

活性自由基聚合反应合成苯乙烯与丙烯酸酯 嵌段共聚物及相关共聚物*

程广楼 胡春圃** 应圣康

(华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

摘 要 用 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}/1\text{-PEBr}$ 催化引发体系合成了分子量为 5000 左右的溴端基聚苯乙烯(PS-Br), 以后者为大分子引发剂, 在 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}$ 存在下引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)或丙烯酸丁酯(BA)聚合, 合成了二嵌段共聚物 PS-*b*-PMMA 和 PS-*b*-PBA, 并通过 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 及 DSC 等进行了表征. 实验发现, 丙烯酸甲酯(MA)在 $\text{Phen}/\text{CuCl}/\text{CCl}_4$ 催化引发下发生爆聚反应, 仅当和异丁基乙烯基醚(IBVE)才发生可控的自由基共聚合反应. 当 MA 和 IBVE 的投料摩尔比为 1:1 时, 所得共聚物中两种单体链节的组成比为 1:1.7 左右.

关键词 活性自由基共聚合反应, 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物, 苯乙烯-丙烯酸丁酯嵌段共聚物, 丙烯酸甲酯-异丁基乙烯基醚共聚物

自 1995 年 Wang 和 Matyjaszewski^[1,2] 采用邻二吡啶(bpy)/卤化亚铜(CuX)/卤代烷烃(RX)催化引发体系成功地实现苯乙烯(St)、丙烯酸酯类及丙烯腈等单体的“活性”/可控原子转移自由基聚合(ATRP)以来, 由于适用的单体范围广, 受到人们的广泛关注. 尤其在合成嵌段共聚物方面, 目前已通过 ATRP 法合成了一系列嵌段与交替共聚物^[1~6].

前文^[7~9]及 Destarac 等^[10]已报道, 1, 10-邻二氮菲(Phen)/ CuX/RX 和 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}/\text{RX}$ 是一类用于 St 及丙烯酸酯类均聚的新型 ATRP 催化引发体系. 本文进一步用这类催化引发体系合成了 St 与丙烯酸丁酯(BA)和 St 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的嵌段共聚物以及丙烯酸甲酯(MA)与异丁基乙烯基醚(IBVE)的共聚物, 并通过 GPC、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 及 DSC 等进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯依次用 5% NaOH、去离子水洗至中性, 然后分别用无水 Na_2SO_4 和 CaH_2 干燥 2 天, 最后在 CaH_2 存在下于氩气保护下减压蒸馏两次后封管置于冰箱($< -20^\circ\text{C}$)备用. MMA 及 BA 使用前依次经 5% NaOH、5% NaCl 洗涤后, 用 CaCl_2 浸泡, 然后经 CaH_2 干燥 24h 后在氩气保护下减

压蒸馏备用. IBVE 使用前经 10% NaOH、去离子水洗后, 用 KOH 干燥 24h, 再用 CaH_2 回流 4h, 然后蒸馏备用. $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}$ 按文献[11]方法合成. 实验室合成的 $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}$ 通过元素分析测定(C 57.01%, N 11.14%, H 3.18%), 与理论值(C 57.14%, N 11.11%, H 3.17%)极为接近. 氯化亚铜按文献报道的方法精制^[12]. Phen 从丙酮中重结晶两次后, 在氩气保护下备用. 1-溴-1-苯基乙烷(1-PEBr)在氩气保护下经减压蒸馏后使用. CCl_4 在氩气保护下经常压蒸馏后使用.

1.2 聚合反应过程

将一定量的固化催化剂置于预先烘干的反应器中, 反复充氩气抽真空数次后, 将液体单体、催化剂通过注射器加入. 将反应器置于一定温度的油浴中, 磁力搅拌下进行聚合反应一定时间后, 终止聚合反应. 对于由 St 均聚后制备的含溴端基的聚苯乙烯(PS-Br)终止液为甲醇, 对于嵌段共聚物终止液为沸程在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的石油醚, 对于 MA-IBVE 交替共聚物终止液为含 5% 氨水的甲醇溶液. 沉淀物经过滤后在 40°C 下真空烘干至恒重, 然后进行表征.

