

·研究简报·

马来酸酐和苯乙烯的可逆加成-断链链转移聚合及 新型嵌段共聚物的合成*

朱明强 魏柳荷 周 鹏 杜福胜 李子臣 李福绵**

(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)

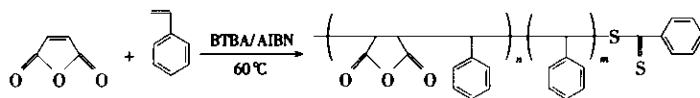
关键词 可控聚合, 可逆加成-断链链转移, 交替共聚, 嵌段共聚物

马来酸酐和苯乙烯是被广为研究的一对电荷转移复合物(Charge transfer complex, 简称 CTC), 而且能通过通常的自由基聚合发生交替共聚^[1]. 所得的聚合物由于酸酐基团的存在, 很易进行大分子改性得到具有某些特殊功能的高分子. 不过, 所得共聚物的分子量难以控制且分子量分布也较宽.

近年来发展起来的“活性”/可控自由基聚合越来越为人们所关注, 因为采用这种方法不仅可对聚合物的分子量进行设计, 同时分子量分布也较窄, 也不需要活性离子型聚合那样严格的聚合条件. 关于烯类单体的活性自由基聚合迄今主要有氮氧自由基聚合^[2]、原子转移自由基聚合^[3], 以及以后发展起来的自由基可逆加成-断链链转移聚合(Radical reversible addition-fragmentation chain transfer, 简称 RAFT)^[4]等. 这些方法各有其长处和不足. RAFT 聚合是通过用硫羰基硫化物作为一种可逆的“戴帽”剂, 通过自由基机理得到“活性”聚合物链^[4]. RAFT 聚合体系的特征之一是其催化体系不含过渡金属, 联吡啶, 或胺. 因此, 这一引发体系可适用于酸性或碱性等功能性单体. 不过, RAFT 体系的显著不足就是在嵌段共聚物的制备过程中不可避免地混入均聚物杂质, 这是其引发体系本身所决定的.

给电子单体和受电子单体的“活性”/可控自由基共聚是一个非常重要的课题, 但文献报道较

少. Matyjaszewski 等报道了丙烯酸丁酯与异丁基乙烯基醚的 ATRP 以期得到分子量可控的交替共聚物^[5]. 本实验室曾报道过通过 ATRP 方法合成 N-2-乙酰氧乙基马来酰亚胺(AEMI)和 N-苯基马来酰亚胺(PhMI)与苯乙烯的具有可控分子量的交替共聚物^[6,7]. 但在研究典型受电子单体马来酸酐与给电子单体的可控自由基聚合时, ATRP 遇到了困难. 这是由于马来酸酐与 ATRP 催化体系中的某一组分发生反应导致催化剂失效. Hawker 等曾经报道通过氮氧自由基聚合在 120℃ 的高温下一步法合成马来酸酐与苯乙烯的特殊嵌段共聚物, 但其中一个链段为马来酸酐与苯乙烯的无规共聚物^[2]. 最近, 有报道通过氧化二苯甲酰-稳定氮氧自由基(TEMPO)引发的马来酸酐和苯乙烯的“活性”自由基聚合, 不过所得共聚物并没有明显的交替倾向^[8]. 关于马来酸酐与苯乙烯的 RAFT 聚合最近也有报道, 是通过大分子 RAFT 试剂引发而得到嵌段共聚物^[9]. 本文研究了马来酸酐与苯乙烯的 RAFT 聚合, 得到具有可控分子量和窄分子量分布的交替共聚物. 同时发现, 聚合物的序列结构与反应温度和投料比有很密切的关系. 在此基础上, 通过设计, 应用 RAFT 引发体系合成了一种具有特殊精密结构的交替/嵌段共聚物, P(MAn-alt-St)-b-PS, 如反应式 1 所示. 此共聚物包括两个链段, 一个是马来酸酐与苯乙烯的交替链段, 另一个为苯乙烯均聚序列.



Scheme 1

ATRP 体系不适用于马来酸酐共聚是因为马来酸酐与 ATRP 催化剂中的 Cu(I) 和或 2,2'-联吡

啉反应导致催化剂的失效. 而在 RAFT 聚合条件下, 例如偶氮二异丁腈/S-苄基二硫代苯甲酸酯

(BTBA),可以避免与马来酸酐副反应的发生.马来酸酐与苯乙烯(1:1 molar feed)的 RAFT 共聚很容易进行,实验结果列于表 1 中.聚合过程中,单体转化率和聚合物数均分子量(M_n)均随聚合时间的延长而增加.所得共聚物分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.2$),且共聚物摩尔组成均接近 1:1.同时,也可看到实验测得的聚合物分子量随单体转化率增加而增大,与理论分子量也基本相近.相比之下,无 RAFT 试剂存在下的热聚合得到的分子量高达 6.3×10^4 ,且分子量分布也比 RAFT 聚合宽得多.这有力地证明了马来酸酐和苯乙烯的 RAFT 聚合具有“活性”/可控特征.

