

# 氧化乙烯、苯乙烯和甲基丙烯酸 甲酯星型 ABC 三嵌段共聚物 的合成和表征 \*

黄骏廉 黄晓宇 胡文兵 楼文奎

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

**摘要** 报道了一个有普遍意义的合成氧化乙烯(EO)、苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)ABC 星型三嵌段共聚物(S-PEO-PS-PMMA)的方法。聚氧化乙烯(PEO)嵌段是由 Schiffs 碱保护的胺基苯酚钾引发环氧乙烷开环后得到的, 在去保护后, PEO 的苯胺端基在光的作用下, 和二苯酮组成电荷转移络合物, 分别引发 St 和 MMA 聚合。生成的 S-PEO-PS-PMMA 可以通过薄层色谱(TLC)和含芳亚胺基团的双嵌段共聚物 PEO-b-PS 分离, 用 IR, NMR, GPC 和裂解气相色谱(PGC)对产物结构进行了详细的表征。

**关键词** 星型三嵌段共聚物 氧化乙烯 苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯

在聚合物相容性、智能高分子凝胶和影响聚合物自组装的拓扑研究中, 如何利用现有的一些通用性单体, 设计和合成出一些具有特殊构造的共聚物, 将对这些领域的发展具有重要的意义。大量的线型双嵌段、三嵌段甚至四嵌段以及由单一单体组成的星型多臂共聚物已经合成<sup>[1]</sup>, 它们的物理化学性质已引起了人们广泛的兴趣和重视。在对线型嵌段共聚物的研究中, 人们已经注意到嵌段共聚物的性质和不同嵌段链的排列次序, 和各嵌段本身的结构和物性有关。例如当嵌段共聚物是由亲水和憎水链<sup>[2]</sup>、碳氟和碳氢链、离子和非离子链以及结晶和非晶链组成时, 共聚物的宏观物理性质和其各嵌段链聚集态结构的关系一直是高分子科学家和其它领域的科学工作者十分感兴趣的研究课题。

每一个臂由不同单体组成的星型多嵌段共聚物是一种具有丰富相结构和特殊物理化学性质的新型共聚物, Hadjichristidis<sup>[3]</sup>用三氯甲基硅烷为偶联剂, 用阴离子聚合的方法合成了由异戊二烯、苯乙烯和丁二烯组成的星型三嵌段共聚物, 并研究了它们的形态和相容性。但是阴离子聚合方法的适用范围和单体的结构有强烈地依赖关系, 只有少数低极性的单体才能用这种方法进行聚合。因此, 在制备嵌段共聚物, 特别当各嵌段或各臂是由极性差异很大的不同单体组成的线型多嵌段或星型嵌段共聚物时, 阴离子聚合反应并没有普遍意义。

我们用对-胺基苯酚作为母体化合物, 通过把阴离子机理和光致电荷转移络合聚合机理结

合起来, 合成了一系列由不同单体组成的星型 ABC 三嵌段共聚物, S-PEO-PS-PMMA 就是其中的一种, 这是一种用单一聚合反应机理无法合成的完全新型的嵌段共聚物.

