

聚苯乙烯“球形刷”式载体的制备研究

欧阳维,魏荣卿,刘晓宁,黄 恒

(南京工业大学生物与制药工程学院,江苏南京210009)

摘要:以氯乙酰氯为酰基化试剂,通过一步傅克酰基化反应得到氯乙酰化聚苯乙烯(PS-Acyl-Cl)。以聚苯乙烯的氯乙酰基作为原子转移自由基反应(ATRP)的大分子引发基团,以甲苯为溶剂、CuCl/*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA)为催化剂,接枝制得聚苯乙烯“球形刷”。反应动力学表明其符合典型的 ATRP 一级反应动力学特征,且反应速率常数 $k = 1.6 \times 10^{-5}/s$ 。通过对催化剂用量、反应温度、反应时间及单体用量控制,得到平均长度在 6~33 范围内可控的“球形刷”式接枝共聚物。

关键词:氯乙酰化聚苯乙烯;球形刷;原子转移自由基聚合;接枝

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)06-0046-03

Synthesis of a spherical polystyrene brush carrier

OUYANG Wei, WEI Rong-qing, LIU Xiao-ning, HUANG Heng

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The initiating groups of ATRP on the surface of cross-linked polystyrene beads is obtained by simple Friedel-Craft reaction when chloroacetylated chlorine is used as acetylated agent. The polystyrene brushes are successfully obtained through grafting on the bead surface when toluene is used as solvent and CuCl/*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as catalyst. The reaction follows the typical first-order kinetics of ATRP reaction with a reaction rate constant of $k = 1.6 \times 10^{-5}/s$. The average chain length between 6 to 33 of the brush grafting on the bead surface can be controlled by adjusting reaction time, temperature, catalyst amount and monomer concentration.

Key words: chloroacetylated polystyrene; spherical polymer brush; atom transfer radical polymerization; graft

聚合物“刷子”是指高密度地将聚合物分子链的一端联接于各种界面或聚合物链上而形成的一种特殊均聚或共聚高分子体系,在聚合物微球表面接枝即得到“球形刷”式聚合物^[1],一般采用“grafting onto”^[2]和“grafting from”^[3]2种技术,前者由于位阻不能得到较均匀的接枝链,而后者以微球表面上的引发基团引发聚合则能得到链密度较均匀接枝链,但在微球表面引入传统自由基引发基团难度较大,且在得到接枝产物的同时也会产生游离自聚物。ATRP在得到均匀接枝链的同时能有效避免自聚物的生成^[4],目前大部分 ATRP 引发基团是通过酯键^[5-7]链接在聚合物上,而酯键稳定性较差。文献[8]报道了对交联聚苯乙烯进行氯磺酰化、磺胺化、溴化3步得到 ATRP 引发位点,或者对聚苯乙烯先进行傅-克酰基化、溴化得到 ATRP 引发位点,步骤较繁琐且多步反应易使功能化不完全^[9],而使用传统的氯甲基聚苯乙烯树脂作为引发剂^[10],虽工艺简单却使用了强致癌性的氯甲醚或二氯甲醚原料。笔者采用更为安全的试剂氯乙酰氯一步傅-克酰基化

反应即在聚苯乙烯微球上得到 ATRP 引发位点,方法简单,所得接枝共聚物化学性质稳定。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯-二乙烯基苯共聚交联微球(PS),交联度7%,粒径为200~260 μm,南京麦科非高效分离载体有限公司;CuCl,分析纯,经冰醋酸和甲醇洗涤后60℃下真空干燥至恒重后氮气氛围下密封保存^[11];四甲基乙二胺(TMEDA),国药集团化学试剂有限公司;苯乙烯(St),化学纯,氢化钙干燥后减压蒸馏后氮气氛围下低温保存待用;甲苯(Tl),分析纯。其他试剂均为国产分析纯。

