

用双硫酯链转移法合成嵌段聚合物*

庄荣传 陈昊鸿 林 建 叶剑良 邹友思**

(厦门大学材料科学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 研究了以双硫酯为链转移剂进行的均聚和嵌段共聚物的合成. 首先合成大分子链转移剂, 得到分子量可控、多分散性系数较小的均聚物 PMMA、PBMA、PEMA、PEA、PBA、PMA、PS_t, 多分散性系数一般小于 1.30. 在相同的条件下, 甲基丙烯酸酯类的聚合速度最快, 苯乙烯其次, 丙烯酸酯类最慢. 用末端带有双硫酯基团的 PS_t、PBMA、PBA 为链转移剂, 加入多种第二单体聚合得到实测分子量与理论分子量接近, 且多分散性系数较小的两嵌段聚合物. 在链转移剂和引发剂的比例为 3:1~6:1 的范围内, 聚苯乙烯同样可以作为第一嵌段得到和其它酯类单体的两嵌段聚合物. ¹H-NMR 方法证明了聚合物的末端带有双硫酯基团. 嵌段聚合时必须加入微量的自由基引发剂以形成大分子自由基, 达到较好的控制聚合效果.

关键词 嵌段聚合, 活性自由基聚合, 双硫酯

可控自由基聚合具有快引发、慢增长、无链转移、无链终止的特点^[1]. 研究较多的有以 TEMPO 为自由基稳定剂的可控自由基聚合^[1], 有机金属稳定剂存在下的可控自由基聚合^[2], 原子转移自由基聚合^[3]等. Rizzardo 采用双硫酯链转移剂 (Reversible addition-fragmentation chain transfer——RAFT agent) 进行新的可控自由基聚合, 简称 RAFT 聚合^[4,5], 即在传统自由基聚合体系中加入双硫酯或其衍生物等链转移剂 (此种链转移剂的链转移常数很大, 难以用现有的实验方法测定^[6]), 可得到分子量可控, 多分散性系数较小的聚合物, 并可进行活性嵌段聚合. 与其它可控自由基聚合相比, RAFT 聚合单体适用范围较广, 特别是含有羧基、羟基、二烷胺基等特殊官能团烯类单体的聚合. 嵌段聚合物应用范围广阔, 如两亲聚合物、工程塑料、聚合物改性剂等. 利用 RAFT 聚合方法, 逐步加入单体即可获得相应的嵌段聚合物.

已报道的 RAFT 嵌段共聚的研究大多以聚(甲基)丙烯酸酯为第一嵌段^[4-5,7-11], 认为以聚苯乙烯作为第一嵌段的活性较差. 在加入第二单体的同时加入少量自由基引发剂, 这似乎有违活性嵌段共聚的原则, 且未详细研究加入引发剂量对嵌段聚合产物的影响.

本文研究了以聚苯乙烯为第一嵌段, 聚(甲基)丙烯酸酯为第二嵌段的共聚, 比较了嵌段共聚时引发剂加入量对聚合产物的影响, 确定了加入引发剂的最佳范围, 进行了多种两嵌段共聚物的合成.

1 实验部分

1.1 试剂

链转移剂双硫酯 $\text{PhC(S)SCH(CH}_3\text{)Ph}$ 按文献 [4] 合成. 单体苯乙烯 (St)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸乙酯 (EA)、丙烯酸甲酯 (MA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸乙酯 (EMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、甲基丙烯酸辛酯 (OMA) 按常规方法纯化.

1.2 仪器及条件

GPC 为 Varian 5000 液相色谱仪, PS 为标准, THF 为淋洗剂; ¹H-NMR 为 Varian Unity Plus 500 MHz 核磁共振仪, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.

