

可逆加成-断裂链转移聚合-细乳液聚合法合成 聚异戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯 三嵌段共聚物

崔野 崔海清 刘福瑞 雷良才 李海英*

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001)

摘要 在水分散的细乳液体系中,以S-正十二烷基-S'-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸基)三硫代碳酸酯为链转移剂、偶氮二氰基戊酸为引发剂,采用连续加料的方式,依次引发异戊二烯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等单体聚合,制备了结构明确的聚异戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物。采用凝胶渗透色谱、核磁共振和差示量热等方法对嵌段聚合物进行了表征。

关键词 可逆加成-断裂链转移聚合,乳液聚合,三嵌段聚合物,异戊二烯

Synthesis of PIP-b-PS-b-PMMA triblock copolymer by RAFT-microemulsion polymerization

Cui Ye Cui Haiqing Liu Furui Lei Liangcai Li Haiying

(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract In aqueous dispersion/microemulsion system, with S-1-dodecyl-S'-(α, α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate as chain transfer agent, 4, 4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) as the initiator, triblock copolymer polyisoprene-b-polystyrene-b-poly(methyl methacrylate) was synthesized by RAFT-microemulsion polymerization. Where monomers such as, isoprene, styrene and methyl methacrylate were added and initiated successively. The structure of PIP-b-PS-b-PMMA was confirmed by GPC, $^1\text{H-NMR}$ and DSC.

Key words RAFT, microemulsion polymerization, triblock copolymer, isoprene

嵌段共聚物具有特定的化学结构和性质,使其在功能材料^[1]、胶粘剂^[2]、薄膜^[3]、医学^[4]、电池^[5]和涂料^[6]等多个领域得到广泛应用。嵌段共聚物可以通过不同的聚合方法来制备,如活性阴离子聚合和活性可控自由基聚合等。与活性阴离子聚合相比,活性可控自由基聚合有适用单体范围广、聚合条件温和、聚合方法多样等优势,具有良好的工业应用前景。可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)是活性自由基聚合方法之一,除具有可控活性自由基聚合的优点外^[7-11],还可直接应用于水分散体系,制备嵌段聚合物的乳液,产物可直接作为涂料、交联剂等使用。

细乳液聚合^[12]体系是单体在乳化剂、助乳剂、引发剂和链转移剂等存在下,通过高剪切力形成尺度介于50~500nm之间的微小液滴,分散于水介质

中。由乳化剂和助乳剂为体系提供稳定性。细乳液聚合体系中单体液滴具有较小的粒径和较大的表面积,可以使用水溶性引发剂,聚合速率较快,得到的聚合物相对分子质量较高。本研究采用RAFT-细乳液聚合法,以偶氮二氰基戊酸(V501)为引发剂,以S-正十二烷基-S'-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸基)三硫代碳酸酯(DDMAT)为链转移剂,采用连续加料的方式,依次引发异戊二烯(Ip)、苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)等单体聚合,制备了聚异戊二烯-b-聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯(PIP-b-PS-b-PMMA)三嵌段共聚物。该共聚物结构中不仅具有柔性段聚异戊二烯(PIP),而且具有刚性段聚苯乙烯(PS)和极性段聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),因此可以通过调节不同链段的相对长度,来调节嵌段

基金项目:国家自然科学基金(21544008)

作者简介:崔野(1988-),男,硕士研究生,主要从事功能高分子材料的研究。

联系人:李海英,博士,教授。

聚合物的力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂

S-正十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸基)三硫代碳酸酯(DDMAT),依照文献[13]方法合成;异戊二烯(Ip)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),均为分析纯,Ip使用前经减压蒸馏,St和MMA使用前经中性三氧化二铝柱子除去阻聚剂;十六烷(HD)、十二烷基磺酸钠(SLS)、偶氮二氰基戊酸(V501)等均为市售分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 聚异戊二烯大分子链转移剂(PIP-CTA)的合成

