

原子转移自由基聚合制备聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-苯乙烯) 时单体聚合顺序对嵌段效率的影响*

傅志峰 石 艳 焦书科 黄明智

(北京化工大学高分子系 北京 100029)

摘 要 采用原子转移自由基聚合研究了聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-苯乙烯)嵌段共聚物的合成,实验结果表明,当先进行甲基丙烯酸甲酯的聚合,然后再进行苯乙烯的聚合时,得到了完全的嵌段共聚物;反之,如果改变单体的聚合顺序,则嵌段效率很低.用聚合物末端 C—X(X = Cl, Br)键的断裂能对实验结果进行了解释.

关键词 原子转移自由基聚合,嵌段共聚物,苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯

原子转移自由基聚合(ATRP)是1995年 Matyjaszewski^[1]和 Sawamoto^[2]分别发现的一种新的“活性”/可控自由基聚合方法,通过¹H-NMR对聚合物末端进行分析,证实末端为碳卤键^[3,4].这种聚合物在催化剂的存在下,加入新的单体后可以继续聚合,得到嵌段共聚物. Matyjaszewski等^[1,5]用铜催化体系,采用 ATRP 制备了聚(苯乙烯-*b*-丙烯酸甲酯)、聚(丙烯腈-*b*-丙烯酸丁酯-*b*-丙烯腈)等嵌段共聚物,而 Sawamoto等^[6]则用钌催化体系制备了聚(甲基丙烯酸甲酯-*b*-甲基丙烯酸正丁酯)嵌段共聚物. Matyjaszewski等^[7]还用1-苯基氯乙烷/SnCl₄/nBu₄NCl作引发体系,通过活性阳离子聚合制得端氯聚苯乙烯,用其引发甲基丙烯酸甲酯的 ATRP,也可得到嵌段共聚物.此外,应圣康^[8]和 Matyjaszewski^[9]分别用端羟基聚合物与氯乙酰氯或2-溴丙酰溴反应后作为大分子引发剂引发苯乙烯的 ATRP,合成了一系列嵌段共聚物.

本文采用 ATRP 研究了聚(苯乙烯-*b*-(甲基)丙烯酸酯)嵌段共聚物的合成,发现当以 ATRP 得到的 PSt-Cl 作引发剂进行丙烯酸酯类单体的聚合时,得到了相对分子质量分布较窄的嵌段共聚物,但是将该 PSt-Cl 引发 MMA 的共聚时,引发效率很低,聚合物的相对分子质量分布出现双峰.我们用聚合物末端 C—X(X = Cl, Br)键的断裂能对实验结果进行了初步解释.

1 实验部分

1.1 原料

氯乙腈、溴化苄为化学纯,分别由北京昌平石鹰化工厂和上海化学试剂站中心化工厂生产;氯化苄、CuCl、CuBr、2,2'-联吡啶(bipy)为分析纯,分别由华北地区特种化学试剂开发中心、上海振兴试剂厂、上海试剂一厂和北京昌平邵洼化工厂生产;2-溴异丁酸乙酯和

二氯化苄分别购自 J. T. Baker Chemical Co. 和 Aldrich Chemical. Company Inc. . 苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯甲酯使用前减压蒸馏, 截取中间馏份, 加入无水硫酸镁, 置于冰柜中待用.

1.2 聚合

在 50mL 锥形瓶中, 加入计量的引发剂、bipy、CuX(X = Cl, Br), 通入高纯氩气置换氧气, 然后加入预先用氩气除氧的单体, 在氩气气氛下密封. 将锥形瓶置于恒温油浴中进行聚合反应, 至预定时间后, 取出锥形瓶, 打开密封, 将反应液用四氢呋喃稀释后过滤, 然后倒入大量的甲醇中进行沉淀, 过滤、凉置、干燥, 得到端基为活性卤原子的聚合物. 在合成嵌段聚合物时只是用端基为活性卤原子的聚合物作为大分子引发剂使用, 其它步骤不变.

1.3 单体转化率、聚合物相对分子质量及其分布的测定

单体转化率用称重法测定. 聚合物的相对分子质量及其分布用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪测定, 温度 25℃, 淋洗剂为四氢呋喃, 流速 1.0mL/min, 柱子为 Shodex A803、A805. 用聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正.

