

文章编号: 1000-4556(2008)01-0011-07

对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯梯度共聚物的微观结构表征

李 静¹, 许风玲², 谢美然², 张惠平¹, 余亦华^{1*}

(1. 上海市功能磁共振成像重点实验室, 华东师范大学 物理系, 上海 200062;

2. 华东师范大学 化学系, 上海 200062)

摘 要: 对由原子转移自由基聚合(ATRP)方法得到的具有“活性”聚合特征的对-氯苯乙烯(S)和丙烯酸甲酯(M)梯度共聚物结构进行了表征. 通过¹H、¹³C核磁共振(NMR)方法和对羰基¹³C峰峰面积的拟合积分研究了该共聚物的单体以及以M为中心的三元组序列结构的组成含量随转化率的变化. 研究表明: 共聚物链中S和M单体含量随着转化率的增加分别表现出减小和增大的变化趋势; 三元组序列结构的含量变化中, SMS和MMM分别呈现出单调下降和上升的变化, 而SMM/MMS则随着转化率的增加达到一个最大值, 然后呈现下降趋势. 本文还尝试运用了以M为中心的五元组序列结构对羰基¹³C峰峰面积进行更精确的拟合积分, 其拟合峰面积的计算结果显示了与上述三元组序列结果相同的变化规律.

关键词: 核磁共振; 结构表征; 三元组序列结构; 对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯梯度共聚物

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

梯度共聚物是一种其单体组成随分子链增长而逐渐变化的共聚物. 梯度共聚物的出现, 使高分子科学面临的对象从结构沿分子链周期性的重复发展到统计结构沿着链的连续变化. 这样的分子自身和由它所构筑的组装分子的形态, 及其聚集态的结构和性质的研究都已成为高分子学科中一个新的领域. 近年来, 在梯度共聚物的合成方面有越来越多的工作发表^[1-3], 但对其梯度结构的系统表征大都是运用核磁共振¹H谱或红外光谱检测共聚物中单体的变化趋势, 而应用于常规自由基聚合物链结构研究的三元组微观序列结构分析方法在研究链结构组成方面不仅能给出单体含量的变化趋势, 而且能给出链

收稿日期: 2007-04-04; 收修改稿日期: 2007-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20474018)

作者简介: 李静(1979-), 女, 河南鹤壁人, 硕士, 从事核磁共振在化学中的应用研究. * 通讯联系人: 余亦华, 电话: 021-62233281, E-mail: yhyu@phy. ecnu. edu. cn.

结构序列上的变化趋势, 因此对整个分子链结构的描述更完整. 在由对-氯苯乙烯(S)和丙烯酸甲酯(M)组成的二元共聚物的结构研究方面, 只有 Fukuda T 等人在 1982 年对该体系在常规自由基聚合时的情况从其应属于末端基效应模式还是次邻位效应模式方面用电势滴定法对单体组成进行过研究^[4], 由原子转移自由基聚合(ATRP)产生的对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯的梯度共聚物, 其单体组成结构特别是三元组序列结构的梯度表征至今未曾报道.

对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯因其较大的竞聚率差异^[4]和良好的活性聚合特征^[5, 6]被认为是研究梯度共聚物很好的模型分子, 本文以 ATRP 体系下二者的梯度共聚物为研究对象, 运用核磁共振(NMR)技术和对以 M 为中心三元组(SMS、SMM/MMS 及 MMM)的羰基¹³C 峰峰面积拟合积分的方法, 对共聚物中单体及以 M 为中心三元组序列结构的组成随转化率的变化进行了研究, 因而从微观序列上对该梯度共聚物分子链序列结构的变化进行了表征.

1 实验部分

1.1 对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯梯度共聚物的原子转移自由基共聚合

实验所需原料和共聚物的合成法方法由文献[7]得到. 聚合反应过程中, 打开管子, 加入两毫升的甲醇沉淀剂终止反应, 不同反应时间下得到了 6 个不同质量转化率(34.98%、46.56%、67.43%、79.87%、82.69%和 87.20%)的聚合物. 质量转化率(Conversion)是指已聚合的单体总质量占初始总质量的百分数, 用重量法测定. 聚合产物在以丙酮为溶剂、甲醇为沉淀剂的体系中反复溶解、沉淀, 沉淀物在 50 °C 的真空烘箱中干燥至质量恒重以去除溶剂和未反应的单体等小分子杂质. 共聚物的数均分子量 \bar{M}_n 、重均分子量 \bar{M}_w 和多分散系数 \bar{M}_w/\bar{M}_n 由 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪测定, 柱子型号为 Styragel HR3+Styragel HR4, 四氢呋喃为流动相, 流速为 1 mL min⁻¹, 柱温为 35 °C, 标样为单分散的聚苯乙烯.