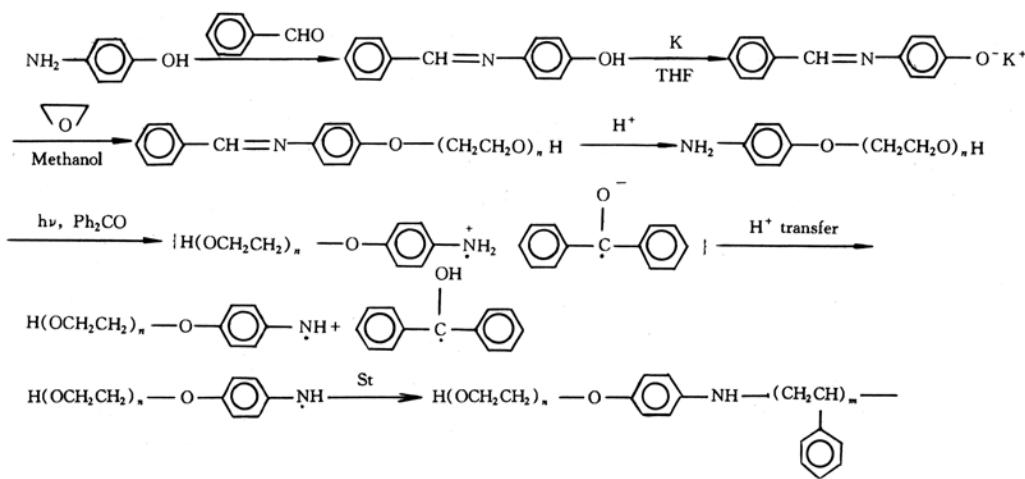
## 1 实验

### 1.1 材料

St(上海第一试剂厂)、EO(上海高桥化工厂)用氯化钙干燥, MMA(上海珊瑚化工厂)在分液漏斗中用 10% NaOH 洗涤, 再用蒸馏水反复洗涤数次后用无水硫酸钠干燥, 然后在使用前, 在 N<sub>2</sub> 中分别把它们蒸出. 所有的溶剂都用标准的干燥、蒸馏的方法纯化; 对-氨基苯酚(苏州吴江县桃源试剂厂)分别用乙醇和水重结晶两次, 纯化后的产物为深黄色的晶体, m. p.: 187~188℃, 产率为 83.2%. 二苯酮(上海第一试剂厂)用乙醇重结晶两次. TLC 分离用的薄层板是这样制备的: 羧甲基纤维素钠(CMC)溶于蒸馏水中, 配成浓度为 0.5%~1% 的溶液, 然后均匀混入颗粒大小为 40~100 μm 的硅胶, 其与 CMC 的重量比为 2:1, 糊状的溶液涂在玻璃板上, 涂层的厚度约为 1.5 mm, 然后在室温下干燥, 再在 105~110℃ 活化 4 h, 放在干燥缸中备用. 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)(Aldrich 产品)用氯仿重结晶两次, m. p.: 138~139℃.

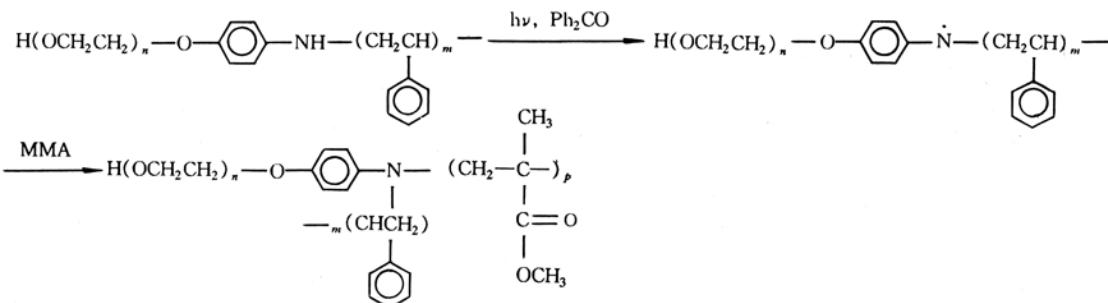
### 1.2 PEO-b-PS 双嵌段共聚物的制备

芳亚胺基在两嵌段连结点的 PEO-b-PS 依次是用阴离子和电荷转移络合物(CTC)方法引发 EO 和 St 聚合而成的<sup>[4]</sup>, 其合成过程可简单用下列方程式表示:



### 1.3 S-PEO-PS-PMMA 的制备

一个典型的聚合操作如下所示: 2.8 g 纯化过的 PEO-b-PS 双嵌段共聚物(分别用乙腈和环己烷萃取以除去可能存在的 PEO 和 PS 均聚物,  $M_w: 2.67 \times 10^4$ )溶于 10 mL 精制的苯中, 再加入 0.002 g( $1.1 \times 10^{-5}$  mol)重结晶过的二苯酮, 待两者充分溶解后, 倒入含 10 mL 新鲜蒸馏的 MMA 的 100 mL 的安瓿瓶中, 在液氮温度下, 进行冷冻脱气 3 次, 封口后放入 25℃ 的恒温浴中, 用 300 W 高压汞灯进行辐照 18 h, 硫酸铜溶液作为滤光液, 反应后的产物用乙醚沉淀.