Table 1 Molecular weight, molecular weight distribution and composition of MAN-St copolymers obtained via RAFT polymerization^a

Copolymer	Time (h)	Conversion (%)	M_n^t (Theory)	M_n^c (Found)	M_w/M_n^c	St in copolymer (mol %) ^e
MAN-St-1	0.1	17.4	1,580	2,450	1.19	45.9
MAN-St-2	0.3	64.1	5,820	6,180	1.24	48.6
MAN-St-3	1.0	93.3	8,480	7,250	1.22	47.9
MAN-St-4 ^d	0.5	96.5	—	63,000	2.96	50.2

^a $[MAN]_0:[St]_0:[BTBA]_0:[AIBN]_0 = 90:90:2:1$ in molar ratio,

$[MAN]_0 = 2.0$ mol/L, dioxane, 80°C;

^b Determined by gas chromatography (GC) method;

^c Determined by GPC, THF as an eluent, 35°C;

^d Thermal polymerization, the monomer feed was 1:1 in molar ratio, 80°C;

^e Calculated by ¹H-NMR analysis (200 MHz);

^f M_n (theory) = $[M_w(MAN) + M_w(St)] \times [MAN]_0 \times \text{conversion} / [BTBA]_0$

为了进一步揭示马来酸酐和苯乙烯共聚物的交替本质,我们设计了 60°C 下,马来酸酐和苯乙烯投料比为 1:9 的 RAFT 聚合.马来酸酐和苯乙烯的转化率用气相色谱(GC)跟踪.从图 1 可以看到,马来酸酐的百分转化率增加明显地比苯乙烯快得多,但仔细分析可以看到,二者的实际消耗的摩尔数在每个时间段内都是相近的,当直到马来酸酐转化率达到 80% 以上.例如,马来酸酐消耗 20% (~0.2 mmol) 时,苯乙烯转化率约为 2% (~0.18 mmol);而当马来酸酐消耗 80% (~0.8 mmol) 时,苯乙烯转化率仅为 10% (~0.9 mmol),这表明在马来酸酐消耗完之前的任何转化率下获得的共聚物主要是交替结构.在马来酸酐消耗完后,交替的活性聚合物链继续增长,而这一阶段只有苯乙烯的消耗.因此共聚反应基本包括两个阶段:第一阶段,发生交替共聚,即马来酸酐与苯乙

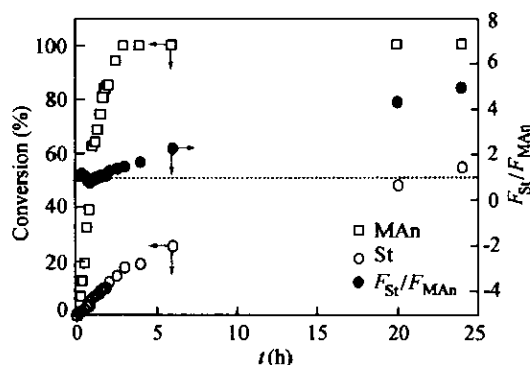


Fig. 1 Relationship between the polymerization time and monomer conversions for St and MAN via RAFT polymerization

$[MAN]_0:[St]_0:[BTBA]:[AIBN] = 100:900:2:1$ in molar ratio,

$[MAN] = 0.2$ mol/L, 60°C

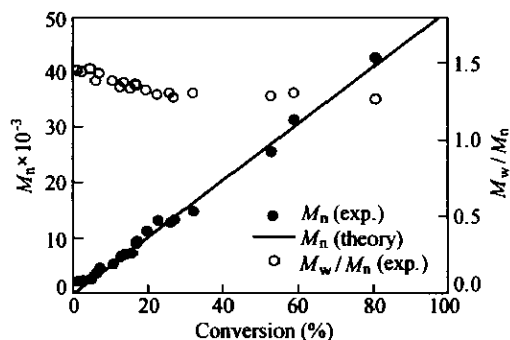


Fig. 2 Plots of M_n and M_w/M_n versus polymerization conversion for the copolymerization of MAN and St by RAFT polymerization

