

用含偶氮基的聚苯乙烯大分子引发剂合成 两亲性嵌段共聚物*

潘加宇 董建华 邓 卓 丘坤元**

(北京大学高分子科学与工程系 100871 北京)

摘 要 采用含偶氮基的聚苯乙烯预聚物(PS-ACPC)作为引发剂,合成了苯乙烯(St)分别与甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸(β -羟丙酯)(HPMA)的嵌段共聚物,考察了 PS-ACPC 引发第二单体的聚合反应行为,以及影响第二单体转化率和均聚物含量、共聚物组成的因素.用溶解性、凝胶渗透色谱(GPC)、红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、动态接触角(DCA)等表征了嵌段共聚物.

关键词 两亲性嵌段共聚物,含偶氮基的聚苯乙烯大分子引发剂的合成,自由基嵌段共聚合,MAA 和 HPMA 单体

活性负离子聚合体系依次加入不同单体是目前合成嵌段共聚物最常用的方法.近来,自由基聚合方法已经成为合成嵌段共聚物的重要手段^[1],它的优点是:单体选择范围宽,能获得其它聚合方法得不到的共聚物;不象离子聚合那样对杂质敏感.自由基嵌段共聚合按引发方式可分为顺序引发剂(Sequential initiator)法^[2,3]、引发转移终止剂(Iniferter)法^[4]、高分子引发剂(Macroinitiator)^[5~7]法和自由基活性聚合^[8]等方法.

自由基嵌段共聚合方法能适用于两亲性聚合物的合成.本文采用苯乙烯的活性负离子聚合,而后经与 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰氯)终止合成了含偶氮基的聚苯乙烯预聚物(PS-ACPC)大分子引发剂.它受热时端基上的偶氮基分解产生的大分子自由基引发烯类单体聚合,得到以 St 为第一单体,MAA,HPMA 为第二单体的嵌段共聚物.虽然文献报道由相应的单体悬浮聚合^[9],水溶液中单体依次聚合^[10]制备 PMAA-*b*-PS,或用聚偶氮酯引发剂进行单体的依次聚合合成 PS-*b*-PMAA^[11];此外还由丙烯酸乙酯与苯乙烯的嵌段共聚物的水解制备成 PAA-*b*-PS^[12].但这些共聚物中两段的分子量不易控制.本文所用的负离子活性聚合则可控制 PS 段分子量.由于 HPMA 带有活泼氢,不能直接用活性苯乙烯负离子引发共聚.文献^[13]是将羟乙基保护转变成三甲基硅氧乙基进行负离子共聚,然后水解得到 PS-*b*-PHEMA,而本文采取将聚合活性中心由负离子转变成自由基聚合,HPMA 的羟基无须保护可直接聚合.本文研究了影响聚合反应的主要因素,并对嵌段共聚物进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACPA),为 Aldrich Co. 产品,含量 75%,m. p. 125℃ 分

* 1997-05-09 收稿,1997-09-01 修稿;国家自然科学基金(项目编号 29574151)资助项目; ** 通讯联系人

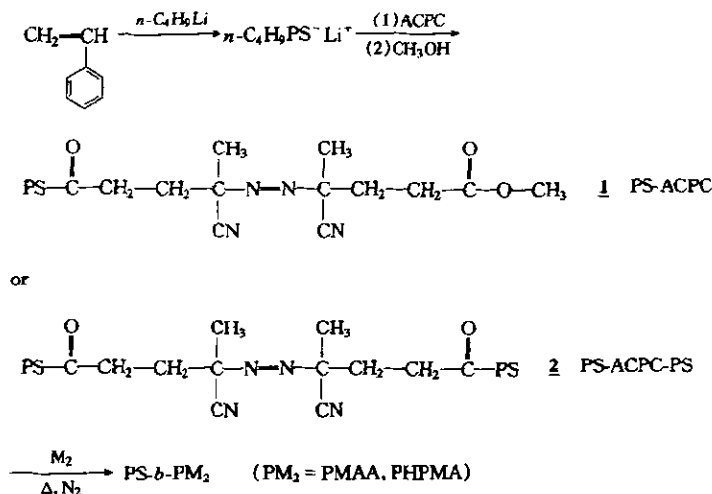
解.经冷阱脱去 10% 水分后使用.苯乙烯(St)经 10% w. t. NaOH 水溶液和蒸馏水洗涤,无水 Na_2CO_3 及 CaH_2 干燥后,重蒸二次.甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸(β -羟丙酯)(HPMA)、二氯亚砷、苯、四氢呋喃、甲醇、环己烷、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)等均为国产试剂,按常规方法纯化后使用.丁基锂的苯溶液按文献^[14]方法合成.4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰氯)(ACPC)按照文献^[2,3]所示方法以 ACPA 为起始原料合成.

