

PAN- b- PEG- b- PAN 两亲性嵌段共聚物的合成及热稳定性^{*}

刘亚兰 雷忠利

(陕西师范大学化学与材料科学学院 陕西 西安 710062)

摘要:以 2- 溴丙酰溴封端的聚乙二醇(PEG2000)为大分子引发剂,溴化亚铜(CuBr)为催化剂,2,2'-联吡啶(bpy)为配体,碳酸乙烯酯(EC)为溶剂,采用原子转移自由基聚合(ATRP)法合成了两亲性嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN。通过 FTIR、¹H NMR 和 GPC 对产物的结构进行了表征,并运用 TGA 对 PAN- b- PEG- b- PAN 两亲性嵌段共聚物的热稳定性进行了研究。结果表明: PAN- b- PEG- b- PAN 的热稳定性较纯 PEG 要高,且随着 PAN- b- PEG- b- PAN 两亲性嵌段共聚物的分子量的增加,此嵌段共聚物的热稳定性增强。它的起始的分解温度为 275℃,在 275℃- 450℃失重较少,失重率约为 15%,在 400℃- 450℃迅速分解,失重率为 60% 左右。

关键词:原子转移自由基聚合;两亲性嵌段共聚物;合成;热稳定性

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A

Study on Synthesis of PAN- b- PEG- b- PAN Amphiphilic Block Copolymers and the thermal stabilities

LIU Ya-lan, LEI Zhong-li

(College of chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, Shaanxi, China)

ABSTRACT: Poly(ethylene glycol) with 2- Bromopropionyl bromine end group was used as macroinitiator, cupric bromide (CuBr) as the catalyst, 2,2'-bipyridine (bpy) as the ligand, ethylene carbonate (EC) as a solvent, and the amphiphilic block copolymers of PAN- b- PEG- b- PAN with controlled block length were synthesized using atom transfer radical polymerization (ATRP). The amphiphilic block copolymers of PAN- b- PEG- b- PAN were characterized by using FTIR, ¹H NMR and GPC. The results showed that the thermal stabilities of PAN- b- PEG- b- PAN were higher than PEG(2000), and their thermal stabilities were enhanced with increasing the molecular weight of amphiphilic block copolymers of PAN- b- PEG- b- PAN. The first decomposition temperature of them was 275℃. The weight of PAN- b- PEG- b- PAN was reduced by 15% at 275℃- 450℃. They were reduced quickly at 400℃- 450℃ and about 60% of PAN- b- PEG- b- PAN was reduced.

Key words: Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP); Amphiphilic Block Copolymers; Synthesis; Thermal Stabilities

近些年来高分子合成化学的重大进步之一是发现了活性自由基聚合^[1-3],它是在一般自由基聚合的基础上引入一个快的自由基可逆平衡过程。从而控制反应过程中自由基的浓度,使整个反应得到可控,因此在较为简便的条件下得到分子量可控,分子量分布较窄和结构规整的聚合物。ATRP 以其无链转移、无链终止和引发速度远大于增长速率的优点而得到了快速的发展^[4-6],为合成结构明确的嵌段共聚物提供了一个有效的方法^[7]。而两亲性嵌段共聚物由于其特定的性质,在选择性溶剂中能形成聚合物胶束^[8],这在生物医药和纳米反应器及分子开关等方面展示着巨大的应用前景^[9-10]。以原子转移自由基聚合的方法合成了以聚丙烯腈(PAN)为疏水段,聚乙二醇(PEG)为亲水段的两亲性嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN。由于 PAN 具有结晶度高,耐化学性好,其颗粒材料应用价值好,而 PEG 在水中具有良好的溶解性,通过两者嵌段来研究该两亲性嵌段共聚物的自组装的特性,从而发现它潜在的新结构和新性质。本文的目的在于两亲性嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 合成及热稳定性的研究。

1 材料与方法

1.1 材料

* 基金项目:陕西省科技计划资助项目(No. 2004K07- G14)。

作者简介:刘亚兰, (1981-),女,硕士研究生,主要从事高分子材料合成及性质研究。

E-mail: liuyalan1981@126.com

(收稿日期:2006- 04- 24 接受日期:2006- 05- 06)

