

# 由十二烷基苯磺酰氯制备两亲性聚合物

朱万超 石 艳\* 付志峰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 以十二烷基苯磺酰氯为引发剂、氯化亚铜( $\text{CuCl}$ )/2,2-联吡啶为催化剂进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原子转移自由基聚合,结果表明聚合为活性自由基聚合过程。在此基础上,进行了甲基丙烯酸叔丁酯(*t*-BMA)的原子转移自由基聚合,得到了窄分子量分布的聚合物,并且引发剂的引发效率较高。将所得聚甲基丙烯酸叔丁酯水解,得到了以十二烷基苯基为疏水端、甲基丙烯酸链段为亲水端的两亲性聚合物。该聚合物具有表面活性,可以明显降低水的表面张力。

**关键词:** 原子转移自由基聚合; 十二烷基苯磺酰氯; 甲基丙烯酸叔丁酯; 两亲性; 表面活性

**中图分类号:** O632

原子转移自由基聚合(ATRP)中的引发剂主要有烷基卤化物<sup>[1-3]</sup>和烷基、芳基磺酰卤化物<sup>[4-6]</sup>两类。其中磺酰卤化物的S—Cl键易断裂,产生的磺酰自由基比碳自由基更稳定,副反应少,因此是一种优异的引发剂。本文先合成了十二烷基苯磺酰氯(DBSC),然后以DBSC为引发剂进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸叔丁酯(*t*-BMA)的原子转移自由基聚合(ATRP)。目前未见DBSC为引发剂的ATRP的研究报道。将*t*-BMA的聚合产物水解,得到十二烷基苯为疏水端、甲基丙烯酸链段为亲水端的两亲性聚合物。相对两亲性嵌段共聚物经典的两步聚合合成路线<sup>[7]</sup>,本文的合成路线更为简捷。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),聚合级,北京化学试剂公司;甲基丙烯酸叔丁酯(*t*-BMA),美国TCI公司。用氢化钙将MMA和*t*-BMA干燥1d,再减压蒸馏,截取中间馏份使用。

氯化亚铜( $\text{CuCl}$ ),分析纯,上海试剂厂。用稀醋酸反复浸泡 $\text{CuCl}$ ,直至上层清液无色,抽滤后用丙酮反复洗涤,然后真空干燥,避光保存。

四氢呋喃、苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺

(DMF),均为分析纯、北京益利精细化学品有限公司。用氢化钙干燥1d,再常压蒸馏,截取中间馏份。

2,2-联吡啶(bpy),北京市昌平石鹰化工厂;丙酮,北京北化精细化学品有限公司;无水硫酸镁,双环化学试剂厂;二氯甲烷,分析纯,韦期实验用品有限公司;碱性氧化铝,层析用,上海五四化学试剂厂;对苯二酚,试剂二级,北京之郊农场化工厂;环己烷、甲醇,分析纯,北京化工厂。三氟乙酸,化学纯,北京化学试剂公司。以上试剂均未经精制,直接使用。

### 1.2 十二烷基苯磺酰氯(DBSC)的合成

将安装有温度计、恒压滴液漏斗、磁力搅拌的250 mL三口烧瓶浸入冰水浴中,加入60 mL DMF,用恒压漏斗缓慢滴加50 mL 二氯亚砷,磁力搅拌,充分混合;将34 g 十二烷基苯磺酸钠分小批量加入三口瓶中,每批加入量为1~2 g,待十二烷基苯磺酸钠完全溶解,体系呈均相后,加入下一批,3~4 h内加完。反应过程中温度保持在5℃以下。加料完毕后继续搅拌3~4 h,直到十二烷基苯磺酸钠粉末完全消失,然后将反应瓶密封,放到冰柜中继续反应12 h。

搅拌下,把反应液缓慢倒入盛有300 mL冰水的烧杯中,分解未反应完全的二氯亚砷。用600 mL苯分3次萃取,以除去反应所生成的盐,得到黄色的液体;再用600 mL去离子水分3次洗涤所得萃取液,然后用无水 $\text{MgSO}_4$ 干燥24 h,旋转蒸发除去溶剂,得到淡黄色液体即为目标产物十二烷基苯磺酰氯。

