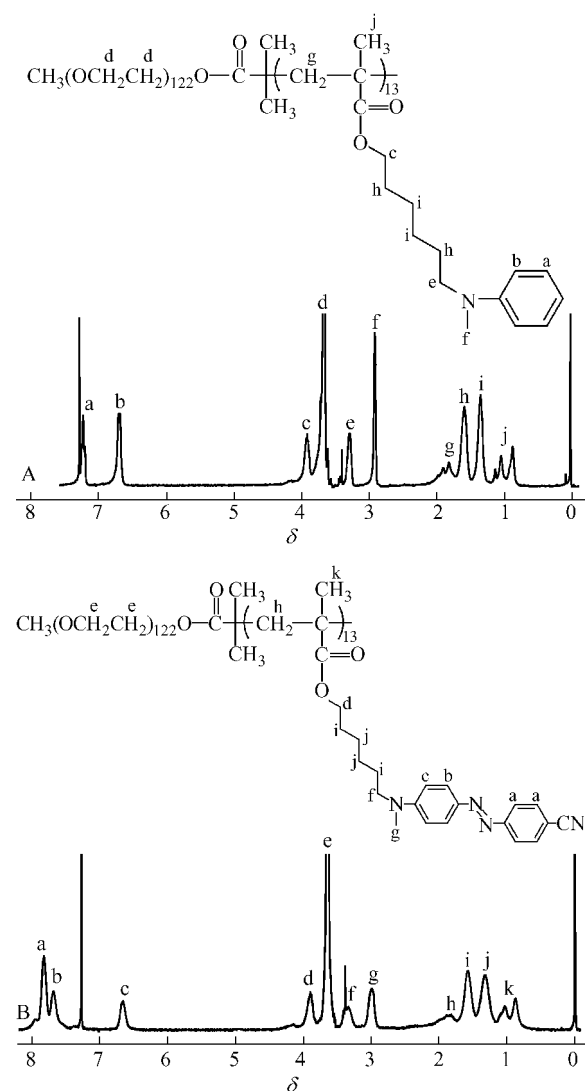


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of PEG-*b*-P6MA (A) and PEG-*b*-P6CNAzo (B) in CDCl_3

3 PEG-*b*-P6CNAzo 在水中的自组装

由于该嵌段共聚物不能直接用水溶解,所以自组装过程采用了 Eisenberg 等发展的方法,即先将嵌段聚合物溶解在共溶剂中,再向此溶液中加入

选择性溶剂^[13]. 将聚合物配成 0.2 g/L 的 THF 溶液,取该溶液 1 mL,室温下利用注射泵以 0.5 mL/h 的速度滴加去离子水 1 mL,滴加结束后再倒入 9 mL 去离子水冻结形成的聚集体结构. 静置 72 h 挥发除去 THF,用 TEM (JEOL JSM-1200EX, 加速电压 120 kV) 观察聚集体形态,样品用磷酸盐溶液染色. 图 5 是一张典型的 PEG-*b*-P6CNAzo 自组装聚集体的电镜照片,由于样品用磷酸盐负染,故图中白色部分为聚集体. 由图可以看到,聚集体呈棒状结构,且棒的长度是多分散的,从 10 nm 到数百纳米不等,然而棒的截面直径较为均一,约为 11 nm. 由于 PEG 及偶氮基团对金属离子有很强的配位络合作用,这种棒状胶束有望做为模板材料,用来制备无机金属的纳米棒.

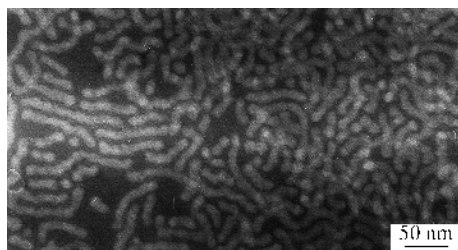


Fig. 5 TEM image of aggregates of PEG-*b*-P6CNAzo (stained with phosphotungstic acid)

4 结论

将 ATRP 与重氮偶合反应联用,制备了一种两亲性含“假芪型”偶氮生色团的嵌段共聚物 PEG-*b*-P6CNAzo. 利用此合成策略能够很方便地合成此类含强推拉电子基团的偶氮嵌段共聚物. 对于合成的 PEG-*b*-P6CNAzo,我们发现以 0.5 mL/h 的速度向其浓度为 0.2 g/L 的 THF 溶液中滴加去离子水,能够自组装形成直径约为 11 nm 的棒状胶束.

REFERENCES

- 1 Abetz V, Simon P F W. *Adv Polym Sci*, 2005, 189: 212 ~ 212
- 2 Lodge T P. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 265 ~ 273
- 3 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 4 Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 ~ 4175
- 5 Rau H. Photoisomerization of azobenzenes. In Rabek J F, ed. *Photochemistry and Photophysics*, Vol. II. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990. 119 ~ 141
- 6 Tian Y Q, Watanabe K, Kong X X, Abe J, Iyoda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 3739 ~ 3747
- 7 Wang G, Tong X, Zhao Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 8911 ~ 8917
- 8 Yang J, Levy D, Deng W, Keller P, Li M H. *Chem Commun*, 2005, 4345 ~ 4347
- 9 Su W, Luo Y H, Yan Q, Wu S, Han K, Zhang Q J, Gu Y Q, Li Y M. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1251 ~ 1256
- 10 Wang D R, Ye G, Wang X G. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2237 ~ 2243

- 11 Natansohn A, Rochon P, Gosselin J, Xie S. *Macromolecules*, 1992, 25: 2268 ~ 2273
- 12 Ding L M, Russell T P. *Macromolecules*, 2007, 40: 2267 ~ 2270
- 13 Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728 ~ 1731

SYNTHESIS AND AGGREGATION BEHAVIOR OF AN AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMER WITH STRONG PUSH-PULL AZO CHROMOPHORES ON SIDE CHAINS

WANG Dongrui, ZHU Yu, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract An amphiphilic block copolymer functionalized with strong push-pull azobenzene moieties, PEG-*b*-P6CNAzo, was synthesized through a scheme that combined ATRP and post-polymerization azo-coupling reaction. First, the precursor diblock copolymer, PEG-*b*-P6MA, containing aniline groups was prepared by a PEGBr initiated ATRP of monomer 6-(*N*-methylanilino) hexyl methacrylate. Then PEG-*b*-P6CNAzo was obtained through azo-coupling reaction between PEG-*b*-P6MA and diazonium salt of 4-aminobenzonitrile. The azo block copolymer was carefully characterized by GPC, ¹H-NMR and UV-Vis. The polymerization degree of PEG-*b*-P6MA was 122-*b*-13, which was obtained through ¹H-NMR analysis. Due to the high yield of azo-coupling reaction, the polymerization degree of PEG-*b*-P6CNAzo was also 122-*b*-13, the same as PEG-*b*-P6MA. GPC results revealed that both PEG-*b*-P6MA and PEG-*b*-P6CNAzo had narrow molecular weight distributions. By adding water under a rate of 0.5 mL/h to its THF solution with the concentration of 0.2 g/L, PEG-*b*-P6CNAzo formed rod-like micelles with diameter of *ca.* 11 nm obtained by TEM observation.

Keywords Azo polymer, Amphiphilic block copolymer, Self-assembly