2- 溴丙酰溴(BPB),河南弘辰新乡有限公司,分析纯;三乙胺(TEA),天津市博迪化工有限公司,分析纯;CuBr 自制;bpy,上海试剂一厂,分析纯;聚乙二醇 2000(PEG2000),Aldrich 公司进口;碳酸乙烯酯,天津化学试剂研究所,分析纯;丙烯腈(AN),北京福星化工厂,分析纯;其他试剂均为分析纯,所用水为二次去离子水。

1.2 表征

用 Waters- Breeze 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测 Br- PEG- Br, PAN- b- PEG- b- PAN 的重均分子量(M_w),数均分子量(M_n)和分子量分布,以聚苯乙烯为标样,DMF 为流动相,柱温和检测器的温度为 45℃,流速为 1mL/min。用 EQUINX55 型红外光谱仪(FTIR)测定 Br- PEG- Br, PAN- b- PEG- b- PAN 的结构。用 Bruker AVANCE- 300MHZ 核磁共振(¹H NMR),以 DMSO- d₆ 为溶剂,测 Br- PEG- Br, PAN- b- PEG- b- PAN 的组成。用美国 TA 公司的 SDT Q600 V8Build95 型热分析系统对制备的嵌段共聚物进行热性能测试,测试温度范围为室温至 850℃。

1.3 合成步骤

①大分子引发剂(Br- PEG- Br)的制备

将 100mL 三颈烧瓶置于冰水浴中, 依次加入 20mL 含有 1.75mL TEA 的 CH_2Cl_2 溶液, 10mL 含有 1.3mL BPB 的 CH_2Cl_2 溶液, 待形成淡黄色的溶液后, 将 40mL 含有 5.00g PEG2000 的 CH_2Cl_2 溶液由恒压滴液漏斗滴到反应烧瓶中, 通入高纯氮气 1h, 再将整个反应体系调至室温。18h 后, 蒸出一半溶剂, 再用冷却的乙醚沉淀, 过滤, 洗涤, 真空干燥 24h。

②嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 的合成

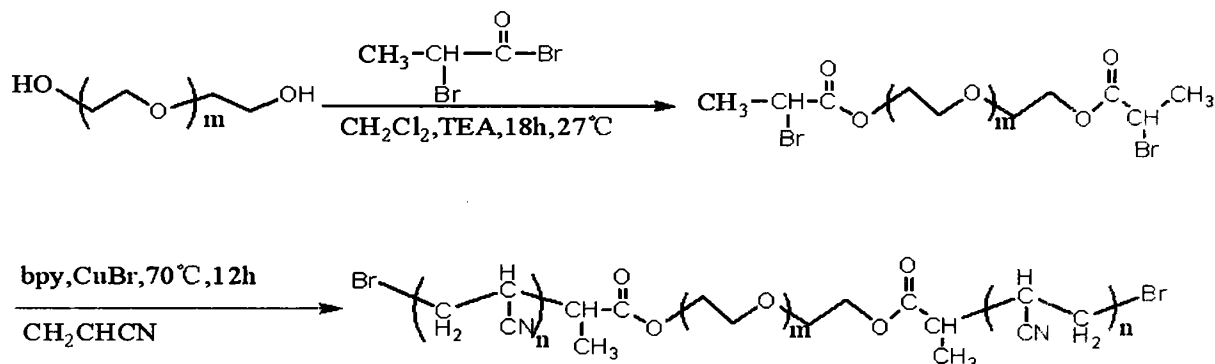
室温下, 向聚合管中依次加入大分子引发剂 0.5g (0.25mmol) Br-PEG-Br, 0.072g (0.50mmol) CuBr, 0.234g (1.50mmol) bpy, 抽、充氮气三次, 然后在氮气的保护下注入 5.2mL

~ 10.4mL AN 和 6.0mL 碳酸乙烯酯, 70℃ 反应 12h。待反应体系冷却至室温, 用水作沉淀剂, 甲醇抽提三天, 真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 合成路线

PEG 和 2-溴丙酰溴进行酯化反应生成大分子引发剂 (Br-PEG-Br), 然后丙烯腈 (AN) 反应生成两亲性嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN, 路线如图 1 所示。



2.2 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 的表征

2.2.1 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 及大分子引发剂 (Br-PEG-Br) 的 FTIR 表征: 图 2 为红外光谱图, 谱线 b 在 1750cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动所引起的特征吸收谱带, 在 1100cm^{-1} 处出现的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰相对于谱线 a 没有发生变化, 说明酯化反应已发生, 且 PEG2000 的基本骨架在酯化反应过程中没有改变, 表明生成了大分子引发剂 Br-PEG-Br。谱线 c 为嵌段共聚物的红外谱图, 在 2240cm^{-1} 出现的峰是 CN 的特征吸收峰, 且 1750cm^{-1} 、 1100cm^{-1} 处的羰基和乙氧基的吸收峰依然存在, 由此可知该聚合物是两亲性嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN。

