

ABA 型两亲嵌段共聚物的合成及表征*

袁金颖^{1,2**} 魏高原¹ 王延梅² 潘才元²

(¹北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

(²中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 以 α, α' -二溴代二甲苯为引发剂, CuBr/2, 2'-联吡啶为催化体系, 制备了双溴端基的分子量分布窄的聚苯乙烯(MWD = 1.18). 再以此作为大分子引发剂, 实现了甲基丙烯酸对硝基苯酯的原子转移自由基聚合, 制得了分子量可控且分子量分布窄的 ABA 型嵌段共聚物, 再经水解、酸化, 得到了聚甲基丙烯酸-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸 ABA 型两亲嵌段共聚物.

关键词 原子转移自由基聚合, 两亲嵌段共聚物, 活性聚合

嵌段共聚物的制备主要可以通过活性聚合、带官能团的大分子偶联反应等途径来实现. 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. 其中离子型聚合对反应条件要求比较苛刻, 可聚合的单体也较少, 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合的单体多、反应条件温和、易控制, 易于实现工业化生产, 近年来受到了高度重视. 原子转移自由基聚合反应 (Atom transfer radical polymerization, ATRP) 是最近发展起来的一种活性自由基聚合方法. 目前, 已进行了多种引发体系、多种催化体系对多种单体的原子转移自由基聚合的研究^[1-13].

两亲嵌段共聚物以往主要是利用离子聚合方式制备的. 本文中, 我们采用 ATRP 方式, 以 α, α' -二溴代二甲苯为引发剂, CuBr/2, 2'-联吡啶为催化体系, 制得了双溴端基的聚苯乙烯 (Br-PSt-Br). 以此作为大分子引发剂, 实现了甲基丙烯酸对硝基苯酯 (NPMA) 的原子转移自由基聚合, 制得 ABA 型嵌段共聚物 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA. 再经水解和酸化处理, 得到了聚甲基丙烯酸-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸 (PMAA-*b*-PST-*b*-PMAA) ABA 型两亲嵌段共聚物, 并对聚合物的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料的制备及纯化

苯乙烯 (St) 使用前经减压蒸馏; NPMA 由甲基丙烯酰氯与对硝基苯酚在三乙胺存在下反应制得, 用石油醚与乙醇的混合溶液 (体积比 6:1) 重

结晶^[14]; CuBr 经冰醋酸、甲醇反复洗涤, 真空烘干后密封避光保存^[15]; 2, 2'-联吡啶 (bpy) 为分析纯, 未经处理直接使用; α, α' -二溴代二甲苯 (Aldrich, 98%) 用苯重结晶.

1.2 聚合物的制备及纯化

1.2.1 大分子引发剂 Br-PSt-Br 的制备 在底部为球形的 30 mL 封管中, 依次加入 0.36 g CuBr、1.18 g bpy、0.333 g α, α' -二溴代二甲苯及 25 g St, 加入搅拌子, 经液氮冷却-抽真空-充氮-解冻, 重复 3 次, 真空封管. 在 110℃ 的油浴中反应 8 h. 以四氢呋喃为溶剂, 甲醇为沉淀剂纯化聚合物, 真空干燥至恒重.

1.2.2 嵌段共聚物 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA 的制备 仍采用封管聚合. 催化体系为 CuBr/bpy, 引发剂为大分子引发剂 Br-PSt-Br. 在 110℃ 反应一定时间后, 取出, 冷水冷却. 打开封管, 取样测 ¹H-NMR (氘代二甲基亚砜为溶剂) 以计算转化率. 纯化步骤同上.

1.2.3 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA 的制备 取 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA 样品 1 g 溶于 10 mL THF, 加入 1 mL 三乙胺及 1 mL KOH 溶液 (40%), 75℃ 回流 48 h. 滴入甲醇中得白色沉淀, 过滤, 真空干燥. 产物用 10 mL THF 溶解, 加入 5 mL 浓盐酸, 保温 40℃ 水解 2 h 后倾入 200 mL 水中, 产生白色沉淀, 沉淀经多次水洗至中性, 真空干燥.