#### 1.4 S-PEO-PS-PMMA 的 TLC 分离

聚合产物溶解在丁酮中, 溶液的浓度大约在 0.1%~1% (g/100 mL) 之间, 然后在薄层板上点样。把点样板放入由氯仿和丙酮的混合溶液(体积比 1:8~1:50)组成的展开剂中, 分别收集 TLC 板点样处和  $R_f$  值大于 0.4 处的固定相, 然后浸泡在二氯甲烷中。过滤后的残留物用索氏提取器萃取, 二氯甲烷为萃取液, 然后把萃取液和滤液合并在一起浓缩至一半体积, 用乙醚沉淀, 沉淀产物抽干后, 放入真空干燥器中, 在室温下再抽至恒重。

#### 1.5 测量和仪器

IR 光谱用 Nicolet Magna-550 FTIR 红外光谱仪记录;  $^1\text{H}$  NMR 光谱用 Bruker MSL-300 NMR 核磁共振谱仪测得, TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂; 聚合物的数均和重均分子量用岛津 LC-3A 带微机的凝胶色谱仪(GPC)测量, 使用 Dupont HSG-30, HSG-60 的柱子, 交联的 PS 为填料, 进样量: 0.1 mL(浓度: 0.1 g/mL), THF 为溶剂和淋洗剂, 泵压:  $60 \text{ kg/cm}^2 (5.98 \times 10^6 \text{ Pa})$ , 检测波长: 254 nm, 仪器用标准的单分散的 PS 进行校正; 由 102 型气相色谱仪(上海分析仪器厂)、CDMC-1B 数据处理机和图象记录仪(上海自动化仪表一厂)组成的裂解色谱仪是我们自己组装的, 测量条件如下:  $\text{N}_2$  流速: 20 mL/min,  $\text{H}_2$  流速 50 mL/min, 空气流速: 650 mL/min, 柱温: 70°C, 气化室温度: 160°C, 氢焰炉温度: 110°C, 裂解炉温度: 550°C, 已知分子量的 PEO, PS 和 PMMA 为标样。

## 2 结果和讨论

### 2.1 S-PEO-PS-PMMA 的纯化

如前所述, 我们合成的 S-PEO-PS-PMMA 是由位于 PEO-b-PS 嵌段连接处的芳亚胺, 在光的作用下, 和 BP 组成 CTC 后引发 MMA 聚合后得到的, 因此, 必定有未引发的 PEO-b-PS 残留在产物中。由于双嵌段共聚物 PEO-b-PS 和星型三嵌段 S-PEO-PS-PMMA 的极性相近, 因此, 很难用一般的物理化学方法进行分离。我们最后选择了 TLC, 尽管其操作冗长, 但结果是相当令人满意的。图 1 显示了 TLC 的分离情况, 当丙酮和氯仿分别单独用作展开剂时, 或者点样处所有的组分全部爬到板的顶端, 或者全部滞留在点样处不动。当使用混合溶剂为展开剂时, 从图 1 可以看出, 当丙酮和氯仿的体积比为 1:8 至 1:50 时, 未反应的 PEO-b-PS 跑到  $R_f$  值大于 0.4 处或板的顶端, 而 S-PEO-PS-PMMA 则仍旧在点样处, 因此, 经过这样的操作, 我们可以把未反应的 PEO-b-PS 完全分离掉, 得到相当纯净的 S-PEO-PS-PMMA。所有的 S-PEO-PS-PMMA 样品, 不管其分子量大小和组成如何, 都能在一些常用的溶剂如氯仿、苯和 THF 中很好地溶解。