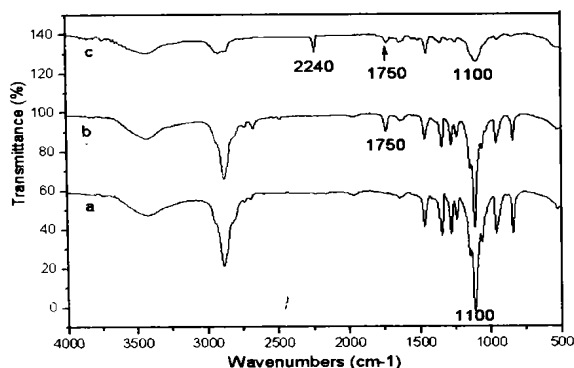


图 2 a (PEG2000), b (Br-PEG-Br), c (PAN- b- PEG- b- PAN) 的红外谱图

Fig. 2 The FTIR spectra of a (PEG2000), b (Br-PEG-Br), c (PAN- b- PEG- b- PAN)

2.2.2 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 及大分子引发剂 (Br-PEG-Br) 的 ^1H NMR 表征

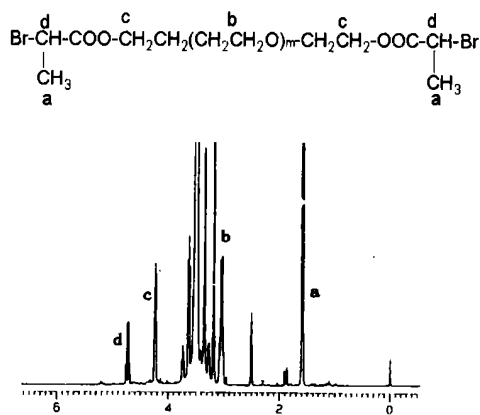


Fig. 3 ^1H NMR spectrum of Br-PEG-Br

图 3、图 4 分别为 Br-PEG-Br、PAN- b- PEG- b- PAN 的 ^1H NMR 谱。从图 3 可知 δ 在 4.24ppm 处出现了一个强的单峰为图 3 中 c 碳上的氢的特征吸收峰, 根据文献^[11]报道 PEG2000 在 4.56ppm 的羟基峰完全消失, 由此可证明 PEG 的酯化率是百分之百, 结合图 2 中的谱线 a 证明了 Br-PEG-Br 大分子引发剂已生成。图 3、图 4 中, δ 在 3.0-4.0 之间出现峰均为 PEG 的骨架 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的峰。在图 4 中, δ 在 1.9-2.3, 3.0-3.25 处均为 PAN 中碳 b、c 上氢的位移, 而 4.7-4.9ppm 为 PAN 末端碳 f 上氢的位移, 是由于该氢受到溴和腈基的共同影响所致。结合 ^1H NMR 和 FTIR 说明了已生成我们所需的目标产物。

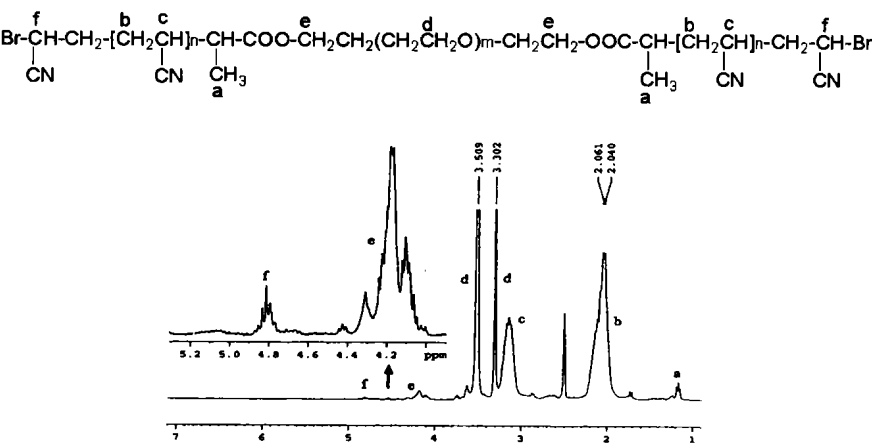


Fig.4 ¹H NMR spectrum of PAN- b- PEG- b- PAN

2.2.3 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 及大分子引发剂 (Br- PEG- Br) 的 GPC 表征