* 2000-11-13 收稿, 2000-12-26 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 29774027; 59903006); ** 通讯联系人

1.3 聚合物的结构表征

样品的¹H-和¹³C-NMR谱在 Bruker DMX-500型核磁共振仪上测定.聚合物的分子量及其分布在 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪上测定,THF 为流动相,柱温 25℃,以单分散性的聚苯乙烯标样作普适校正.热分析在 DSC-2C(Perkin-Elmer)上进行,氮气保护,升温速度为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 Br-PSt-Br 的制备及表征

由 ATRP 方式实现的 St 的聚合已经证实为活性自由基聚合^[1].我们制备的 PSt 的¹H-NMR 谱图在 δ = 4.4 处出现了与末端溴相邻的次甲基氢的共振吸收峰.而且在 δ = 4.8 ~ 6 没有吸收峰,说明末端基溴没有脱去.根据苯环氢与此次甲基氢的共振吸收峰的峰面积积分值之比,可得 Br-PSt-Br 的分子量为 11280;此样品的 GPC 谱图为一对称的单峰,由 GPC 测得的分子量为 11780,与由¹H-NMR 谱计算得到的分子量很接近,分子量分布很窄,为 1.18.

2.2 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA 的制备及表征

以上述 Br-PSt-Br 作为大分子引发剂,实现了 NPMA 的 ATRP 方式的聚合.转化率是利用试样的¹H-NMR,根据剩余的不饱和氢和苯环氢的比例,由式(1)计算得到的,计算结果见表 1.

转化率(Conv) = (1 - 2I_{5.8}/I_{8.2}) × 100% (1)
式中,I_{5.8}为单体 NPMA 的双键上的一个亚甲基氢(δ = 5.8)的积分值,I_{8.2}为苯环上与硝基相邻的两个苯环氢(δ = 8.2)的积分值.

Table 1 The ATRP of NPMA initiated by Br-PSt-Br ^a						
No	Reaction time(h)	Conv (%)	M _{n,th}	M _{n,GPC}	M _w /M _n	M _{n,NMR^b}
1	2	7.5	13550	12400	1.39	14100
2	5	16.5	15670	13600	1.36	15780
3	8	26.2	17950	15280	1.37	18010
4	12	36.4	20360	17090	1.29	21010
5	18	47.9	23070	19800	1.27	23430
6	24	56.8	25160	20750	1.35	26200
7	40	63.1	26650	23560	1.45	28290

^aPolymerization condition:[NPMA]:[Br-PSt-Br]:[CuBr]:[bpy] = 100:1:2:6,temperature:110℃
^bCalculated by ¹H-NMR data of related PMMA-*b*-PSt-*b*-PMMA

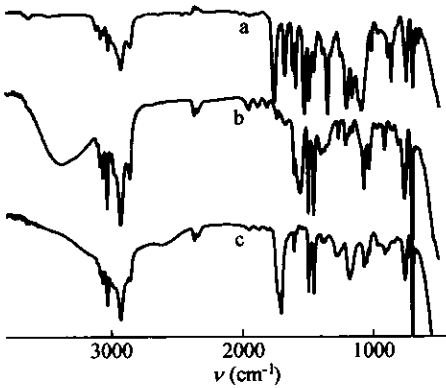


Fig. 1 FT-IR spectra of PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA(a), PKMA-*b*-PSt-*b*-PKMA (b), and PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA(c)

是酯羰基的特征峰,1524 cm⁻¹和 1349 cm⁻¹的两个峰为硝基的特征峰.所得嵌段共聚物只在 PNPMA 组分含量较少时才溶于氘代氯仿;当 PNPMA 组分较多时,在常规的氘代试剂中均溶解性不好,所以只做了 PNPMA 组分较少的试样的¹H-NMR(图 2),δ = 8.2 为苯环上与硝基相邻的两个苯环氢的吸收峰,与酯基相邻的两个苯环氢的吸收峰和 PSt 段的苯环氢的吸收峰叠合.

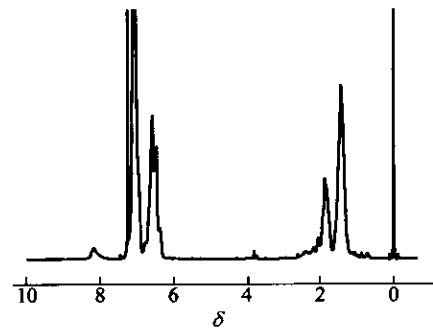


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA (Sample No.1)

为了确定所合成的嵌段共聚物中是否存在聚苯乙烯均聚物,我们用环己烷作溶剂,在脂肪抽提器中对共聚物抽提 48 h 后,蒸干环己烷,发现几乎没有聚合物残留.因此可以认为所合成的嵌段共聚物中不存在聚苯乙烯均聚物.