1.2 PS微球的氯乙酰化

参考文献[12],将PS加入三口瓶中,加入二氯甲烷,搅拌使其分散均匀,滴加酰基化试剂氯乙酰氯,通入氮气,搅拌下加入催化剂三氯化铝,常温下反应得氯乙酰交联聚苯乙烯微球(PS-Acyl-Cl)。元素分析法测量氯乙酰基负载率 L_A (mmol/g)。

收稿日期:2010-03-03

基金项目:国家“863”高技术发展计划项目(2007AA02Z200;2007AA06A402)

作者简介:欧阳维(1985-),男,硕士生;刘晓宁(1953-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高分子材料和高效色谱分离材料的合成及应用研究,通讯联系人,025-83587347, xiaoningliu@163.com。

1.3 球形刷(PS-g-LPS)的合成及表征

将一定比例的 PS-Acyl-Cl、CuCl、TMEDA、St 和甲苯加入配有磁力搅拌的三颈瓶。密封,抽真空-通氮气,反复3次后,置于一定温度油浴中反应。反应结束后,所得产物用甲苯洗滤并收集滤液,继续用乙醇、稀盐酸、水洗滤产物至中性后,用甲醇洗滤后在30℃真空干燥至恒重,得 PS-g-LPS;将上述洗滤液过中性氧化铝柱子,收集滤液浓缩后,用大量甲醇沉淀出副产物苯乙烯自聚物,60℃下真空干燥至恒重。计算产物树脂接枝质量增加率 Δm 、苯乙烯自聚物转化率 R_c 、“刷子”平均链长 L_c (引发效率以0.25计算^[13])。红外分析采用美国 Thermo 公司 Nicolet 380 FT-IR 型红外光谱仪测定,溴化钾压片法。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

图1红外谱图表明聚苯乙烯微球经傅-克酰基化反应后在1683 cm^{-1} 出现羰基伸缩振动吸收,在646 cm^{-1} 处碳氯键伸缩振动吸收及1287 cm^{-1} 处氯甲基非平面摇摆振动吸收均表明氯乙酰基的引入成功^[12]。引发 ATRP 后 646 cm^{-1} 处碳氯键伸缩振动吸收及1287 cm^{-1} 处的氯甲基非平面摇摆振动吸收均消失,且1683 cm^{-1} 羰基伸缩振动吸收的减弱及699 cm^{-1} 处苯环单取代峰的增强(谱线3)均说明了线性聚苯乙烯的接枝成功。

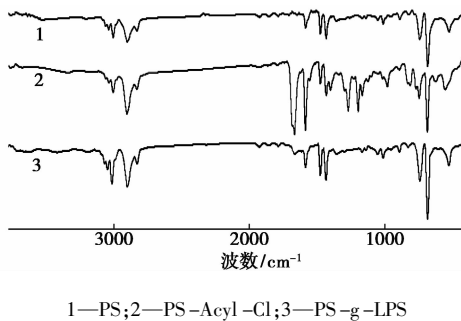


图1 红外谱图

2.2 反应条件对质量增加率的影响

ATRP 优点之一在于其可控性,其聚合速率与单体浓度、引发剂浓度和催化剂浓度一次方成正比^[14]。从图2(a)可看出,当一价铜与配体形成的催化剂与引发剂摩尔比小于1时,质量增加率随着催化剂浓度的增加而线性增加,当催化剂与引发剂的摩尔比大于1.5时质量增加率反而降低,这是由于过渡态金属与配体的过量存在增加了副反应的发

生^[15],且过高的催化剂浓度可能致使自由基浓度过高而发生链偶合终止或歧化终止。故摩尔比为1.0~1.5时最适宜。

ATRP 反应中链增长速率常数和反应平衡常数都随温度的升高而增大,2方面均使聚合速率随着温度升高而加快,同时链终止和其他副反应会在高温下并随着温度的进一步增加而变得不可忽略^[14]。从图2(b)可看出当反应油浴温度从80℃提高到110℃,相同反应时间内接枝质量增加率迅速提高且几乎不生成自聚物。而当反应油浴温度从110℃提高到130℃时,相同反应时间内自聚物显著增加,接枝质量增加率迅速降低,即副反应随着温度的进一步增加而占据主要地位。

