

由大分子 PMMA-DPE 引发制备 Poly(St-*alt*-MAn) 微球

唐天东 马育红 杨万泰*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在 1,1-二苯基乙烯(DPE)存在下,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为初始单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用本体聚合法制备出含有 DPE 片段的大分子引发剂 PMMA-DPE;然后以 PMMA-DPE 为引发剂,以苯乙烯(St)和马来酸酐(MAn)为共聚单体,乙酸异戊酯为溶剂,采用自稳定沉淀聚合法制备了单分散的聚(苯乙烯-马来酸酐)(Poly(St-*alt*-MAn))的微球。研究了 PMMA-DPE 的用量对聚合物微球的形态、粒径大小及分布的影响。采用 FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR 和 GPC 对产物的结构进行了表征,并用 SEM 观察了聚合物微球的形貌。结果表明,PMMA-DPE 能够引发 St 和 MAn 的共聚合,随着 PMMA-DPE 用量的增加,聚合反应的转化率呈增大趋势,聚合物微球的粒径呈下降趋势,而粒径分布系数略有增大。

关键词: 1,1-二苯基乙烯;大分子引发剂;自稳定沉淀聚合;苯乙烯/马来酸酐;微球

中图分类号: O631.5

引言

单分散的高聚物微球具有比表面积大、吸附性强、表面反应能力强等性能,已被广泛用于固相合成、色谱、生物医药、催化等领域^[1]。目前,制备单分散的聚合物微球的方法大致有 3 大类:(1)传统聚合法^[2-3]聚合体系需要加入表面活性剂或者分散稳定剂,如悬浮聚合、乳液聚合及分散聚合,这类体系共同的缺点是外加稳定剂与聚合物的亲合性强而难以完全去除,从而限制了其在某些领域的应用;(2)交联沉淀聚合法^[4]虽然该类方法在体系中无需加稳定剂,但是该聚合反应采用的分散介质(如乙腈和甲苯等)毒性较大,不利于环境及安全生产;(3)自稳定沉淀聚合体系^[5]其与传统的沉淀聚合体系不同,所用的溶剂无毒,并且所得聚合物粒子具有自稳定的特性,所得的聚合物粒子形貌、尺寸均一。

2001 年由德国化学家 Nuyken 等^[6]提出了一种在 1,1-二苯基乙烯(DPE)存在下的可控自由基聚合方法,将其称为 DPE 聚合技术。采用 DPE 聚合

体系可以制备一系列新型嵌段共聚物^[7],还可以应用于制备接枝^[8]、超支化^[9]、星型^[10]等复杂结构的共聚物以及具有光学活性的聚合物^[11]。相比于 ATRP、RAFT 等活性自由基聚合体系,DPE 聚合体系具有以下优点:(1)DPE 性质稳定且合成简单;(2)使用的单体范围广;(3)聚合反应条件没有那么苛刻;(4)体系中无需要加入催化剂并且所得聚合物中不含有发色基团,减小了后处理的负担,降低了工业化的成本^[12-13]。因此,DPE 聚合体系在工业化生产方面拥有巨大的发展潜力。

本文将 DPE 聚合技术同自稳定沉淀聚合法相结合,利用 DPE 法制备聚(苯乙烯-马来酸酐)交替共聚物(Poly(St-*alt*-MAn))微球。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

1,1-二苯基乙烯(DPE),纯度 98%,Alfar Aesar 公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、马来酸酐(MAn)、四氢呋喃(THF),分析纯,国药集团北京化学试剂公司;乙酸异戊酯、二氯甲烷(CH₂Cl₂)、甲醇(CH₃OH),分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司;MMA 和 St 使用前减压蒸馏,低温保存,AIBN 使用前在乙醇中重结晶。

收稿日期:2010-04-19

基金项目:长江学者和创新团队发展计划(IRT0706)

第一作者:男,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

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

1.2 大分子引发剂的合成

在 50 mL 单口瓶中依次加入 MMA 10 g, AIBN 105 mg, DPE 216 mg 后, 将其密封, 抽真空、通氮气置换 5 次, 然后放入 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ 油浴中反应至预定时间^[6,14]。将聚合反应的产物用二氯甲烷溶解, 甲醇沉淀 4 次, 过滤、晾置、真空干燥至恒重, 保存备用。