根据 ATRP 机理^[1],嵌段共聚物的理论数均分子量(M_{n,th})可以由式(2)求得:

M_{n,th} = M_{n,PSk} + W_{NPMA} × Conv ÷ [I] (2)

其中 M_{n,PSk} 为大分子引发剂 Br-PSt-Br 的数均分子量,W_{NPMA} 为单体 NPMA 的投料(克数),[I] 为引发剂的摩尔数,计算结果也列于表 1.

图 1(a)为所得聚合物的红外光谱,1755 cm⁻¹

由 GPC 测试得到了嵌段共聚物的数均分子量($M_{n, GPC}$)和分子量分布(M_w/M_n)(见表 1), 由于所用标样为聚苯乙烯, PNPMA 段的溶液性质与标样有一定差别, 导致 $M_{n, GPC}$ 与 $M_{n, th}$ 有一定差距, 但分子量分布很窄。

2.3 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA 的制备与表征

将一系列 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA 的样品在碱性条件下水解, 先得到的是聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸钾盐的嵌段共聚物, 即 PKMA-*b*-PSt-*b*-PKMA, 其红外光谱如图 1(b)所示, 原 1755 cm^{-1} 处的吸收峰完全消失, 而在 1555 cm^{-1} 处出现羧酸盐的羰基吸收峰, 说明水解反应已完成, PNPMA 段已完全变为 PKMA。酸化反应后则得到 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA, 从红外光谱(图 1c)看, 1555 cm^{-1} 峰消失, 而在 1710 cm^{-1} 出现新的吸收峰, 为酸的羰基吸收峰, 说明酸化反应完全^[16]。

图 3 为 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA 的 DSC 曲线, 在 100°C 和 230°C 处出现的转折分别对应着 PSt 相区和 PMAA 相区的玻璃化转变, 表明共聚物具有两相结构。

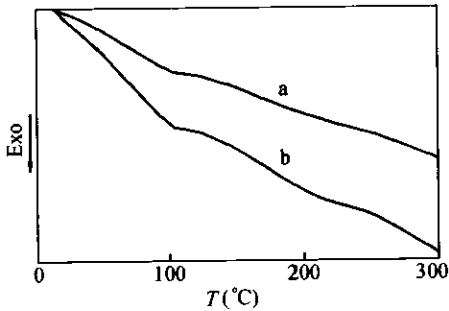


Fig. 3 DSC curves of PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA copolymers
a) From Sample 3 in Table 1; b) From Sample 6 in Table 1

2.4 嵌段聚合的活性聚合特征的确认

图 4 是以 Br-PSt-Br 引发的 NPMA 在 110°C 下聚合的动力学曲线。可以看出, $\ln([M]_0/[M])$ 对 t 的关系在较低的转化率下呈现线性关系, 而在高转化率下有所偏离。这可能是因为随着转化率的升高, 分子量增大, 聚合体系的粘度增大, 单体的扩散速度降低, 致使聚合速率下降。或者说链自由基浓度在转化率低于 60% 时基本上是一常数, 没有明显的终止反应; 而在转化率较高时, 终止反应变得明显起来。分子量分布随转化率的变化趋势也可证实这点。

$M_{n, GPC}$ 给出的只是 PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA 的

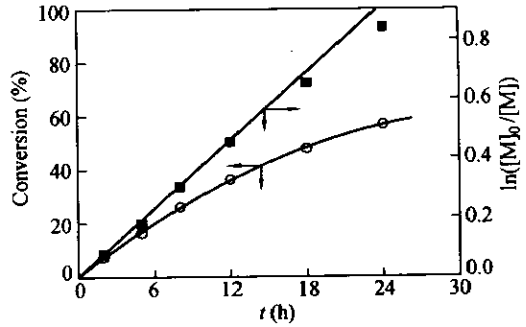


Fig. 4 Plots of conversion and semilog of $[NPMA]_0/[NPMA]$ against polymerization time for the ATRP of NPMA in the presence of Br-PSt-Br/CuBr/bpy

