

原子转移自由基聚合制备聚(丙二醇-*g*-苯乙烯)*

黄昌国 万小龙 应圣康**

(华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

摘 要 以氯甲基化苯氧基聚丙二醇(CMPOPPG)为大分子引发剂,由 CuCl/bpy 催化的苯乙烯原子转移自由基聚合反应合成了聚(丙二醇-*g*-苯乙烯).CMPOPPG 经环氧丙烷(PO)与缩水甘油苯基醚(GPE)的开环聚合和氯甲基化反应制得.接枝聚合反应具有可控性.用¹H-NMR 和微库仑分析法对接枝共聚物进行了表征.结果表明,支链分子量可控,接枝率可达 8.6.

关键词 接枝共聚物,原子转移自由基聚合,环氧丙烷,苯乙烯

接枝共聚物具有特殊的性能,因而有广泛的用途,如用作乳化剂,表面改性剂,涂料和聚合物共混材料的相容剂^[1,2].聚(丙二醇-*g*-苯乙烯)能用作聚醚多元醇和聚苯乙烯之间的相容剂.由 Cu(I)/联二吡啶(bpy)体系催化的原子转移自由基聚合(ATRP)能对多种单体进行控制聚合,得到具有预期结构和组成的聚合物^[3].所得聚合物的聚合度可由 $\Delta[M]/[I]_0$ 计算^[4].本实验室通过 ATRP 方法已合成了许多嵌段和接枝共聚物^[5].本文用 ATRP 方法合成了聚(丙二醇-*g*-苯乙烯).产物具有预先设定的分子量和较窄的分子量分布.

1 实验部分

1.1 原材料

苯乙烯在 CaH₂ 存在下回流后减压蒸馏,在 N₂ 气氛下于 -20℃ 保存,聚合前用干燥 N₂ 鼓泡 30min. GPE 依据文献[6]制备并在 CaH₂ 存在下减压蒸馏. ZnCl₂ 经真空加热干燥,氯甲醚为华震公司产品. CuCl 按文献[7]提纯, bpy 在丙酮中重结晶提纯.

苯氧基聚丙二醇(POPPG)的合成. POPPG 是以 1,2-丙二醇为起始剂由阴离子开环聚合制得^[8],典型事例如下. 第一步,向一个 2L 的反应釜内加入 1,2-丙二醇(200g, 2.268mol)和 KOH(5.8g, 0.103mol),在 -0.1MPa, 80℃ 下脱水 1h 后,体系用 N₂ 置换三次. 然后缓慢地连续加入环氧丙烷(PO)(1462g, 25.2mol),保持反应温度 110℃,反应压力小于 0.5MPa,加完全部 PO 单体

而且体系压力不再下降时,单体已全部转化,得到第一步产物(分子量为 500). 第二步,取此产物(120g, 0.240mol)和 KOH(1.5g, 0.027mol)加入 2L 反应釜中,脱气,脱水后,加入 GPE(72mL, 0.532mol),反应完后再加入第二批 PO 单体(266.6g, 4.590mol). 最终得到 POPPG ($M_n = 2000$ (测定羟值后计算得), M_n (GPC) = 1580, $M_w/M_n = 1.1$, 产率 99%).

大分子引发剂 CMPOPPG 的合成. 向一 250mL 圆底烧瓶中加入 POPPG(40g, 0.02mol),干燥 ZnCl₂(1.8026g, 0.0132mol)和氯甲醚(75mL, 79.575g, 0.989mol)作为反应物和溶剂. 反应物溶解以后,升温至 40℃ 反应. 7h 后,加入酸性白土吸附 ZnCl₂,过滤,抽除溶剂,即得大分子引发剂.

1.2 聚合

氮气保护下,向一带有电磁搅拌子的干燥安培瓶中加入 CMPOPPG (M_n (GPC) = 1890, $M_w/M_n = 1.20$, 1.1692g, 1.08mmol), CuCl(0.2365g, 2.39mmol), bpy(1.1185g, 7.16mmol),密封,搅拌使 CMPOPPG 全溶于单体 St 中,呈现棕红色. 浸入己事先恒温的 130℃ 油浴中,到特定反应时间后,取出,置冰箱中冷却,终止聚合,而后取出部分产物在真空烘箱抽除未反应的单体,由失重法求得转化率. 聚合产物用 THF 溶解,通过中性 Al₂O₃ 柱,在甲醇中沉淀三次,以除去可能未引发的引发剂,干燥后即得纯化的接枝共聚物(产率 90%).