### 1.3 原子转移自由基聚合

在一50 mL单支管反应瓶中加入DBSC、 $\text{CuCl}$ 、bpy以及除过氧的单体MMA或*t*-BMA和溶剂甲苯,密封。用冰盐水冷冻(-5~0℃),抽真空通氮

收稿日期: 2007-03-27

基金项目: 北京市教委重点学科共建项目(XK100100540/XK100100640)

第一作者: 男,1982年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: shiyan@mail.buct.edu.cn

气置换数次后,置于恒温油浴中反应。反应过程中用注射器从反应瓶中取出一定量的聚合物溶液,通过称重法测量转化率,并用 GPC 测定分子量及分子量分布。

#### 1.4 聚甲基丙烯酸叔丁酯的水解

将 0.5 g 聚甲基丙烯酸叔丁酯溶于 40 mL 二氯甲烷中,滴加 0.5 g 三氟乙酸,密封,放入 20 °C 水浴中搅拌 4~5 d。旋转蒸发除去溶剂,用丙酮溶解,过滤,再用环己烷沉淀,得到聚甲基丙烯酸。

#### 1.5 界面张力的测试与分子结构的表征

聚合物的分子量及分子量分布用装备了 2 根 TSK-Gel Super HZM-M 柱子的凝胶渗透色谱仪测定。温度 40 °C,淋洗剂四氢呋喃,流速 0.35 mL/min。用聚苯乙烯标样校正色谱柱。单体和聚合物的分子结构用  $^1\text{H-NMR}$  (Bruker AC-600) 表征,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。表面张力采用界面张力仪 (Jzh YI-180 型) 测定。红外光谱采用傅里叶红外光谱仪 (Nexus570 型) 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DBSC 的结构分析

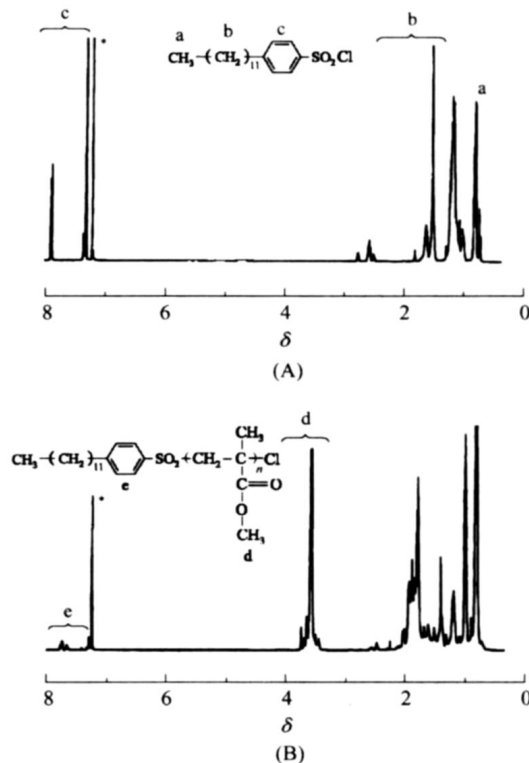
图 1(A) 是十二烷基苯磺酰氯的核磁氢谱图。在图 1(A) 中化学位移在 0.75~0.90 处的峰 a 归属于十二烷基末端甲基上的 3 个氢原子。化学位移在 1.00~1.86 和 2.50~2.95 处的峰 b 归属于其余 11 个亚甲基上的 22 个氢原子。化学位移在 7.35~7.40 和 7.98~8.00 的峰 c 归属于苯环上的 4 个氢原子。a、b、c 各峰面积的比约为 3:22:4,与 DBSC 上的对应氢原子数比例吻合,说明产物为十二烷基苯磺酰氯。

由元素分析可知所得产物中的 C、H、Cl、S 元素的质量分数分别为 59.82% (59.91%)、8.93% (9.05%)、10.88% (11.08%)、9.67% (9.98%),括号内为理论值。元素分析结果与理论值基本吻合。

