

文章编号:1674-2869(2010)12-0076-04

两亲性 AB 嵌段聚合物的合成与结构表征

柳 青,黄 俊,吴璧耀*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用封闭体系,通过甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合生成 B 段,并以此为大分子引发剂引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)聚合,得到 AB 嵌段聚合物 PMMA-b-PGMA. 分别利用对硝基苯甲酸与二丁基胺对该聚合物中的环氧基团进行基团改性,制备了两亲性的 AB 嵌段聚合物. 采用 GPC、FT-IR 以及化学分析方法,对所制备的 AB 嵌段聚合物进行了结构表征.

关键词:原子转移自由基聚合;嵌段聚合物;两亲性

中图分类号:TQ316.32⁺2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.019

0 引 言

两亲性聚合物是一类对水相和油相皆有亲和力,并兼具有高分子的增黏性和低分子表面活性剂特性以及其它独特的物理化学性质的功能高分子材料^[1],广泛应用于化学、材料等不同的领域,如高分子表面活性剂、颜料分散剂、高分子加工助剂等. 利用传统的自由基聚合反应以及具有功能基的链转移剂,可以制备这类聚合物. 但是由于聚合反应的可控性差,结果将导致聚合产物呈现宽分子量的分布;分子结构的不可控而导致产生大量的非嵌段型聚合物等现象,从而降低了这类功能高分子的性能. 为此国内外学者广泛采用活性阴离子聚合、基团转移聚合(GTP)与可控自由基聚合-原子转移自由基聚合等手段来解决这一问题.

与其他活性聚合相比,原子转移自由基聚合^[2-3]具有单体适用范围广、对原料纯度无特别要求、反应条件温和、不受少量水及氧的影响,可进行本体、溶液、悬浮、乳液聚合等优点,因此易于实现工业化生产. 近 20 年来,原子转移自由基聚合得到了快速发展^[4].

本文研究了以 PMMA 为大分子引发剂,引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)聚合,再对其进行改性,得到两亲性 AB 嵌段聚合物.

1 实验部分

1.1 主要试剂及试剂的预处理

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,天津市科

密欧化学试剂有限公司,使用前经 5% 的 NaOH 水洗涤 2~3 次以除去阻聚剂,然后用去离子水洗涤至中性,加入分子筛干燥脱水,放入冰箱待用.

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,工业品,Dow Chemical Co.),使用前经碱式氧化铝色谱柱脱除阻聚剂后贮存于冰箱中备用.

氯化亚铜(CuCl):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司,使用前按文献[5]进行提纯,具体方法是:将 CuCl 倒入 5% 的稀盐酸溶液中充分搅拌约 30 min,过滤以除去盐酸. 然后快速用酒精洗涤滤饼 3~4 次,过滤以除去酒精. 于 60~80 °C 真空干燥即得成品.

对硝基苯甲酸:化学纯,上海山浦化工有限公司;二丁基胺:分析纯,北京化工厂;氯化苄:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;N,N,N',N'',-五甲基二乙烯三胺(PMDETA):分析纯,上海羽田精细化工有限公司;醋酸丁酯:分析纯,天津新通精细化工有限公司;甲苯:分析纯,天津新通精细化工有限公司;甲醇:工业品;以上试剂均未经进一步纯化处理直接使用.

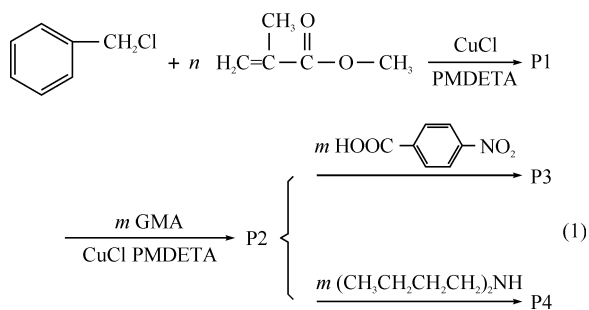
1.2 聚合物的合成路线

本实验的合成主要包括三部分:①B 段聚合物 PMMA 的合成;②AB 嵌段聚合物的合成;③嵌段聚合物的改性. 主要的反应式如式(1):

收稿日期:2010-08-31

作者简介:柳 青(1985-),女,湖北云梦人,硕士研究生. 研究方向:功能高分子材料.

指导老师:吴璧耀,男,硕士,教授,硕士生导师. 研究生方向:功能高分子材料. * 通信联系人



水甘油酯发生了酯化反应,使环氧基开环形成了相应的酯键与羟基.

比较 b 和 d 两条谱带,d 中 910.45 cm^{-1} 的环氧基的特征吸收峰已明显消失,并且 $3\ 293\text{ cm}^{-1}$ 处的仲胺特征峰在 d 中也不存在(叔胺无特征吸收峰).可证明二丁基胺与 AB 嵌段共聚物上甲基丙烯酸缩水甘油酯发生了酯化反应,使环氧基开环形成了相应的叔胺.

2.2 树脂的环氧值分析

聚合物环氧值用溴化氢-冰乙酸非水滴定法(Q/5S69-94)测定:称取 0.2~0.8 g 的试样于玻璃塞的三口烧瓶中,然后用移液管加入 20 mL 三氯甲烷(对易溶的环氧树脂)或氯苯与三氯甲烷(1:1)的混合溶液(对难溶的环氧树脂),加盖摇动使其完全溶解后(必要时可稍微加热再冷却至室温).以结晶紫为指示剂.在搅拌下用 0.1 mol/L 的溴化氢-冰乙酸标准溶液滴定至呈现绿色持续 30 s 为终点.平行做一空白对比试验.

