

聚乙烯醇-*b*-聚苯乙烯嵌段星形聚合物的制备

陈雪生 石 艳* 黄启谷 付志峰

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 通过 CCl_4 调聚反应制备出了末端带有氯原子的聚醋酸乙烯酯 (PVAc), 进一步引发苯乙烯原子转移自由基聚合得到聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物 (PVAc-*b*-PSt), 此嵌段共聚物与偶联剂二乙烯基苯反应后醇解, 得到了聚乙烯醇-*b*-聚苯乙烯星形嵌段共聚物 (PVA-*b*-PSt)_n。分别以 GPC, $^1\text{H-NMR}$ 及 FT-IR 对反应产物进行了表征, 聚醋酸乙烯酯比较完全地引发苯乙烯进行原子转移自由基聚合 (ATRP), 聚合物相对分子质量与单体转化率呈线性关系, 证明聚合过程为活性聚合; 以二乙烯基苯偶联 PVAc-*b*-PSt, 得到了星形共聚物, 并出现了星形共聚物之间的偶合; 醇解过程进行比较完全, $^1\text{H-NMR}$ 及 FT-IR 谱图表明酯基团已较完全地转变成羟基。

关键词: 调聚反应; 聚醋酸乙烯酯; 原子转移自由基聚合; 聚苯乙烯; 星形聚合物

中图分类号: TQ 316.322; TQ 325.2

引 言

星形聚合物是多个线性支链通过化学键连接到同一个中心核上, 各支链相对分子质量也无明显差异的一类聚合物。它的一个明显特点是它的本体和溶液黏度比相同相对分子质量的线形聚合物要低得多, 所以它们广泛地用作涂料中的流变调节剂、压敏粘合剂和热塑性弹性体等。两亲性星形聚合物具有特殊的微观相组成及溶液性能, 以前主要通过阴离子聚合的方法来制备两亲性星形聚合物^[1-3]。活性自由基聚合克服了阴离子聚合制备星形聚合物方法单一、反应条件苛刻的缺陷, 以其反应条件温和、适用单体范围较广而成为制备星形聚合物较好的方法^[4-9]。采用活性自由基聚合方法来制备两亲性星形聚合物已有报道^[4-7], 但是由于醋酸乙烯酯难于实现活性自由基聚合, 一般采用普通自由基聚合的方法, 因而, 未见有关聚乙烯醇-聚苯乙烯两亲性嵌段星形共聚物 (PVA-*b*-PSt)_n 的报道。Boutevin B 等^[10-11]和应圣康等^[12]分别报道了以氯仿和四氯化碳作为链转移剂进行调聚反应制备聚醋酸乙烯酯, 进一步引发苯乙烯进行原子转移自由基聚合 (ATRP), 均得到了聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共

聚物 (PVAc-*b*-PSt)。

本文通过以下几步反应制备出了两亲性星形共聚物: (1) CCl_4 调聚反应制备出聚醋酸乙烯酯; (2) 聚醋酸乙烯酯引发苯乙烯进行 ATRP 得到 PVAc-*b*-PSt 大分子引发剂; (3) 以二乙烯基苯为偶联剂对 PVAc-*b*-PSt 大分子引发剂进行偶联制备出聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段星形共聚物 (PVAc-*b*-PSt)_n; (4) (PVAc-*b*-PSt)_n 醇解^[13]得到 (PVA-*b*-PSt)_n, 所得聚合物为一种两亲性的星形共聚物。

1 实验部分

1.1 原料

四氯化碳 (北京化工实验厂)、醋酸乙烯酯 (北京化工实验厂)、苯乙烯 (北京燕山石化)、二乙烯基苯 (DVB, 北京化工厂) 均经常压或减压蒸馏, 收集中间馏分使用; 偶氮二异丁腈 (AIBN, 北京化工厂), 用乙醇进行重结晶; 氯化亚铜 (上海振兴试剂厂) 用稀醋酸浸泡三次, 过滤后用丙酮洗涤, 真空干燥; 2,2'-联吡啶 (bipy, 北京石鹰化工厂) 未经精制, 直接使用。

