

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.004

通过 RAFT 法制备双亲性嵌段共聚物及诱导自组装行为^{*}

李爱华,刘敬权,唐建国,刘继宪,王瑶,许青松,王媛

(青岛大学杂化材料研究所,青岛大学国家重点实验室培育基地,青岛大学化学化工与环境学院,山东青岛 266071)

摘要:通过可逆-加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)成功制备了聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物(PMMA-b-PtBA),在三氟乙酸的作用下选择性水解,得到聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸双亲性嵌段共聚物(PMMA-b-PAA),利用¹HNMR, FTIR 和 GPC 对两种产物的结构进行了表征。将 Ln³⁺ 稀土离子与 PMMA-b-PAA 通过“配位诱导”作用在 THF 溶剂中形成配合物胶束,并用 TEM 和 DLS 测定了胶束的形貌和粒径。结果表明,共聚物与稀土离子配位而发生交联,导致配合物胶束粒径比单纯共聚物的胶束粒径明显增大。

关键词:RAFT; 双亲性嵌段共聚物; 稀土离子; 自组装

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)05-0017-05

Synthesis of Amphiphilic Block Copolymer by RAFT Polymerization and It's Induced Self-Assembly

Li Aihua, Liu Jingquan, Tang Jianguo, Liu Jixian, Wang Yao, Xu Qingsong, Wang Yuan

(Institute of Hybrid Materials, the Growing Base for State Key Laboratory, Institute of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Poly (methyl methacrylate)-block-poly (tert-butyl acrylate) (PMMA-b-PtBA) was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). The amphiphilic block copolymer, poly (methyl methacrylate)-block-poly (acrylic acid) (PMMA-b-PAA) was prepared by the selective hydrolysis in the presence of trifluoroacetic acid. The structures of PMMA-b-PtBA and PMMA-b-PAA were evidenced by the means of ¹HNMR, FTIR and GPC. Complex micelles were utilized through the coordination induced method of Ln³⁺ rare earth ion and PMMA-b-PAA in THF, whose morphology and diameter were characterized by transmission electron microscopy and dynamic light scattering. Results showed that the crosslinking of PMMA-b-PAA formed due to the coordination of it and rare earth ions, this resulted in the diameters of complex micelles being improved obviously comparing to those of polymer micelles without rare earth ions.

Keywords: RAFT; amphiphilic block copolymer; rare earth ion; self-assembly

由于双亲性嵌段共聚物独特的链段结构及在溶剂中的溶解性差异,使得其在不同条件下可以组装形成丰富形态的胶束^[1]。鉴于其特殊的双亲性,共聚物胶束被用作稳定剂、乳化剂、分散剂和药物载体等,另外,还作为微纳米反应器用来制备金属以及金属化合物纳米材料,在光学、电学以及电磁学方面有潜在应用^[2]。常用的制备方法包括:(1)在共溶剂条件下,加入选择性溶剂直接形成胶束;(2)在共溶剂条件下,改变 pH 值、加入金属离子、加入某一链段的交联剂等诱导形成胶束^[3]。Eisenberg 等首先制备并观察到了聚苯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物(PS-b-PAA)的自组装胶束^[4],并系统研究了共聚物组成及浓度、pH 值等对共聚物胶束形态的影响^[5-7]。但通过稀土离子配位作用诱导双亲水性共聚物形成胶束的研究鲜见报道。

目前,活性可控自由基聚合为控制嵌段共聚物的结构和性质提供了一种良好的途径^[8],常用的自由基聚合包括原子转移自由基聚合(ATRP)^[9-10]、氮氧稳定自由基聚合(NMR)^[11]和可逆-加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)^[12]。在这些方法中,RAFT 法由于适用单体范围广、聚合条件温和、共聚物制备工艺简单等突出优点,成为目前合成嵌段共聚物广泛使用的聚合方法^[13],而 RAFT 试剂的合成是通过 RAFT 法制备嵌段共聚物的开端和基础。

^{*} 国家自然科学基金项目(51173087);山东省自然科学基金项目(Y2008B06);山东省攻关项目(2010GGX10327);青岛市国际合作项目(10-1-4-97-hz);青岛市关键技术攻关项目(09-1-4-25-gx);青岛市科技计划项目(10-3-4-3-8-jch);

联系人:唐建国,博士生导师,从事高分子-金属复合材料研究

收稿日期:2012-03-21

笔者合成了4-氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯(RAFT试剂),通过RAFT法合成了聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物(PMMA-b-PtBA),然后在酸性条件下水解^[14],成功制备了聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸双亲性嵌段共聚物(PMMA-b-PAA);并利用稀土离子独特的配位作用,使得共聚物特定官能团与稀土离子直接配位键合,诱导双亲性共聚物在溶剂中形成胶束。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

