

双烯化合物类单体合成支化聚合物的支化结构的研究*

孙佳悦 黄文艳 薛小强 蒋必彪** 翟光群 孔立智 陈建海 杨 扬 张东亮

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 分别以二乙烯基苯(DVB)、双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(*tri*-EGDMA)和 1,6-双马来酰亚胺基正己烷(BMIH)为支化单体,采用原子转移自由基聚合合成支化聚苯乙烯;以先核后臂法合成的星状支化聚苯乙烯为参照对合成的支化聚合物的支化形态进行研究.采用气相色谱(GC)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和三检测凝胶渗透色谱(TD-SEC)测定了苯乙烯的转化率,聚合物分子量及其分布,特性黏数和均方回转半径.实验结果表明 3 个支化聚合反应体系内悬垂双键是逐步消耗的,不存在明显的成核过程.反应前期,以形成带有悬垂双键的初级链和轻度支化聚合物为主,聚合物分子量随单体转化率逐步上升;反应后期,悬垂双键聚合导致的分子之间的偶合更加明显,使得聚合物分子量快速上升,合成得到的都是无规支化聚合物.

关键词 原子转移自由基聚合, 双烯化合物, 支化聚合物, 支化形态

在过去二十多年里,支化聚合物一直是聚合物合成化学的研究热点^[1].支化聚合物与传统的线型聚合物相比,拥有特殊的分子结构,使其在很多领域都具有潜在的应用价值^[2~6].

1995 年 Fréchet 等^[7]报道了一种制备超支化聚合物的新方法——自缩合乙烯基聚合(SCVP).SCVP 已在多种活性聚合方法中得到了广泛的应用,如氮氧自由基聚合(NRP),原子转移自由基聚合(ATRP),可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合,氧阴离子聚合和基团转移聚合(GTP).Basharan 报道了一种利用二乙烯基苯(DVB)为支化单体,通过 SCVP 来合成支化聚苯乙烯^[8].我们课题组对双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(*tri*-EGDMA)为支化单体的苯乙烯共聚反应体系的全程支化发展机理进行了深入的研究,得到了详细研究结果^[9].Chen 利用双马来酰亚胺为支化单体合成了支化聚苯乙烯,认为双马来酰亚胺和苯乙烯之间的电子转移络合物(CTC)效应使双马来酰亚胺和悬垂双键优先消耗形成带有多个碳卤末端的核,“核”继续引发苯乙烯聚合得到星状支化聚合物^[10].

以双烯化合物为支化单体合成支化聚合物已经有较多报道,聚合物的支化结构形态对研究支化聚合物结构与性能关系具有重要作用^[11,12].本文以“先核后臂”的方法,用 α -溴异丁酰季戊四醇

酯(4BrBu)引发苯乙烯聚合制备的四臂星状聚合物为参照,对双烯化合物为支化单体合成的聚合物的支化结构形态进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料及其纯化

二乙烯基苯(DVB),分析纯;双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(*tri*-EGDMA),分析纯; α -溴代异丁酸叔丁酯(*t*-BBiB),分析纯,东京化成工业株式会社;苯乙烯(St),分析纯,上海试剂一厂,减压蒸馏后冷藏使用;溴化亚铜(CuBr),化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司,经冰醋酸洗 3 次,再用甲醇清洗 3 次,真空干燥后使用;2,2'-联二吡啶(bpy),分析纯,上海试剂一厂;马来酸酐、1,6-己二胺、季戊四醇和 α -溴代异丁酰溴,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;所有溶剂均为分析纯试剂,直接使用.

1.2 BMIH 和 4BrBu 的合成

分别参照文献报道的方法合成 BMIH 和 4BrBu^[13,14].

BMIH, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 6.67 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.54 ~ 3.42 (m, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.56 ~ 1.28 (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

4BrBu, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ):

* 2011-11-15 收稿,2012-01-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 20574032,21174020)和常州市高分子新材料重点实验室资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn

4.32 (s, 8H C—CH₂—O), 1.94 (s, 24H, C(Br)—CH₃)

1.3 支化聚苯乙烯和四臂星状聚合物的合成

在放有磁力搅拌子的 50 mL Schlenk 反应瓶中,加入苯乙烯、苯甲醚、bpy、*t*-BBiB 与双烯化合物或 4BrBu,混合均匀后加入 CuBr. 实验配比为 [St]/[双烯]/[*t*-BBiB]/[bpy]/[CuBr] = 30/0.9/1/2/1; [St]/[4BrBu]/[bpy]/[CuBr] = 800/1/8/4, 苯甲醚为溶剂兼作内标,用量为苯乙烯质量的 1/2. 抽真空充氩气 6 次后于 90℃ 的油浴中反应. 反应结束后,用四氢呋喃(THF)溶解聚合物,并通过中性氧化铝层析柱除去铜盐,然后在乙醇中沉淀,真空干燥至恒重.