1.3 聚合物的表征

试样的相对分子量及分布用 Waters150 型凝胶渗透色谱仪(RI 检测器)测定, THF 为溶剂, 流速 $1.0\text{mL}/\text{min}$, 温度 25°C , 色谱柱尺寸分别为

* 1998-12-11 收稿, 1999-03-05 修稿; 国家自然科学基金重点基金资助项目(基金号 29634010-2); ** 通讯联系人

10nm 和 1000nm, 聚苯乙烯 (PS) 标样校正. 红外测试在 Nicolet 550IR 仪上进行, CHCl₃ 为溶剂. 试样的 ¹H-NMR 测定在 Bruker DPX-500 上进行, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标. 试样的 ¹H-NMR 谱峰归属及分子量计算参见文献[1, 2]. 试样的 DSC 曲线用 Universal V1.10BA Instruments 测定, 升温速率为 10℃/min.

2 结果和讨论

2.1 PS-Br 及嵌段共聚物的合成与表征

前文^[13]已述及, 在 phen/CuX/RX 催化引发体系高得多. 如用 phen/CuBr/allylBr 催化引发 St 本体聚合时所得 PS 的最高分子量可达 2×10^4 , 而在相应的 bpy 体系中活性中心的稳定性, 要比相应的 bpy 体系中, PS 的分子量仅为 2,500. 为此我们首先将 Cu(phen)₂Br/1-PEBr 催化引发苯乙烯本体聚合, 合成了分子量为 5,000 左右的大分子引发剂 (PS-Br), 然后在 Cu(phen)₂Br 存在下, 以对二甲苯为溶剂, 分别引发 BA 和 MMA 的 ATRP 反应, 合成了二嵌段共聚物 P(St-*b*-BA) 和 P(St-*b*-MMA). 表 1 显示出, 通过 GPC 或 NMR 测定的 PS-Br 的分子量相当吻合, 并与理论值接近.

Table 1 Synthesis and characterization of PS-Br, P(St-*b*-BA) and P(St-*b*-MMA)

	$M_{n, th}$	MWD	$M_{n, GPC}$	$M_{n, NMR}$	$T_g (^\circ C)$
PS-Br ^a	5080	1.32	4980	4800	+62
P(St- <i>b</i> -BA) ^b	18750	1.79	13100	15360	-23
P(St- <i>b</i> -MMA) ^c	12120	1.80	12060	12400	

a) [Cu]:[1-PEBr]:[St] = 1:2:400, $T = 136^\circ C$, $t = 1.0h$, St conversion = 24.4%; b) [Cu]:[PS-Br]:[BA] = 1:1:180, BA/*p*-xylene (V/V) = 1:1, $T = 130^\circ C$, $t = 12h$, BA conversion = 60.5%; c) [Cu]:[PS-Br]:[MMA] = 1:1:240, MMA/*p*-xylene (V/V) = 1:1, $T = 90^\circ C$, $t = 15h$, MMA conversion = 31.0%

图 1 分别列出大分子引发剂 PS-Br 及其形成的嵌段共聚物的 GPC 谱图, 发现 GPC 曲线的峰值向高分子量方向移动, 未发现任何肩峰, 说明合成了纯的嵌段共聚物.

图 2 列出了这两种嵌段共聚物的 IR 谱图, 其中除了 3060cm⁻¹、3026cm⁻¹、756cm⁻¹ 和 700cm⁻¹处都出现 PS 的特征吸收峰外, 图 2a 中还存在 PBA 在 1730cm⁻¹、963cm⁻¹和 942cm⁻¹处的特征吸收峰, 而图 2b 中呈现出 PMMA 在 1732cm⁻¹和 1194cm⁻¹处的特征吸收峰. 上述结

果表明, 确实合成了 St 与 BA 或 MMA 所形成的嵌段共聚物.