乙硫醇:纯度98%,上海晶纯实业有限公司;

偶氮二氰基戊酸:纯度98%,上海阿拉丁试剂有限公司;

丙烯酸叔丁酯(t-BA):纯度99%,上海阿拉丁试剂有限公司;

二硫化碳、三氟乙酸:分析纯,成都科龙试剂有限公司;

对甲苯磺酰氯:试剂级,国药集团化学试剂有限公司;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,天津市博迪化工有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市瑞金特试剂有限公司;

二环己基碳二亚胺(DCC):纯度99%,Adamas-beta试剂公司;

4-二甲氨基吡啶(DMAP):纯度98%,Sigma-Aldrich试剂公司;

氧化镧(Ln_2O_3):纯度99%,Sigma-Aldrich试剂公司;

1,4-二氧六环:分析纯,天津市瑞金特试剂有限公司;

二氯甲烷、氢氧化钾、甲醇:分析纯,天津市富宇试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市广成试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

核磁共振(NMR)仪:JNM-ECP600(600MHz)型,日本岛津公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters 2410型,日本岛津公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS470型,美国Nicolet公司;

动态激光光散射(DLS)仪:HPPS型,英国Malvern公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1200EX型,日本Jeol公司。

1.3 合成4-氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯(RAFT试剂)

按照参考文献^[15]合成了4-氰基-4-乙基三硫代戊酸。

称取上述合成产物,与苯甲醇反应,分离提纯后,制备了4-氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯(RAFT试剂)。

1.4 通过RAFT法合成PMMA-b-PAA

(1)利用RAFT法合成大分子前驱体PMMA

将RAFT试剂、MMA、AIBN加入烧瓶内,用1,4-二氧六环溶解,除氧后,将混合物在70℃条件反应。终止反应后,用沉淀剂沉淀3次,然后真空干燥。

(2)在大分子前驱体基础上合成双嵌段共聚物PMMA-b-PtBA

称取一定量的大分子前驱体PMMA, AIBN及丙烯酸叔丁酯,加入烧瓶内,70℃条件下反应。结束反应后,用沉淀剂沉淀3次,真空干燥即制得PMMA-b-PtBA。

(3)水解制备两亲性双嵌段共聚物PMMA-b-PAA

在酸性条件下对叔丁基进行完全水解,除去过量酸,沉淀干燥,制得PMMA-b-PAA。

1.5 稀土金属离子诱导共聚物形成胶束

将两亲性嵌段共聚物溶解在四氢呋喃(THF)和甲醇的混合溶剂中,按一定配比加入 LnCl_3 溶液,反应3 h,即合成目标稀土配合物,其完整合成路线见图1。

1.6 性能测试与表征

¹HNMR测试:用以 CDCl_3 及DMSO- d_6 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

GPC测试:测试共聚物的相对分子量及分布,以聚苯乙烯(PS)为标样,THF为淋洗剂。

FTIR测试:采用KBr压片法。

DLS测试:测试嵌段共聚物的动态粒径。

TEM测试:100 kV加速电压。试样制备方法为:将碳网(200目)浸入共聚物溶液(THF作溶剂)中,取出在室温条件下干燥,然后利用TEM进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 RAFT试剂的表征

在成功合成了4-氰基-4-乙基三硫代戊酸

基础上,合成了4-氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯(RAFT试剂),其 ^1H NMR谱图如图2所示。由图2可以看出,RAFT试剂的化学位移 δ 分别为:1.34~1.35(t,3H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$);1.86(s,3H, CN—C—CH_3);2.37~2.56(m,2H, $\text{CO—CH}_2\text{—CH}_2$);2.65~2.68(t,2H, CO—CH_2);3.31~3.35(q,2H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—S}$);5.14(s,2H, $\text{CH}_2\text{—Ph}$);7.34~7.38(m,5H, 苯环中的CH),由此可以证明已成功合成RAFT试剂。