在装有磁力搅拌转子的50mL水热合成反应釜中加入8mL蒸馏水、0.2448g SLS和0.0057g V501搅拌使其充分混合,缓慢搅拌下,滴加0.0247g DDMAT、0.0136g HD和1.36g Ip的混合液,滴毕,预乳化30min,在冰水浴冷却下超声细化10min。通氮气10min;将反应釜密封并置于70℃油浴中,在磁力搅拌下聚合6h。待反应结束冷却到室温,取2mL乳液,用稀盐酸沉淀,得到淡黄色聚合物,用乙醇清洗聚合物,室温下真空干燥,得到聚合物PIP-CTA。

1.2.2 聚异戊二烯-b-聚苯乙烯链转移剂(PIP-b-PS-CTA)的合成

在聚合管中加入已制备的4mL PIP-CTA细乳液,通过减压处理,除去未反应的异戊二烯单体,缓慢搅拌下,滴加8mL含有0.0163g V501、0.338g SLS和0.048g NaOH的水溶液后,再滴加2.25g St和0.0204g HD的混合液。室温下搅拌12h;通氮气10min,将聚合管密封置于70℃油浴中,在磁力搅拌下聚合6h。反应结束后,冷却到室温,取2mL乳液,在无水乙醇中沉淀除去残余单体,用四氢呋喃(THF)重复溶解/沉淀2次,真空烘箱干燥,得到白色固体PIP-b-PS-CTA。

1.2.3 PIP-b-PS-b-PMMA的合成

在聚合管中加入6mL PIP-b-PS-CTA细乳液,缓慢搅拌下,滴加8mL含有0.807g SLS和0.0018g V501的水溶液后,再滴加0.009g HD和1.616g MMA的混合液。室温下搅拌12h;通氮气10min,将聚合管密封置于70℃油浴中,在磁力搅拌下聚合6h。待反应结束冷却到室温,在无水乙醇中沉淀除去残余单体,真空烘箱干燥,得白色固体

PIP-b-PS-b-PMMA。

1.2.4 PIP-b-PMMA-b-PS的合成

在聚合管中加入4mL PIP-CTA细乳液,通过减压处理,除去未反应的异戊二烯单体,缓慢搅拌下,滴加0.136g SLS和0.0029g V501水溶液8mL后,再滴加1.36g MMA和0.0204g HD的混合液。室温下搅拌12h;通氮气10min,将聚合管密封置于70℃油浴中,在磁力搅拌下聚合6h。待反应结束冷却到室温,缓慢搅拌下,滴加0.153g SLS、0.0015g V501和0.0068g NaOH的水溶液后,再滴加4mL含有0.015g HD和1.02g St的混合液。室温下搅拌12h;通氮气10min,将聚合管密封置于70℃油浴中,在磁力搅拌下聚合6h。冷却至室温,在无水乙醇中沉淀除去残余单体,真空烘箱干燥,得白色固体PIP-b-PMMA-b-PS。

1.3 测试与表征

数均分子量(M_n)由凝胶色谱仪(PL-GPC50型,安捷伦公司)测定,THF为流动相、柱温35℃,PS为标样;玻璃化转变温度(T_g)由TA公司的差示扫描热量仪(DSC, Q20型,美国TA公司)测定,氮气氛围,温度范围为20~150℃,升温速率为10℃/min;核磁共振氢谱由核磁氢谱仪($^1\text{H-NMR}$ AVANCE 500型,德国Bruker公司)测定,样品用氘代氯仿(CDCl_3)溶解,并用四甲基硅烷(TMS)作为内标物。

2 结果与讨论

2.1 St的RAFT聚合反应动力学行为分析

St的RAFT聚合反应动力学曲线见图1。由图可知,St在RAFT-细乳液体系中的聚合速率较快,6h后,单体转化率达到95.6%。此时,体系中残余单体较少,对第三单体MMA的聚合反应没有明显影响。