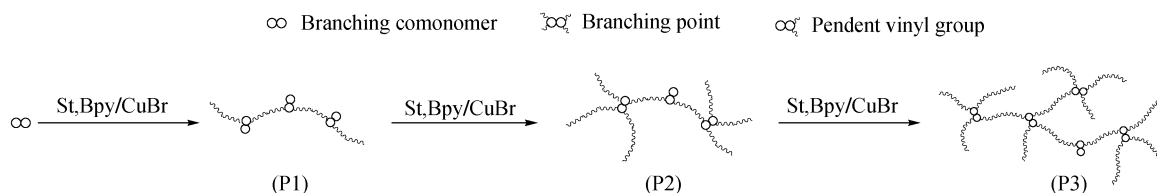
1.4 产物表征

用科晓仪器公司 GC 1690 型气相色谱仪测定单体转化率. Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定 ¹H-NMR 谱, CDCl₃ 为溶剂. THF 为流动

相,线型聚苯乙烯为标样,用美国 Waters 公司 410 型凝胶色谱仪室温下测定聚合物分子量及分子量分布,同时采用美国 Wyatt TRI STAR miniDAWN 多角激光散射仪(MALLS)和黏度检测仪测定聚合物绝对重均分子量($M_{w, MALLS}$),特性黏数和均方回转半径(R_g^2).

2 结果与讨论

双烯化合物为支化单体合成支化聚合物的反应机理可以描述为:双烯化合物与苯乙烯共聚反应生成带有悬垂双键的初级链,悬垂双键聚合则产生支化^[9,13](示意图 1). 如果双烯化合物和悬垂双键在反应初期快速消耗,将形成具有多个碳-卤末端结构的核,由此引发单体增长得到星状聚合物,而如果双烯化合物和悬垂双键逐步消耗,支化点将随机分布得到无规支化聚合物.



Scheme 1 The formation of branched polymers using divinyl monomer as the branching agent

图 1 是聚合物典型的 ¹H-NMR 谱图,化学位移 $\delta = 5.3$ 和 5.8 的峰对应于 DVB 体系悬垂双键上 3 个氢中的 2 个,悬垂双键上另一个氢在 6.7 处与苯环氢重叠(谱图 a);化学位移 $\delta = 5.5$ 和 6.1 的峰对应于 *tri*-EGDMA 体系悬垂双键上的氢(谱图 b);化学位移 $\delta = 6.67$ 对应于 BMIH 体系悬垂双键上的氢(谱图 c 和 d);化学位移 $\delta = 4.5$ 处的峰则对应于聚合物碳-卤末端碳原子上氢. ¹H-NMR 分析表明,以 DVB、*tri*-EGDMA 和 BMIH 为支化单体和苯乙烯的共聚体系,反应过程中悬垂双键是逐步消耗的,均未出现悬垂双键很快消耗而表现出明显的成核过程,暗示将得到无规支化聚合物.

以“先核后臂”法合成星状聚合物时,其分子量随着苯乙烯转化率的增加呈线性增长,且分子量分布保持相对稳定^[14]. 图 2 是 3 个反应体系聚合物分子量随单体苯乙烯转化率变化的情况,3 个聚合反应体系表现出相似的聚合物分子量和分子量分布变化趋势. 反应前期,聚合物分子量随苯乙烯转化率的上升而平稳升高,分子量分布也逐

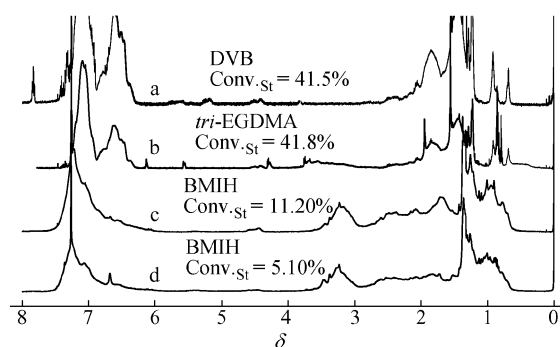


Fig. 1 Typical ¹H-NMR spectra of the copolymers using different divinyl monomers as the branching agent