* 1999-05-24 收稿,1999-07-15 修稿;国家自然科学基金项目(基金号 29634010.2);** 通讯联系人

1.3 表征

自制反应物,大分子引发剂和接枝共聚物结构用 Bruker DRX500 光谱仪分析.分子量和分子量分布(M_w/M_n)用 Waters 150-C ALC/GPC(线性 10nm 和 10,00nm 柱子, THF, 30℃, 1mL/min, 聚苯乙烯标样校正)测定. 聚合物氯端基用微库仑法分析. 热性能用 TA Instrument DSC 2010 (Ramp, 20℃/min, N_2 , 50mL/min)表征.

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂 CMPOPPG 的制备

在 KOH 催化下, 1,2-丙二醇能引发环氧丙烷的阴离子开环聚合. 本文以顺序加料法, 在第一批环氧丙烷反应完后, 加入化学计算量的 GPE, 充

分反应后再进行第二批环氧丙烷的聚合, 得到 POPPG. 大分子引发剂 CMPOPPG 是由 POPPG 的氯甲基化反应制备的. 合成路线如反应式 1 所示.

图 1(a)和(b)分别是 POPPG 和 CMPOPPG 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 图 1a 中, 出现了主链重复单元的甲基峰(b, $\delta = 1.0$)以及 GPE 单元的苯环特征峰(a, $\delta = 6.8 \sim 7.3$). 由它们的面积比 $5b/3a$ 可得聚醚的聚合度 $2(5b/3a)$, 因而可求出由 $^1\text{H-NMR}$ 计算得到的 POPPG 分子量, $M_{n, \text{POPPG}}$ (NMR)(式 1).

$$M_{n, \text{POPPG}}(\text{NMP}) = 2(5b/3a) \times 58.1 + 2 \times 150.2 + 76.1 \quad (1)$$

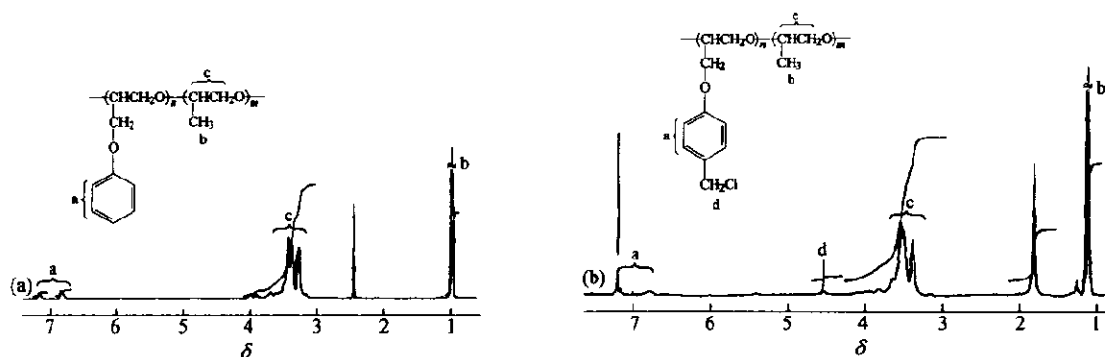
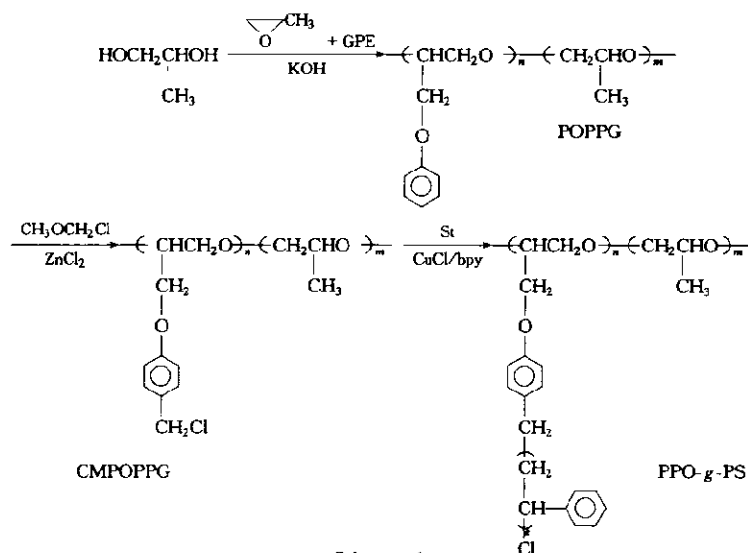