1.3 Poly(St-*alt*-MAn) 微球的制备

将 St 2.8 mL, MAn 2.4 g, PMMA-DPE 500 mg, 乙酸异戊酯 45 mL 加入到一个装有回流冷凝器的 100 mL 三口烧瓶中, 混合均匀, 通氮气除氧 30 min, 在氮气保护下于 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ 冷凝回流反应 5 h。将反应所得分散体系离心分离 20 min (离心速率 4500 r/min), 倒掉上层清液, 得到 Poly(St-*alt*-MAn) 微球。

1.4 大分子前躯体及 Poly(St-*alt*-MAn) 微球的表征

带 ATR 附件的 ThermoNicolet Nexus 670 型 FT-IR 仪对样品进行红外光谱分析, KBr 压片法制样。

紫外-可见光谱用 GBC Cintra-20 型 UV-Vis 光谱仪测定。

$^1\text{H-NMR}$ 测试采用 Bruker AV600 核磁共振仪, CD_3COCD_3 为溶剂, TMS 为内标。

Waters 515-2410 型凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物的相对分子量及其分布, 以聚苯乙烯为标样进行普适校正。

Poly(St-*alt*-MAn) 溶液的特性黏度 $[\eta]$ 用 Visco-System[®] AVS370 型全自动乌氏黏度计测定, 30°C , 丁酮为溶剂。Poly(St-*alt*-MAn) 的重均相对分子量^[15]由式(1)计算得到:

$$[\eta] = 0.7704 \times 10^{-4} (M_w)^{0.725} \quad (1)$$

FE-SEM6701F 扫描电子显微镜对聚合物微球的表面形貌、粒径大小及分布进行分析测试。所得聚合物的粒径及粒径分布由文献^[5]所报道的公式计算所得。

单体的转化率 C 由式(2)计算得到:

$$C = m_p / m_0 \quad (2)$$

式中 m_p 为反应所得聚合物的质量; m_0 为反应前聚合体系反应单体的总质量。

2 结果与讨论

2.1 大分子前躯体 PMMA-DPE 的结构

2.1.1 红外光谱

图 1 为 PMMA-DPE 与 PMMA 的红外谱图。从图 1 中可以看出, 在 1731 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸

缩振动吸收峰, 在 1272 和 $1243, 1194$ 和 1147 cm^{-1} 处分别出现裂分的双峰, 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰, 由此可以说明该聚合物为 PMMA。对比 PMMA 红外谱图, 在 PMMA-DPE 红外图谱的指纹区出现 2 个小峰, 分别为 665 和 702 cm^{-1} , 这 2 个峰是单取代芳香环吸收峰^[14], 也就是说得到的聚合物中含有 DPE 的结构单元。

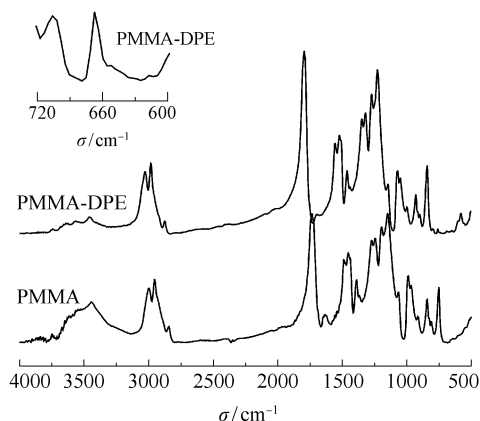
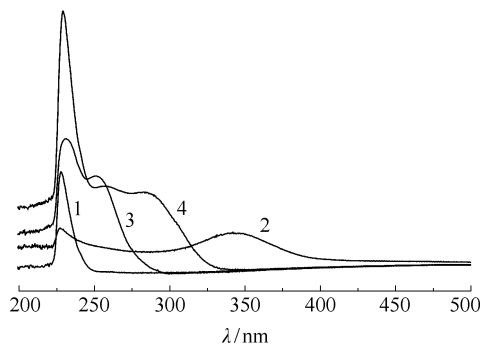


图 1 PMMA-DPE 和 PMMA 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PMMA-DPE oligomer and PMMA

2.1.2 紫外-可见光谱

图 2 是 AIBN, DPE, PMMA, PMMA-DPE 在 CH_2Cl_2 溶剂中的 UV-Vis 光谱图。由图 2 可以看出, PMMA-DPE 谱图比 PMMA 多出 2 个峰, 分别为 259 和 284 nm , 而相对于纯的 DPE 出现红移。这是因为邻近酯基的吸电子作用与苯环的 π 电子体系共轭相连, 从而在一定程度上引起苯环吸收带的红移, 证明在 PMMA 链接上了 DPE^[14]。从 PMMA-DPE 与 AIBN 的谱图对比中, 可以看出聚合物 PMMA-DPE



