

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.008

RAFT 技术制备三嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS

王景红, 王文清, 李海英, 雷良才

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要:以偶氮二异丁腈为引发剂, S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯为小分子链转移剂, 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、对氯甲基苯乙烯、苯乙烯为单体, 通过连续可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT 聚合), 得到三嵌段共聚物聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-b-聚对氯甲基苯乙烯-b-聚苯乙烯(POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃-b-PS₁₀₆, 下标表示聚合度), 分子量分布指数为 2.03。借助凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量和分子量分布, 核磁共振波谱仪对合成产物的结构进行了确认。结果表明, 该新型三嵌段聚合物有望成为一种具有良好离子电导率的聚合物基体或聚合离子液体。

关键词:嵌段聚合物; 可逆加成-断裂链转移自由基聚合; 对氯甲基苯乙烯; 甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯

中图分类号: TQ314.24+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0038-04

Preparation of Triblock Polymer POEGMA-b-PVBC-b-PS by RAFT Technology

Wang Jinghong, Wang Wenqing, Li Haiying, Lei Liangcai

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The triblock copolymer poly(ethylene glycol monomethyl ether acrylate)-b-poly(4-vinylbenzyl chloride)-b-Polystyrene (POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃-b-PS₁₀₆, subscript is the polymerization degree) was prepared by a sequential reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT polymerization) technique from monomers, such as polyethylene glycol methyl ether methacrylate, p-chloromethylstyrene, and styrene, using Azobisisobutyronitrile as initiator, S-dodecyl-S'-(α , α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate as transfer agent. The molecular weight and molecular weight distribution of the polymers were determined by gel permeation chromatography, and the chemical structures of the polymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The results show that the new triblock polymer is expected to become a polymer matrix or polymeric ionic liquid with good ionic conductivity.

Keywords: block polymer; reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization; vinylbenzyl chloride; oligo(ethylene oxide)methacrylate

甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯 (OEGMA) 是一种重要的制备功能性高分子材料的活性单体^[1]。OEGMA 的均聚物 POEGMA 具有良好的柔性, 是一种优秀的离子传导材料^[2-4]。但 POEGMA 力学强度较差, 难以加工成型, 这极大地限制了该材料在复杂电子器件中的应用。因此, 将 OEGMA 与其他单体进行共聚, 以提高聚合物的力学强度和加工性能, 可得到一种具有一定柔性和自支撑性的固体离子传导材料。该材料可方便地制备成薄膜或其他复

杂形状, 满足生产可穿戴柔性设备或便携式器件的需求。张一凡等^[5]以 OEGMA 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为单体, 进行无规共聚后, 添加苯硼酸酐, 得到具有良好力学性能、耐热性能和较大电化学窗口的含硼 (B) 聚合物电解质薄膜聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-co-聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-硼 [P(GMA-co-OEGMA)-B] 薄膜, 常温下离子电导率可达 $1.62 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Wang Ailian 等^[6]合成了以超支化聚苯乙烯为核, 聚甲基丙烯酸酯 POEGMA

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21544008)

通信作者: 李海英, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事高分子材料合成及功能化研究 E-mail: haiying.li@hotmail.com

收稿日期: 2020-09-03

引用格式: 王景红, 王文清, 李海英, 等. RAFT 技术制备三嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):38-41.

Wang Jinghong, Wang Wenqing, Li Haiying, et al. Preparation of triblock polymer POEGMA-b-PVBC-b-PS by RAFT technology[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):38-41.