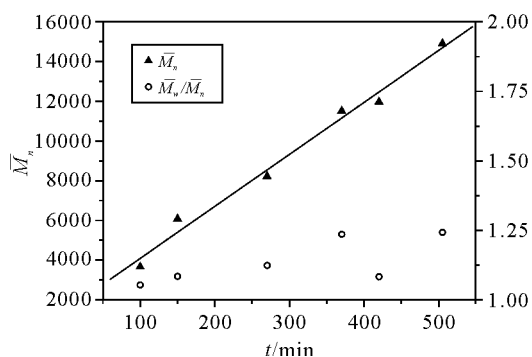


图 1 各共聚物分子量和多分散系数随反应时间的变化
Fig. 1 Variations of molecular weights and polydispersities vs. reaction time

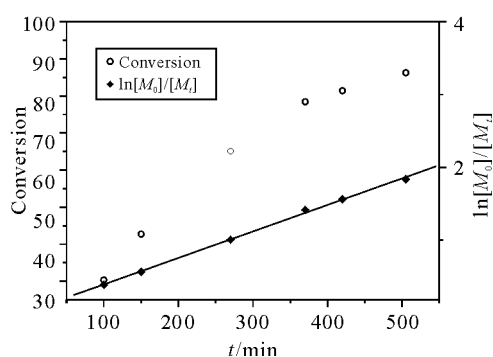


图 2 S/M 共聚物一级动力学反应图
Fig. 2 Kinetics plots for copolymerization of S and M

共聚物的数均分子量(\bar{M}_n)及多分散系数(\bar{M}_w/\bar{M}_n)随反应时间(链长)变化趋势如图 1 所示. 共聚物数均分子量随反应时间呈线性增大, 分子量分布较窄($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.25$),

而从对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯共聚反应的一级动力学曲线(图 2)中可以看出, 聚合过程中单体消耗 $\ln([M_0]/[M_t])$ 与时间 t 具有线性关系, ($[M_0]$ 为 S 和 M 总的原始投料物质的量, $[M_t]$ 为某一转化率下二者未反应的总的物质的量), 说明该条件下整个聚合过程中自由基的浓度保持恒定, 符合“活性”自由基聚合的一般规律.

1.2 对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯共聚物的 NMR 表征

核磁共振实验测试采用 Bruker DRX 500(^1H 500.13 MHz)核磁共振波谱仪, 溶剂为氘代氯仿, 以 TMS 为内标, 对化学位移进行统一定标, 测试温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR 弛豫延迟为 2 s, 谱宽 15 015.15 Hz, 采样点数 64 k, 采样时间 2.18 s. ^{13}C NMR 弛豫延迟时间 2 s, 谱宽为 43 859.65 Hz, 采样点数 64 k, 采样时间 0.74 s, 累加次数 10 000 次. 为观察共聚物中以 M 为中心的三元组(SMS、SMM/MMS 及 MMM)中 3 种羰基 ^{13}C 的弛豫时间和 ^1H - ^{13}C 异核 NOE 对其谱峰积分的影响, 在 ^{13}C NMR 的测试中, 分别对比了弛豫延迟时间为 2 s 和 10 s, 以及 ^1H 的反门控去偶和宽带去偶的 ^{13}C NMR 谱, 3 种羰基 ^{13}C 峰积分比例没有明显变化, 说明不同的羰基 ^{13}C 之间弛豫时间相差不大, 脉冲序列中弛豫延迟时间设置的长短对三组羰基 ^{13}C 峰积分比例影响很小, 因此本文所用羰基 ^{13}C 峰定量积分的图谱均由弛豫延迟时间为 2 s 的宽带去偶的单脉冲采样得到.

1.3 羰基 ^{13}C 峰面积的拟合

羰基 ^{13}C 峰中对应于不同三元组序列结构的谱峰面积计算是运用 DM2002 程序^[8]进行拟合的, 在对不同转化率下的峰面积拟合过程中, 每个峰的化学位移、峰形和半高宽保持不变.