1—PMMA; 2—AIBN; 3—DPE; 4—PMMA-DPE

图 2 AIBN, DPE, PMMA 和 PMMA-DPE 在 CH_2Cl_2 中紫外吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of AIBN, DPE, PMMA and PMMA-DPE in CH_2Cl_2

里面不含残留的 AIBN。

2.1.3 核磁氢谱

PMMA-DPE 前躯体的¹H-NMR 谱图及化学位移的归属如图3所示,其中 δ 为5.48和6.38处的化学位移峰a对应于DPE形成的半醌式结构的两种环上的氢原子; $\delta = 6.88 \sim 7.64$ 处的化学位移峰b对应于半醌式结构中苯上的氢原子^[14],证明在PMMA-DPE中含有DPE的结构单元。

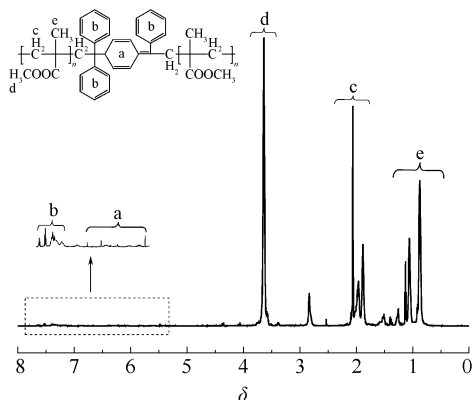


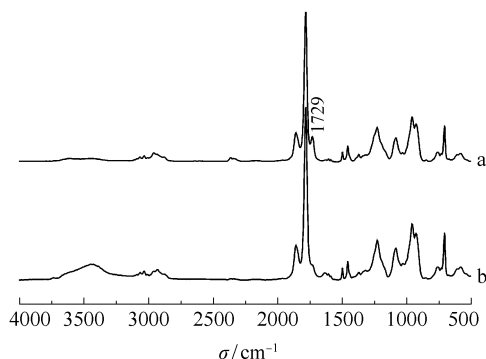
图3 PMMA 前躯体的核磁氢谱

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of the PMMA-DPE oligomer

2.2 Poly(St-alt-MAn)微球的结构

2.2.1 红外光谱

图4(a)是由PMMA-DPE引发St和MAn所获得的聚合物,图4(b)是由AIBN引发St和MAn所获得的聚合物的红外谱图。从图4可以看出,在3061,3028和2998 cm⁻¹处的3个谱带为苯环上C—H的伸缩振动吸收峰,在1494和1453 cm⁻¹处的谱带为苯环骨架C=C的振动吸收峰,在760和704 cm⁻¹处的谱带为苯环上C—H的弯曲振动吸收峰,1856和1779 cm⁻¹处的强吸收峰是酸酐C=O键的



a—PMMA-DPE 引发; b—AIBN 引发

图4 聚合物的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of the polymers

对称和反对称伸缩振动吸收峰。这些吸收峰为(Poly(St-alt-MAn))的红外特征吸收峰。比较用PMMA-DPE为引发剂得到的聚合物和AIBN为引发剂得到的聚合物,可以发现前者多出了1729 cm⁻¹这个吸收峰,此吸收峰为酯C=O的吸收峰,证明PMMA-DPE起到了引发的作用。

2.2.2 核磁氢谱

通过¹H-NMR对得到的Poly(St-alt-MAn)进行了结构分析,结果如图5所示。从图5可以看出, $\delta = 0.88 \sim 1.14$ 之间的化学位移峰a对应于PMMA重复单元中甲基质子氢的特征峰, $\delta = 1.78 \sim 3.58$ 之间的化学位移峰b, c, d对应的是PMMA重复单元中亚甲基上质子氢的特征峰, $\delta = 3.62 \sim 3.64$ 处的化学位移峰e对应于PMMA重复单元中的3个酯甲基氢原子, $\delta = 5.63$ 处的化学位移峰f,对应于歧化终止中C=C上的氢原子, $\delta = 6.09 \sim 7.58$ 处的化学位移峰g, h对应于Poly(St-alt-MAn)重复单元中苯环的氢原子以及DPE形成的半醌式结构环上以及苯上的氢原子。其中,根据 $\delta = 3.62 \sim 3.64$ 处PMMA的酯甲基的化学位移峰面积和 $\delta = 6.09 \sim 7.58$ 处Poly(St-alt-MAn)的苯环的化学位移峰面积,可计算出MMA和St链段的组成比率 $n_{\text{MMA}}/n_{\text{St}} = 5/18$;而根据PMMA-DPE的加入量、St和MAn的转化率计算出链段中MMA和St链段的组成比率 $n_{\text{MMA}}/n_{\text{St}} = 1/3$,两者一致。