$[MAN]_0:[St]_0:[BTBA]:[AIBN] = 100:900:2:1$ in molar

ratio, $[MAN] = 0.2$ mol/L, 60°C

烯的同步消耗;第二阶段,苯乙烯的均聚增长,即主要是单纯苯乙烯的消耗.而所得聚合物当然就包含两个链段,即一段是马来酸酐和苯乙烯的交替序列,另一段为单纯苯乙烯序列.在两阶段中,聚合物的数均分子量均随聚合物转化率线性增长,同时分子量分布在 1.2 ~ 1.4,如图 2 所示.由此可以得出结论,在 RAFT 聚合条件下,尽管苯乙烯的起始浓度比马来酸酐大得多,但实际上马来酸酐与苯乙烯的消耗速率大抵相等.这样就得到新型的包含交替序列的嵌段共聚物.差示扫描量热法(DSC)可为聚合物提供其嵌段特征的佐证信息.在第一阶段终止得到的聚合物只有一个出现在 164°C 的玻璃化温度,而在第二阶段终止所得聚合物具有两个显著的玻璃化转变,分别出现在 104°C 和 167°C.这也有有力地证明了第二阶段得到

的是马来酸酐/苯乙烯交替序列和苯乙烯均聚序列组成的二嵌段共聚物。

这里应该指出的是,通过 RAFT 方法制备的马来酸酐和苯乙烯的共聚物在组成和序列结构上与 Hawker^[2] 和 Yoon^[8] 等报道的通过氮氧自由基方法得到的共聚物有很大区别。在氮氧自由基聚合的第一阶段终止得到的聚合物没有观察到交替特征。这在很大程度上取决于聚合温度。在本文中,RAFT 聚合是在 60℃ 进行,此时马来酸酐和苯乙烯形成的电荷转移复合物在聚合中起主要作用。相比较起来,氮氧自由基需要 120℃ 的高温,而在此温度下,电荷转移复合物遭到破坏,单体聚

合时主要选择“自由”单体的形式进行。关于这一点,Seymour 等曾报道过当马来酸酐和苯乙烯共聚温度从 80℃ 上升到 130℃ 时,所得共聚物序列分布由交替到无规结构的变化^[1]。显然,120℃ 的高温和大为过量的苯乙烯会导致苯乙烯均聚增长的倾向。

综上所述,运用 RAFT 方法,一种含有交替序列结构的嵌段共聚物, P(MAn-*alt*-St)-*b*-PSt, 通过马来酸酐和过量的苯乙烯的一步共聚法很易制得。有关此类共聚物在不同条件下的化学修饰,以及对所得两亲性共聚物的形态及其自组装行为,将另文报道。

REFERENCES

- 1 Seymour R B, Garner D P. *Polymer*, 1976, 17: 21 ~ 26
- 2 Benoit D, Hawker C J, Huang E E, Lin Z, Russell T P. *Macromolecules*, 2000, 33: 1505 ~ 1507
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 4 Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chieffari J, Krstine J, Moad G, Postma A, Thang S H. *Macromolecules*, 2000, 33: 243 ~ 245
- 5 Gaynor S G, Matyjaszewski K. Controlled radical polymerization. In: ACS Symp(Series 685). Washington D C: American Chemical Society, 1998. 258 ~ 268; 396 ~ 410
- 6 Chen G Q, Wu Z Q, Wu J R, Li Z C, Li F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 232 ~ 234
- 7 Li F M, Chen G Q, Zhu M Q, Zhou P, Du F S, Li Z C. Controlled radical polymerization. In: ACS Symposium(Series 768). Washington D C: American Chemical Society, 2000. 384 ~ 389
- 8 Park E S, Kim M N, Lee I M, Lee H S, Yoon J S. *Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2239 ~ 2244
- 9 Brouwer H D, Schellekens M A J, Klumperman B, Monteiro M J, German A L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3596 ~ 3603

RADICAL REVERSE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH STYRENE AND A NOVEL FUNCTIONAL BLOCK COPOLYMER PREPARED THEREFROM

ZHU Mingqiang, WEI Liuhe, ZHOU Peng, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

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

Abstract Reverse addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of MAn with St is reported aiming at the synthesis of a well-defined alternating copolymer of MAn with St. The results show that the polymers possess predetermined molecular weight and molecular weight distribution as narrow as 1.2. A novel well-defined block copolymer P(MAn-*alt*-St)-*b*-PSt has also been prepared by the copolymerization of MAn with excess amount of St in molar feed via RAFT process.

Key words Controlled polymerization, Reverse addition-fragmentation chain transfer (RAFT), Alternating copolymerization, Block copolymers