2 结果和讨论

2.1 单体累积组成变化的核磁共振表征

对不同转化率下的对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯共聚物进行了 ^1H 和 ^{13}C NMR 测试(图 3), 从 ^1H 谱的对-氯苯乙烯苯环氢(δ 6.0~7.5)面积积分值(A_1)和丙烯酸甲酯甲氧基氢(δ 3.0~4.0)面积积分值(A_2)中可以计算出分子链中对-氯苯乙烯的摩尔分数: $F_S = \frac{3A_1}{3A_1 + 4A_2}$, 而丙烯酸甲酯的摩尔分数 $F_M = 1 - F_S$. 由此关系式对各转化率下共聚物中的 F_S 和 F_M 进行计算, 结果如图 4 所示. 共聚物链中 S 和 M 的相对含量随着转化率的增大(即分子链的增长)而分别表现出减小和增加的趋势, 即共聚物组成从起始链端以 S 单元占主导地位逐渐变化到链尾以 M 单元占主导地位, 反映了共聚物中单体组成的梯度变化.

2.2 三元组序列结构累积组成变化的核磁共振表征

本体系中, 共聚物的序列结构可以分为以 S 为中心的三元组, 即 SSS、SSM(MSS)和 MSM; 以及以 M 为中心的三元组, 即 SMS、SMM(MMS)和 MMM. 以 S 为中心的各三元组在 ^1H 和 ^{13}C 谱中由于其谱峰相互交叠而无法给出明确的定量信息, 而以 M 为中心的羰基 ^{13}C 峰表现出很强的序列结构敏感性, 可以清晰地观察到对应于上述 3 种三元组序列结构的三组峰, 如图 3 所示 ^{13}C NMR 谱. 通过 M 的均聚物以及共聚物中 S 和 M 摩尔比分别为 1:4.5 和 3:1 两种共聚物的羰基 ^{13}C 峰的比较, 对以 M 为中心的三组羰基 ^{13}C 峰进行了指认, 由低场至高场三组峰依次为 SMS(δ 175.4)、SMM/MMS(δ

175.0)和MMM(δ 174.7)(见图 5). 由于三组峰之间有部分重叠,为使峰面积的定量计算更准确,本文运用DM2002程序对各转化率下的羰基 ^{13}C 谱峰用对应于上述三元组的3个峰进行了拟合,图6为转化率82.69%时共聚物中羰基峰的拟合结果,以各组峰面积与三组峰总面积的比值代表其所对应的三元组百分含量: F_{SMS} 、 F_{MMM} 和 $F_{\text{SMM(MMS)}}$,计算结果见图7.可以看出 F_{SMS} 和 F_{MMM} 随着转化率的增大分别表现出单调减小和增大的梯度变化趋势,而 $F_{\text{SMM(MMS)}}$ 则呈现不同的变化趋势,先逐渐增大,在达到最大值(对应于转化率79.87%)后呈现减小趋势.同样在该转化率附近 F_{SMS} 和 F_{MMM} 也有一个相对急剧地减小和增大,这是由于该反应体系在转化率达到82.69%时,剩余的S单体浓度已经由初始的3.75 mmol/L降低至0.08 mmol/L,而M单体的浓度则由初始的5.55 mmol/L降低至1.87 mmol/L,此时S和M单体浓度的巨大差别导致了随后的共聚物链中连接主要是以M单元为主.

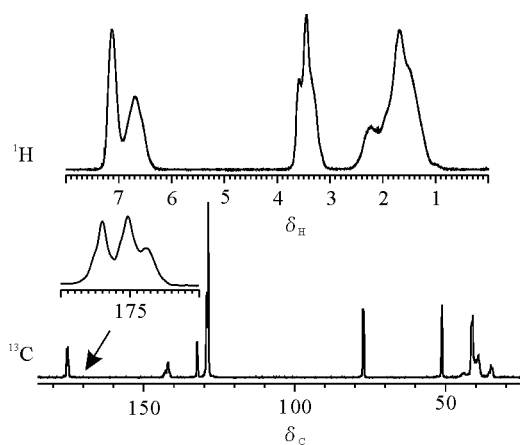


图3 转化率为87.2%共聚物的 ^1H 和 ^{13}C NMR图谱
Fig. 3 ^1H and ^{13}C NMR spectra of the copolymer at the conversion of 87.2%

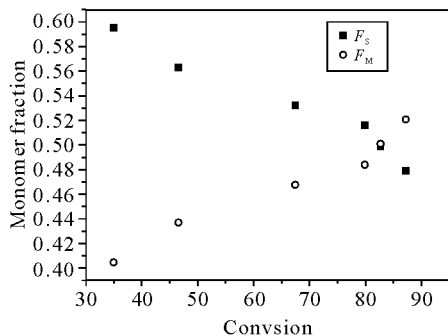


图4 共聚物中S和M单体的摩尔含量随转化率的变化趋势
Fig. 4 Variations of S and M contents in the copolymers vs. conversion