### 2.2 DBSC 引发 MMA 的 ATRP 反应

反应的体系中, MMA 4 g, 甲苯 12 g, DBSC 0.5 mmol (0.17225 g), CuCl 0.5 mmol (0.0495 g), bpy 1 mmol (0.156 g)。反应温度 80 °C。图 2 是 DBSC 引发 MMA 的 ATRP 所得聚合物的 GPC 谱图,从图 2 可以看出,所有聚合物的分子量呈单峰分布,而且随单体转化率上升,所得 PMMA 的分子量向高分子量方向移动。在单体转化率 (C) 为 11.65% 时,聚合物的分子量的峰型不对称,峰型较宽,有拖尾现象存

在。而随着反应的继续进行,分子量分布变窄。图 3 是聚合物的分子量与单体转化率之间的关系,图 3 中斜线为按照投料比计算的理论分子量。可以看出数均分子量与单体转化率基本呈线性关系,随着转化率的增长,分子量在不断增加,符合活性自由基聚合的基本特征。但是分子量的实测值和理论值之间还有一定的差距,说明 DBSC 引发 MMA 时的引发效率不高。



\*指溶剂(氘代氯仿)的峰

图 1 十二烷基苯磺酰氯(A)和聚甲基丙烯酸甲酯(B)的核磁氢谱

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of DBSC(A) and PMMA(B)

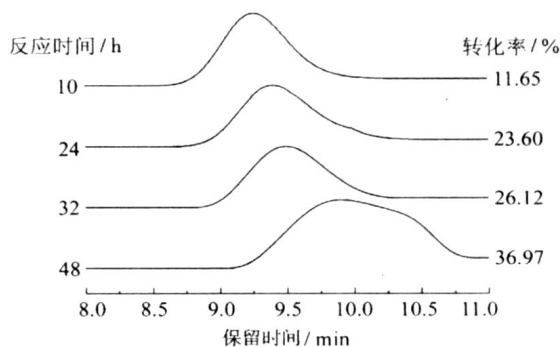


图 2 DBSC 引发 MMA 聚合不同转化率的 GPC 图

Fig. 2 GPC curves of PMMA formed by initiation with DBSC at different monomer conversions

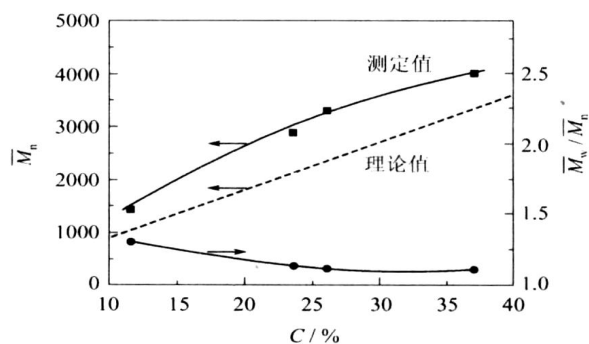
图 3 聚甲基丙烯酸甲酯的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  与转化率的关系

Fig. 3 Dependence of number-average molecular weight and  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  on conversion of MMA by ATRP

图 1 (B) 是 DBSC 作引发剂所得的 PMMA ( $\overline{M}_{n, GPC} = 4030$ ) 的氢谱。化学位移在 3.46 ~ 3.79 的峰 d 归属于甲氧基上的 3 个氢原子。化学位移在 7.26 ~ 7.80 峰 e 归属于磺酰基相连接的苯环上的 4 个氢原子。利用 e 峰与 d 峰的面积之比可以计算出其分子量为 4200, 这与 GPC 测定的结果十分接近。

### 2.3 DBSC 引发 *t*-BMA 的 ATRP

反应体系中, *t*-BMA 5 g, 甲苯 20 g, DBSC 0.5 mmol (0.17225 g), CuCl 0.25 mmol (0.02475 g), bpy 0.5 mmol (0.0782 g)。反应温度 100 °C。图 4 是 DBSC 引发 *t*-BMA 的 ATRP 所得聚合物的 GPC 谱图, 从图 4 可以看出, 所有聚合物的分子量呈单峰分布, 而且随单体转化率上升, 所得 P(*t*-BMA) 的分子量向高分子量方向移动。图 5 是聚合物的分子量与单体转化率之间的关系, 可以看出数均分子量与单体转化率呈线性关系, 符合活性自由基聚合的基本特征。从图 5 还可以看出, 分子量的理论与实测值差距较小, 平均引发效率约为 0.87, 说明 DBSC