步变宽;反应后期,聚合物分子量快速上升,分子量分布显著变宽,都没有表现出星状聚合物分子量随单体转化率线性上升的增长行为. 这与 NMR 分析得到的悬垂双键是逐步消耗的结果相吻合. 反应后期,聚合物分子量快速上升归因于大分子之间因悬垂双键的反应导致的分子间的偶合^[9,15]. 相对而言,*tri*-EGDMA 和 BMIH 为贫电子的甲基丙烯酸酯型和马来酰亚胺双键,和富电子

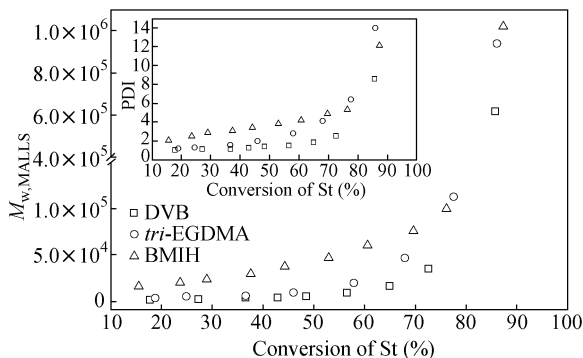


Fig. 2 Variation of molecular weight and (inset) polydispersity (PDI) with monomer conversion

单体苯乙烯之间存在给体-受体相互作用,因而 *tri*-EGDMA 和 BMIH 及其悬垂双键都会比富电子双键的二乙烯基苯表现出相对更快的反应速度. 在相同的单体转化率下,以 *tri*-EGDMA 和 BMIH 为支化单体的聚合反应体系表现出比 DVB 体系相对更高的聚合物分子量. 双烯化合物与苯乙烯之间因为电子效应产生的给体-受体相互作用的强弱取决于其缺电子的程度,受 2 个吸电子羰基作用的 BMIH 显然比仅仅只有 1 个吸电子羰基、且有 1 个供电子甲基相互作用的 *tri*-EGDMA 具有更低的电子云密度,因而与苯乙烯之间存在更强的给体-受体相互作用,因而表现出更快的消耗速度,从而表现出相对更高的聚合物分子量.

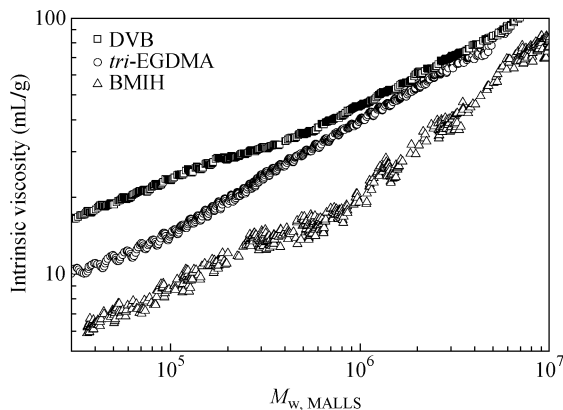


Fig. 3 The Mark-Houwink plots for the polymers using different divinyl monomers as the branching agent

Styrene conversion: 85.6% (DVB), 86.0% (*tri*-EGDMA), 87.3% (BMIH)

图 3 为相近转化率下 3 种体系聚合物 Mark-Houwink 方程曲线,在相同的聚合物分子量下: DVB 体系表现出最高的聚合物黏度,而 BMIH 体系的聚合物黏度最低,这与 3 个反应体系内双烯

化合物双键的反应活性不同导致的支化进程不同相吻合.