1.2 醋酸乙烯酯的调聚反应

向装有温度计、回流冷凝管、氮气导管以及磁力搅拌器的 250 mL 三口瓶中依次加入偶氮二异丁腈 (0.24 g)、四氯化碳 (6 mL) 和醋酸乙烯酯 (80 g), 缓慢搅拌使偶氮二异丁腈溶解, 通氮气 15 min 后升温至 60℃, 并在此温度下反应 2 h, 降温后将反应液倒入冷的石油醚, 所得沉淀产物于室温下在真空干燥箱中干燥至恒质量。

收稿日期: 2005-05-23

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: shiyannew@sina.com.cn

1.3 PVAc-*b*-PSt 嵌段共聚物的合成

向装有磁力搅拌和抽真空、冲氩气装置的 100 mL 两口瓶中加入上面得到的聚醋酸乙烯酯、苯乙烯、二甲苯、CuCl 及 bipy, 密封后, 反复抽真空、以及充氩气五次。将两口瓶移至预先加热至 130 °C 的油浴中, 在预定时间用注射器从反应体系中取样, 跟踪单体转化率和聚合物相对分子质量的变化。反应结束后, 聚合物溶液通过装有氧化铝的玻璃柱以除去 CuCl 和 bipy, 用 5~8 倍体积的甲醇进行沉淀, 所得沉淀产物过滤后于室温真空干燥箱中干燥至恒质量。

1.4 星形嵌段共聚物的合成

除用 PVAc-*b*-PSt 嵌段共聚物代替聚醋酸乙烯酯、DVB 代替苯乙烯外, 其它与 1.3 类似。

1.5 醇解

向装有恒压滴液漏斗、回流冷凝管、氮气导管及磁力搅拌的 250 mL 三口瓶中加入 PVAc-*b*-PSt 或者 (PVAc-*b*-PSt)_n, 加入四氢呋喃并在氮气保护下缓慢搅拌使聚合物溶解。待共聚物完全溶解后, 升高水浴温度并维持在 60 °C, 开始缓慢滴加 25% KOH 的甲醇溶液, 待滴加完毕后, 在 60 °C 继续反应 1 h。用甲醇进行沉淀, 所得沉淀产物过滤后于室温下在真空干燥箱中干燥至恒质量。

1.6 测试

单体转化率通过称重法测定。聚合物的分子量及分子量分布通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 仪器由 Waters HPLC515 泵, 三根 styragel 柱 HT4、HR3 和 HR1 串联及 Waters 2410 示差检测器组成, 测试温度为 30 °C, 流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 用单分散聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。¹H-NMR 谱图由 Bruker AV600-MHz 核磁共振仪测定, FT-IR 谱图由 Nicolet 210 红外测定仪测定。

2 结果与讨论

按照调聚反应机理^[1], 在本文所用体系及反应条件下, 所得聚醋酸乙烯酯应具有如图 1 分子结构。

图 2 是 CCl₄ 作为调聚剂所得聚醋酸乙烯酯样

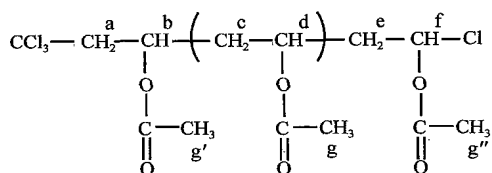


图 1 调聚反应制备 PVAc 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PVAc from telomerization