1.3 聚合

采用本体聚合方式. 均聚: 在安瓶中加入单体、引发剂 AIBN 及双硫酯链转移剂的混合物, 通氮气后熔封, 油浴中反应至设定时间. 用 THF 溶解聚合物, 石油醚或甲醇中沉淀, 真空烘箱烘干并称重, 计算转化率. GPC 测定分子量和多分散性系数. 嵌段共聚: 取定量的均聚物溶于第二单体, 加入少量的引发剂 AIBN, 通氮气后熔封, 其余步骤同均聚.

2 结果与讨论

2.1 大分子链转移剂的合成

用本体聚合方法得到分子量较小的均聚物, 这些均聚物其末端具有双硫酯结构, 因此也叫大分子链转移剂.

* 2000-05-08 收稿, 2000-07-17 修稿; ** 通讯联系人

理论分子量计算公式:

$$M_n(1st)_{cal} = \frac{\text{第一单体的质量}}{\text{链转移剂的摩尔数}} \times \text{Conv}\% + M(\text{CTA})$$

式中 $M_n(1st)_{cal}$ 为第一嵌段的理论分子量, Conv % 为转化率, CTA 为 Chain Transfer Agent (链转移剂), $M(\text{CTA})$ 为链转移剂的分子量.

表 1 是几种常见单体在链转移剂存在下进行活性自由基聚合的结果, 得到了理论分子量和实

测分子量相近、多分散性系数较小的聚合物. 从表中数据可看出在相同的聚合条件下, 甲基丙烯酸酯类的聚合速度最快, 苯乙烯其次, 而丙烯酸酯类最慢. 聚合速度随着温度升高而升高. 聚合物经纯化后仍带有浅红色, 说明链末端仍带有双硫酯链转移剂的结构. $^1\text{H-NMR}$ 表征的结果也证明了这一点(见图 1).

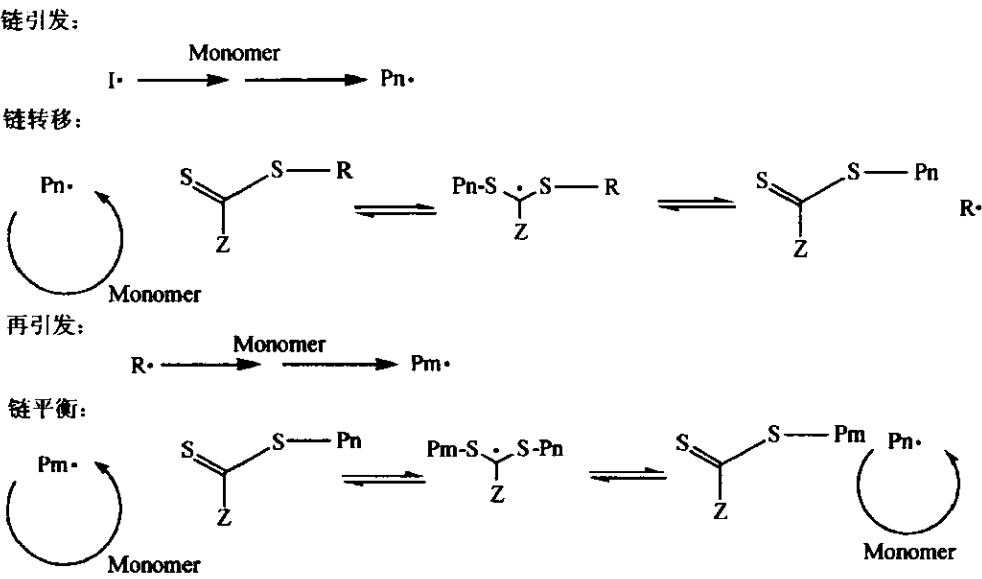
Table 1 The result of polymerization of various monomers(using a 1:5 molar mixture of AIBN and CTA)