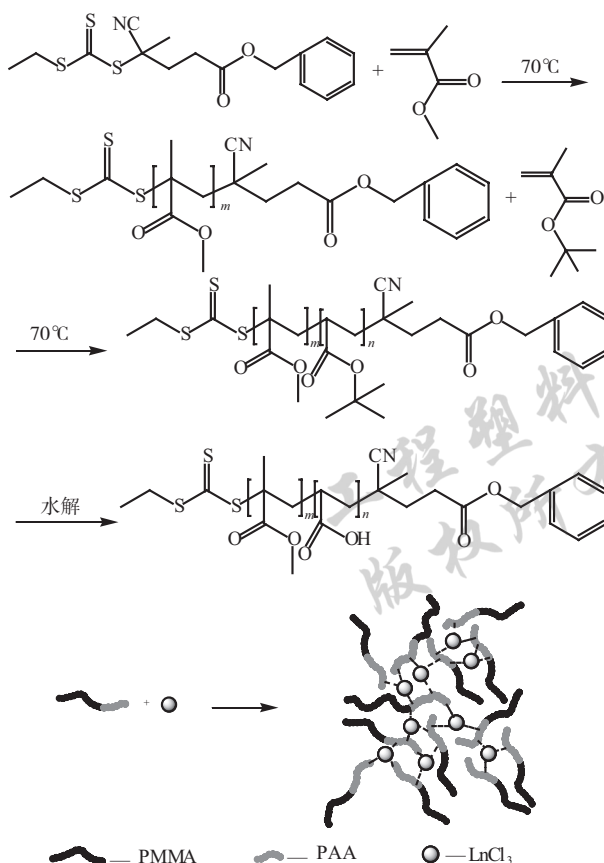


图1 高分子稀土配合物的完整合成路线

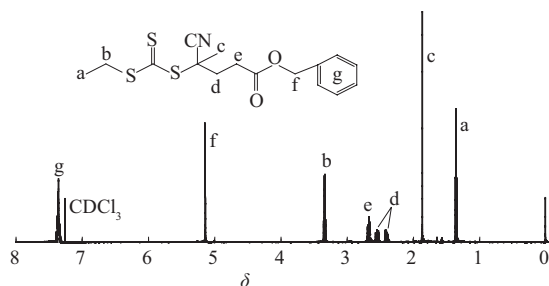


图2 氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯的 ^1H NMR谱图(CDCl_3 为溶剂, 600 MHz条件下)

2.2 嵌段共聚物及水解产物

PMMA, PMMA-b-PtBA 及 PMMA-b-PAA 的

^1H NMR谱图如图3所示。利用核磁积分和GPC, 分别计算出共聚物的分子量。

利用 ^1H NMR计算的分子量:

$$M_n(\text{PMMA}) = 17120;$$

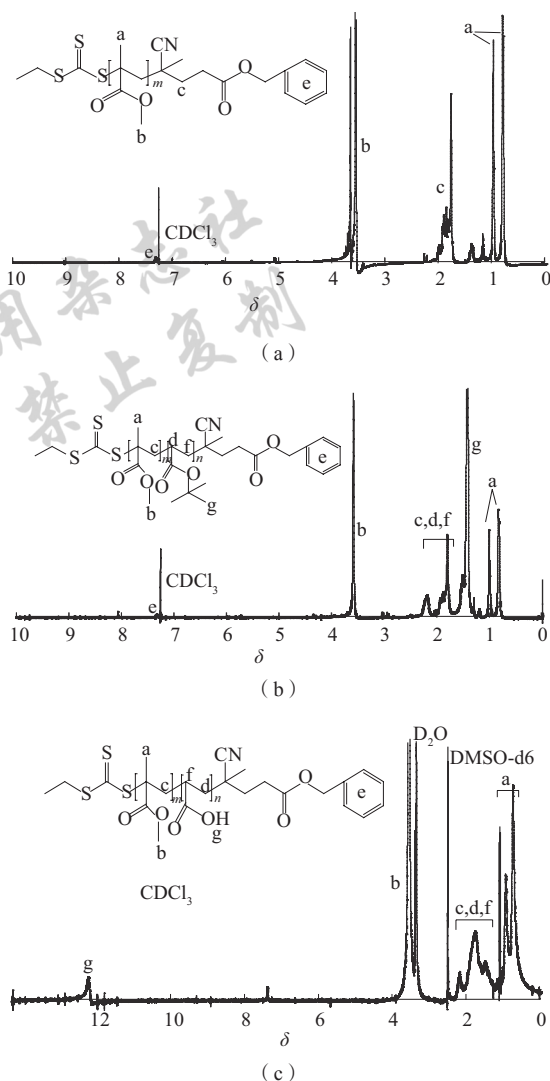
$$M_n(\text{PMMA-b-PtBA}) = 37305;$$

$$M_n(\text{PMMA-b-PAA}) = 28424.$$

利用GPC计算的分子量:

$$M_n(\text{PMMA}) = 18350, \text{分布指数} = 1.13;$$

$$M_n(\text{PMMA-b-PtBA}) = 39070, \text{分布指数} = 1.33.$$



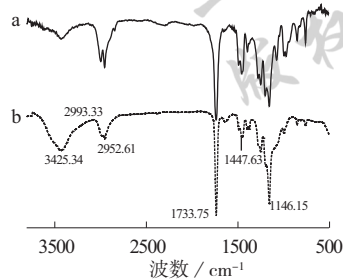
a—PMMA (溶剂 CDCl_3); b—PMMA-b-PtBA (溶剂 CDCl_3);
c—PMMA-b-PAA (溶剂 DMSO-d_6)