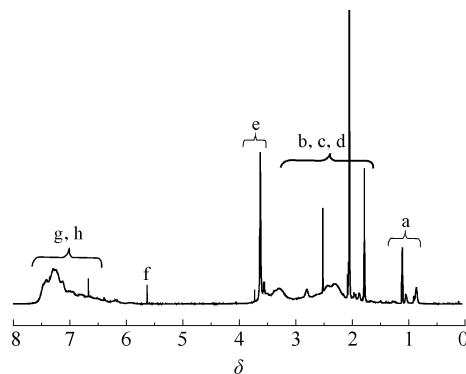


图5 由PMMA-DPE引发制备的Poly(St-alt-MAn)的核磁氢谱

Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of poly(St-alt-MAn) initiated by PMMA-DPE

2.2.3 凝胶渗透色谱

通过GPC对PMMA-DPE和所合成的聚合物的相对分子量及其分布进行了测定,结果如图6所示。从图6可以看出,相对于PMMA-DPE($M_n = 9960$,

分子量分布 1.46), 所获得的聚合物具有较高的相对分子量($\overline{M}_n = 35500$, 分子量分布 3.01)。虽然聚合产物的相对分子量分布较宽, 但 GPC 曲线是对称的单峰, 而且在 PMMA-DPE 前躯体对应的分子量处未观察到 GPC 峰。结合所得聚合物的 FT-IR 和 NMR 结果, 表明所得到的聚合物是由 PMMA-DPE 引发生成的。

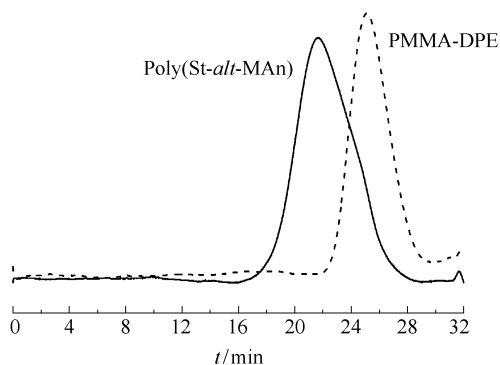
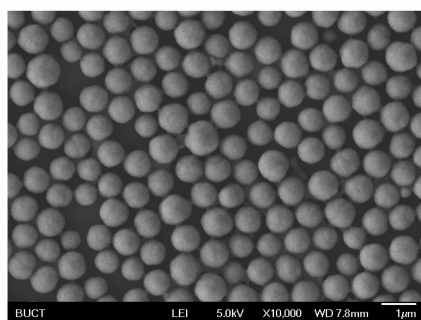


图 6 前躯体 PMMA-DPE 与 Poly(St-alt-MAn) 的 GPC 图
Fig. 6 GPC traces of the PMMA-DPE precursor and the resulted poly(St-alt-MAn)

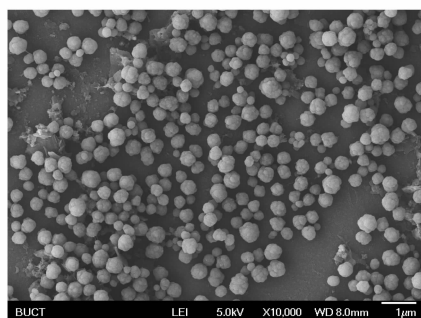
2.3 Poly(St-alt-MAn) 微球的形貌及其大小

对大分子前躯体 PMMA-DPE 引发和自引发所得的聚合物微球的形貌、大小进行表征结果如图 7。

从图 7 可以看出, 利用 PMMA-DPE 引发所得



(a) PMMA-DPE 引发



(b) 自引发

图 7 聚合物微球的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of polymer microspheres