1.2 PS-ACPC 预聚物的合成

将带搅拌子的干燥圆底烧瓶塞好翻口橡皮塞,用带针头的三通管反复抽气充氮三次,依次用注射器注入苯,四氢呋喃,丁基锂溶液,用密封胶将所有针孔封住,搅拌 5min 后,注入苯乙烯单体,体系变为暗红色.将针孔封住,反应 1~1.5h.从体系中抽出少量聚合物溶液注入甲醇中,得到的 PS 作为测定分子量样品.同时将已配制的 ACPC 的苯溶液(1.35g/10mL 苯),注入反应瓶中直至体系完全褪色后,再继续搅拌 10min.将聚合物溶液用大量甲醇沉淀,抽滤得浅黄色固体 PS-ACPC 预聚物.用四氢呋喃溶解后,再用甲醇沉淀纯化得白色固体,常温真空干燥后称重,低温避光保存.

1.3 嵌段共聚物的合成

合成嵌段共聚物的反应式如下:



聚合管中加入一定量的 PS-ACPC、第二单体以及苯溶剂,混溶后通氮气 10min,熔封聚合管,放入恒温浴中,在一定温度下反应一段时间后破管,用大量庚烷沉淀反应物.干燥,称重. CH_3OH 抽提去第二单体均聚物,环己烷抽提苯乙烯均聚物,得到的产物是嵌段共聚物.

1.4 表征

苯乙烯均聚物以及苯乙烯与 HPMA 的共聚物的分子量在 GPC Waters 208 仪上测定,以 THF 为淋洗剂,经 PS 标样计算分子量;红外光谱在 Nicolet 5MX 仪上测试, KBr 压片;核磁共振谱在 Bruker ARX 400 Spectrometer 上测试,以氘代 DMSO 为溶剂, TMS 为外标;动态接触角在 DCA-322 测定仪上测定.

2 结果与讨论

2.1 PS-ACPC 的合成与表征

合成 PS-ACPC 预聚物的反应产率接近于 100%。具体数据如表 1 所示。

Table 1 Synthesis of prepolymer by anionic polymerization

Benzene (mL)	THF (mL)	<i>n</i> -BuLi (mL)	St (mL)	ACPC (g)	$(\overline{M}_n)_{PS}$	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)_{PS}$	$(\overline{M}_n)_{PS-ACPC}$	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)_{PS-ACPC}$
100	4.5	18	14.5	1.0	3270	1.5	3920	2.5
100	4.8	18	20.0	1.3	6590	1.3	6950	2.0
100	4.8	12	20.0	0.6	10800	1.4	14400	2.1

从 GPC 所测得分子量及分布数据可看出, PS-ACPC 的分子量分布比 PS 要大, 这是因为 ACPC 是二酰氯结构, 它可以接上一个 PS 形成结构 1, 也可以同时接上二个 PS 形成结构 2, 使分子量分布变宽。但从 $\overline{M}_n$ 变化不大这一点来看, 大多数 ACPC 只接了一个 PS, 即主要为 1 结构。

PS-ACPC ($\overline{M}_n = 2600$) 的 IR 谱图有苯基在 700、750、1600 cm^{-1} 吸收峰和 1740 cm^{-1} 处的端基 C=O 吸收峰, 可以证明 ACPC 已经接到了聚苯乙烯上。但分子量较大的 PS-ACPC ($\overline{M}_n > 3000$), 其红外光谱图上端基的 C=O 吸收峰呈肩形。