图3 通过RAFT法制备的共聚物的 ^1H NMR谱图

2.3 FTIR 分析

在 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了双嵌段共聚物PMMA-b-PtBA和水解产物PMMA-b-PAA的FTIR谱图,如图4所示。由图4可以看出,2950~2995 cm^{-1} 处为 —CH_3 的伸缩振动峰,1733 cm^{-1} 处

为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1440 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的反对称变形振动峰。 $1100 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处为酯基 $\text{C}-\text{O}$ 单键的伸缩振动峰, 极性很强, 故在谱图中表现出很强的吸收。 PMMA-b-PAA由丙烯酸叔丁酯的叔丁基水解而生成, 所以无论是PMMA-b-PtBA还是PMMA-b-PAA, 酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键一直都存在。 因此, 可以在同一个谱图中利用酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键与其他基团的红外相对吸收强度来比较共聚物和水解产物的红外吸收。 对比 $\text{C}=\text{O}$ 双键和 $2950 \sim 2995 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 发现曲线b中 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动相对强度比曲线a小, 说明 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 发生了水解, 曲线b中 $2950 \sim 2995 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为MMA的 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动; 对比 $\text{C}=\text{O}$ 双键与 $1440 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的反对称变形振动峰, 曲线b中 $1440 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 处的相对吸收强度比曲线a小, 也说明 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 被水解后, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的反对称变形振动强度变小; 对比 $\text{C}=\text{O}$ 双键与 $1100 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}$ 单键峰, 相对强度不变, 这是因为水解前后, $\text{C}-\text{O}$ 单键数量并未发生减少, 所以相对强度没有变化。



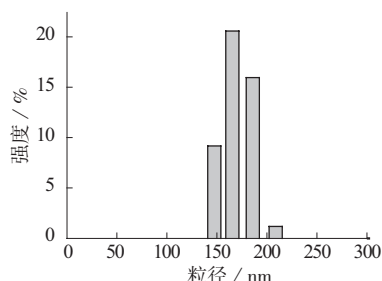
a—PMMA-b-PtBA ; b—PMMA-b-PAA

图4 共聚物的FTIR谱图

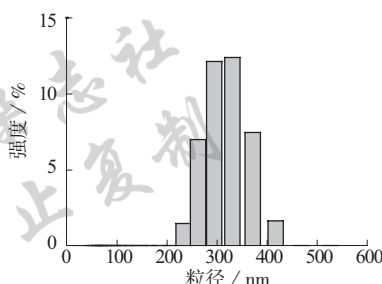
2.4 两性嵌段共聚物及稀土配合物在THF中的粒径分布和形态

将双亲性嵌段共聚物和稀土配合物溶解在THF中, 形成不溶于THF的乳浊液。 对于两亲性共聚物PMMA-b-PAA, 当丙烯酸的链段足够长的时候, PAA不能溶解在THF中, 但PMMA链段可以溶解, 所以两性嵌段共聚物PMMA-b-PAA以乳液形式分散在THF溶剂中。 对于稀土配合物 $\text{Ln}(\text{PMMA-b-PAA})_3$, 丙烯酸的羧基与稀土 Ln^{3+} 配位, 所以在THF中形成了更大的胶束。 通过DLS和TEM表征, 确定了共聚物和稀土配合物在THF溶剂中的存在形态, 并确定了胶束粒径的大小。 图5为共聚物和稀土配合物在THF中的粒径分布。 从

图5可以看出, 共聚物胶束直径为 $146 \sim 208 \text{ nm}$, 平均直径为 164 nm , 稀土配合物的胶束直径为 $220 \sim 435 \text{ nm}$, 平均粒径为 335 nm , 说明共聚物中羧基官能团和稀土离子配位, 共聚物发生交联, 粒径也相应变大。



(a)