到的聚合物微球的粒径均一, 数均直径为 776 nm, 并且产率达到 35%。而对比试验自引发所获得的微球粒径大小不均一, 分散系数较大, 并且产率只有 5%。这说明 PMMA-DPE 可以引发 St 和 MAn 的聚合。

2.4 PMMA-DPE 的用量对聚合物的影响

2.4.1 相对分子量及单体转化率

图 8 为不同 PMMA-DPE 用量(占单体总量的质量分数)下共聚物的重均相对分子量以及聚合反应转化率的变化。

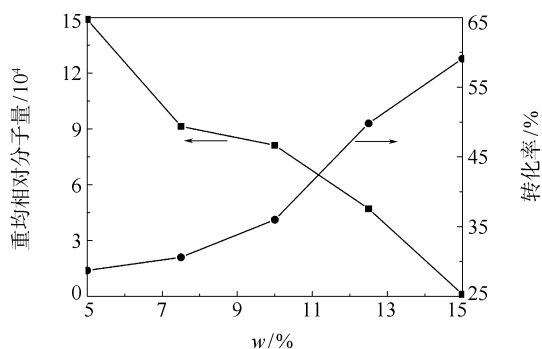


图 8 不同 PMMA-DPE 用量对 Poly(St-alt-MAn) 的重均分子量以及转化率的影响

Fig. 8 Weight-average molecular weights of the poly(St-alt-MAn) and corresponding polymerization conversions obtained with the different mass percentages of PMMA-DPE

从图 8 可以看出, 随着引发剂用量的增加, 聚合物的重均相对分子量在减小, 而单体的转化率增大。这是因为随着引发剂用量的增加, 增加了反应体系的活性中心数量, 可以提高聚合反应速度, 从而可以提高单体的转化率, 同时, 也降低了共聚物的重均相对分子量。

2.4.2 粒径的尺寸及分布

图 9 不同引发剂含量(占单体总量的质量分数)下所得的聚合物微球的粒径及粒径分布关系图。

从图 9 可以看出随着 PMMA-DPE 的增加, 聚合物粒子的粒径大致是随 PMMA-DPE 的增加呈下降趋势, 而粒径分布系数也略有增加。随着 PMMA-DPE 加入量的增加, 聚合反应速率变快, 聚合中成核期形成的聚合核的数量在不断增加, 从而导致聚合物粒子的尺寸逐渐减小。郝国亮等^[16]研究了 AIBN 引发的 St/MAn 自稳定沉淀聚合的聚合物粒子形成和增长机理。实验观察到, 在聚合反应进

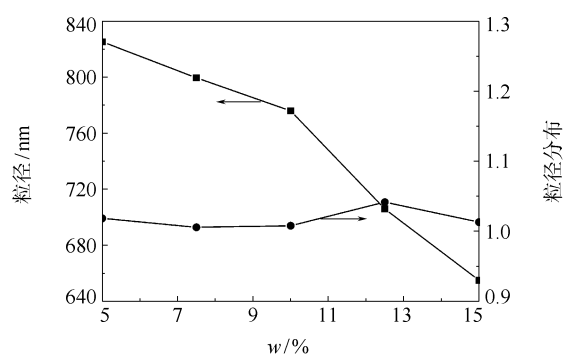


图 9 不同 PMMA-DPE 用量对聚合物微球的尺寸及其粒径分布的影响

Fig. 9 Diameter and distribution of copolymer microspheres prepared with the different mass percentages of PMMA-DPE

行 20 min 后,体系中的聚合物粒子数目基本不变。共聚物微球粒径的主要增长方式是在溶剂中生成的 Poly(St-*alt*-MA_n) 分子链沉积到微球表面,聚合物微球粒径的 3 次方与聚合反应的转化率呈线性关系。这种粒径变化规律的区别,在于引发方式不同。

3 结论

利用大分子前躯体 PMMA-DPE 引发聚合可制备出粒径为 776 nm 的聚(苯乙烯-马来酸酐)微球,该微球的粒径比较均一,分散系数较小;随着 PMMA-DPE 用量的增加,转化率呈增加趋势,而微球的粒径则呈现下降趋势,但是粒径分布系数略有增加。

参考文献:

- [1] Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, et al. Preparation and application of new monosized polymer particles[J]. Prog Polym Sci, 1992, 17: 87-161.
- [2] Xing C M, Yang W T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. I. Effects of principal factors on microspheres[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 3760-3770.
- [3] Xing C M, Yu Y, Yang W T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. II. Polymerization features[J]. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 621-626.
- [4] Takekoh R, Li W H, Stöver H D H, et al. Multilayered polymer microspheres by thermal imprinting during microsphere growth[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 240-244.
- [5] 邓建元,刘振杰,杨万泰.一种苯乙烯/马来酸酐共聚反应的方法:中国,101235117[P]. 2008-08-06.
- [6] Deng J Y, Liu Z J, Yang W T. A method for copolymerization of styrene/maleic anhydride: CN, 101235117 [P]. 2008-08-06. (in Chinese)
- [7] Wieland P C, Raether B, Nuyken O. A new additive for controlled radical polymerization[J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 700-703.
- [8] Luo Y D, Chou I C, Chiu W Y, et al. Synthesis of PMMA-*b*-PBA block copolymer in homogeneous and mini-emulsion systems by DPE controlled radical polymerization[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 4435-4445.
- [9] Schafer M, Raether B, Nuyken O. Synthesis of new graft copolymers containing polyisobutylene by a combination of the 1,1-diphenylethylene technique and cationic polymerization[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3725-3733.
- [10] Sato T, Miyagi T, Hirano T, et al. Initiator-fragment incorporation radical polymerization of ethylene glycol dimethacrylate in the presence of 1,1-diphenylethylene: Synthesis and characterization of soluble hyperbranched polymer nanoparticles[J]. Polym Int, 2004, 53: 1503-1511.
- [11] Tan J F, Blencowe A, Goh T K, et al. 1,1-diphenyl ethylene-mediated radical polymerization: A general non-metal-based technique for the synthesis of precise core cross-linked star polymers[J]. Macromol Rapid Commun, 2010, 31: 305-309.
- [12] Kos T, Strissel C, Yagci Y, et al. The use of the DPE radical polymerization method for the synthesis of chromophore-labelled polymers and block copolymers[J]. Eur Polym J, 2005, 41: 1265-1271.
- [13] Bremser W, Strickmann F, Bendix M, et al. Method for producing a polymer reaction product: US, 6506836 B1 [P]. 2003-01-14.
- [14] Raether R B, Modery B, Braun F, et al. Method for producing a polymer reaction product: US, 2003/0018137 A1 [P]. 2003-01-23.
- [15] Viala S, Tauer K, Antonietti M, et al. Structural control in radical polymerization with 1,1-diphenylethylene. I. Copolymerization of 1,1-diphenylethylene with methyl methacrylate[J]. Polymer, 2002, 43: 7231-7241.
- [16] Trivedi B C, Culbertson B M. Maleic anhydride[M]. New York: Plenum Press, 1982.
- [17] 郝国亮,刘振杰,邓建元,等.单分散 St/MAH 共聚物微球增长方式的探究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2010,37(6):98-102.
- [18] Hao G L, Liu Z J, Deng J Y, et al. The nucleation and

particles growth mechanisms of monodispersed microspheres of PSMA in self-stable precipitation polymerization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Tech-

nology: Natural Science, 2010, 37(6): 98–102. (in Chinese)

Preparation of poly (styrene-*alt*-maleic anhydride) microspheres initiated by the poly (methyl methacrylate) oligomer containing 1,1-diphenylethene units

TANG TianDong MA YuHong YANG WanTai

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Poly(methyl methacrylate) (PMMA) oligomers containing 1,1-diphenylethene (DPE) structural units (PMMA-DPE) have been prepared by the bulk polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of DPE with azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Narrow-disperse poly (styrene-*alt*-maleic anhydride) [poly (St-*alt*-MAN)] microspheres were subsequently obtained by metastable precipitation polymerization of styrene (St) and maleic anhydride (MAN) initiated by the PMMA-DPE, with isoamyl acetate as solvent. The structure of the copolymer was confirmed by FT-IR, UV-Vis and ¹H-NMR spectroscopy and GPC. The morphology and size of the microspheres were observed by SEM. The effects of varying the amount of PMMA-DPE on the morphology, particle size and size distribution of the microspheres were investigated. When the mass percentage of PMMA-DPE (based on total monomer amount) increased, the conversion increased and the diameter of the microspheres decreased, but the distribution of diameter increased slightly.

Key words: 1,1-diphenylethene; macroinitiator; metastable precipitation polymerization; styrene/maleic anhydride; microspheres