相对分子量。为了得到更准确的分子量数据, 我们对水解得到的 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA 在四丁基氢氧化胺存在下, 在 THF 中与碘甲烷反应, 得到了聚甲基丙烯酸甲酯与聚苯乙烯的嵌段共聚物, 并用氘代氯仿做溶剂, 测得了 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。谱图上在 $\delta = 9$ 以上没有吸收峰, 说明酯化完全, 在 $\delta = 3.6$ 出现了酯甲基氢的吸收峰。此吸收峰的积分值与 $\delta = 6.3 \sim 7.0$ 的苯环氢吸收峰的积分值相比较, 即可由式(3)计算得到较准确的数均分子量(列于表 1)。

$$M_{n, NMR} = M_{n, PSt} + [(5 \cdot I_{7.0} \cdot M_{NPMA}) / (3 \cdot I_{3.7} \cdot M_{St})] \cdot M_{n, PSt} \tag{3}$$

图 5 是 $M_{n, NMR}$, M_w/M_n 与转化率的关系, $M_{n, NMR}$ 随转化率升高而增大, 并与 $M_{n, th}$ 基本吻合; M_w/M_n 在转化率低于 60% 时小于 1.4, 而在高转化率下, 略为变宽。

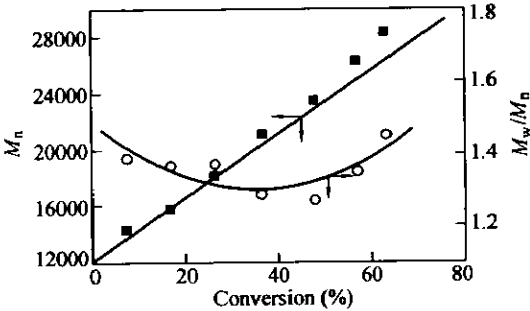


Fig. 5 Dependence of $M_{n, NMR}$ and M_w/M_n on the conversion of polymerization of NPMA by ATRP, using Br-PSt-Br as initiator

综上所述, 用 ATRP 方式制得窄分布的 Br-PSt-Br, 以此作为大分子引发剂, 可以用 ATRP 方式实现 NPMA 的聚合, 得到分子量可控, 分子量分

布较窄的 ABA 型嵌段共聚物,再经水解、酸化,制得 ABA 型两亲嵌段共聚物 PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA.

有关 ABA 型两亲嵌段共聚物的自组装及溶液性质正在进一步研究之中.

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901 ~ 7910
- 2 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 3 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 4 Matyjaszewski K, Wang J L, Grimaud T, Shipp D A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1527 ~ 1534
- 5 Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1997, 30: 4507 ~ 4510
- 6 Uegaki H, Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1997, 30: 2249 ~ 2253
- 7 Patten T E, Xia J, Abernathy T, Matyjaszewski K. *Science*, 1996, 272: 866 ~ 868
- 8 Wang Xiaosong(王晓松), Luo Ning(罗宁), Ying Shengkang(应圣康). *J Functional Polym(功能高分子学报)*, 1998, 11(1): 1 ~ 8
- 9 Pan Caiyuan(潘才元), Lou Xudong(楼旭东), Wang Yingli(王颖莉), Wu Chengpei(吴承佩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 311 ~ 316
- 10 Guo Jianhua(郭建华), Luo Xian'an(罗贤安), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (6): 725 ~ 730
- 11 Chen X P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 8301 ~ 8305
- 12 Chen G Q, Wu Z Q, Wu J R, Li Z C, Li F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 232 ~ 234
- 13 Li Zengchang(李增昌), Wu Chengpei(吴承佩), Pan Caiyuan(潘才元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 330 ~ 334
- 14 Patai S, Bentov M, Reichmann M E. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 845 ~ 847
- 15 Keller N R, Wycoff D H. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1 ~ 3
- 16 Brown C W, White I F. *J Polym Sci*, 1972, 16(10): 2671 ~ 2676

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF ABA TYPE AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS

YUAN Jinying^{1,2}, WEI Gaoyuan¹, WANG Yanmei², PAN Caiyuan²

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) is a kind of useful method for the realization of living polymerization and syntheses of block copolymers. Polystyrene double-capped with bromine (MWD = 1.18), Br-PSt-Br, was synthesized by ATRP method using α , α' -dibromoxylene as initiator and CuBr/2,2'-bipyridine as catalyst and ligand at 110°C. Then using the Br-PSt-Br as difunctional macromolecular initiator, ATRP of *p*-nitrophenyl methacrylate (NPMA) was realized and ABA type block copolymers, PNPMA-*b*-PSt-*b*-PNPMA, were synthesized. After hydrolyzation and acidition, amphiphilic ABA type block copolymers of methyl methacrylic acid and styrene, PMAA-*b*-PSt-*b*-PMAA, were prepared.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Amphiphilic block copolymer, Living polymerization