环氧值的计算公式为:

环氧值=
$$\frac{[(V-V_0)\times C]}{10\ m}$$

V_0 :空白试验消耗的溴化氢-冰乙酸标准溶液的体积,mL.

V :试样消耗的溴化氢-冰乙酸标准溶液的体积,mL.

m :样品的质量,g.

C :溴化氢-冰乙酸标准溶液的浓度,mol/L.

本实验中选取 B 段聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)转化率约为 80%(重量法测定)的聚合物作为大分子引发剂引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)聚合反应.随反应时间的延长,选取不同反应时间的产物测其环氧值.因其是活性聚合,所以可以推算出每条分子链上所接的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的个数.设每条分子链上甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)个数为 X ,所测环氧值为 Y ,根据推算:

$$Y\left(\frac{100}{8\ 000+142X}\right)^{-1}=\frac{X}{1}$$
(注:8 000 代表 PMMA 的数均分子量).

可推出:
$$X=\frac{80Y}{1-1.42Y}$$

根据不同环氧值的测定结果可以计算出每条链上所接的环氧基的个数,其具体结果列于表 1.

结果表明,随着聚合反应时间的延长,共聚物中环氧值不断增加,相应共聚物中环氧基团数也增加.这一事实说明整个聚合反应过程属于活性自由基聚合.

表 1 不同聚合物的环氧值

Table 1 The epoxy value of different polymer

反应时间	环氧值	每条聚合物链上
/h	(10^{-2} mol/g 树脂)	理论环氧基数/个
3	0.0489	4.2
6	0.0904	8.3
9	0.1329	13.1
12	0.1654	17.3
15	0.1965	21.8

2.3 聚合物的 GPC 结果

合成所得到的聚合物 PMMA-b-PGMA 的凝胶透出色谱分析的结果如表 2 所示:

表 2 聚合物的凝胶透出色谱分析结果

Table 2 Gel permeation chromatograms(GPC) of PMMA and PMMA-b-PGMA

	\overline{Mn}	\overline{Mw}	\overline{Mp}	\overline{Mz}	多分散性	保留时间/min
PMMA	29 741	42 167	39 700	57 233	1.41	23.8
PMMA-b-PGMA	31 352	43 893	39 198	55 134	1.40	23.8

由表 2 可以看出,反应前后聚合物分子量分布约为 1.4,其分子量分布比较窄,也验证了基本符合活性聚合的特征.

3 结 语

a. 可以采用封闭体系的活性自由基溶液聚合方法合成大分子引发剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),并以此聚合物引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)反应,得到 AB 嵌段聚合物(PMMA-b-PGMA);

b. 通过比较反应前后的 GPC 结果发现,所得的聚合物分子量分布较窄(约为 1.4),反应前后分子量分布基本一致,证明其符合活性聚合特征;

c. 红外光谱及环氧值化学测定分析的方法证明对硝基苯甲酸和二丁基胺均可以使 AB 嵌段聚合物(PMMA-b-PGMA)分子中的环氧基开环,分别接上了两个不同的极性基团,得到了两种两亲性的 AB 嵌段聚合物.

参考文献:

[1] 叶琳,张明祖,闻获江,等.两亲性高聚物的研究进展[J].山东轻工业学院学报,2005,19(3):9-13.

[2] Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials[J]. Adv Mater,1998,10(12):901-915.

[3] Wang Jinshan,Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization in the presence of transition metal complex[J]. J Am Chem Soc,1995,117(20):5614-5615.

[4] Georges M K R,Veregin P N,Kazmaier P M,et al.

Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process[J]. Macromolecules, 1993, 26 (11): 2987 - 2990.

[5] 赵伟. 氯化亚铜合成及精制[J]. 氯碱工业, 1999, (4): 32 - 34.

[6] 黄俊, 柳青, 吴璧耀. 甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31 (7): 62 - 63.

Study on synthesis and structure characterization
of amphiphilic AB-block copolymer

LIU Qing , HUAGN Jun , WU Bi-yao

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: An AB bolck copolymer PMMA-b-PGMA was prepared by the addition of glycidyl methacrylate (GMA) to macromolecular innitiator polymethylmethacrylate (PMMA) which was synthesized first via atom transfer radical polymerization in a closed system. The epoxy group, contained in the AB block copolymer (PMMA-b-PGMA)was then modified by p-nitrobenzzoic acid and dibutylamine and the amphiphilic AB block copolymers was obtained. The structure of the block copolymers was characterized with GPC, FT-IR and chemical analysis.

Key words: ATRP; block copolymer; amphiphilic

本文编辑: 龚晓宁

☆
(上接第 75 页)

Preparation of Ni²⁺ doped SnO₂ mesoporous
material and their gas sensing studies

ZHOU Xuan , CHEN Gao-feng , LONG Jun-xuan , ZHOU Xun , SONG Wen-long , LIN Zhi-dong

(Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nanometer SnO₂ powder was prepared by precipitation using SnCl₄ • 5H₂O as raw materials and PEG—1000 as dispersant, the morphology and microstructure were characterized by SEM and XRD. The indirect heating gas sensors were prepared using nano-SnO₂ and nano-SnO₂ doped by metallic ions Ni²⁺. Gas sensitivity of the sensor to ethanol, methanol and Acetone was studied. The results show that two sensors has high sensitivity to the three gases. Meanwhile, the Ni addition have different effect on the gas sensitivity to the three gases, and good selectivity to ethanol.

Key words: mesoporous SnO₂ powder; PEG; gas sensitivity

本文编辑: 龚晓宁