为臂的超支化星型聚合物,得到具有出色柔韧性、透明度和热稳定性的复合高分子电解质膜,室温离子电导率可达 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Zhao Feng 等^[7]制备出以聚苯乙烯-顺丁烯二酸酐为主链、聚乙二醇单甲基醚为侧链的全无定形梳状聚合物,添加 SiO_2 纳米颗粒和锂盐,获得了纳米复合聚合物电解质,在 28°C 时可获得最大电导率 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。在 POEGMA 链上引入含有刚性结构的聚对氯甲基苯乙烯 (PVBC) 和聚苯乙烯 (PS) 链段,以提高共聚物的力学性能和成膜性。此外, PVBC 链段含有反应性功能团苄基氯,为进一步对该嵌段聚合进行化学修饰提供了活性位点,使得进一步合成刷型、星型等多种拓扑结构聚合物成为可能。

连续可逆加成-断裂链转移自由基 (RAFT) 聚合是有效的活性/可控聚合技术^[8-11],具有单体适用范围广、聚合条件温和、操作简便等优点^[12-13]。笔者采用 RAFT 聚合技术,合成一种三嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS。首先,以 OEGMA 为第一单体, S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯 (DDMAT) 为链转移剂,合成大分子链转移剂聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯 (POEGMA-CTA)。然后依次加入对氯甲基苯乙烯 (VBC) 和苯乙烯 (St),通过 RAFT 聚合得到 ABC 型聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-b-聚对氯甲基苯乙烯-b-聚苯乙烯 (POEGMA-b-PVBC-b-PS)。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲苯、偶氮二异丁腈 (AIBN): 分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

对氯甲基苯乙烯 (VBC)、苯乙烯 (St): 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

OEGMA: $M_n=500 \text{ g/mol}$, 分析纯, Sigma-Aldrich 有限公司;

S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯 (DDMAT): 根据文献^[14]报道的方法制备。

单体 VBC, OEGMA, St 均经过 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ 碱性氧化铝色谱柱,除去微量阻聚剂。AIBN 在醇中重结晶两次。

1.2 主要设备及仪器

凝胶渗透色谱仪: PL-GPC50 型,英国 PL 公司;

核磁共振波谱仪: AVANCE III HD 400 型,布鲁克拜厄斯宾有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪: Nicolet iS50 型,美国 Thermo Fisher 公司。

1.3 实验方法

(1) 大分子链转移剂 POEGMA-CTA 的制备。

取小分子链转移剂 DDMAT 0.119 g (0.33 mmol)、引发剂 AIBN 0.013 g (0.08 mmol) 加入到带有磁子的 50 mL 干燥聚合管中,进行抽真空/充氮气三次。将溶剂甲苯 3 mL 通氮气除去溶解氧,注入该聚合管中,待 DDMAT 和 AIBN 完全溶解在甲苯中,再加入 OEGMA 3.070 g (6.14 mmol)。在 60°C 恒温油浴锅中,磁力搅拌 7 h 后,与空气接触并快速用冷水淬灭,使其失活停止反应。再滴加到过量的石油醚中沉淀两次,以除去残余的单体和溶剂等小分子物质。将得到的产物放置在真空干燥箱中,干燥至恒重,得到液体聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯 2.44 g ,产率为 80% 。

(2) 两嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-CTA 的制备。

称取 POEGMA-CTA 0.652 g (0.07 mmol , $M_{n, \text{GPC}}=10100 \text{ g/mol}$) 溶于甲苯 0.5 mL 中,再依次将 AIBN 0.006 g (0.04 mmol)、VBC 1.189 g (7.79 mmol) 加入到带有磁子的干燥聚合管中,通氮气除去溶解氧。在 70°C 下反应 12 h 后,用正己烷沉淀两次,得到固体聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-b-聚对氯甲基苯乙烯 1.50 g ,产率为 81% 。

(3) 三嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS 的制备。

取 POEGMA-b-PVBC-CTA 0.345 g (0.02 mmol , $M_{n, \text{GPC}}: 21200 \text{ g/mol}$) 溶于 1 mL 甲苯中,再依次加入 AIBN 0.002 g (0.01 mmol)、St 0.867 g (8.33 mmol),通氮气除去溶解氧。在 70°C 下反应 12 h 后,用正己烷沉淀两次,得到固体聚甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-b-聚对氯甲基苯乙烯-b-聚苯乙烯 0.64 g ,产率为 53% 。合成路线见图 1 所示。