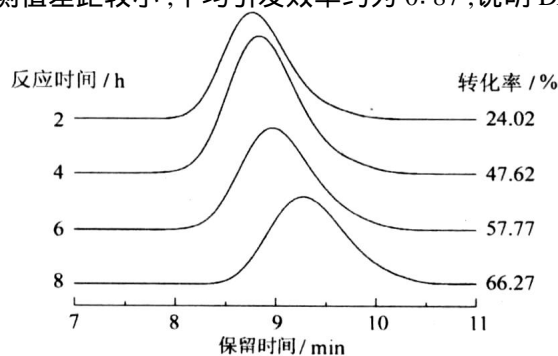
图 4 DBSC 引发 *t*-BMA 聚合不同转化率的 GPC 图

Fig. 4 GPC curves of P(*t*-BMA) formed by initiation with DBSC at different monomer conversions

引发 *t*-BMA 时引发效率较高。

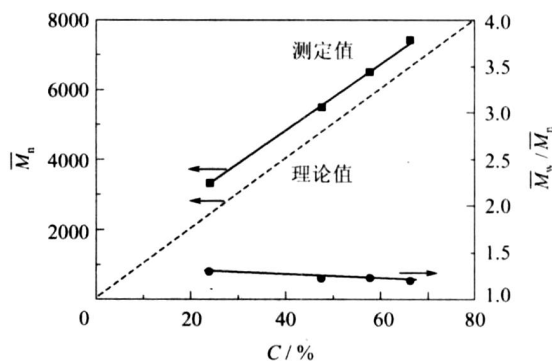
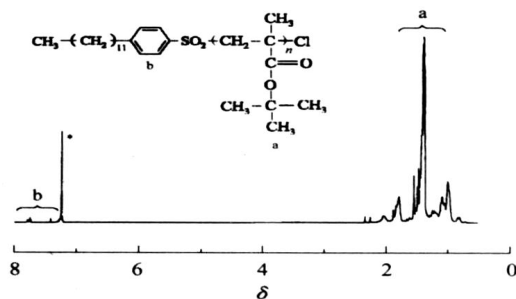
图 5 聚甲基丙烯酸叔丁酯的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  与转化率的关系

Fig. 5 Dependence of number-average molecular weight and  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  on conversion of *t*-BMA by ATRP

图 6 是所得 P(*t*-BMA) ( $\overline{M}_{n, GPC} = 4040$ ) 的氢谱。化学位移在 1.38 ~ 1.60 处的峰 a 归属于叔丁酯基上的 9 个氢原子。化学位移在 7.26 ~ 7.80 的峰 b 归属于磺酰基相连接的苯环上的 4 个氢原子。根据图 6 所计算出的分子量为 4000, 与 GPC 结果吻合。说明得到了预期结构的聚合物。



\* 指溶剂(氘代氯仿)的峰

\* 指溶剂(氘代氯仿)的峰

图 6 聚合物 P(*t*-BMA) 的核磁氢谱

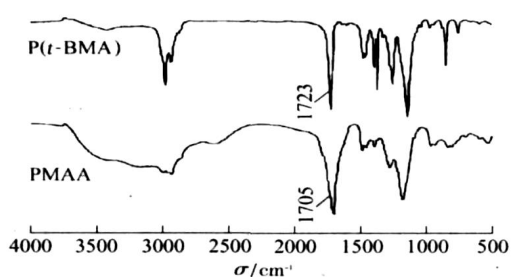
Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P(*t*-BMA)

### 2.4 P(*t*-BMA) 的水解及其表面活性

对  $^1\text{H-NMR}$  方法计算出的数均分子量为 4000 的 P(*t*-BMA) 进行水解。水解前的 P(*t*-BMA) 和水解后生成的 PMAA 的红外光谱图如图 7 所示。