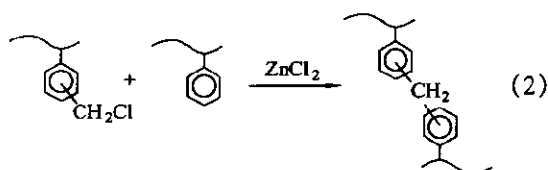
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) POPPG in $\text{DMSO-}d_6$; (b) CMPOPPG in CDCl_3

其中 58.1、150.2 和 76.1 分别是 PO、GPE 以及聚合物中 1,2-丙二醇单元的分子量. 由羟值测定

得到的分子量 $M_{n, \text{POPPG}}(\text{OH})^{[9]}$ 与 $^1\text{H-NMR}$ 结果相符 ($M_{n, \text{POPPG}}(\text{NMP}) = 1890$, $M_{n, \text{POPPG}}(\text{OH}) =$

1820). POPPG 经 GPC 分析后, $M_{n, \text{POPPG}}$ (GPC) = 3000, $M_w/M_n = 1.10$. GPC 所测的分子量偏大是因为采用了聚苯乙烯标样做校正. 相比之下, 图 1b 中出现了一个新峰 ($d, \delta = 4.5$), 归属为苯环上氯甲基的质子峰. 这表明本文的方法已成功地实现了苯环氯甲基化.

用 GPC 分析 CMPOPPG 后, 发现数均分子量和多分散系数分别变为 3900 和 1.7. 而且样品在 20℃ 室温贮存一月后, 数均分子量上升到 6183, 多分散指数上升到 5.7. 这些结果表明, 在采用氯甲基醚/ ZnCl_2 进行氯甲基化反应和贮存过程中, CMPOPPG 分子间发生了交联反应. 原因可能是两个苯环间脱除了氯化氢^[10](式 2).



2.2 接枝聚合的可控性

本文所采用的 ATRP 方法是一种非均相聚合, 因此采用分瓶反应, 在不同时间停止聚合的方法考察了聚醚大分子引发剂引发苯乙烯的聚合过程动力学. 将不同时间所取样品未经沉淀直接用 GPC 分析, 谱图如图 2 所示. 可见聚合开始后在流出时间为 19.55min 的 CMPOPPG 峰消失了, 说明体系中所采用的 POPPG 氯甲基化完全, 并都引发了 ATRP 反应. 动力学研究结果出示在图 3 与图 4 中.

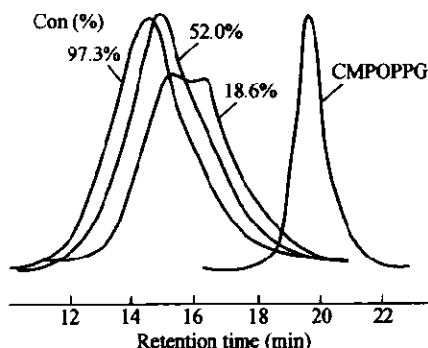


Fig. 2 GPC traces of the resultant polymers

$\ln([M]_0/[M])$ 与时间呈线性关系(图 3), 说

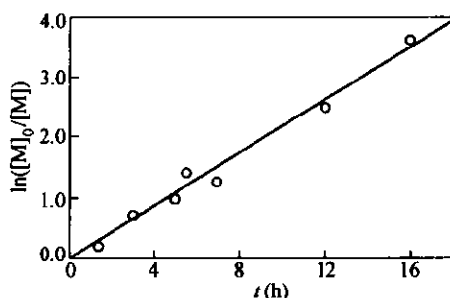


Fig. 3 The relationship between $\ln([M]_0/[M])$ and time

$[\text{St}] = 8.7 \text{ mol/L}$ (bulk); $[\text{CMPOPPG}]_0 =$
 $[\text{CuCl}]_0 = [\text{bpy}]_0/3 = 0.023 \text{ mol/L}; 130^\circ\text{C}$