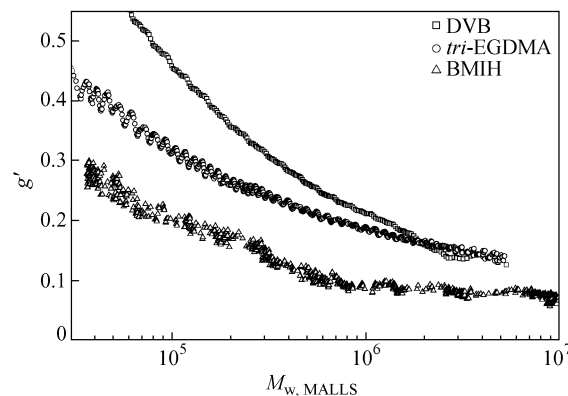


Fig. 4 Variation of g' with molecular weight across the full molecular weight range of the final products

Styrene conversion: 85.6% (DVB), 86.0% (*tri*-EGDMA), 87.3% (BMIH)

Zimm 支化因子 $g' = [\eta]_{\text{branching}} / [\eta]_{\text{linear}}$, 是支化聚合物和相同分子量的线型聚合物特性黏数比值^[16]. 图 4 为相近转化率下 3 个体系聚合物 Zimm 支化因子 g' 随分子量的关系曲线,其结果与图 3 相似,体系中双烯化合物双键的反应活性越高,其支化程度越高.

支化聚合物的支化形态因子 ε 可以由 Zimm 支化因子 g 和 g' 表示^[16] 为 $g' = g^\varepsilon$. 其中 g' 的定义如前所述, g 是相同分子量支化聚合物和线性聚合物均方回转半径之比, $g = \langle R_g^2 \rangle_{\text{branching}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linear}}$. 在 θ 溶剂中,星状支化聚合物的 ε 值为 0.5,而在良溶剂中 ε 值约为 0.6^[17]. 当聚合物为短支链的梳状支化聚合物时, ε 值为 1.5^[18]. Tackx 发现, ε 值随着聚合物支链和分子量的增加而减小. R_g 是一个与分子量有关联的分子尺寸参数,较低分子量的聚合物,因其分子尺寸过小以至无法通过激光散射检测到,且测试时存在体积扩散效应,导致所测得的均方回转半径存在偏差^[19]. 图 5 是以 DVB, *tri*-EGDMA 和 BMIH 为支化单体,在相近转化率下得到的支化聚合物以及参照用星状支化聚苯乙烯支化形态因子 ε 随分子量的变化关系. 和文献结果相同,在良溶剂 THF 中,星状聚苯乙烯支化形态因子 ε 近似为 0.6 左右^[17]. 而其它 3 种支化聚合物支化形态因子则没有确定的数值,而是随分子量的增加在很大范围内变化,证明是无规支化聚合物,与核磁表征得到的悬垂双键反应行为和用 TD-SEC 分析得到的聚

合物分子量与转化率关系等结果完全吻合。

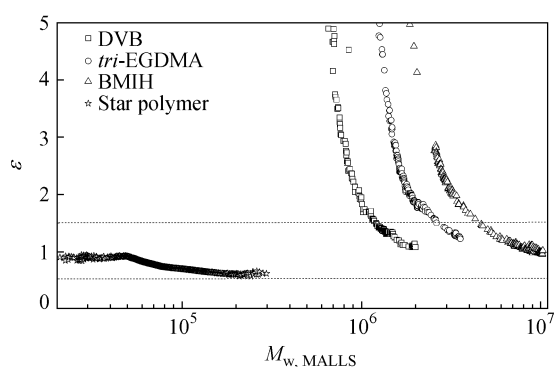


Fig. 5 Variation of ε with molecular weight across the full molecular weight range of the final products
Styrene conversion: 85.6% (DVB), 86.0% (*tri*-EGDMA), 87.3% (BMIH)

3 结论

以 DVB、*tri*-EGDMA 和 BMIH 为支化单体,采

用原子转移自由基聚合合成支化聚苯乙烯. 3 个支化聚合反应体系内悬垂双键是逐步消耗的,不存在明显的成核过程. 反应前期,以形成带有悬垂双键的初级链和轻度支化聚合物为主,聚合物分子量随单体转化率平稳上升;反应后期,悬垂双键聚合导致分子之间的偶合更加明显,使得聚合物分子量快速上升. *tri*-EGDMA 和 BMIH 是贫电子双键单体,可以和苯乙烯形成给体-受体相互作用,比同为富电子双键的 DVB 具有更高的反应活性,因此,在相同的单体转化率下,*tri*-EGDMA 和 BMIH 体系表现出相对更高的聚合物分子量和更高的支化程度. 以 DVB、*tri*-EGDMA 和 BMIH 为支化单体合成的聚合物支化形态因子 ε 没有确定的数值,而是随分子量的增加在很大范围内变化,证明 3 种支化单体合成得到的都是无规支化聚合物.