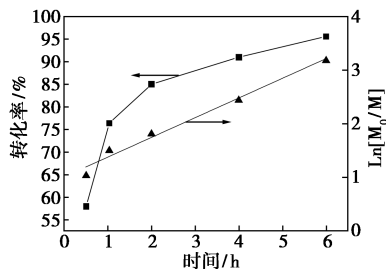


图1 St的RAFT聚合反应动力学曲线图

2.2 嵌段共聚物的GPC分析

PIP-CTA的GPC曲线见图2。由图可知,PIP的 M_n 为12k,分子量分布(PDI)为3.51,在反应初

期,由于 I_p 的沸点 (34°C) 较低,反应温度 (70°C) 在 I_p 沸点之上,使细乳液体系稳定性下降,聚合反应受到影响,造成 PDI 分布较大。引入 St 单体之后,所得的两嵌段聚合物的 GPC 曲线与 PIP-CTA 相比峰值向分子质量增大的方向移动,两嵌段共聚物的 M_n 为 101k, PDI 为 2.63; 继续引入第三单体 MMA 后,聚合物相对分子质量继续增大,三嵌段共聚物的 M_n 为 236k, PDI 为 1.55。通过 GPC 测得三嵌段共聚物各链段的分子质量分别为 12k、89k 和 125k。因此,三嵌段共聚物可表示为 $\text{PIP}_{12\text{k}}\text{-b-PS}_{89\text{k}}\text{-b-PMMA}_{125\text{k}}$ 。

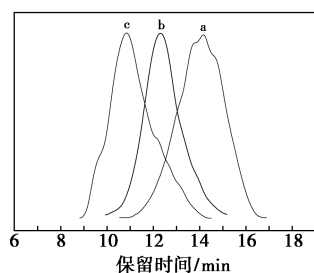


图 2 PIP-CTA(a)、PIP-b-PS-CTA(b)和 PIP-b-PS-b-PMMA(c)的 GPC 曲线图

此外,经相同方法测得 $\text{PIP}_{18\text{k}}\text{-b-PMMA}_{135\text{k}}\text{-b-PS}_{502\text{k}}$ 三嵌段共聚物 M_n 和 PDI 分别为 657k 和 2.31。

2.3 嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

2.3.1 PIP-b-PS-b-PMMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 为 PIP-b-PS-b-PMMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可知,化学位移 $\delta=0$ 为内标物 TMS 的质子峰, $\delta=7.26$ 处为溶剂 CDCl_3 的溶剂峰, $\delta=6.30\sim 7.22$ 处出现了苯环氢的特征化学位移, $\delta=7.05$ 、 7.01 的峰归属于苯环间位与对位氢的化学位移。 $\delta=6.60$ 、 6.50 、 6.40 的峰归属于苯环邻位氢的化学位移, $\delta=1.60$ 处的峰归属于 PS 上亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上氢的特征化学位移, $\delta=1.82$ 处的峰归属于 PS 上次甲基 ($-\text{CH}-$) 上氢的特征化学位移。 $\delta=3.60$ 处的峰归属于 PMMA 上甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 的氢质子特征化学位移, $\delta=0.85\sim 1.10$ 处的峰归属于 PMMA 主链上连续甲基 ($-\text{CH}_3$) 的氢质子特征化学位移; $\delta=1.7\sim 1.9$ 处的峰为主链上连续亚甲基的氢质子特征化学位移。 $\delta=5.12$ 处的峰归属于异戊二烯 1,4-加成双键上氢 ($=\text{CH}$) 的特征化学位移, $\delta=4.95$ 、 4.87 处的峰归属于异戊二烯 1,2-加成与 3,4-加成双键上氢 ($=\text{CH}_2$) 的特征化学位移, $\delta=2.05$ 处的峰归属于异戊二烯中与双键相连的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上氢的特征化学位移, $\delta=1.60$ 处的峰归属于异戊二烯中与饱和碳相连的甲

基 ($-\text{CH}_3$) 上氢的特征化学位移; 从积分面积可以看出异戊二烯以 1,4-加成为主。在 $\delta=3.12$ 处存在质子峰, 对应的是与 S 原子相邻的次甲基 (CH_2-) 上氢的特征化学位移, 说明链转移剂 DDMAT 存在于聚合物 PIP-b-PMMA-b-PS 的主链结构上。以此质子峰积分面积为参照, 计算三嵌段聚合物特征峰的积分面积, 各链段重复单元的聚合度分别为 40、390 和 240。即所得聚合物为 $\text{PIP}_{40}\text{-b-PS}_{390}\text{-b-PMMA}_{240}$ 。