Polymer	Monomer(mol/L)	T(℃)	Time(h)	Conv(%)	$M_n(cal)$	$M_n(exp)$	PDI*
Pt-1	St(7.89)	80	95	78	1035	1330	1.09
Pt-2	St(7.89)	80	99.5	50	758	827	1.19
Pt-3	St(7.89)	130	29	99	6198	5130	1.18
Pt-4	St(7.89)	130	29	99	6198	5220	1.22
PMA-1	MA(11.1)	80	143	89	5592	5830	1.10
PMA-2	MA(11.1)	80	71	57	3666	4020	1.13
PMA-3	MA(11.1)	130	119	99	10158	10100	1.23
PEA-1	EA(9.24)	80	337	48	4805	5920	1.12
PBA-1	BA(6.93)	80	71	31	2088	3800	1.10
PBA-2	BA(6.93)	80	168	67	4284	7710	1.18
PBA-3	BA(6.93)	130	119	95	9798	9420	1.11
PMMA-1	MMA(9.4)	80	4.8	40	3856	3310	1.46
PMMA-2	MMA(9.4)	80	12.5	72	2283	2770	1.25
PMMA-3	MMA(9.4)	130	19	92	9407	6930	1.18
PBMA-1	BMA(6.29)	80	22.5	95	6764	7200	1.36
PBMA-2	BMA(6.29)	100	15.2	76	25843	28400	1.28
PBMA-3	BMA(6.29)	130	29.5	96	1221	1650	1.10

* PDI: Polydispersity index

2.2 嵌段聚合物的合成

双硫酯存在下的引发、增长、转移过程见下式:



嵌段共聚物的理论分子量计算公式:

$$M_{n(\text{cal})} = \frac{\text{第二单体的质量}}{\text{第一嵌段的摩尔数}} \times \text{Conv}\% + M_n(1\text{st})_{\text{exp}}$$

式中 $M_n(1\text{st})_{\text{exp}}$ 为第一嵌段的实测分子量.

2.2.1 引发剂对嵌段聚合的影响 和其它可控自由基聚合方式不同,用 RAFT 法进行嵌段共聚时,必须存在少量的自由基,使大分子链转移剂的双硫酯末端发生转移,形成大分子自由基引发第二单体的聚合.因此需在嵌段聚合过程中加入少量的引发剂,或由热引发得到自由基.这两种方法都会产生少量第二单体的均聚物,使多分散性系数增大.确定嵌段聚合所需引发剂的量,具有重要的意义.表 2 为 EA 在大分子链转移剂存在下进行聚合时,引发剂用量对聚合结果的影响的数据表.没有加入自由基引发剂时,仅靠加热产生自

由基,所需时间较长,转化率较低,产物的分子量分布较宽.当引发剂用量较小时,属于活性自由基聚合,嵌段聚合产物的分子量分布较窄,理论分子量和实测分子量相近;当引发剂浓度较大时 ($\text{AIBN}/\text{CTA} > 1$),第二单体主要进行传统自由基聚合,只能得到分散性系数大,分子量不可控的聚合物混合物.

同样以 PMMA 为大分子链转移剂,进行 MMA 聚合得到的聚合数据见表 3.比较表中的数据,加入微量 AIBN ($< 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$) 的聚合速度相应较快,控制聚合效果较好,转化率随时间的增长而增加,多分散性系数较小.没加引发剂情况下,数均分子量和转化率亦成线性关系,在聚合过程中多分散性系数变化不大,但多分散性系数普遍较大.显然热引发的方法对控制聚合较不利.

Table 2 The effect of the concentration of AIBN on the copolymerization of ethyl acrylate (EA) using the PMMA-SC(S)Ph as macro-CTA at 80°C *

Copolymer	AIBN $\times 10^3 \text{ (mmol)}$	AIBN/CTA (molar ratio)	Time (h)	Conv (%)	$M_{n(\text{cal})}$	$M_{n(\text{exp})}$	PDI
PMMA2- <i>b</i> -PEA	0	0	2	46.2	14594	13600	1.57
PMMA2- <i>b</i> -PEA	6.1	1:4.3	0.5	54.1	16616	14200	1.32
PMMA2- <i>b</i> -PEA	30.4	1:0.85	0.75	65.8	19611	52500	3.33
PMMA2- <i>b</i> -PEA	61.0	1:0.43	0.75	70.6	20839	56500	4.70