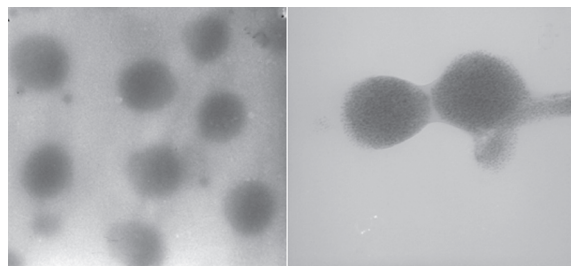


(b)

a—PMMA-b-PAA ; b— $\text{Ln}(\text{PMMA-b-PAA})_3$

图5 共聚物及稀土配合物在THF溶剂中的粒径分布

图6为共聚物和稀土配合物在THF中的TEM照片。 从图6可以判断出共聚物和稀土配合物胶束均为球形, 共聚物直径大约为 100 nm , 稀土配合物直径大约为 200 nm , 且在稀土配合物的TEM照片中, 可以看出球体由很多小颗粒组成, 深颜色的为稀土离子, 颜色相对浅的为共聚物, 这也充分说明了共聚物已与稀土离子配位。 另外, 通过TEM所测的胶束粒径比DLS所测的粒径要小, 这主要是因为DLS是在溶液状态下表征, PMMA链段是舒展的, 而TEM在干态下表征, 没有溶剂, 分子链相对收缩, 这就导致了DLS所测的胶束直径比TEM大。



(a)

(b)

a—PMMA-b-PAA ; b— $\text{Ln}(\text{PMMA-b-PAA})_3$

图6 共聚物及稀土配合物在THF溶剂中的TEM照片

3 结论

以4-氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯作为RAFT试剂,通过RAFT法和水解处理合成了特定结构的双亲性嵌段共聚物PMMA-b-PAA,并通过¹HNMR和GPC表征了共聚物的分子量。在合成了较窄分布的双亲性嵌段共聚物的基础上,成功诱导共聚物与稀土离子形成稀土高分子配合物,并用TEM和DLS测试方法表征了胶束的形貌和胶束粒径。稀土高分子配合物的成功制备有望提高稀土元素在光、电、磁等方面的稳定性,为进一步开拓稀土材料在荧光、激光及太阳能电池领域的应用奠定了重要基础。

参考文献

- [1] Choucair A, Eisenberg A. Control of amphiphilic block copolymer morphologies using solution conditions [J]. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 2003, 10 (1): 37-44.
- [2] Riess G. Micellization of block copolymers [J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (7): 1107-1170.
- [3] 金岚, 汪长春. “配位诱导” 铜(III) / 聚乙二醇-聚丙烯酸嵌段共聚物胶束的研究 [J]. 化学学报, 2006, 64 (4): 357-362.
- [4] Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies of “crew-cut” aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers [J]. Science, 1995, 268: 1728-1731.
- [5] Luo L, Eisenberg A. Thermodynamic size control of block copolymer vesicles in solution [J]. Langmuir, 2001, 17: 6804-6811.
- [6] Shen H, Eisenberg A. Morphological phase diagram for a ternary system of block copolymer PS310-b-PAA52 / dioxane / H₂O [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103: 9473-9487.
- [7] Terreau O, Luo L, Eisenberg A. Effect of poly (acrylic acid) block length distribution on polystyrene-b-poly (acrylic acid) aggregates in solution. 1. vesicles [J]. Langmuir, 2003 (19): 5601-5607.
- [8] Liu J, Liu H, Boyer C, et al. Approach to peptide decorated micelles via RAFT polymerization [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47 (3): 899-912.
- [9] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization [J]. Chemical Reviews, 2001, 101 (9): 2921-2990.
- [10] Haddleton D M, Jackson S G, Bon S A F. Copper (I)-mediated living radical polymerization under fluorophilic biphasic conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122 (7): 1542-1543.
- [11] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations [J]. Chemical Reviews, 2001, 101 (12): 3661-3688.
- [12] Rizzardo E, Chiefari J, Chong B Y K, et al. Tailored polymers by free radical processes [J]. Macromolecular Symposia, 1999, 143 (1): 291-307.
- [13] Boyer C, Bulmus V, Davis T P, et al. Bioapplications of RAFT polymerization [J]. Chemical Reviews, 2009, 109 (11): 5402-5436.
- [14] Chen D, Fu Z, Shi Y. Synthesis of amphiphilic diblock copolymers by DPE method [J]. Polymer Bulletin, 2008, 60 (2): 259-269.
- [15] Boyer C, Bulmus V, Davis T P. Efficient usage of thiocarbonates for both the production and the biofunctionalization of polymers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30 (7): 493-497.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过ISO9001:2000国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC等系列改性塑料。

●适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com