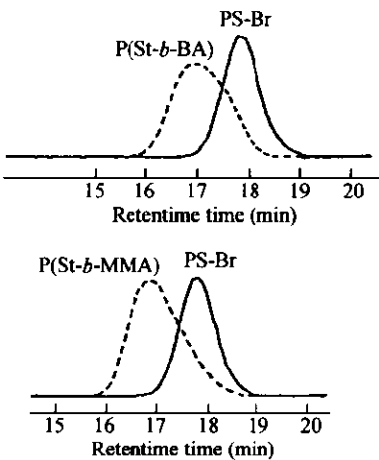


Fig.1 GPC traces of PS-Br Retention time (min) and block polymers

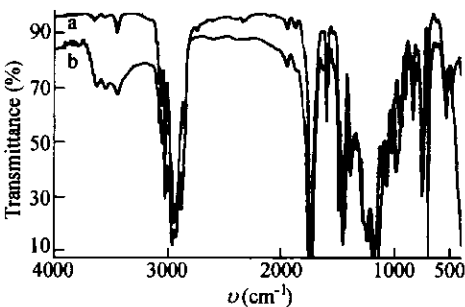


Fig.2 IR spectra of some block copolymers
a) P(St-*b*-BA); b) P(St-*b*-MMA)

图 3 和图 4 分别列出了 P(St-*b*-MMA) 和 P(St-*b*-BA) 的 ¹H-NMR 谱图. 图 3 中 $\delta = 6.4 \sim 7.2$ 处 (峰 a) 为共聚物中苯乙烯链节上苯环氢的特征化学位移; $\delta = 3.4 \sim 4.0$ 处 (峰 a') 为 MMA 链节中酯甲基的化学位移, $\delta = 1.0$ 附近的一组多重峰为 MMA 链节中甲基氢的特征化学位移. 由 ¹H-NMR 图谱中峰 a 和峰 a' 的积分面积之比以及大

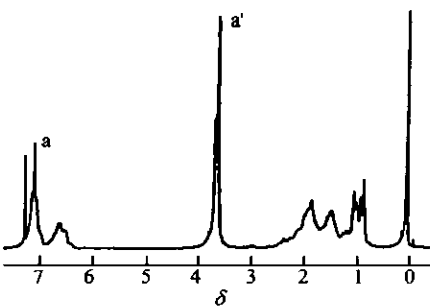


Fig.3 ¹H-NMR spectrum of P(St-*b*-MMA)

分子引发剂的分子量计算出共聚物的组成为 $(St)_{48}(MMA)_{74}$. 图 4 中 $\delta = 6.4 \sim 7.2$ 处(峰 b)为共聚物中苯乙烯链节上苯环氢的特征化学位移; $\delta = 4.0 \sim 4.3$ 处(峰 b')的峰为 BA 链节中与氧相连的亚甲基的特征化学位移. 由 ^1H -NMR 图谱中峰 b 和峰 b' 的积分面积之比和大分子引发剂的分子量计算出共聚物的组成为 $(St)_{48}(BA)_{81}$. 按此可计算出它们的分子量分别为 $1.24 \times 10^4 [P(St-b-MMA)]$ 和 $1.536 \times 10^4 [P(St-b-BA)]$, 与 GPC 测定值接近(见表 1).

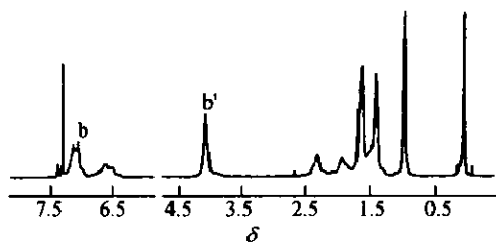


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of P(St-b-BA)

众所周知,若嵌段共聚物的嵌段之间或接枝共聚物的骨架与侧链之间的相容性较差时,往往会出现微观分相的形态.然而,是否形成微观相分离,在很大程度上还取决于嵌段或侧链的长度^[14].马克勤等通过大单体技术合成了具有预期结构 BA 与 St 的接枝共聚物(PBA 为骨架,PS 为侧链),发现骨架与侧链并不相容;当 PS 侧链分子量超过 6000 时,它们才呈现出部分微观相分离行为^[15].为此通过 DSC 测定了 P(St-b-BA) 的玻璃化转变温度(T_g),如图 5 所示.

图 5 中大分子引发剂 PS-Br 显示出一个 T_g ($62^\circ C$),比一般 PS 的 T_g ($100^\circ C$)^[16] 要低得多.已知,当聚合物的分子量较低时,它的 T_g 与分子量有关;当分子量超过某一临界值时, T_g 才趋于定值.聚合物的 T_g 与分子量的关系为:

$$T_g = T_g(\infty) - K/M_n$$

式中 $T_g(\infty)$ 为具有无穷大分子量的聚合物的 T_g , K 为常数, M_n 为分子量.按此可估算 PS-Br 的 $K = 1.84 \times 10^{-5}$, 与文献报道值 (1.80×10^{-5})^[17] 一致.