* PMMA-2: $M_n = 2770$; PDI = 1.25, $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol}$; EA = 9.24 mol/L

Table 3 The change of molecular weight and polydispersity index (PDI) with conversion for bulk RAFT polymerizations of methyl methacrylate (MMA) using the PMMA-SC(S)Ph as macro-CTA at 80°C *

Polymer	AIBN $\times 10^3 \text{ (mmol)}$	AIBN/CTA (molar ratio)	Time (h)	Conv (%)	$M_{n(\text{cal})}$	$M_{n(\text{exp})}$	PDI
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	3.8	1:6.4	1.3	39.0	20975	15700	1.80
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	3.8	1:6.4	1.5	41.8	21984	21200	1.43
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	3.8	1:6.4	5	57.4	27602	31500	1.43
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	0	0	5	16.3	12800	16300	1.87
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	0	0	8.2	17.2	13124	17400	1.83
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	0	0	11.2	21.6	14709	18600	1.85
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	0	0	15.7	29.6	17590	20800	1.82
PMMA3- <i>b</i> -PMMA	0	0	20.4	50.1	24973	30100	1.91

* PMMA-3: $M_n = 6930$; PDI = 1.18, $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$; MMA = 9.4 mol/L

2.2.2 聚合物的末端结构分析 用 $^1\text{H-NMR}$ 对大分子链转移剂及嵌段聚合物进行表征,发现末端结构均含有双硫酯.结合 M_n 和 PDI 等分子量指标证明了嵌段聚合物的产生.如图 1 为大分子链转移剂 PMMA 和嵌段共聚物 PMMA-*b*-PEA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图比较.谱峰 a、b、c、d 如图上所标.图 1(a)在 $\delta = 7.3 \sim 8.0$ 的谱峰归属于双硫酯的苯环氢(a 和 b),位于 $\delta = 3.6$ 的谱峰归属于 PMMA 的

酯基氢(c).图 1(b)是嵌段聚合物 PMMA-*b*-PEA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,与均聚物的谱图相似在 $\delta = 7.3 \sim 8.0$ 出现双硫酯的苯环氢(a 和 b)峰,在 $\delta = 3.58$ 和 $\delta = 4.05$ 的谱峰分别归属于 PMMA-*b*-PEA 两嵌段共聚物的酯基氢(c 和 d).由于聚合物的分子量较大,末端双硫酯基团的信号较弱(见图 1 的 a 及 a + b 处),但仍可证明如图所示的嵌段共聚物的结构.