2 结果与讨论

2.1 PSt-Cl 与丙烯酸酯的嵌段共聚

我们曾研究了氯乙腈/CuCl/bipy 引发的 St 的 ATRP 聚合^[10], 证明该体系为活性自由基聚合, 并且氯乙腈的引发效率较高, 所得 PSt 的相对分子质量分布也比较窄, 所以我们采用此引发体系合成了聚苯乙烯(PSt-Cl), 其数均相对分子质量为 $M_n = 11,600$, 相对分子质量分布 $M_w/M_n = 1.52$.

将 PSt-Cl 溶解在丙烯酸酯单体(MA、EA 或 BA)中, 在 CuCl/bipy 的催化作用下进行 ATRP 聚合, 所得聚合物的 GPC 谱图如图 1 所示. 为了证实 PSt-Cl 末端氯的活性在后处理过程中没有变化, 我们又在同样条件下进行了 St 的聚合, 所得 PSt 的数均相对分子质量为 27,200, 与理论预计值 26,400 吻合. 图 1 结果表明, 利用 ATRP, 在以上聚合体系中可以得到结构清晰的嵌段共聚物.

2.2 PSt-Cl 与 MMA 的嵌段共聚

在与图 1 相同的聚合条件下, 以 PSt-Cl 与 MMA 进行共聚时, 所得聚合物的 GPC 谱图出现了双峰分布(图 2). 图 2 中, 较低的相对分子质量峰正好对应于 PSt-Cl 的相对分子质量, 而较高的相对分子质量峰经分峰处理后对应的相对分子质量为 170,000, 这说明只有很少一部分 PSt-Cl 引发了 MMA 的聚合, 即 PSt-Cl 的嵌段效率较低.

造成上述差别的可能解释是: 当一部分 PSt-Cl 引发了 MMA 的聚合, 活性种转变为 PSt-*b*-PMMA-Cl 后, 聚合体系中同时存在 PSt-Cl 和 PSt-*b*-PMMA-Cl 两种含有活性氯原

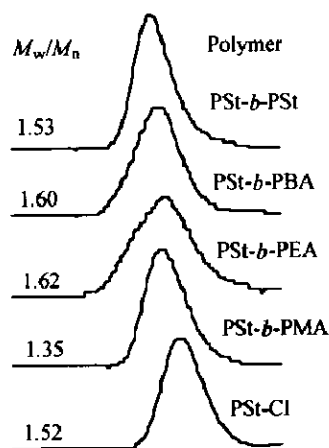


Fig.1 GPC curves of PSt-Cl, and Pst-*b*-polyacrylate block copolymers
Reaction conditions PSt-Cl4g, CuCl 0.35 mmol, bipy 0.70mmol, monomer 6.5g. The temperature, reaction time and monomer conversion for MA, EA, BA and St are 100℃, 5h and 44%, 120℃, 2h and 75%, 130℃, 6h and 45%, and 130℃ 2.5h and 81%, respectively

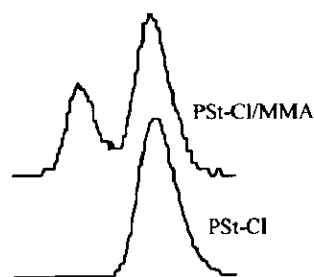


Fig. 2 GPC curves of PSt-Cl and PSt-*b*-PMA block copolymer
Reaction conditions PSt-Cl 4g, MMA 6.5g, CuCl 0.35mmol, bipy 0.70mmol, $T = 90^{\circ}\text{C}$, reaction time = 2h, monomer conversion = 75 %

子的大分子活性种, 它们的氯原子转移反应为一对竞争反应, 由于 PSt-*b*-PMMA-Cl 末端 C—Cl 键的断裂能低于 PSt-Cl 末端 C—Cl 键的断裂能, 它优先引发 MMA 聚合, 因此当 PSt-Cl 转化为 PSt-*b*-PMMA-Cl 至一定程度时, 剩余的 PSt-Cl 不再发生氯原子转移, 这样就造成了 PSt-Cl 的嵌段效率较低。

为了验证上述推测, 我们以模型化合物氯化苄代替 PSt-Cl 进行了 MMA 的 ATRP 聚合, 得到了相对分子质量很高, 即引发效率很低的实验结果(表 1)。