从图2(c)中可见,相同反应时间内质量增加率随单体用量的增加而线性增加,这符合 ATRP 反应的典型特征即聚合速率与单体浓度的一次方成正比,其动力学参数也表明反应为一级反应,求得其反应速率常数 $k = 1.6 \times 10^{-5}/\text{s}$ ^[16]。在一定的溶剂量下通过调节单体量获得一定质量增加率的树脂,即可在微球表面接枝一定链长的线性聚苯乙烯,得到长度可控的“刷子”。

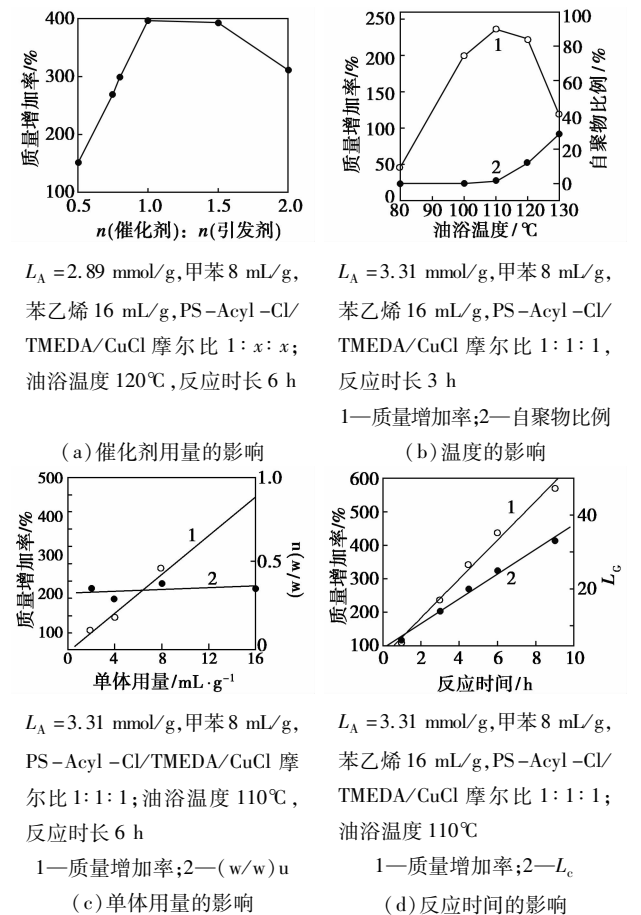


图2 反应条件对质量增加率的影响

ATRP 反应所得聚合物的分子质量则随着反应时间的延长而逐渐增大,可通过控制反应时间得到预计分子质量的聚合物^[14]。从图 2(d)可看出,产物树脂的接枝质量增加率及平均接枝链长随反应时间的增加而线性增加,符合典型 ATRP 一级反应动力学特点。

3 结语

通过一步傅-克酰基化反应在交联聚苯乙烯小球获得 ATRP 引发基团,方法简单、结构清晰,所得接枝共聚物化学性质稳定。所得引发基团不仅能有效地引发 ATRP 反应,且其引发的聚合反应具有典型的 ATRP 反应所具有的可控性。通过对催化剂浓度、温度、单体用量、反应时间的控制能获得一定质量增加率的树脂,即得到“刷子”平均长度可控的“球形刷”式接枝共聚物。对“刷子”即线性苯乙烯链进行一系列功能化反应,利用其结构上的独特性在离子交换、固相催化、酶的固定化、多肽及寡糖和寡核苷酸的固相合成及组合化学等方面将获得更佳的效果及性能。