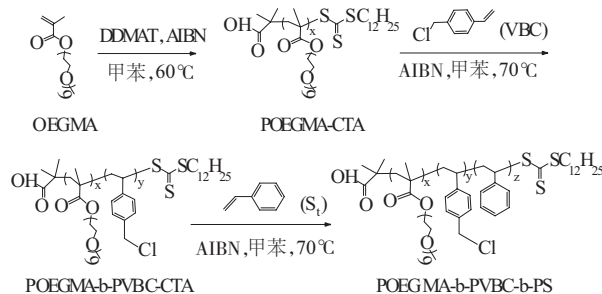


图 1 POEGMA-b-PVBC-b-PS 的合成路线

1.4 性能测试

利用 PL-GPC-50 凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量及分子量分布,四氢呋喃为流动相,流速为 1.0 mL/min,柱温度为 35℃。

利用 Bruker Avance 400 波谱仪测定聚合物的氢谱,氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷 (TMS) 为内标物。

采用 Nicolet iS50 傅立叶变换红外光谱仪测定聚合物的结构,扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹,采用 KBr 压片法或 KBr 涂膜法测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的 GPC 表征

图 2 为均聚物 POEGMA-CTA(a)、嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的 GPC 曲线。从图 2 可以看出,加入单体 VBC, St 后,聚合物的保留时间均明显缩短,即聚合物的相对分子质量增加,分子量 ($M_{n, GPC}$) 由 10 100 g·mol⁻¹(a) 增加到 21 200 g·mol⁻¹(b)、再增加到 32 200 g·mol⁻¹(c),并且分子量分布依次为 1.22, 1.60 和 2.03,分子量分布相对较窄。通过 GPC 测得的各个聚合物的相对分子质量,计算出重复单元 OEGMA, VBC, PS 的聚合度依次为 20, 73, 106, 则三嵌段聚合物可以表示为 POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃-b-PS₁₀₆。

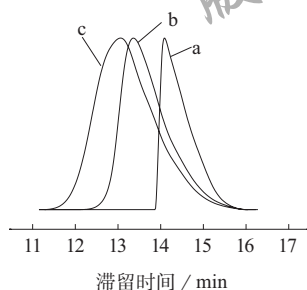


图 2 POEGMA-CTA(a)、POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的 GPC 曲线

2.2 聚合物的 ¹H NMR 表征

图 3 为大分子链转移剂 POEGMA-CTA(a)、两嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和三嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的 ¹H NMR 谱。POEGMA-CTA(a) 中,在化学位移 3.45 × 10⁻⁶ 处是端基与硫键相邻的亚甲基上氢质子 (H₁) 的特征共振峰,1.15 ~ 0.88 × 10⁻⁶ 和 2.02 ~ 1.68 × 10⁻⁶ 处是主链上甲基氢质子 (H₂) 峰和亚甲基氢质子 (H₃) 峰,4.09 × 10⁻⁶ 处是与酯键相邻的亚甲基上的氢质子 (H₄) 峰;3.84 ~ 3.64 × 10⁻⁶ 处是与—C—O 相邻的亚