最近, Matyjaszewski 等^[11]研究了 1-苯基氯乙烷/CuCl/dNbipy 在二苯醚中引发 MMA 的 ATRP 聚合, 也发现了引发效率很低的类似实验现象。

Table 1 Initiation efficiency of benzyl chloride for ATRP of MMA

$t(\text{h})$	Conversion(%)	M_n, th	M_n, exp	M_w/M_n	Initiation efficiency
2.0	41.0	4100	27870	1.38	0.147
2.8	51.5	5150	33760	1.29	0.152
3.6	66.0	6600	40660	1.29	0.162
5.6	75.1	7510	43560	1.22	0.172

Reaction conditions: Benzyl chloride 1mmol, CuCl 1mmol, bipy 2mmol, MMA 100mmol, diphenyl ether 15g, $T = 110^{\circ}\text{C}$

2.3 Pst-Br 与 MMA 的嵌段共聚

若将 PSt-Cl 改换成 PSt-Br 作大分子引发剂, 在 CuBr/bipy 催化下进行 MMA 的 ATRP 聚合, 得到了与 PSt-Cl 相同的结果(图 3). PSt-Br 是以溴化苄为引发剂采用 ATRP 得到的, 其数均相对分子质量为 $M_n = 8, 100$, 相对分子质量分布 $M_w/M_n = 1.11$ 。

2.4 PMMA-Cl 与 St 的嵌段共聚

依据对图 2 实验数据的推测, 当用 PMMA-Cl 反过来引发 St 的 ATRP 聚合制备 PMMA-*b*-PSt 嵌段共聚物时, 由于 PMMA-Cl 末端 C—Cl 键断裂能低于 PMMA-*b*-PSt-Cl 末端 C—Cl 键断裂能, 因此嵌段效率应该非常高. 为了证明这种推测, 我们首先用 α, α' -二氯化苄为引发剂^[12], 在 CuCl/bipy 催化下合成了 PMMA-Cl ($M_n = 16, 000$, $M_w/M_n = 1.23$), 并以其为大分子引发剂分别进行了 St 和 MMA 的 ATRP 共聚合, 所得聚合物的 GPC 谱图如图 4 所示。

从图 4 可以看出, PMMA-*b*-PSt 的相对分子质量分布为单峰, 说明 PMMA-Cl 的引发效率是很高的. 另外一个值得注意的现象是: 当用 PMMA-Cl 引发 MMA 聚合时, 所得到的 PMMA 的相对分子质量分散指数 $M_w/M_n = 1.49$, 高于 PMMA-Cl 的分散指数 ($M_w/M_n = 1.23$), 而用 PMMA-Cl 引发 St 聚合时, 所得到的 PMMA-*b*-PSt 的相对分子质量分

散指数 $M_w/M_n = 1.24$.

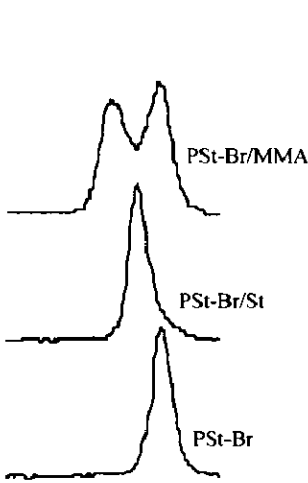


Fig. 3 GPC curves of PSt-Br and PSt-*b*-PMMA block copolymer

Reaction conditions PSt-Br/St: PSt-Br 5g, St 10g, CuBr 0.3mmol, bipy 0.60mmol, $T = 110^\circ\text{C}$, reaction time = 19h, conversion = 32%; PSt-Br/MMA: PSt-Br 5g, MMA 10g, CuBr 0.30mmol, bipy 0.60mmol, $T = 90^\circ\text{C}$, reaction time = 4h, conversion = 40%