将 P(*t*-BMA) 和 PMAA 的红外光谱图进行比较可以看出, P(*t*-BMA) 的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 吸收峰在  $1723\text{ cm}^{-1}$  处, 水解后羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 的位置移至  $1705\text{ cm}^{-1}$ 。这是羧基上羰基的特征吸收峰。说明 P(*t*-BMA) 基本水解, 生成了聚甲基丙烯酸 (PMAA)。

此水解产物在水中能溶解成均相透明溶液, 说明产物为 PMAA。测定水解产物水溶液的表面张

图7 P(*t*-BMA)和PMAA的IR图Fig.7 IR spectra of P(*t*-BMA) and PMAA

力,结果如图8所示。从图8中可以看出,随着样品中PMAA浓度的增加,样品的表面张力逐渐降低,证明在水中添加产物PMAA,可以明显降低水的表面张力。其临界胶束浓度值约为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L。

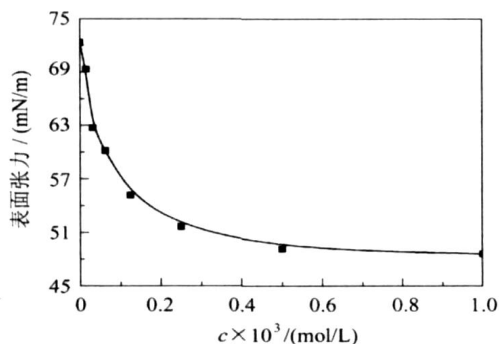


图8 表面张力与PMAA样品浓度的关系

Fig.8 Variation of surface tension with concentration of PMAA

## 参考文献:

- [1] LIMER A, HEMING A, SHIRLEY I, et al. Living radical polymerisation in heterogeneous conditions: suspension polymerization [J]. European Polymer Journal, 2005, 41:805 - 816.
- [2] CHATTERJEE D P, MANDAL B M. Facile atom transfer radical homo and block copolymerization of higher alkyl methacrylates at ambient temperature using CuCl/PMDETA/quaternary ammonium halide catalyst system [J]. Polymer, 2006, 47:1812 - 1819.
- [3] YAMADA B, ZETTERLUND P B, SA TO E. Utility of propenyl groups in free radical polymerization: Effects of steric hindrance on formation and reaction behavior as versatile intermediates[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31:835 - 877.
- [4] GURR P A, MILLS M F, QIAO G G, et al. Initiator efficiency in ATRP: The tosyl chloride/ CuBr/ PMDETA system[J]. Polymer, 2005, 46:2097 - 2104.
- [5] PERCEC V, BARBOIU B. "Living" radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and Cu(bpy) nCl[J]. Macromolecules, 1995, 28: 7970 - 7972.
- [6] BARBOIU B, PERCEC V. Metal catalyzed living radical polymerization of acrylonitrile initiated with sulfonyl chlorides[J]. Macromolecules, 2001, 34(25):8626 - 8636.
- [7] 牛余忠, 陈厚, 陈健. 原子转移自由基聚合与高分子构筑[J]. 高分子通报, 2006(8): 70 - 78.

## Preparation of amphiphilic polymers via atom transfer radical polymerization ( ATRP) initiated by dodecylbenzene sulfonyl chloride

ZHU WanChao SHI Yan FU ZhiFeng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA) was carried out using CuCl/2,2'-bipyridine as catalyst system and dodecylbenzene sulfonyl chloride (DBSC), synthesized from sodium dodecylbenzene sulfonate, as initiator. It was found that a controlled radical polymerization process was involved. ATRP of *t*-butyl methacrylate (*t*-BMA) using the same initiator and catalyst as that for MMA was also found to involve a living radical polymerization process with the initiation efficiency being higher than that observed for MMA. By hydrolysis of poly(*t*-butyl methacrylate) P(*t*-BMA), an amphiphilic polymer with hydrophobic dodecylphenyl groups and hydrophilic polymethacrylic acid segments was obtained. Addition of the amphiphilic polymer to water resulted in a significant decrease in surface tension.

**Key words:** atom transfer radical polymerization(ATRP); dodecyl benzene sulfonyl chlorine (DBSC); *t*-butyl methacrylate; amphiphilicity; surface activity