品的¹H-NMR 谱图。图中 $\delta = 1.9 \sim 2.1$ 处的化学位移峰对应于甲基上的氢原子; $\delta = 2.8 \sim 3.2$ 及 $1.6 \sim 1.9$ 处的化学位移峰分别对应于 a ($\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH} \rightarrow$) 及 c + e ($\text{CHCH}_2\text{CH} \rightarrow$) + ($\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{Cl}$) 亚甲基上的氢原子; $\delta = 5.3 \sim 5.5, 4.8 \sim 5.1, 6.3 \sim 6.5$ 处的化学位移峰分别对应于 b ($\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2 \rightarrow$), d ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow$), f ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{Cl}$) 次甲基上的氢原子。从图中可以看出 a、b、f 三处的峰面积之比为 2:1:1, 这与上面预测的分子结构一致。利用 a、d 两处的峰面积比 1:6, 可用下式求得聚合物的相对分子质量为 $M_{n,\text{NMR}} = 1400$ 。

$$M_{n,\text{NMR}} = \frac{2A_d}{A_a} + 2 \times M_{\text{VAc}} + M_{\text{CCl}_4}$$

式中: A_a, A_d 分别为 a、d 两处的峰面积; M_{VAc} 为醋酸乙烯酯的相对分子质量; M_{CCl_4} 为 CCl₄ 的相对分子质量。

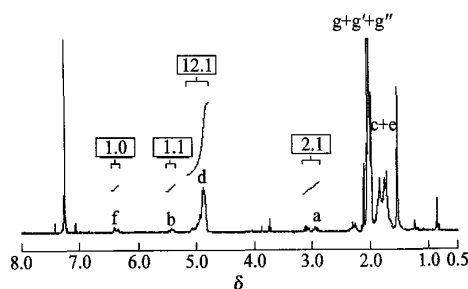
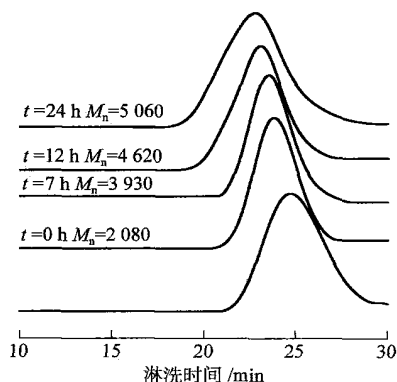


图 2 聚醋酸乙烯酯的¹H-NMR 谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PVAc

调聚反应得到的聚醋酸乙烯酯大分子链末端为三氯甲基, 可以作为原子转移自由基聚合的引发剂进一步引发苯乙烯单体, 聚合过程采用的催化剂体系为 CuCl/bipy, 聚合温度为 130 °C。图 3 为不同时间样品直接稀释后进行测定所得 GPC 谱图的叠加结果。从图中可以看出, 随着聚合反应时间的增加, 聚合物的分子量增加, 并且相对分子质量始终呈现单峰分布, 没有大分子引发剂的残留, 表明大分子引发剂已经完全地引发苯乙烯的 ATRP, 得到了预期的嵌段聚合物。图 4 为 GPC 测得数均相对分子质量与苯乙烯单体转化率之间的关系。可以看出, 聚合物的数均相对分子质量随着单体转化率的增加而增加, 在转化率较低时实际相对分子质量 ($M_{n,\text{GPC}}$) 与理论相对分子质量 ($M_{n,\text{th}}$) 相符, 相对分子质量与单体转化率呈线性关系, 表明聚合过程为活性聚合。图 5 为聚醋酸乙烯酯大分子引发剂引发苯乙烯 A-

TRP 所得嵌段聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图, 可以看到图 2 中 2.8 ~ 3.2 处对应于 $(\text{Cl}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH})$ 亚甲基氢的化学位移在图 5 已经消失, 同时图 5 中在 4.5 处出现了新的化学位移, 它对应于苯乙烯单元末端的质子, 这表明大分子引发剂的确完全地引发了苯乙烯的 ATRP。



$$[\text{PVAc-Cl}]_0 = [\text{CuCl}]_0 = [\text{bipy}]_0 / 2 = [\text{苯乙烯}]_0 / 92 = 0.04 \text{ mol/L}$$