图 2 给出了 TLC 分离前后样品的 GPC 测量结果。在纯化前, 如曲线 1 所示, GPC 图上出

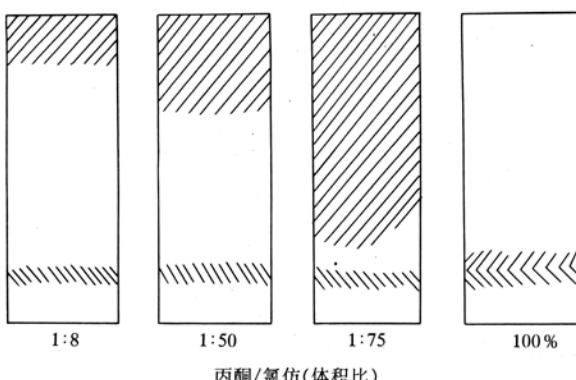
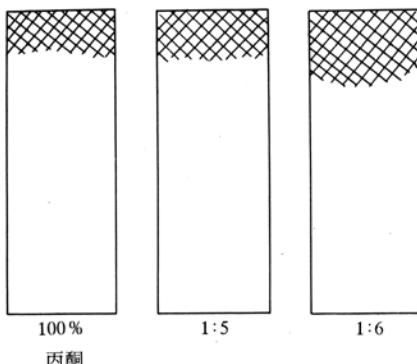


图 1 S-PEO-PS-PMMA 的 TLC 分离结果  
//表示 PEO-b-PS; \\\ 表示 S-PEO-PS-PMMA

在谱图上都出现了。如  $1730\text{ cm}^{-1}$  对应着 PMMA 的羰基,  $1192, 1149$  和  $1042\text{ cm}^{-1}$  对应着 PEO 的醚键,  $1450, 843, 750$  和  $689\text{ cm}^{-1}$  对应着 PS 的苯环。S-PEO-PS-PMMA 的 NMR 测量同样也给出了链结构的可靠信息, 从图 4 可以看出, 和各嵌段链 PEO, PS 和 PMMA 相应的氢质子的共振信号在图中都可以找到, 如  $\delta = 3.59$  是 PEO 的  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  质子的化学位移,  $0.79, 0.97$  和  $1.22$  分别为 PMMA 2-甲基取代的间规、杂规和等规结构,  $1.76$  和  $3.55$  分别为

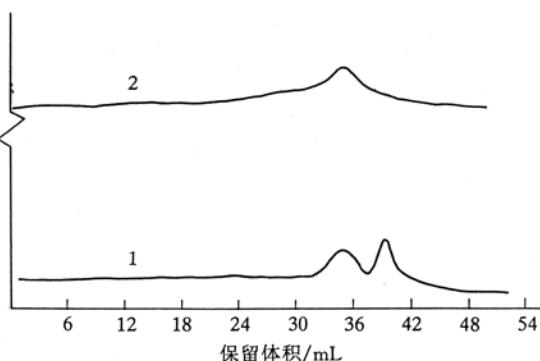


图 2 S-PEO-PS-PMMA 分离前(曲线 1)和分离后(曲线 2)的 GPC 测量

现了两个峰, 流出体积较大的峰对应着未反应的 PEO-b-PS, 而流出体积较小的峰则对应着 S-PEO-PS-PMMA; 纯化后如曲线 2 所示, 流出体积较大的峰消失了, 而对应着曲线 1 中流出体积较小的那个峰仍然保留着, 很显然, TLC 的分离是非常成功的。