图 5 表明, P(St-b-BA) 仅出现一个 T_g ($-23^\circ C$), 它介于 PS-Br 的 T_g 与 PBA 的 T_g ($-56^\circ C$)^[17] 之间(见表 1). 由此可见,这一嵌段共聚物系均相体系,归因于 PS 链段长度太短,故

未发生微观相分离^[15]. 已知,对于相容性较好的嵌段共聚物的 T_g ,可按计算无规共聚物 T_g 的公式估算:

$$T_{g(av)} = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}$$

$$1/T_{g(Fox)} = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$$

式中 W_1 与 W_2 分别为共聚物中两种链节的质量分数, T_{g1} 与 T_{g2} 分别为各自均聚物的 T_g . 按此可算得 $T_{g(av)} = -20^\circ C$, $T_{g(Fox)} = -29^\circ C$, 与实测的 T_g ($-23^\circ C$) 较为吻合,表明我们合成的嵌段共聚物中 PS 链段和 PBA 链段具有良好的相容性.

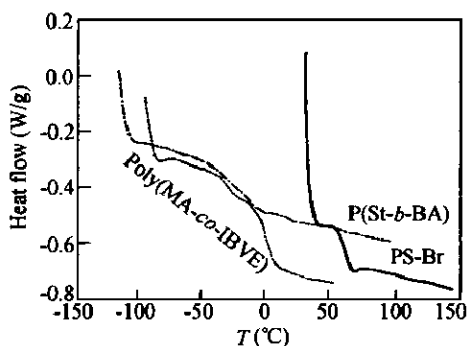


Fig. 5 DSC spectra of PS-Br, P(St-b-BA), P(St-b-MMA) and poly(MA-co-IBVE)

2.2 MA 和 IBVE 的共聚合反应

给电子单体和受电子单体共聚时往往形成交替共聚物^[18], 它们的特殊化学结构决定了其特殊的物理力学性能^[19]. Coca 等^[6] 用 Bpy/CuBr/1-PEBr 催化引发 MA 和 IBVE 共聚合得到了交替共聚物. 为此初步探索了 Phen/CuCl/CCl₄ 催化引发体系对 MA 和 IBVE 的交替共聚反应的可能性, 结果如表 2 所示.

实验发现, 当在聚合体系中只有受电子单体 MA 时发生爆聚反应, 而给电子单体 IBVE 在相同条件下不发生聚合, 只有同时存在 MA 与 IBVE 时, 才发生可控的自由基共聚合反应.

图 6 是表 2 中 No. 3 样品的 ^1H -NMR 图谱, $\delta = 0.95$ 处(d'峰)是 IBVE 中饱和甲基氢的特征化学位移, $\delta = 3.68$ 处(d 峰)是 MA 中酯甲基氢的特征化学位移. 按这两个峰的积分面积之比, 可计算出共聚物的组成:

$$IBVE = d'/(d' + 2d) = 0.375$$

与沉淀称重法(0.380)相吻合^[6]. 图 5 列出了这一样品的 DSC 谱图, 呈现出两个 T_g ($-31^\circ C$ 和 $-3.4^\circ C$). 据文献报道^[6], 在 bpy/CuBr/RBr 催化

Table 2 Homopolymerization and copolymerization of MA by using phen/CuCl/CCl₄ system at 25°C

Sample No.	MA/IBVE/Phen/ CuCl/CCl ₄	t	MA yield (%)	Composition of IBVE in copolymer*	M _{n,th}	M _{n,GPC}	MWD	T _g (°C)
1	50:0:2.5:1:1	10min	100	/	4300	130,000	3.5	+ 3.6
2	50:50:2.5:1:1	12h	95	0.333	6330	9560	1.93	- 20, - 3.7
3	50:50:5.0:2:2	10h	96	0.375	3470	4050	2.26	- 31, - 3.4