图 3 大分子引发剂引发苯乙烯 ATRP 进行到不同时间所得聚合物的 GPC 曲线比较

Fig. 3 GPC traces of block copolymer for ATRP initiated by PVAc macroinitiator

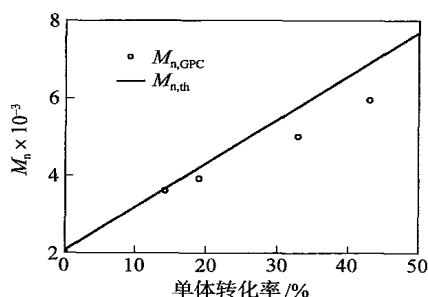


图 4 大分子引发剂引发苯乙烯 ATRP 所得聚合物相对分子质量与转化率之间的关系

Fig. 4 Dependence of conversion on number average molecular weight of block copolymer for ATRP of St initiated by PVAc macroinitiator

以上得到的聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物作为大分子引发剂, 加入 DVB, 在 CuCl/bipy 存在下, 可以进行 ATRP, 并具有活性聚合的特征, 遵循如下反应过程: 由于开始阶段 DVB 浓度较高, 首先嵌段共聚物大分子引发剂与 DVB 中的一个乙烯基反应, 在共聚物末端又增长出一段二乙烯基苯单元; 在这种二乙烯基苯短嵌段中, 仍含有未反应的悬挂双键, 当二乙烯基苯单体因参与聚合而消耗至较低浓度时, 聚合物中二乙烯基苯单元中剩余的双键

开始与增长链自由基发生加成反应生成星形聚合物。此过程可用图 6 表示。图 7 为星形聚合物制备

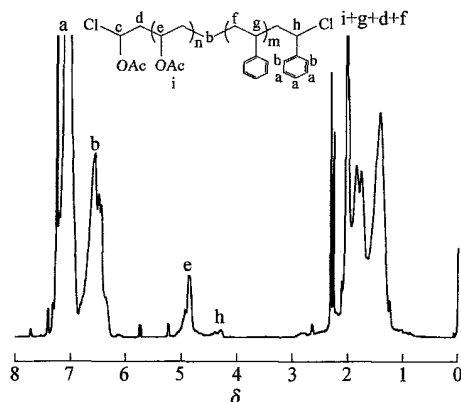


图 5 聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

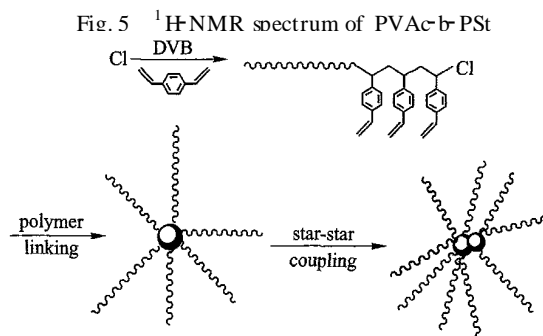
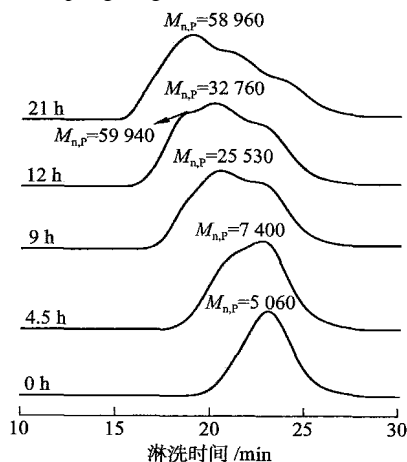


图 6 DVB 偶联制备星形聚合物的过程

Fig. 6 Synthesis of star-shaped polymer with DVB as coupling reagent



$$[\text{PVAc-PStCl}]_0 = [\text{CuCl}]_0 = [\text{bipy}]_0 / 3 = [\text{DVB}]_0 / 6 = 0.02 \text{ mol/L}$$

图 7 聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物大分子引发剂引发二乙烯基苯 ATRP 进行到不同时间所得聚合物的 GPC 曲线比较

Fig. 7 GPC traces of star-shaped copolymer for ATRP initiated by PVAc-*b*-PSt macroinitiator