从表 1 可知, 随着单体量的增加, 聚合物的分子量依次增加, 而 PAN- b- PEG- b 共聚物分子量分布小于 1.15 且 GPC 流出曲线均为一个单峰, 说明聚合物中没有均聚物且分布较窄。

表 1 PAN- b- PEG- b- PAN (a- c) 和 Br- PEG- Br (d) 的分子量和分子量分布
Table 1 Molecular weight and distribution of PAN- b- PEG- b- PAN (1- 3) and Br- PEG- Br (4)

No.	V(AN)	M _n	M _w	M _w /M _n	(PAN) _n - b- (PEG) _m - b- (PAN) _n
(a)	4. 0mL	4593	4850	1.05	(PAN) ₂₅ - b- (PEG) ₄₅ - b- (PAN) ₂₅
(b)	4. 2mL	4885	5470	1.12	(PAN) ₂₇ - b- (PEG) ₄₅ - b- (PAN) ₂₇
(c)	6. 2mL	6032	6916	1.14	(PAN) ₃₈ - b- (PEG) ₄₅ - b- (PAN) ₃₈
(d)	0mL	1979	2018	1.02	Br- (PEG) ₄₅ - Br

2.3 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b- PAN 的热稳定性

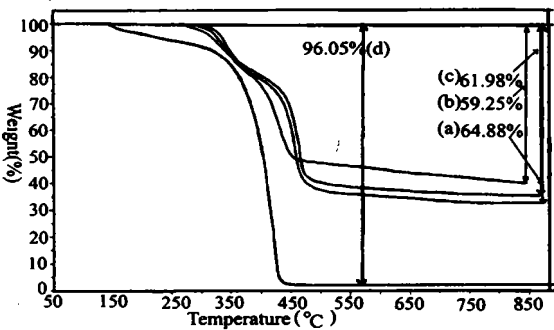


图 5 PAN- b- PEG- b- PAN (a), (b), (c) 和 PEG(2000) (d) 的 TGA 曲线
Fig.5 the TGA curves of PAN- b- PEG- b- PAN (a), (b), (c) and PEG (2000) (d)

图 5 为 PAN- b- PEG- b- PAN (a), (b), (c) 以及 PEG (2000) (d) 的 TGA 曲线。从图中可以看出 PEG(2000) (d) 的分解温度为 150℃, 在 430℃ 时已经彻底分解, 而 PAN- b- PEG- b- PAN (a), (b), (c) 均在 275℃ 开始分解, 在 375℃ - 400℃ 分解较少约为 15%, 当温度到达 400℃ - 450℃ 时迅速分解, 其重量百分比约为 60%。从图可知, 嵌段共聚物 PAN- b- PEG- b-

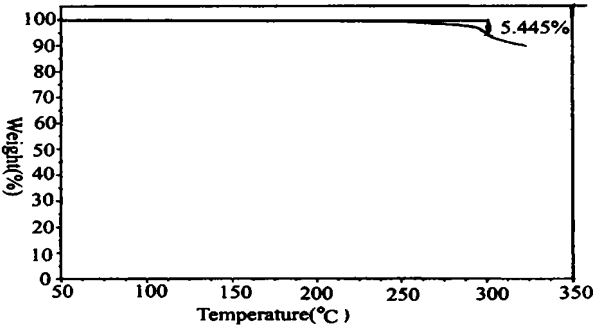


图 6 PAN- b- PEG- b- PAN (c) 在 0- 300℃ 的 TGA 曲线
Fig. 6 The TGA curves of PAN- b- PEG- b- PAN (c) between 0- 300℃

- PAN (a), (b), (c) 随着分子量的增加, 其热稳定性也依次增强。图 6 是 PAN- b- PEG- b- PAN(c) 在 0- 300℃ 的 TGA 曲线。图 7 是 PAN- b- PEG- b- PAN(c) 在 0- 300℃ 的热解产物的红外谱图。从图 7 可看出在 1750cm⁻¹ 处 - C= O 的伸缩振动所引起的特征吸收谱带消失, 在 3391cm⁻¹ 处出现的羟基峰相对于图 2 中谱线 c 中的羟基峰增强, 在 1614cm⁻¹ 处出