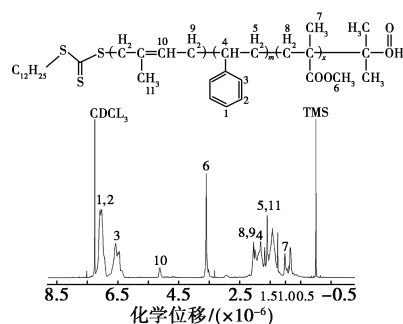


图 3 PIP-b-PS-b-PMMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3.2 PIP-b-PMMA-b-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 4 为 PIP-b-PMMA-b-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可知, $\delta=0$ 为内标物 TMS 的质子峰, $\delta=7.26$ 处为溶剂 CDCl_3 的溶剂峰, $\delta=6.30\sim 7.22$ 处出现了苯环氢的特征化学位移, $\delta=7.09$ 、 7.04 和 6.99 的峰归属于苯环间位与对位氢的化学位移。 $\delta=6.55$ 、 6.50 和 6.46 的峰归属于苯环邻位氢的化学位移, $\delta=1.56$ 处的峰归属于 PS 上亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上氢的特征化学位移, $\delta=1.81$ 处的峰归属于 PS 上次甲基 ($-\text{CH}-$) 上氢的特征化学位移。 $\delta=3.60$ 处的峰归属于 PMMA 上甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 的氢质子特征化学位移, $\delta=0.85\sim 1.10$ 处的峰归属于 PMMA 主链上连续甲基 ($-\text{CH}_3$) 上氢质子的特征化学位移; $\delta=1.7\sim 1.9$ 处的峰为主链上连续亚甲基氢质子的特征化学位移。 $\delta=5.12$ 处的峰归属于异戊二烯 1,4-加成双键上氢 ($=\text{CH}$) 的特征化学位移, $\delta=4.70$ 、 4.64 处的峰归属于异戊二烯 1,2-加成与 3,4-加成双键上氢 ($=\text{CH}_2$) 的特征化学位移, $\delta=2.03$ 处的峰归属于异戊二烯中与双键相连的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上氢的特征化学位移, $\delta=1.59$ 、 1.60 处的峰归属于异戊二烯中与饱和碳相连的甲基 ($-\text{CH}_3$) 上氢的特征化学位移, 从积分面积可以看出异戊二烯以 1,4-加成为主, 在 $\delta=3.12$ 处存在非常弱的质子峰, 对应的是与 S 原子相邻的次甲基 ($-\text{CH}_2-$) 上氢的特征化学位移, 说明

链转移剂 DDMAT 存在于聚合物 PIP-b-PMMA-b-PS 的主链结构上。以此质子峰积分面积为参照,计算三嵌段聚合物特征峰的积分面积,各链段重复单元的聚合度分别为 800、3200 和 4700。即所得聚合物为 PIP₈₀₀-b-PMMA₃₂₀₀-b-PS₄₇₀₀。

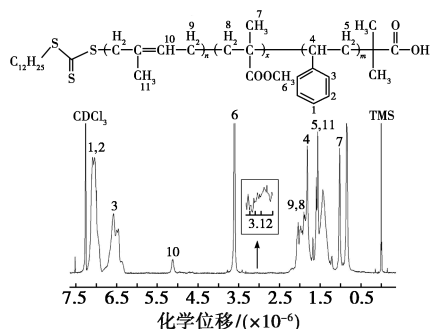


图4 PIP-b-PMMA-b-PS的¹H-NMR谱图

2.4 嵌段共聚物的 DSC 分析

2.4.1 PIP-b-PS-b-PMMA 的 DSC 分析

PIP-b-PS-CAT 和 PIP-b-PS-b-PMMA 的 DSC 曲线见图 5。由图可知,PIP-b-PS-CTA 的 T_g 为 85℃,而 PIP-b-PS-b-PMMA 的 T_g 出现在 105℃,高于 PIP-b-PS-CAT 的 T_g 。三嵌段聚合物中 PS 段含量较低,没有出现明显的双平台。