过程中反应至不同时间的 GPC 曲线。从图 7 中

GPC 曲线的变化可以看出在从反应开始到 9 h 的时间内线形聚合物不断偶联形成星形聚合物;生成的星形聚合物其核中仍存在未反应完全的双键,这就使星与星之间的偶合成为可能,从图 7 中可以看到在反应超过 9 h 后,星形聚合物开始偶联形成了臂数更高的星形聚合物。

图 8 为 PVA-*b*-PSt 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,图中已经不存在对应于主链上醋酸乙烯酯单元次甲基氢原子

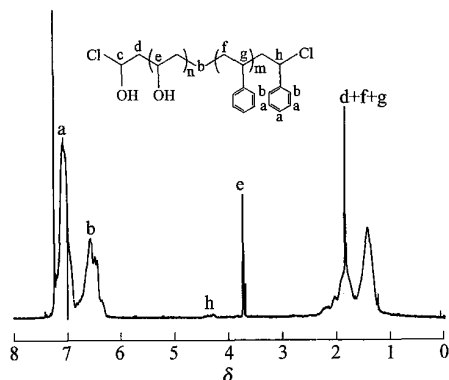


图 8 聚乙烯醇-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 8 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PVA-*b*-PSt

的 4.8 处的化学位移,在 3.7 处出现了新的化学位移,它对应于与羟基相邻的质子,表明酯基团已完全转变成羟基,醇解过程进行的很完全;其它化学位移及峰的相对大小未发生明显变化,表明共聚物在醇解过程中比较稳定。采用与嵌段共聚物相同的醇解条件对星形嵌段共聚物进行醇解,图 9 为醇解前后星形嵌段共聚物的 FT-IR 谱图,从醇解前的红外图中可以看到有明显的羟基峰存在,这是由于产物在精制过程中使用了甲醇作为沉淀剂,一部分甲醇通

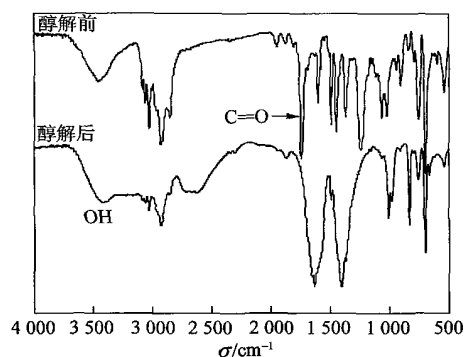


图 9 醇解前后聚醋酸乙烯酯-*b*-聚苯乙烯星形嵌段聚合物的红外谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of star-shaped copolymer before and after alcoholysis

过氢键与聚合物中的醋酸乙烯酯单元结合,在干燥过程中难于除去;对比两图可以看到醇解前共聚物中醋酸乙烯酯单元的 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征峰在醇解之后已经消失,这表明醇解过程进行的比较完全。

3 结论

通过调聚反应得到了一端为三氯甲基一端为氯原子的 PVAc,其引发苯乙烯 ATRP 得到了 PVAc-*b*-PSt, GPC 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图表明聚醋酸乙烯酯大分子完全地转变为嵌段共聚物,聚合过程为活性聚合。以二乙烯基苯偶联嵌段共聚物大分子引发剂得到星形共聚物,并发生了星与星之间的偶合。PVAc-*b*-PSt 醇解得到了两亲性嵌段共聚物, $^1\text{H-NMR}$ 谱图表明醇解进行得比较完全,采用相同的方法对 $(\text{PVAc-}b\text{-PSt})_n$ 进行醇解, FT-IR 谱图表明了 $\text{C}=\text{O}$ 完全转变成了羟基。