## 2.2 S-PEO-PS-PMMS 的表征

图 3 是 S-PEO-PS-PMMA 的 IR 光谱, 三嵌段 PEO, PS 和 PMMA 的所有特征峰

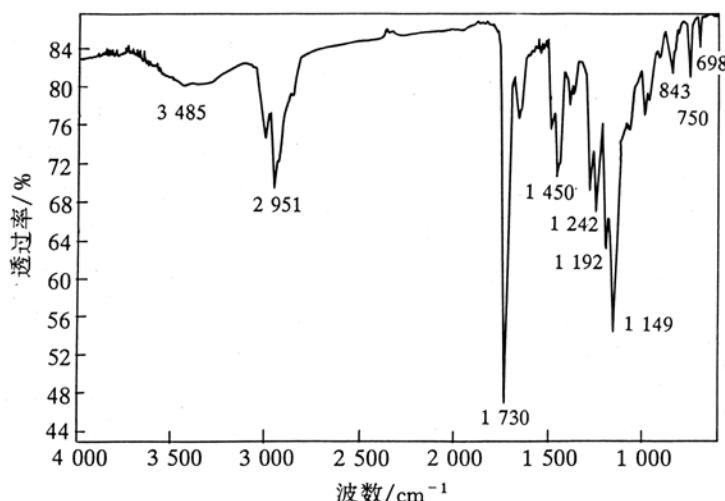


图 3 S-PEO-PS-PMMA 的 IR 光谱

PMMA 的-CH<sub>2</sub>- 和-OCH<sub>3</sub> 质子的化学位移, 而 1.39, 1.84 和 6.4~7.1 则分别为 PS 的-CH<sub>2</sub>-,-CH- 和苯环质子的化学位移。

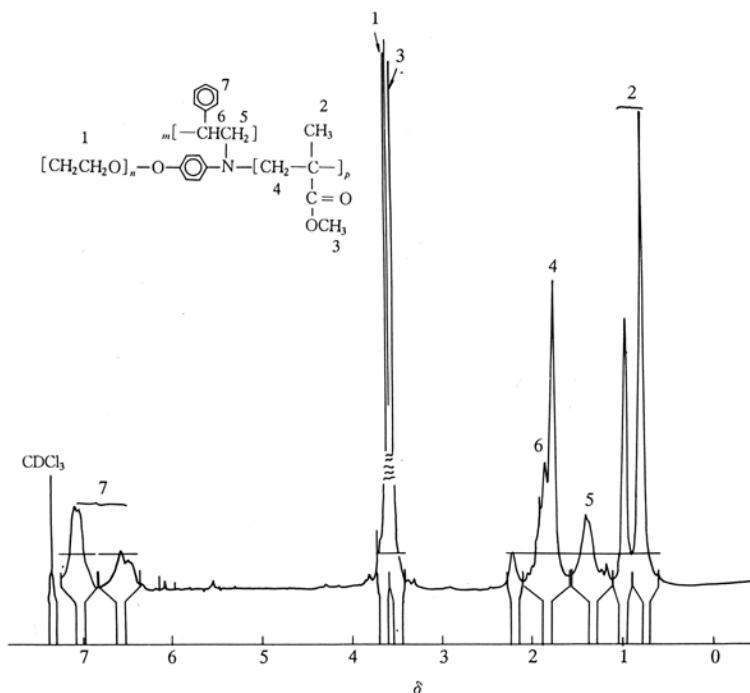


图 4 S-PEO-PS-PMMA 的 NMR 谱

### 2.3 双嵌段共聚物 PEO-b-PS 的组成对聚合反应的影响

表 1 给出了由 GPC 测得的 S-PEO-PS-PMMA 及其预聚物的分子量和分子量分布的数据。尽管由于不同结构的嵌段链可能会有不同的流体力学体积, 因此, 这些数据特别是 S-PEO-PS-PMMA 的分子量的 GPC 测量结果可能是不可靠的, 但我们从中仍然可以引出这样一些结果: (1) 在 PEO-b-PS 制备过程中, 在苯溶液中, 第 2 单体 St 是由带苯胺端基的 PEO 和二苯酮组成的二元引发体系在光的作用下引发聚合的, 其转化率相当低, 约小于 15%<sup>1)</sup>。由于苯是 PEO 的不良溶剂, 因此其部分苯胺端基极有可能由于 PEO 链的蜷曲被包埋起来, 影响其和 BP 形成 CTC, 从而影响 St 的转化率。但是在 S-PEO-PS-PMMA 的合成过程中, 同样用苯作溶剂,

表 1 S-PEO-PS-PMMA 及其预聚物的分子量和分子量分布

样品编号	分子量( $\times 10^{-4}$ )			分子量分布( $M_w/M_n$ )			MMA 转化率/%
	PEO	PEO-b-PS	S-PEO-PS-PMMA	PEO	PEO-b-PS	S-PEO-PS-PMMA	
1	2.48	5.24	28.1	1.04	1.42	2.80	68.74
2	1.10	3.40	25.0	1.04	1.39	2.55	72.25
3	2.48	2.67	3.44	1.05	1.39	2.76	61.44