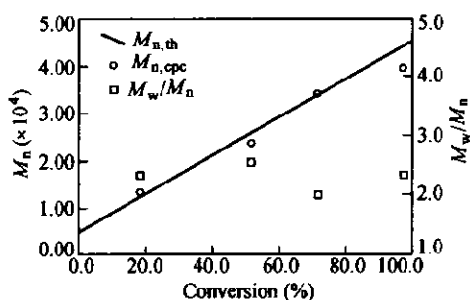


Fig. 4 The relationship between $M_n, M_w/M_n$ and conversion

$[\text{St}] = 8.7 \text{ mol/L}$ (bulk); $[\text{CMPOPPG}]_0 =$
 $[\text{CuCl}]_0 = [\text{bpy}]_0/3 = 0.023 \text{ mol/L}; 130^\circ\text{C}$

明聚合过程符合一级动力学关系, 在整个聚合过程中活性种的数目是一个常数(即 $k_p, [p^*] = \text{常数}$). 这一结果连同分子量与转化率为线性关系的结果(图 4)表明引发反应速度快, 链转移和链终止可以忽略. 因此, 该聚合过程是可控过程.

由 ATRP 方法合成了一系列聚(丙二醇-*g*-苯乙烯), 列于表 1 中. 理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}$ 由式 (3) 计算.

$$M_{n, \text{th}} = M_{w, \text{st}} C[M]_0/[I]_0 + M_{n, \text{CMPOPPG}} \quad (3)$$

其中 $M_{w, \text{st}}$ 是单体苯乙烯的分子量, C 为转化率, $M_{n, \text{CMPOPPG}}$ 是 CMPOPPG 的分子量, $[M]_0$ 和 $[I]_0$ 分别是单体和引发剂的初始浓度. $M_{n, \text{GPC}}$ 与 $M_{n, \text{th}}$ 很接近. 增加 $[\text{St}]_0/[\text{CMPOPPG}]_0$ 比例导致产物分子量的增加. 分子量在 1×10^4 和 4×10^4 之间可以较好地控制, 若设计分子量高达 8×10^4 , 则结果不很理想.

表 1 中, 产物的多分散系数较大, 原因尚不清

楚. 我们的理解是体系为非均相. 尽管有配位剂 bpy 存在, 催化剂 CuCl 在单体中的溶解度仍很小, 这影响到反应的平衡, 使产物分布加宽. 这是 CuCl/bpy 体系的共性. 此外本体系还存在偶联 (反应式 2). 这两者综合作用, 使产物分子量分布较宽.

Table 1 Molecular weight data for poly(propylene glycol-*g*-styrene) samples

Expt ^a	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
Graft-1 ^b	31,280	29,490	1.74
Graft-2 ^b	27,920	32,530	1.62
Graft-3 ^c	33,700	34,200	2.0
Graft-4 ^c	43,900	39,400	2.3
Graft-5 ^c	84,000	42,900	3.0

^a Condition: bulk polymerization, [CMPOPPG]₀/[CuCl]₀/[bpy]₀ = 1/1/3, $T = 130^\circ\text{C}$

^b Using macroinitiator ($M_n = 6160$, $M_w/M_n = 2.87$)

^c Using macroinitiator ($M_n = 6300$, $M_w/M_n = 3.33$)

2.3 接枝共聚物的表征

用 $^1\text{H-NMR}$ 对接枝共聚物样品 Graft-3 进行了表征 (图 5). 样品中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 质子峰 ($\delta = 4.5$) 的消失和聚苯乙烯特征峰的出现 ($\delta = 1.2 \sim 2.4$, $6.3 \sim 7.2$) 表明产物是接枝共聚物. 苯乙烯单元和氧化丙烯单元的比例可由 $3S_b/5S_{\text{CH}_3}$ 得到, 其中 S_{CH_3} 是氧化丙烯单元中甲基的积分值, S_b 是苯乙烯单元中苯环单元的积分值. 由此计算得样品 Graft-3 的接枝率为 8.6^[11]. 由微库仑滴定法分析得样品 Graft-3 中氯含量为 0.2%, 与理论值 0.24% 相符.

用 DSC 对接枝共聚物进行了分析, 结果表明样品的 T_g 与 $1/M_n$ 以及 $1/T_g$ 与 $1/M_n$ 符合 Fox-Loshak 方程^[12] (图 6).