甲基上氢质子 (H₅) 峰;3.56 × 10⁻⁶ 处是与甲基醚相邻的亚甲基上氢质子 (H₆) 峰;3.38 × 10⁻⁶ 处是甲基醚上的氢质子 (H₇) 峰。通过 H₄, H₁ 的峰面积积分比,计算出均聚物 POEGMA12-CTA 的分子量 ($M_{n, NMR}$) 为 6 400 g/mol。POEGMA-b-PVBC-CTA 除了具有 POEGMA-CTA 的特征共振峰外,化学位移 7.05 × 10⁻⁶ 和 6.48 × 10⁻⁶ 处出现了苯环上间位、邻位的氢质子 (H₉, H₈) 峰;4.51 × 10⁻⁶ 处出现了苄基的氢质子 (H₁₀) 峰;并且 H₃, H₁ 的积分峰面积比明显增加,证明聚合物同时存在 POEGMA 和 PVBC 两种链段。通过 H₁₀, H₄ 的峰面积积分比计算出 POEGMA12-b-PVBC48-CTA 的分子量 ($M_{n, NMR}$) 为 13 700 g/mol。POEGMA-b-PVBC-b-PS 除了具有 a, b 的特征共振峰外,化学位移 6.46 × 10⁻⁶ 处出现了苯环上的氢质子 (H₁₄) 峰;并且 H₃, H₁ 积分峰面积增加,说明聚合物中同时存在 POEGMA, PVBC 和 PS 三种链段。通过 H₁₂, H₁₀ 的积分面积比,计算出 POEGMA12-b-PVBC48-b-PS127 的分子量 ($M_{n, NMR}$) 为 27 000 g/mol。

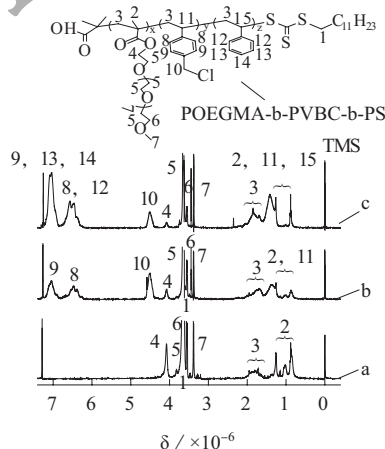


图 3 POEGMA-CTA(a)、POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的 ¹H NMR 谱图

2.3 聚合物的 FTIR 表征

图 4 为 POEGMA-CTA(a)、POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的红外光谱。POEGMA-CTA 光谱中,2 944, 2 881 cm⁻¹ 处分别是饱和甲基和亚甲基碳氢的伸缩振动吸收峰;1 724 cm⁻¹ 处是酯羰基的伸缩振动峰;1 460 cm⁻¹ 和 1 349 cm⁻¹ 处是碳氢的弯曲振动峰;1 106 cm⁻¹ 处的峰是醚键的伸缩振动峰,与 POEGMA-CTA 的特征基团频率基本一致;852 cm⁻¹ 和 933 cm⁻¹ 处分别是端基处碳硫单键和碳硫双键的伸缩振动峰。这证明了 OEGMA 发生聚合反应,并且侧链聚乙

二醇单甲醚基团中的 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$ 没有被破坏。POEGMA-b-PVBC-CTA 光谱中,除了 POEGMA-CTA 的特征吸收峰外,在 2925 cm^{-1} 处有苯环上碳氢的伸缩振动峰; $1614, 1508\text{ cm}^{-1}$ 处分别有苯环骨架伸缩振动的特征峰; 671 cm^{-1} 处为碳氯键的伸缩振动峰,这些都归属于 PVBC 结构单元的特征吸收峰。在 POEGMA-b-PVBC-b-PS 光谱中, $3060, 3012\text{ cm}^{-1}$ 处是苯环上碳氢的伸缩振动加强峰,这说明聚合物中同时存在 POEGMA, PVBC, PS 三种链段。