现了 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,而在 2240cm^{-1} 处的 CN 的特征吸收峰减弱,说明 PAN 链段此时已经开始环化,无质量损失,与文献^[12]报道一致,再结合图 6 和图 7,充分说明图 5 中在 375°C – 400°C 之间的重量损失是 PEG 链段的部分分解所致。

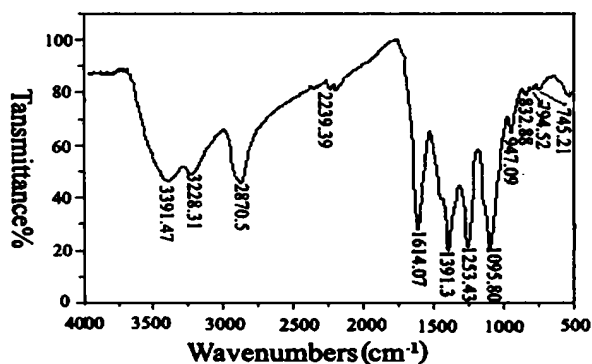


图 7 PAN- b- PEG- b- PAN (c) 在 $0\text{--}300^\circ\text{C}$ 热分解产物的红外谱图
Fig. 7 The FTIR spectrum of pyrolytic products of PAN- b- PEG- b- PAN (c)

3 结论

以 2- 溴丙酰溴封端的聚乙二醇为大分子引发剂,溴化亚铜 (CuBr) 为催化剂,2,2'- 联吡啶 (bpy) 为配体,用原子转移自由基聚合 (ATRP) 法获得了 PAN- b- PEG- b- PAN 线性两亲性嵌段共聚物。经 FTIR、 ^1H NMR 和 GPC 研究结果证明所得产物为目标分子。由于 PAN 链段的侧基 CN 的成环,使得 PAN- b- PEG- b- PAN 两亲性嵌段共聚物的热稳定性较纯 PEG 好,且随 PAN- b- PEG- b- PAN 分子量的增加,热稳定性增强。

参考文献

[1] Michael K. Georges, Richard P. N. Veregin, Peter M. Kazmaier, et al. Narrow molecular weight resins by a free- radical polymerization process[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2987– 2988
[2] Wang Jinshan, Krzysztof Matyjaszewski. Controlled/" living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of

transition- metal complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(21): 5617– 5615

- [3] Mitsun Kato, Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto, et al. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/ Dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium(II) /Methylaluminum Bis(2, 6- di- tert- butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 1727– 1723
[4] Liu Peng, Su Zhixing. Surface- initiated atom transfer radical polymerization (SI- ATRP) of styrene from chitosan particles[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(11): 1137– 1139
[5] Wa Ying, Shi Yan, Fu Zhifeng. Synthesis of heteroarm star- shaped (polystyrene)_n- [poly(ethyl acrylate)]_m via atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 2005, 46(26): 12722– 12728
[6] R. Krishnan, K. S. U. Srinivasan. Homo and block copolymers of tert- butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 2004, 40(10): 2269– 2276
[7] Wang Tinsan, Krzysztof Matyjaszewski. Controlled/" Living" Radical polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I) / Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 1995, 28(23): 7901– 7912
[8] Zhang Lifeng, Adi Eisenberg. Multiple Morphologies and Characteristics of "Crew- Cut" Micelle- like Aggregates of Polystyrene- b- Polyacrylic acid Diblock Copolymers in Aqueous Solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(13): 3168– 3173
[9] Atsushi Harada, Kazunori Kataoka. Formation of Polyion Complex Micelles in an Aqueous Milieu from a Pair of Oppositely- Charged Block Copolymers with Poly(ethylene glycol) Segments[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(15): 5294– 5299
[10] Matthew Moffitt, Adi Eisenberg. Scaling Relations and Size Control of Block Ionomer Microreactors Containing Different Metal Ions [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(15): 4363– 4373
[11] Julian M. Dust, Zhihao Fang, J. Milton Harris. Proton NMR Characterization of Poly(ethylene glycols) and derivations [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(16): 3742– 3746
[12] 谢德民, 石中亮, 王荣顺, 等. 聚丙烯腈热裂解产物结构的研究 [J]. *东北师大学报*, 1996, 4(4): 55– 58