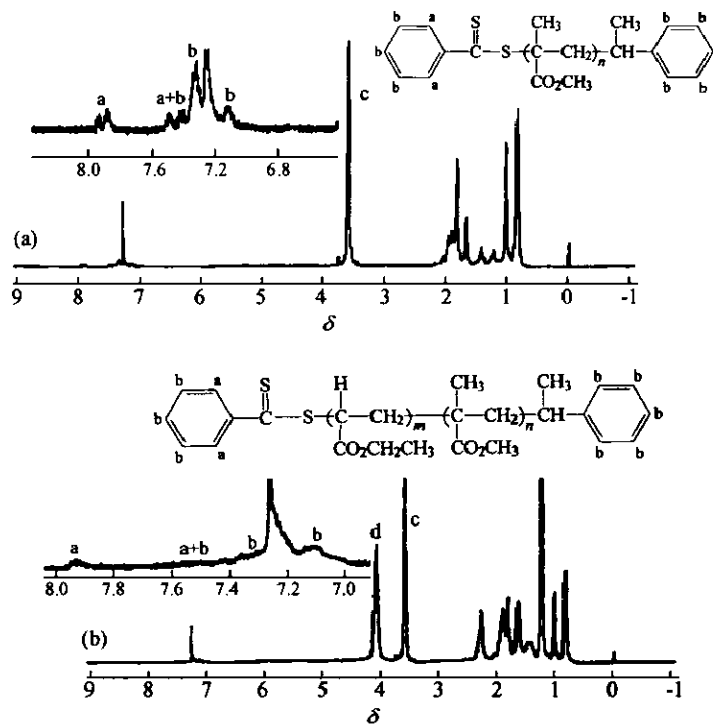


Fig. 1 ¹H-NMR spectra (500 MHz, CDCl₃) of (a) PMMA $M_n = 4160$, PDI = 1.36 and (b) PMMA-*b*-PEA $M_n = 7520$, PDI = 1.48

Table 4 The polymerizations of various monomers using various polymers as macroinitiator

Copolymer	1st block $\times 10^6$ (mol)	Monomer (mol/L)	AIBN $\times 10^6$ (mol)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	Conv (%)	$M_n(\text{cal})$	$M_n(\text{exp})$	PDI
PSt- <i>b</i> -PEA	PS3(9.7)	EA(9.24)	3	80	5.6	99	98984	45569	1.68
PSt- <i>b</i> -PEMA	PS3(9.7)	EMA(7.8)	3	80	5.6	71	71793	82900	1.34
PSt- <i>b</i> -PMA	PS3(9.7)	MA(11.1)	3	80	5.6	78	82029	44076	1.74
PSt- <i>b</i> -PBMA	PS3(9.7)	BMA(6.29)	3	80	5.6	50	51267	86300	1.44
PSt- <i>b</i> -POMA	PS4(19.1)	OMA(4.54)	6.1	80	169	56	31340	21700	1.75
PSt- <i>b</i> -PMMA	PS3(38.9)	MMA(9.4)	6.1	100	0.7	78	61549	47000	1.34
PSt- <i>b</i> -PBA	PS3(38.9)	BA(6.93)	6.1	100	6.6	67	51290	63500	1.38
PBA- <i>b</i> -St	PBA2(5.2)	St(7.89)	2.1	80	82	52	110208	124000	1.74
PBA- <i>b</i> -PEA	PBA2(5.2)	EA(9.2)	2.1	80	4	62	198227	224000	1.75
PBA- <i>b</i> -PMA	PBA2(5.2)	MA(11.1)	2.1	80	4	32	110058	171000	1.58
PBA- <i>b</i> -POMA	PBA2(5.2)	OMA(4.54)	2.1	80	119	20	65997	81600	1.49
PBA- <i>b</i> -PMMA	PBA2(12.9)	MMA(9.4)	6.1	100	0.5	53	46266	40900	1.58
PBA- <i>b</i> -PEMA	PBA2(12.9)	EMA(7.8)	6.1	100	6.3	66	53946	65600	1.54
PBA- <i>b</i> -PVAc	PBA2(12.9)	VAc(10.8)	6.1	100	73	21	23120	20300	1.61
PBMA- <i>b</i> -PSt	PBMA1(6.9)	St(7.89)	3.6	90	24	72	93094	55900	1.75
PBMA- <i>b</i> -PBA	PBMA1(6.9)	BA(6.93)	3.6	80	78	72	92997	66800	1.65
PBMA- <i>b</i> -POMA	PBMA1(6.9)	OMA(4.54)	3.6	80	78	72	93094	106000	1.61
PBMA- <i>b</i> -PMA	PBMA2(14.1)	MA(11.1)	6.8	100	0.5	63	71026	81200	1.47
PBMA- <i>b</i> -PEA	PBMA2(14.1)	EA(9.24)	6.8	100	0.5	54	63891	68100	1.32
PBMA- <i>b</i> -PMA	PBMA2(14.1)	MA(11.1)	9.1	100	0.7	41	55560	69600	1.48
PBMA- <i>b</i> -PEA	PBMA2(14.1)	EA(9.24)	6.7	100	0.7	38	56500	64700	1.44