* IBVE content determined by ¹H-NMR

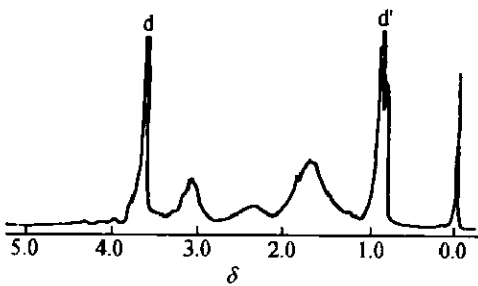


Fig. 6 ¹H-NMR spectrum of poly(MA-co-IBVE)

引发体系中,当 MA 和 IBVE 的投料摩尔比为 1:1 时,所生成的 Poly(MA-co-IBVE)中 IBVE 的组成通常为 0.50,且只呈现一个 T_g(-31.3°C).由此可见,用 phen/CuCl/CCl₄ 催化引发体系合成的 Poly(MA-co-IBVE)中可能存在某些未交替排列的 MA 链节,有待进一步研究.

REFERENCES

1 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5615

2 Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28: 7901~7909

3 Gaynor S G, Matyjaszewski K. Am Chem Soc Polym Prep, 1996, 37(2): 272~273

4 Zhang Z B(张兆斌), Shi Z Q(施志清), Ying S K(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(5): 315

5 Zhang S F(张士福), Luo N(罗宁), Ying S K(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1998, 21(1): 56

6 Coca S, Matyjaszewski K. Am Chem Soc Polym Prep, 1996, 37(1): 573~574

7 Cheng G L(程广楼), Hu C P(胡春圃), Ying S K(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(2): 116

8 Cheng G L, Hu C P, Ying S K. Polymer, 1999, 40: 2167~2169

9 Cheng G L, Hu C P, Ying S K. Macromol Rapid Commun, 1999, 20: 303~307

10 Destarac M, Bessiere J M, Boutevin B. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 967~969

11 Munakata M, Nishibayashi S, Sakamoto H. J Chem Soc Chem Commun, 1980: 219~221

12 Whitesides G M, Sadowski J S. J Am Chem Soc, 1974, 96: 2829

13 Cheng G L, Hu C P, Ying S K. Chemical Research in Chinese Universities, 1999, 15(4): 358~363

14 Ceresa R J. Block and Graft Copolymerization. New York: Interscience Pub, 1973. 150~151

15 Ma K Q(马克勤), Hu C P(胡春圃), Wang S R(王世容), Wu S S(吴树森), Ying S K(应圣康). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1990, 11: 402~408

16 Polymer Phisics Laboratory of China University of Science and Technology(中国科技大学高分子物理教研室). Structures and Properties of Polymers(高聚物的结构与性能). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1983. 171

17 Li B C. Structures and Physical Properties of Polymers(高聚物的结构和物理性能). Beijing(北京): Science Pub(科学出版社), 1989. 267~268

18 Ying S K(应圣康), Yu F N(余丰年). Principles of Copolymerization(共聚合原理). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 151~152

19 Cowie J M G. Alternating Copolymers. New York: Plenum Pub, 1985. 237~259

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF P(St-*b*-MMA), P(St-*b*-BA) AND POLY(MA-*co*-IBVE) BY USING PHEN-ATRP SYSTEMS

CHENG Guanglou, HU Chunpu, YING Shengkang

(Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A bromine capped polystyrene (PS-Br) with an M_n of around 5,000 was synthesized by using $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}/1\text{-PEBr}$ as catalyst and initiator to polymerize styrene (St) according to atom transfer radical polymerization (ATRP) mechanism. Then, by using such a PS-Br as a macro-initiator, some block copolymers [P(St-*b*-MMA) and P(St-*b*-BA)] were also prepared through phen-ATRP. These block copolymers have been characterized by means of GPC, IR, $^1\text{H-NMR}$ and DSC, respectively. It was found that there were no any homopolymers in these block copolymer systems and P(St-*b*-BA) exhibited a compatible system due to the short length of both blocks, although the miscibility between these two blocks was poor. By using phen/CuCl/RCl as catalyst and initiator, the explosive polymerization phenomenon of methacrylate (MA) was observed. However, the copolymerization of MA and iso-butyl vinyl ether (IBVE) could be controlled in ATRP. The obtained poly(MA-*co*-IBVE) was characterized and discussed by using DSC and $^1\text{H-NMR}$.

Key words ATRP, "Living"/controlled radical polymerization, P(St-*b*-MMA), P(St-*b*-BA), Poly(MA-*co*-IBVE)