2.2 PS-*b*-PMAA 的合成与表征

以 PS-ACPC 作为引发剂、苯为溶剂在 75℃ 下进行封管聚合, 端基的偶氮官能团分解产生的大分子自由基引发第二单体 (MAA) 聚合, 聚合时间为 22h, 得到嵌段共聚物。实验数据列入表 2。

由表中数据可以看出, 当配比 W_{M_2}/W_{PS} 较小时, MAA 转化率很低, 随着 W_{M_2}/W_{PS} 配比的升高, 转化率也升高。文献[11]曾报道用聚偶氮酯引发剂制得的 pre-PS 预聚物引发 MAA 在苯中聚合时, 也发现 MAA/pre-PS 增大时第二单体转化率增大的现象, 但在配比高达 3:1 时, MAA 转化率明显下降。

粗产物分别经甲醇和环己烷抽提, 得三个部分。甲醇抽提下来的部分包括 PMAA 均聚物以及 MAA 段较长的嵌段共聚物, 环己烷所溶解部分包括 PS 均聚物以及 PMAA 段较短的嵌段共聚物, 这是分别由相应的 IR 谱图证实的。有报道在乙酸甲壳素盐 (chitosan acetate salt) 存在下, 利用自由基活性聚合的方法制得嵌段共聚物 PMAA-*b*-PS, 也发现抽提物质成分不均一的现象^[10]。

随着配比 MAA/PS 的增加, $W_1(\%)$ 增加, $W_2(\%)$ 下降, 但最后纯化所得的嵌段共聚物的重量百分数 $W_3(\%)$ 都较低。两段的分子量比 $\overline{M}_2/\overline{M}_1$ 也随着配比 MAA/PS 的增加有增加的趋势。

最后得到的嵌段共聚物的 IR 谱图有 700、750、1600、3030 cm^{-1} 处的苯环特征谱带以及 1720 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰及 2700~3500 cm^{-1} 处的宽峰, 说明有一 -COOH 基, 因此得到的为 PS-*b*-PMAA。

Table 2 PS-*b*-PMAA prepared by the block copolymerization of prepolymer with MAA

$\overline{M}_1$	W_{PS} (g)	W_{M_2} (g)	W_{M_1}/W_{PS}	W_0 (g)	Conv. (%)	W_1 (g)(%)	W_2 (g)(%)	W_3 (g)(%)	$\overline{M}_2/\overline{M}_1$
3270	5.990	2.920	0.49	6.802	27.8	2.075(30.5)	0.932(13.7)	3.795(55.8)	2.15
3270	1.080	1.020	0.94	1.757	66.4	0.849(48.3)	0.462(26.3)	0.446(25.4)	2.11
6590	7.100	1.620	0.23	7.081	trace	1.891(26.7)	4.808(67.9)	0.382(5.4)	1.62
6590	0.209	0.127	0.61	0.292	65.4	0.182(62.5)	0.080(27.4)	0.030(10.1)	1.51
6590	1.880	1.810	0.96	3.272	76.9	1.338(40.9)	0.995(30.4)	0.939(28.7)	
6590	0.196	0.301	1.54	0.491	98.0	0.379(77.2)	0.086(17.5)	0.026(5.3)	5.06
10800	6.410	1.280	0.20	6.250	trace	1.644(26.3)	4.012(64.2)	0.594(9.5)	4.24
10800	1.042	0.970	0.93	1.567	54.1	1.039(66.3)	0.360(23.0)	0.168(10.7)	5.21
18610	2.780	0.490	0.18	2.669	trace	0.523(19.6)	1.847(69.2)	0.299(11.2)	
19100	0.400	0.450	1.12	0.814	92.0	0.103(12.7)	0.462(56.7)	0.249(30.6)	

Block copolymerization condition: in 20% benzene solution at 75°C for 22h; Extraction time 24h; $\overline{M}_1$: $\overline{M}_n$ of PS segment; W_{PS} : Weight of PS-ACPC; W_{M_2} : Weight of second monomer; W_0 : Total weight of crude product; Conv.: Calculated from " $[(W_0 - W_{PS})/W_{M_1}] \times 100\%$ "; W_1 : Weight of fraction extracted by CH_3OH ; W_2 : Weight of fraction extracted by cyclohexane; W_3 : Weight of "Pure" block polymer; $\overline{M}_2$: $\overline{M}_n$ of PMAA segment in block polymer calculated from ^1H -NMR spectrum