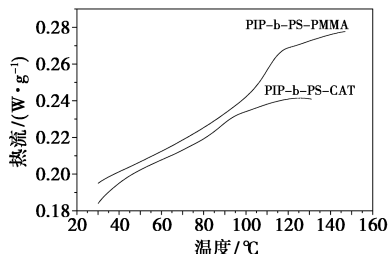


图5 PIP-b-PS-CAT 和 PIP-b-PS-b-PMMA 的 DSC 曲线图

2.4.2 PIP-b-PMMA-b-PS 的 DSC 分析

PIP-b-PMMA-CTA 和 PIP-b-PMMA-b-PS 的 DSC 曲线见图 6。由图可知,PIP-b-PMMA-CTA 的 T_g 出现在 115℃,而 PIP-b-PMMA-b-PS 的 T_g 出现在 105℃,低于 PIP-b-PMMA-CTA 的 T_g 。

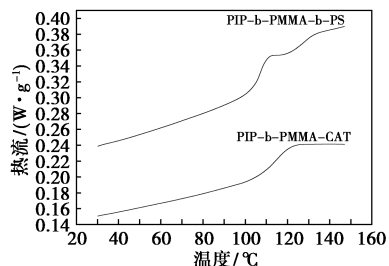


图6 PIP-b-PMMA-CTA 和 PIP-b-PMMA-b-PS 的 DSC 曲线图

3 总结

通过 RAFT-细乳液聚合法合成了 PIP-b-PMMA-b-PS 和 PIP-b-PS-b-PMMA 三嵌段共聚物。研究发现,PIP-b-PMMA-b-PS 的 PDI 为 2.31,PIP-b-PS-b-PMMA 的 PDI 为 1.55, T_g 均为 105℃。PIP-b-PMMA-b-PS 和 PIP-b-PS-b-PMMA 在涂料、胶粘剂、防腐材料和改性剂等领域具有一定的应用价值。可以通过调节不同链段的体积分数,来调节嵌段聚合物的力学性能。

参考文献

- [1] Li J Z, Kamata K, Iyoda T. Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer photolithography[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 2577.
- [2] 周卫平, 庄萍. 嵌段共聚物的改性研究及其在胶粘剂中的应用[J]. 化学与黏合, 2006, 28(2): 102-106.
- [3] 李晶泽, 陈国光, 梅迪, 等. 嵌段共聚物薄膜在电化学能源领域的应用[J]. 电化学, 2010, 16(1): 11-15.
- [4] 林秀丽, 徐建, 侯万国, 等. 嵌段共聚物在药学中的应用[J]. 中国生化药物杂志, 2004, 25(5): 312-314.
- [5] 叶妮雅, 张梁, 宫希杰, 等. 嵌段共聚物在有机太阳能电池中的应用[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2014, 28(2): 131-135.
- [6] 王红丹, 邓健, 李坚, 等. PBA-b-PHFBMA 嵌段共聚物的制备及在涂料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2): 76-79.
- [7] Marvin R, Rivera A A, Rodriguez H, et al. Controlled/living free radical copolymerization of styrene and butyl acrylate in bulk and emulsion with industrial monomers; influence of monomer addition on polymer properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 2792-2801.
- [8] Huang X, Sudol E D, Dimonie V L, et al. Stability in styrene/HD miniemulsions containing a RAFT agent[J]. Macromolecules, 2006, 39: 6944-6950.
- [9] Binh T T, Hollie Z, Christopher H, et al. Hawket miniemulsion polymerization with arrested ostwald ripening stabilized by amphiphilic RAFT copolymers[J]. Macromolecules, 2010, 43: 7950-7957.
- [10] Zhou W, Yu W J, An Z S. RAFT emulsion polymerization of styrene mediated by core cross-linked star (CCS) polymers[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 1921-1931.
- [11] Isabelle C, Marion G, Rodolphe A, et al. Batch emulsion polymerization mediated by poly(methacrylic acid) macro RAFT agents: one-pot synthesis of self-stabilized particles[J]. Macromolecules, 2012, 45: 5881-5893.
- [12] Ugelstad J, El-Aasserm S, Vanderhoff J W, et al. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets[J]. Polymer Lett Ed, 1973, 11: 503-513.
- [13] Francois S, Lucie T, Juttarieger, et al. Surfactant free, controlled/living radical emulsion polymerization in batch conditions using a low molar mass, surface-active reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent[J]. Macromolecules, 2008, 41: 7850-7856.