参 考 文 献

- [1] Tsitsilianis C. Phase behavior of heteroarm star copolymers by differential scanning calorimetry [J]. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2977 - 2980.
- [2] Ishizu Koji, Uchida Satoshi. Ordered lattice formation of $(\text{AB})_n$ type star copolymers [J]. *Polymer*, 1994, 35(22): 4712 - 4716.
- [3] Shokyoku K, Chieko K, Satoru N, *et al.* Synthesis and properties of amphiphilic arm or core-functionalized star shaped polymers [J]. *Polymer Preprints*, 2002, 43(1): 498 - 499.
- [4] An Sung Guk, Cho Chang Gi. Synthesis and characterization of star shape copolymers containing 4-arm PEG core and hyperbranched PS via ATRP [J]. *Polymer Preprints*, 2002, 43(2): 259 - 260.
- [5] Feng XiaoShuang, Pan Cai Yuan, Wang Jian. Synthesis of 6-armed amphiphilic block copolymers with styrene and 2,3-dihydroxypropyl acrylate by atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202(17): 3403 - 3409.
- [6] Carine B, Christophe C, Bernadette C. Characterization of aqueous micellar solutions of amphiphilic block copolymers of poly(acrylic acid) and polystyrene prepared via ATRP. Toward the control of the number of particles in emulsion polymerization [J]. *Polymer*, 2002, 44(3): 509 - 518.
- [7] Baek Kyung Youl, Dichtel William R, Frechet Jean M J. Synthesis of amphiphilic diblock star polymers with palla-

- dium porphyrin cores[J]. Polymer Preprints, 2004, 45 (1): 1008 - 1009.
- [8] Zhang X, Xia J, Matyjaszewski K. End-functional poly (tert-butyl acrylate) star polymers by controlled radical polymerization[J]. Macromolecules, 2000, 33(7): 2340 - 2345.
- [9] Xia JianHui, Zhang Xuan, Matyjaszewski K. Synthesis of star-shaped polystyrene by atom transfer radical polymerization using an "arm first" approach[J]. Macromolecules, 1999, 32(13): 4482 - 4484.
- [10] Boutevin B. From telomerization to living radical polymerization[J]. J Polym Sci Part A, Polym Chem, 2000, 38(18): 3235 - 3243.
- [11] Destarac M, Pees B, Boutevin B. Radical telomerization of vinyl acetate with chloroform. Application to the synthesis of poly (vinyl acetate)-block-polystyrene copolymers by consecutive telomerization and atom transfer radical polymerization [J]. Macromol Chem Phys, 2000, 201(11): 1189 - 1199.
- [12] 应圣康,张永明,罗宁. 一种 AB 型嵌段共聚物合成方法及其制备的 AB 型嵌段共聚物: 中华人民共和国, 97106509.8[P]. 1999-01-20.
- [13] Cho ChangGi, Li GuangHua. Synthesis of poly (vinyl alcohol)-b-styrene) block copolymer by consecutive telomerization, ATRP and saponification[J]. Polymer Preprints, 2002, 43(1): 537 - 538.

Synthesis of poly (vinyl alcohol)-block-polystyrene star-shaped polymers

CHEN Xue-sheng SHI Yan HUANG Qi-gu FU Zhi-feng

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A star block copolymer was prepared by four steps: 1. Through telomerization of vinyl acetate by tetrachloride carbon, poly(vinyl acetate) with chlorine atom in the end of macromolecules(PVAc-CCl₃) was synthesized; 2. The PVAc-CCl₃ was used to initiate the polymerization of styrene to proceed atom transfer radical polymerization; 3. The poly (vinyl acetate)-b-polystyrene was coupled with divinyl benzene to form the poly (vinyl acetate)-b-polystyrene star polymer (PVAc-b-PSt)_n; 4. Alcoholysis of (PVAc-b-PSt)_n formed the poly (vinyl alcohol)-b-polystyrene star polymer (PVA-b-PSt)_n. The macromolecule products in all steps were analyzed by GPC, ¹H NMR or FT-IR, and the results show that: almost all of poly(vinyl acetate) macromolecules have initiated the polymerization of styrene, the living polymerization is proved by the linear relationship between monomer conversion and polymer molecular weight; in preparation of star polymer, the coupling of stars are observed; the complete alcoholysis of (PVAc-b-PSt)_n is proved by ¹H NMR and FT-IR.

Key words: telomerization; poly (vinyl acetate); atom transfer radical polymerization; polystyrene; star-shaped polymer