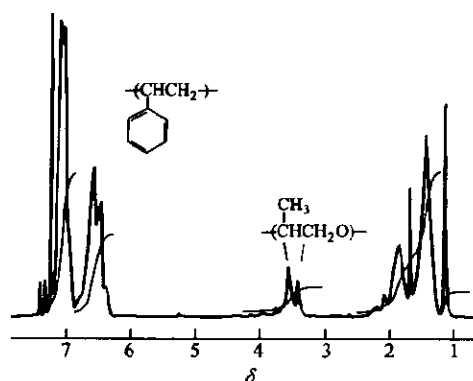


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Graft-3 in CDCl_3

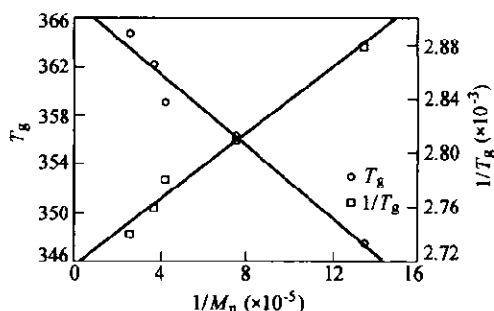


Fig. 6 The relationship between T_g , $1/T_g$ and $1/M_n$

从以上结果可知, 通过本文的方法, 在聚醚上接枝聚苯乙烯的支链分子量可以控制.

致谢 北京燕山石化研究院为本课题提供了资助, 刘育对本文的研究工作进行了指导, 特此鸣谢. 上海高桥石油化工公司化工三厂黄良能为合成 POPPG 提供了大力帮助, 本校徐强为 DSC 测试给予了方便, 在此一并表示感谢.

REFERENCES

- Paul F Rempp, Pierre J Lutz. Comprehensive Polymer Science. Allen G, Bevington J eds. Pergamon Press, 1989. 6: 403 ~ 405
- Quirk R. Rubber Chem Tech, 1984, 57: 577 ~ 578
- Li Weiming, Matyjaszewsky K. Polymer Preprints, 1997, 37: 25 ~ 26
- Wang Jinshan, Matyjaszewsky K. Macromolecules, 1995, 28: 7901 ~ 7910
- a) Zhang Zhaobin, Ying Shengkang, Shi Zhiqing. Polymer, 1999, 40: 1341 ~ 1345; b) Zhang Zhaobin (张兆斌), Shi Zhiqing (施志清), Ying Shengkang (应圣康). China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 1997, 20(5): 315; c) Wang Xiaosong (王晓松), Luo Ning (罗宁), Ying Shengkang (应圣康). China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 1997, 20(2): 117
- Zhang Sigui (章思贵). Practical Handbook of Fine Chemicals (实用精细化学品手册). Beijing (北京): Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 1996. 1424 ~ 1425
- Keller B N, Wycoff H D. Inorg Synth, 1946, 2: 1 ~ 3
- Oertel G. Polyurethane Handbook. Hanser Publisher. 1985. 33 ~ 41

- 9 ASTM. 1980: D2849-69, 30-51, C
- 10 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Ion-exchanging and Absorbing Resin(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Shanghai Publishing House of Science and Technology(上海科技教育出版社), 1995. 44~45
- 11 Chen Shangri(陈双基), Shi Jimmy(石济民), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1988, (5): 393~396
- 12 Fox T G, Loshaek S. J Polym Sci, 1995, 5: 371~373

SYNTHESIS OF POLY (PROPYLENE GLYCOL-*g*-STYRENE) FROM ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

HUANG Changguo, WAN Xiaolong, YING Shengkang

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

Abstract Poly (propylene glycol-*g*-styrene) was synthesized by CuCl-catalyzed atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene (St) with chloromethylated phenoxy poly (propylene glycol) (CMPOPPG) as the macroinitiator. CMPOPPG was prepared by ring-opening polymerization of propylene oxide and glycidyl phenyl ether (GPE) following by chloromethylation. The grafting polymerization exhibited characteristics of controlled polymerization. Graft copolymers were confirmed by size exclusion chromatography (SEC), ¹H-NMR and microcoulometry. The molecular weight of the grafts can be controlled. The graft ratio was as high as 8.6.

Key words Graft copolymer, Atom transfer radical polymerization, Propylene oxide, Styrene