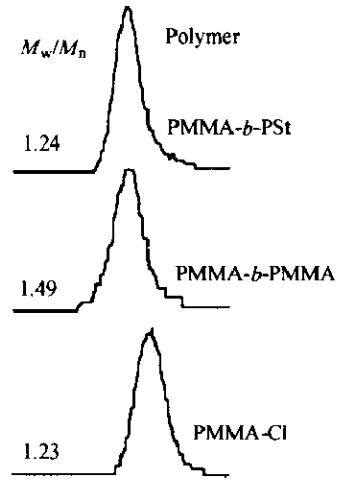


Fig. 4 GPC curves of PMMA-Cl and PMMA-*b*-PSt block copolymer

Reaction conditions PMMA-*b*-PSt: PMMA-Cl 9g, St 18g, CuCl 0.40mmol, bipy 0.80mmol, $T = 130^\circ\text{C}$, reaction time = 8h, conversion = 65%; PMMA-*b*-PMMA: PMMA-Cl 9g, MMA 18g, CuCl 0.40mmol, bipy 0.80mmol, $T = 90^\circ\text{C}$, reaction time = 2h, conversion 70%

用溴代异丁酸乙酯作为模型化合物代替 PMMA-Cl, 在 CuBr/bipy 催化下进行了 St 的 ATRP 聚合, 所得聚合物的数均相对分子质量 GPC 测定值与理论预计值十分吻合, 相对分子质量分布也很窄 ($M_w/M_n < 1.20$).

以上实验结果表明, 以 ATRP 反应制备的 PSt-Cl 作引发剂, 在 CuCl/bipy 催化下进行丙烯酸酯的 ATRP 聚合, 可以得到结构明确的嵌段共聚物, 相对分子质量分布较窄. 由于聚甲基丙烯酸甲酯末端 C—X 键的断裂能比聚苯乙烯末端 C—X 键的断裂能低, 因而先进行甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 聚合, 制得 PMMA-Cl, 然后再加入苯乙烯进行嵌段共聚可以得到完全的嵌段共聚物. 反之, 聚合产物的相对分子质量分布出现双峰, 嵌段效率较低.

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5615
- 2 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1995, 28: 1721~1723
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28: 7901~7910
- 4 Ando T, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1996, 29: 1070~1072
- 5 Jo S M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1996, 37(2): 272~273
- 6 Kotani Y, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1996, 29: 6979~6982

- 7 Coca S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30:2808~2810
- 8 WANG Xiaosong(王晓松), LUO Ning(罗宁), YING Shengkang(应圣康). *Hecheng Xiangjiao Gongye(合成橡胶工业)*, 1997, 20(2):115~117
- 9 Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30:4241~4245
- 10 FU Zhifeng(傅志峰), SHI Yan(石艳), JIAO Shuke(焦书科). *J Beijing Univ Chem Tech(北京化工大学学报)*, 1997, 24(3):26~29
- 11 Matyjaszewski K, Wang J L, Grimaud T, Shipt D A. *Macromolecules*, 1998, 31:1527~1534
- 12 FU Zhifeng(傅志峰), SHI Yan(石艳), JIAO Shuke(焦书科). *J Beijing Univ Chem Tech(北京化工大学学报)*, 1998, 28(4):95~97

EFFECT OF MONOMER POLYMERIZATION SEQUENCE ON THE SYNTHESIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE-*b*-STYRENE) BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

FU Zhifeng, SHI Yan, JIAO Shuke, HUANG Mingzhi

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The synthesis of poly(styrene-*b*-alkyl acrylate) and poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP) with CuX (X = Cl, or Br)/2, 2'-bipyridine (bipy) complex as the catalyst was studied in this work. When chlorine capped polystyrene (PSt-Cl) synthesized by ATRP was used to initiate the polymerization of methyl acrylate, ethyl acrylate or n-butyl acrylate in the presence of CuCl/bipy, well-defined poly(styrene-*b*-alkyl acrylate) block copolymers were obtained. However, when PSt-Cl or PSt-Br was used as macroinitiator to initiate the polymerization of methyl methacrylate with CuCl/bipy or CuBr/bipy as the catalyst respectively, there were two peaks in the GPC chromatogram, one of which was the same as that of the macroinitiator PSt-X (X = Cl, or Br), showing the blocking efficiency was low. While the ATRP of styrene with PMMA-Cl as the macroinitiator gave well-defined poly(methyl methacrylate-*b*-styrene) block copolymer. These results were explained according to the difference of C-X bond dissociation energy between PSt-X and PMMA-X (X = Cl, or Br).

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Block copolymer, Methyl methacrylate, Styrene