1) Huang J L, Huang X Y, Liu H. Photochemical induced polymerization kinetics of styrene and methyl methacrylate by initiation of binary systems composed of polyethylene oxide with aniline end group and benzophenone. *J Appl Polym Sci*, 1997 (submitted in press)

我们发现不管双嵌段共聚物 PEO-b-PS 分子量是高还是低, 第 3 单体 MMA 的转化率都是相当高的(>60%), 这是一个非常有趣的结果。如上所述, 由于苯是 PEO 的不良溶剂, 因此, 在 PEO-b-PS 中, 它的链会发生蜷曲和缠结, 而对 PS 来说, 苯是良溶剂, 因此, 它的链充分舒展。在这种情况下, PEO-b-PS 在苯溶液中形成了胶束, PEO 形成了胶束的核, PS 则簇集在胶束的表面, 而在两嵌段链联结处的芳亚胺环, 则位于胶束的界面上, 被充分的暴露出来。因此, BP 分子非常容易和它接近形成 CTC, 使 MMA 的转化率提高, 我们以后将详细报道这方面的研究结果。(2) S-PEO-PS-PMMA 3 条臂的分子量差得较远, 我们用 PGC 也证实了这一点(表 2)。由于双嵌段和星型三嵌段共聚物是用自由基方法得到的, 因此, 它们的分子量较难控制。最近, 通过改变反应条件, 控制单体和 BP 浓度等方法, 我们得到了臂长较为接近的 S-PEO-PS-PMMA, 这为研究它们的相结构创造了很好的条件。

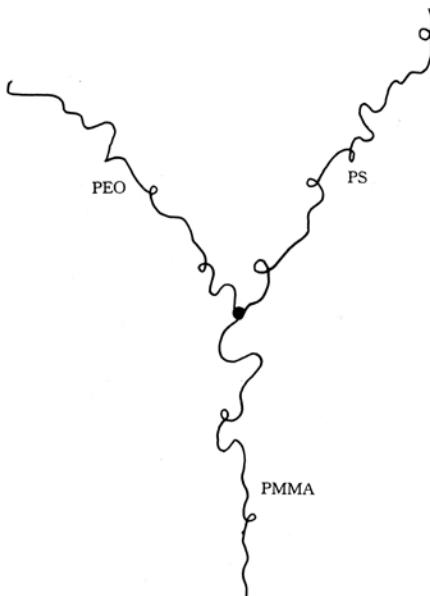


图 5 S-PEO-PS-PMMA 的链构造模型

表 2 S-PEO-PS-PMMA 的组成

样品编号	组成(摩尔百分比)		
	PEO	PS	PMMA
1	4.5	6.7	88.8
2	4.4	10.6	85.0
3	72.1	5.3	22.6

我们所合成的 S-PEO-PS-PMMA 的链构造如图 5 所示。

### 3 结论

用对-氨基苯酚为母体化合物, 通过把阴离子和 CTC 机理结合在同一引发体系, 成功合成了由极性差异很大的氧化乙烯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯组成的星型 ABC 三嵌段共聚物, 这种特殊的三嵌段共聚物可通过薄层色谱方法加以纯化。

### 参 考 文 献

- Shull K, Kramer E, Fetter L J. Effect of number of arms on diffusion of star polymers. *Nature*, 1990, 345: 790~791
- Chen D, Kennedy J P, Allen A J. Amphiphilic networks 1. network synthesis by copolymerization of methacryloyl-capped polyisobutylene with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate and characterization of the network. *J Macromol Sci Chem*, 1988, A25: 389~401
- Istrou H, Hadjichristidis N. Synthesis of a model 3-miktoarm star terpolymer. *Macromolecules*, 1992, 25: 4 649~4 651
- Huang J L, Huang X Y, Zhang S. Block copolymerization of ethylene oxide and styrene by sequential initiation of an anion and a photoinduced charge transfer complex. *Macromolecules*, 1995, 28: 4 421~4 425