由于极性相差较大的两种链段结合在一条分子链中, PS-*b*-PMAA 不溶于绝大多数溶剂, 如苯、甲苯、THF、二氧六环、乙醇、乙酸等, 能找到的溶剂是 DMF 和 DMSO(但溶解也很缓慢). 用氘代的 DMSO 为溶剂测 ^1H -NMR 谱, 从烷基上质子的积分值 *A* 和苯环上的质子积分值 *B*, 按下公式得出 MAA 段的分子量.

$$M_2 = 86/104 \times (A/B - 0.6) M_1$$

所制得 PS-*b*-PMAA 的 PMAA 段分子量都比 PS 段高.

最后所得的“纯”嵌段共聚物的收率很低(约 10%), 这是由于 PS-ACPC 预聚物绝大多数是 1 结构, 偶氮基只有一端为大分子, 另一端为 ACPC 残基. 加热使偶氮基分解后, 形成大分子和小分子两种自由基, 小分子自由基引发形成 PMAA 均聚物. 另外, 在抽提时, 抽下来的不只是各自的均聚物, 不可避免还有一些嵌段共聚物. 所有这些因素, 都导致了最后产率的降低.

本文选用带有 α -甲基的 MAA, HPMA 等作为第二单体, 是考虑到带有 α -甲基的单体的终止方式趋向于歧化终止, 从而有利于得到主要为 A-B 型嵌段共聚物.

2.3 PS-*b*-PHPMA 的合成与表征

当第二单体为 HPMA 时, 以四氢呋喃为溶剂, 75°C 下聚合 22h, 得到的结果列入表 3, 各符号意义同表 2.

将抽提后所得到的三个部分分别测 IR 谱, 均可看见有 700、750、1600 cm^{-1} 处苯环吸收峰、1075 cm^{-1} 处二级醇的 C—OH 峰, 1735 cm^{-1} 处的 C=O 峰及 3450 cm^{-1} 处 O—H 峰, 只是相对强度不同, 说明这三个部分里都含有嵌段共聚物. 与引发 MAA 共聚合相似, 最后生成嵌段共聚物的产率也很低.

Table 3 PS-*b*-PHPMA prepared by the block copolymerization of prepolymer with HPMA

$\overline{M}_1$	d_{PS}	$W_{PS}(g)$	$W_{M_1}(g)$	W_{M_1}/W_{PS}	$W_0(g)$	Conv. (%)	$W_1(g)(\%)$	$W_2(g)(\%)$	$W_3(g)(\%)$	$\overline{M}_B$	d_B
3270	1.50	1.800	1.000	0.56	1.897	9.7	0.522(27.5)	0.630(33.2)	0.745(39.3)	12010	2.08
6590	1.28	2.620	1.053	0.40	2.920	28.5	0.981(33.6)	/	/	8730*	1.74*
6590	1.28	0.183	0.116	0.63	0.205	19.0	0.062(30.2)	/	/		
6590	1.28	0.198	0.212	1.07	0.351	72.2	0.216(61.5)	0.115(32.9)	0.020(5.6)		
6590	1.28	0.185	0.307	1.66	0.395	68.4	0.230(58.3)	/	/		
10800	1.40	2.591	1.030	0.40	2.777	18.1	0.814(29.3)	/	/	13360*	1.87*
14800	1.85	0.987	1.027	1.04	1.620	61.7	0.262(16.2)	1.358(83.8)	0		
18610	2.00	2.850	0.910	0.32	3.338	53.6	0.567(17.0)	/	/	22330*	2.80*
19100	1.50	0.900	0.450	0.50	1.320	93.3	0.218(16.5)	/	/		

$\overline{M}_B$: $\overline{M}_n$ of block polymer; d_{PS} and d_B : Molecular weight distribution of prepolymer and block copolymer, respectively.