参考文献

- [1] Pyun J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24:1043 - 1059.
- [2] Tsubokawa N, Hosoya M, Yanadori K, *et al.* Grafting onto carbon black: Reaction of functional groups on carbon black with acylchloride-capped polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A. Pure and Applied Chemistry*, 1990, 27(4):445 - 457.
- [3] Prucker O, Rhee J. Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators[J]. *Macromolecules*, 1998, 31:592 - 601.
- [4] Matyjaszewski K, Shipp D A, Wang J L, *et al.* Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(20):6836 - 6840.
- [5] Zheng Guodong, Stver H D H. Grafting of poly(ϵ -caprolactone) and poly(ϵ -caprolactone-block-(dimethylamino) ethyl methacrylate) from polymer microspheres by ring-opening polymerization and ATRP[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(20):7439 - 7445.
- [6] Zheng Guodong, Stver H D H. Formation and morphology of methacrylic polymers and block copolymers tethered on polymer microspheres[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(6):1808 - 1814.
- [7] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. Controlled grafting of comb copolymer brushes on poly(tetrafluoroethylene) films by surface-initiated living radical polymerizations[J]. *Langmuir*, 2005, 21(1):450 - 456.
- [8] Bicak N, Gazi M, Chiellini G G. Polystyrene microspheres having epoxy functional dangling chains linked by hydrolytically stable bonds via ATRP[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2006, 44:6708 - 6716.
- [9] Gao Yong, Li Huaming, Wang Xiayu. Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by bromoacetylated syndiotactic polystyrene[J]. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208:976 - 983.
- [10] Zhang Xu, Yan Weidong, Yang Huifang, *et al.* Functionalization of three-dimensionally ordered macroporous cross-linked polystyrene by atom-transfer radical polymerization of hydroxyethyl methacrylate and subsequent derivatization[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2008, 46:7950 - 7959.
- [11] Liu Tianqi, Casado-Portilla R, Belmont J, *et al.* ATRP of butyl acrylates from functionalized carbon black surfaces[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2005, 43:4695 - 4709.
- [12] 魏荣卿, 王强, 刘晓宁, 等. 氯乙酰化聚苯乙烯型固相载体的制备[J]. *离子交换与吸附*, 2005, 21(4):289 - 296.
- [13] Senkal B F, Bicak N. Grafting on crosslinked polymer beads by ATRP from polymer supported *N*-chlorosulfonamides[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39:327 - 331.
- [14] Matyjaszewski K. Mechanistic and synthetic aspects of atom transfer radical polymerization[J]. *JMS-Pure Appl Chem*, 1997, 34(10):1785 - 1801.
- [15] Braunecker W A, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives[J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32:93 - 146.
- [16] 高月英, 戴月蓉, 程虎民, 等. 物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999:162 - 165. ■

SABIC 和中石化共同庆祝中沙天津石化一体化项目投入商业运行

沙特基础工业公司(SABIC)和中国石油化工股份有限公司(中石化)于5月11日在天津举行商业运行庆典共同庆祝中沙(天津)石化有限公司的石化一体化项目正式投入商业运行。

中沙(天津)石化有限公司由SABIC和中石化按50:50的股份于2009年11月合资组建而成。其石化一体化项目于今年一月份投入试运行,正式投产运行后,每年可生产超过300万t的石化产品。朱拜尔和延布皇家委员会主席、SABIC董事长萨乌德·本·萨那延·阿尔·萨乌德亲王殿下,沙特阿拉伯驻华大使叶海亚·载德阁下,中国政府高级官员、中石化董事长苏树林先生以及中石化其

他高层管理人员共同出席了项目的商业运行庆典。

萨乌德亲王高度赞扬了中阿两国长期的经济合作伙伴关系,双方所实现的高速经济增长以及两国应对全球金融危机的能力。这些成果的取得都是与阿卜杜拉国王领导的沙特政府推行合理的政策以及胡锦涛主席领导的中国政府长期坚持改革开放密不可分的。

萨乌德亲王同时称赞了目前SABIC和中石化之间的紧密合作。中沙天津石化一体化项目投入商业运行,增强了双方在国际市场上的竞争力,也为SABIC今后投资更多的合资项目开创了美好的前景。同时,在中国市场上的不断发展也将会进一步加强SABIC在亚洲战略市场的地位和影响。