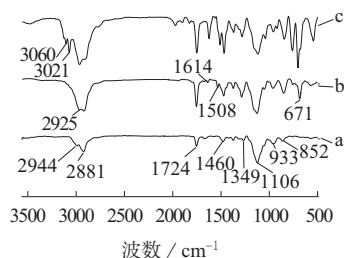


图4 POEGMA-CTA(a)、POEGMA-b-PVBC-CTA(b) 和 POEGMA-b-PVBC-b-PS(c) 的红外光谱

3 结论

采用可逆加成-断裂链转移自由基聚合技术,成功合成了新型嵌段聚合物 POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃-b-PS₁₀₆。聚合物分子量可控,分子量分布较窄,并且嵌段后的产物为单峰,说明合成的聚合物均一。均聚物 POEGMA₂₀ 在室温下呈现液态黏稠状,而嵌段聚合物 POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃ 和 POEGMA₂₀-b-PVBC₇₃-b-PS₁₀₆ 在室温下呈现柔性固态状,这是因为嵌段后的聚合物中引入了刚性链段,使其具有一定力学性能和可加工性能。该聚合物具有利于离子传输的 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$ 链节,并且有可季铵化后修饰的功能性苄基氯基团,有望成为一种具有良好离子电导率的聚合物基体或聚合离子液体。这种新型嵌段聚合物 POEGMA-b-PVBC-b-PS 有望制备成薄膜或其他任意形状,以满足目前市场上对于柔性可穿戴设备和便携式电子器件的材料要求。聚对氯甲基苯乙烯 (PVBC) 链段含有的苄基氯,可作为原子转移自由基聚合的引发中心,使进一步合成刷型、星型等多种拓扑结构聚合物成为可能。

参考文献

- [1] 宋志勇. 聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯的制备与表征 [J]. 当代化工, 2015, 44(12): 2785-2787.
Song Zhiyong. Preparation and characterization of polyethylene glycol ether acrylate [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(12): 2785-2787.
- [2] Joon-Ho Shin, Wesley A Henderson, Stefano Passerini. Ionic liquids to the rescue: Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(12): 1016-1020.
- [3] Cho B, Choi J, Kim K. Preparation and properties of solid polymer electrolyte based on imidazolium-based ionic liquids for structural capacitors [J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(8): 1452-1458.
- [4] 桑威纳, 邓纯, 任世杰, 等. PVDF/PEO/PS 交联复合型凝胶聚合物电解质薄膜的制备及性能测试 [J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 112-115.
Sang Weina, Deng Chun, Ren Shijie, et al. Preparation and performance of PVDF/PEO/PS cross-linked gel polymer electrolyte membranes [J]. China Plastics Industry, 2017, 45(5): 112-115.
- [5] 张一凡, 袁平, 杨佩瑜, 等. 新型锂离子超级电容器用聚合物电解质研究 [J]. 上海航天, 2017, 34(3): 148-154.
Zhang Yifan, Yuan Ping, Yang Peiyu, et al. Study on polymer electrolyte for lithium ion supercapacitor [J]. Aerospace Shanghai, 2017, 34(3): 148-154.
- [6] Wang Ailian, Xu Hao, Zhou Qian, et al. Electrochemical performances of a new solid composite polymer electrolyte based on hyperbranched star polymer and ionic liquid for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21: 2355-2364.
- [7] Zhao Feng, Wang Mingkui, Qi Li, et al. Properties of a nanocomposite polymer electrolyte from an amorphous comb-branch polymer and nanoparticles [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004, 8(5): 283-289.
- [8] Ran Qianping, Wang Xiumei, Shu Xin, et al. Effects of sequence structure of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion behavior of cement paste [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015, 37(3): 431-441.
- [9] Uhlig K, Boerner H, Wischerhoff E, et al. On the interaction of adherent cells with thermoresponsive polymer coatings [J]. Polymers, 2014, 6(4): 1164-1177.
- [10] Overton P, Danilovtseva E, Karjalainen E, et al. Water-dispersible silica-polyelectrolyte nanocomposites prepared via acid-triggered polycondensation of silicic acid and directed by polycations [J]. Polymers, 2016, 8(3): 96.
- [11] Ning Wenyan, Shang Pei, Wu Jie, et al. Novel amphiphilic, biodegradable, biocompatible, thermo-responsive ABA triblock copolymers based on PCL and PEG analogues via a combination of ROP and RAFT: Synthesis, characterization and sustained drug release from self-assembled micelles [J]. Polymers, 2018, 10(2): 214.
- [12] Boyer C, Bulmus V, Davis T P, et al. Bioapplications of RAFT polymerization [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5402-5436.
- [13] Moad G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 177-219.
- [14] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6754-6756.