2.2.3 多种嵌段聚合物的合成结果 如表 4 所示,研究了以 PSt 为第一单体的两嵌段共聚物的合成.在 AIBN/CTA = 1:3 ~ 1:6 的范围内,以聚苯乙烯为大分子链转移剂,进行甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的自由基共聚,可得到多种嵌段聚合物,多分散性系数在 1.3 ~ 1.7 之间.同时合成了多种

聚(甲基)丙烯酸酯为第一嵌段,不同第二单体聚合后为第二嵌段的嵌段聚合物.大多产物的实测分子量和理论分子量相近,分子量分布较窄,得到较理想的控制聚合.比较之下,以聚甲基丙烯酸酯为第一嵌段的共聚物分子量控制较好,而以聚苯乙烯或聚丙烯酸酯为第一嵌段的共聚物的分子量

控制较差. Rizzardo 等^[9]用 ESR 表明自由基的活性为甲基丙烯酸甲酯 > 苯乙烯 > 丙烯酸甲酯, 这是分子量控制产生误差的原因. 实验证明, 当聚合温

度从 80℃ 提高到 100℃ 时, 仅缩短聚合时间, 对分子量指数无明显影响.

REFERENCES

- 1 Georges M K, Veregin R P, Kazmaier P M. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 ~ 2990
- 2 Wayland B B, Pozzjik G, Mukerjee S L. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943 ~ 7945
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5617
- 4 Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *PCT Int Appl WO*, 9801478 A1, 98-01-15
- 5 Chiefari J, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- 6 Feng Xinde (冯新德). *Polymer Synthetic (高分子合成化学)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1981. 141
- 7 Chong (B) Y K, Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32: 2071 ~ 2074
- 8 Roshan T A, Maydadunne, Rizzardo E, Chiefari J. *Macromolecules*, 1999, 32: 6977 ~ 6980
- 9 Hawthorne D G, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32: 5457 ~ 5459
- 10 Rizzardo E, Chiefari J, Chong B Y K, Ercole F, Krstina J. *Macromol Symposia* 143, (AUG 1999), 291 ~ 307
- 11 Maydadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32: 6977 ~ 6980

SYNTHESES OF A-B TYPE BLOCK COPOLYMERS USING 1-PHENYLETHYL DITHIOBENZOATE AS RAFT AGENT

ZHUANG Rongchuan, CHEN Haohong, LIN Jian, YE Jianliang, ZOU Yousi

(Department of Material Science, State Key Laboratory for

Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The syntheses of the homopolymers and diblock copolymers by adding dithioester as chain transfer agent. First a series of monomers: methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA), and styrene (St) were polymerized in bulk by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization. All of these homopolymers (PMMA, PBMA, PEA, PBA, PMA, PSt) have the controllable polymerization characteristics, the polydispersity index (PDI) is narrow (1.08 ~ 1.30). At the same reaction conditions the rate of polymerization of the methacrylate is the fastest, styrene is slower, acrylate is the slowest. The higher the reaction temperature, the faster the polymerization rate. The effects of the molar ratio of chain transfer agent to initiator on polymerization and the effects of conversion and reaction time on the molar mass characteristics of the prepared block copolymers were discussed. The diblock copolymers have the characteristics of the controlled/living radical polymerization, that is to say that the real molecular-weight of these copolymers is similar to the theoretical molecular-weight, and the polydispersity index is less than 1.80. When the molar ratio of ABIN to CTA is ranged from 1:3 to 1:6, the copolymers with PSt as the first block also have characteristics of the controlled/living radical polymerization. The ¹H-NMR spectra of the homopolymer (PMMA) and copolymer (PMMA-*b*-PEA) showed that the synthesized polymers have functional groups, dithioester, at the end of these polymers.

Key words Living radical polymerization, Dithioester, Chain transfer agent, Block copolymer