The other as Table 2; * Mixture of W_2 and W_3

从分子量数据可见,产物的分子量 $\overline{M}_B$ 比预聚物分子量提高了,而且分布变宽,说明确实形成了嵌段共聚物。

2.4 PS-*b*-PMAA 和 PS-*b*-PHPMA 的表面动态性能

Table 4 DCA of the prepolymer and block polymer

Sample	M_1	M_2	$T(^{\circ}C)$	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$
PS*	41600	/	25	97.94	78.36	19.58
PS- <i>b</i> -PMAA	3270	7050	25	88.78	0	88.78
PS- <i>b</i> -PHPMA	3270	8740	25	94.84	55.42	39.42

Wetting Medium Surface Tens. (dynes/cm): 72.6 (water). θ_a : The advancing contact angle. θ_r : The receding contact angle. $\Delta\theta$ Calculated from $\theta_a - \theta_r$. * Initiated with α, α' -azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN) in benzene

从苯乙烯均聚物 PS、嵌段共聚物 PS-*b*-PMAA 和 PS-*b*-PHPMA 的动态接触角数据(表 4)可以看出,与 PS 相比,嵌段共聚物前进角 θ_a 变化较小,后退角 θ_r 下降,尤其是 PS-*b*-PMAA 的 θ_r 下降非常显著。由于 θ_a 表征的是聚合物在空气中的原始表面状态(低表面能的 PS 段在表面富集),所以变化不大,而 θ_r 表征的是聚合物在介质改变后链段再取向的情况,亲水链段向表面移动,引起嵌段共聚物的 θ_r 下降。在 M_1 和 M_2 基本相同的情况下,由于 PMAA 链段的亲水性比 PHPMA 链段大,所以 PS-*b*-PMAA 的 θ_r 比 PS-*b*-PHPMA 的下降更大。

REFERENCES

- 1 Si K, Dong L S, Qiu K Y. Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 82~89
- 2 Simionescu Cr I, Sik K G, Comanita E, et al. Eur Polym J, 1984, 20: 467~470
- 3 Dong L S, Qiu K Y, Lu W K, et al. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (1): 109~114
- 4 Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 127~131

- 5 Qiu K Y. Petrochemical Technology(石油化工), 1993, 22(6):409~418
- 6 Ueda A, Nagai S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22:1783~1787
- 7 Yang D C. Chemistry, 1989, (5):15~22
- 8 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Polym Prep, 1994, 35(2):582
- 9 Brown C W, Taylor G A. J Appl Polym Sci, 1969, 13:629~636
- 10 Kataoka S, Ando T. Polymer, 1984, 25:507~510
- 11 Fang T R, Xu S X, Lei Y. Polym Bull, 1989, 22:317~324
- 12 Niwa M, Katsurada N, Higashi N. Macromolecules, 1988, 21, 1878~1880
- 13 Liu G, Smith C K, Hu N, et al. Macromolecules, 1996, 29, 220~227
- 14 Wu C P, Zhou C H, Li F S. Polymer Chemistry Experiment. Hefei: Anhui Sci and Tech Press. 1989. 162

SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC BLOCK POLYMER BY POLYSTYRENE CONTAINING AZO GROUP MACROINITIATOR

PAN Jiayu, DONG Jianhua, DENG Zhuo, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A new kind macroinitiator PS-ACPC has been synthesized via two steps reaction, i. e. anionic polymerization of styrene, followed by end-capping the resulting living polystyrene with 4, 4'-azobis (4-cyanopentanoyl chloride). The prepolymer PS-ACPC containing azo group with molecular weight 3000 to 19000 can be used as a macroinitiator for block copolymerization. When it was mixed with methacrylic acid (MAA) or β -hydroxypropyl methacrylate (HPMA) in benzene or tetrahydrofuran solvent at 75°C. The decomposition of azo group on PS-ACPC took place and the PS radical would initiate the second monomer block copolymerization. The resulting block copolymers were characterized by solubility property, GPC, IR, NMR and DCA analysis. It was found that the molecular weights of block copolymers, i. e. PS-*b*-PMAA, PS-*b*-PHPMA, are higher than that of prepolymer, respectively, and the descending order of contact angle is PS > PS-*b*-PHPMA > PS-*b*-PMAA.

Key words PS macroinitiator containing azo group, Methacrylic acid and β -hydroxypropyl methacrylate monomers, Free radical block copolymerization, Amphiphilic block copolymer