

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(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^[1-3]和烷基、芳基磺酰卤化物^[4-6]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^[7],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。用氯化钙将MMA和*t*-BMA干燥1d,再减压蒸馏,截取中间馏份使用。

氯化亚铜(CuCl),分析纯,上海试剂厂。用稀醋酸反复浸泡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。用氯化钙干燥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MgSO₄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、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 ¹H-NMR (Bruker AC-600) 表征,CD-Cl₃ 为溶剂, TMS 为内标。表面张力采用界面张力仪 (Jzh Y1-180 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。

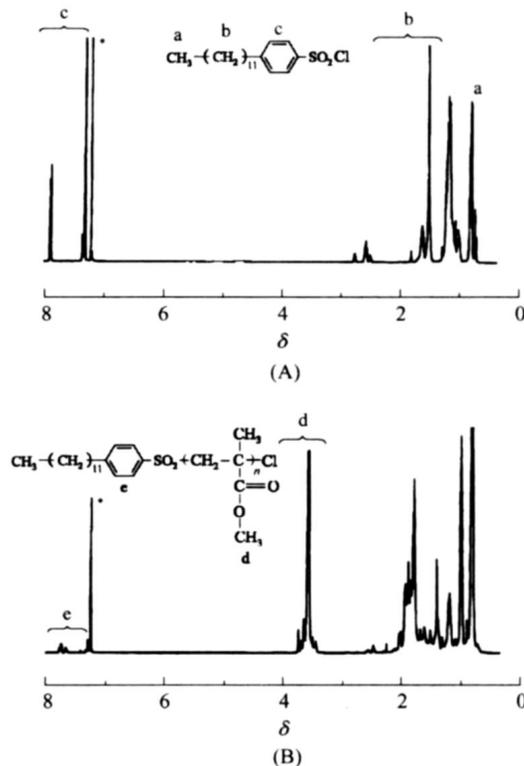


图 1 十二烷基苯磺酰氯 (A) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (B) 的核磁氢谱

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of DBSC (A) and PMMA (B)

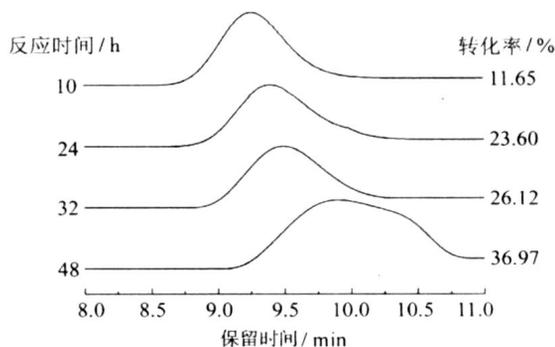


图 2 DBSC 引发 MMA 聚合不同转化率的 GPC 图
Fig. 2 GPC curves of PMMA formed by initiation with DBSC at different monomer conversions

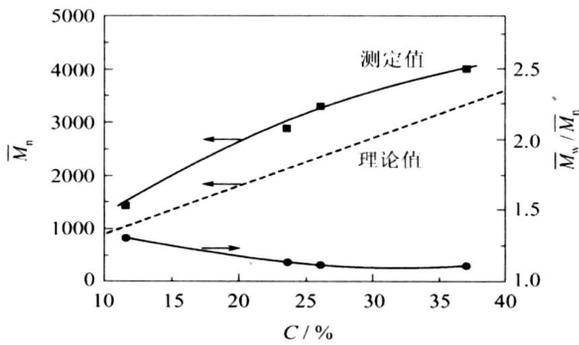


图 3 聚甲基丙烯酸甲酯的 \overline{M}_n 和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 与转化率的关系

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。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

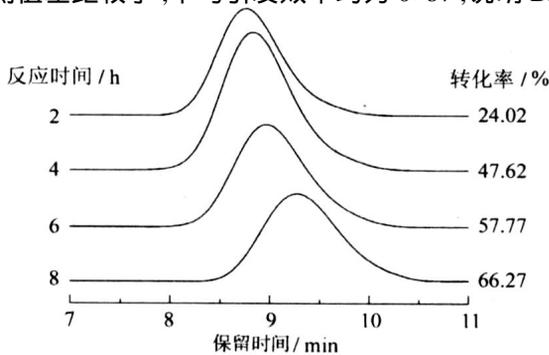


图 4 DBSC 引发 t-BMA 聚合不同转化率的 GPC 图

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。

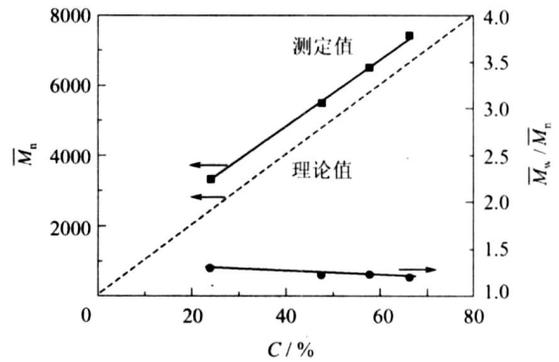
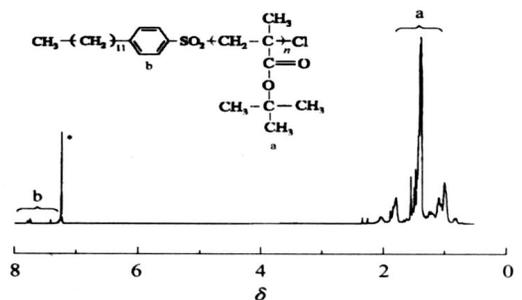


图 5 聚甲基丙烯酸叔丁酯的 \overline{M}_n 和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 与转化率的关系

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 cm^{-1} 处, 水解后羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的位置移至 1705 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

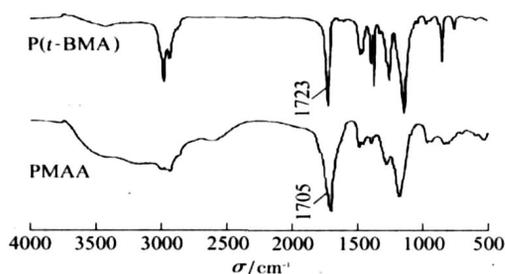


图7 P(*t*-BMA)和PMAA的IR图

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 5×10^{-4} mol/L。

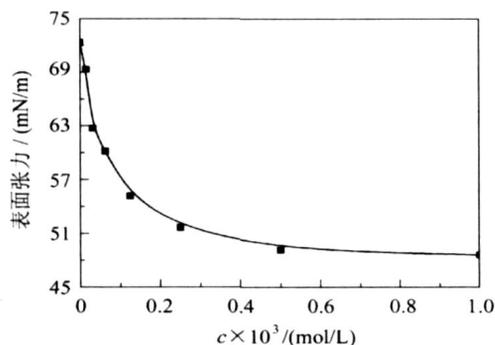


图8 表面张力与PMAA样品浓度的关系

Fig. 8 Variation of surface tension with concentration of PMAA

参考文献:

- [1] LIMMER 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, SATO 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