REFERENCES

- Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183 ~ 275
- Li Aixiang(李爱香), Lu Zaijun(鲁在君). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (3): 203 ~ 208
- Zhong Ling(钟玲), He Xiaohua(贺小华), Zhou Yongfeng(周永丰), Yan Deyue(颜德岳), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 986 ~ 992
- Zou Peng(邹鹏), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 974 ~ 978
- Gao H F, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2008, 41(4): 1118 ~ 1125
- Deng G H, Chen Y M. Macromolecules, 2004, 37(1): 18 ~ 26
- Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. Science, 1995, 269(25): 1080 ~ 1083
- Baskaran D. Polymer, 2003, 44(8): 2213 ~ 2220
- Yang H J, Jiang B B, Huang W Y, Zhang D L, Kong L Z, Chen J H, Liu C L, Gong F H, Yu Q, Yang Y. Macromolecules, 2009, 42(16): 5976 ~ 5982
- Deng G H, Cao M, Chen Y M. Polymer, 2005, 46(15): 5698 ~ 5701
- Yi Zhuo(伊卓), Xi Fu(习复), Chen Yongming(陈永明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (5): 494 ~ 501
- Lin Liyi(林丽毅), Li Chun(李春), Cao Yun(曹贇), Kong Lizhi(孔立智), Zhai Guangqun(翟光群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (10): 974 ~ 978
- Ren Q, Jiang B B, Zhang D L, Yu Q, Fang J B, Yang Y, Chen J H. Eur Polym J, 2005, 41(11): 2742 ~ 2752
- Matyjaszewski K, Miller P J, Kickelbick G, Diamanti S. Macromolecules, 1999, 32(20): 6526 ~ 6535
- Bannister I, Billingham N C, Armes S P. Soft Matter, 2009, 18(5): 3495 ~ 3504
- Saunders G, Cormack P A G, Graham S, Sherrington D C. Macromolecules, 2005, 38(15): 6418 ~ 6422
- Hadjichristidis N, Xenidou M, Iatrou H, Pitsikalis M, Poulos Y, Avgeropoulos A, Sioula S, Paraskeva S, Velis G, Lohse D J, Schulz D N, Fetters L J, Wright P J, Mendelson R A, Garciafranco C A, Sun T, Ruff C J. Macromolecules, 2000, 33(7): 2424 ~ 2436
- Scholte T G, Meijerink N L J B. Polym J, 1974, 9(2): 133 ~ 139
- Tackx P, Tackx J C J F. Polymer, 1998, 39(14): 3109 ~ 3113

STUDIES ON THE BRANCHING STRUCTURE OF POLYMERS USING DIVINYLMONOMERS AS THE BRANCHING AGENT

Jia-yue Sun, Wen-yan Huang, Xiao-qiang Xue, Bi-biao Jiang, Guang-qun Zhai,

Li-zhi Kong, Jian-hai Chen, Yang Yang, Dong-liang Zhang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract The branched polystyrenes have been prepared *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) using divinylbenzene (DVB), triethylene glycol dimethacrylate (*tri*-EGDMA) or 1,6-bismaleimido-hexane (BMIH) as the branching agent. The four-arm star-shaped polystyrene as the reference was prepared through the way of “core-first” using pentaerythritol tetrakis(α -bromoisobutyrate) (4BrBu) as the initiator, in which, the conversion of styrene was studied using gas chromatography (GC). The consumption of the pendent vinyl group of branched polystyrene was analyzed using proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). The molecular weight, polydispersity index, intrinsic viscosity and mean-square radius of gyration of the branched polymers were measured by triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC). The results showed that the pendent vinyl groups of the polymer chains were consumed gradually, and the core formation process was not observed in these polymerization systems of DVB, *tri*-EGDMA or BMIH. During the early stages of polymerizations, the primary chains with pendent vinyl groups and the slightly branched chains were formed, and the molecular weight of the branched polymer increased gradually with the conversion of styrene. In the later stages, owing to further reaction of the reactive species with the pendent vinyl groups of polymeric chains, the coupling reaction between polymeric chains was more obvious, resulting in sharp increase in the molecular weight of branched polymers. The obtained branched polymers prepared using DVB, *tri*-EGDMA or BMIH as the branching agents were all randomly branched polystyrene.

Keywords Atom transfer radical polymerization, Divinyl monomer, Branched polymer, Branching structure