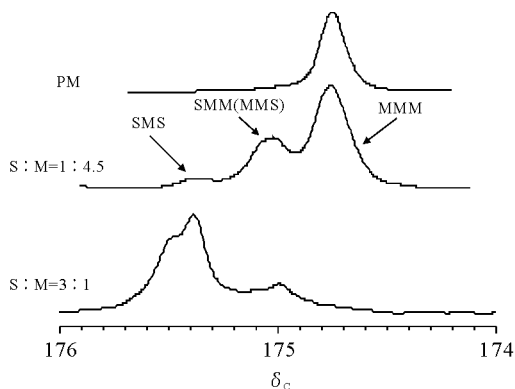


图5 S含量不同的共聚物羰基 ^{13}C NMR谱
Fig. 5 Carbonyl carbon regions of ^{13}C NMR spectra of copolymers with various S contents

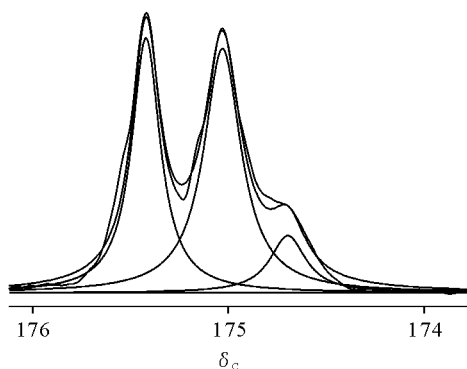


图6 用3个峰对羰基 ^{13}C NMR峰的拟合结果
Fig. 6 Deconvolution of the carbonyl ^{13}C NMR peak with three peaks

由图 6 可以看出, 当用 3 个峰对该聚合物的羰基¹³C 峰进行模拟时, 其模拟峰与实际谱峰在峰形上是有所差异的, 这是由于 M 羰基峰的化学位移不仅受邻位单体的影响, 而且与次邻位上的单体种类有关, 即与五元组序列结构有关. 该高分子聚合物理论上应该有 16 种以 M 为中心的五元组序列结构, 考虑序列上的对称性应该有 10 种不同的五元组序列结构. 而在我们实际的拟合过程中, 当固定各个峰的线型、半高宽及化学位移值不变时, 发现 7 个峰的拟合在峰形上是最符合实际谱图的(见图 8), 可能的原因是由于对应于 10 种五元组的羰基峰有些在化学位移上是重叠的. 按照与三元组百分含量相同的计算方法, 这 7 个峰的计算结果显示: ①、②、③三组峰的百分含量是随转化率的增加持续减小的; ⑦峰的百分含量是持续增大的, 而④、⑤、⑥三组峰则随着转化率的增大先逐渐增大, 在转化率 80% 左右都开始逐渐减小. 考虑到五元组中心 M 羰基峰的化学位移与其所对应的三元组相似, 且序列中 S 越多, 其中心 M 羰基峰化学位移越靠近低场^[9], 那么①、②、③三组峰应该对应于含 S 单体较多的五元组序列, 如含 4 个或 3 个 S 单体的五元组序列, ⑦峰对应的是含 M 单体较多的五元组序列, ④、⑤、⑥三组峰则应该是对应于 M 和 S 单体含量相似的五元组序列. 虽然目前仅有的谱图信息还无法对五元组序列的谱峰进行具体指认, 但由此得到的序列结构的百分含量随转化率的变化规律与三元组序列结构是相似的.

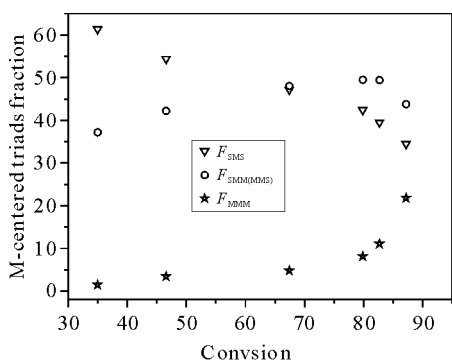


图 7 M 为中心三元组相对含量随转化率的变化
Fig. 7 Evolution of M-centered triads' fraction vs. conversion

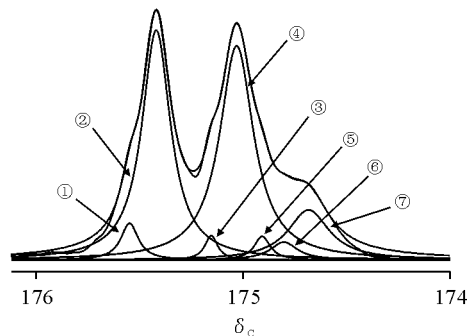


图 8 用 7 个峰对羰基¹³C 峰的拟合结果
Fig. 8 Deconvolution of the carbonyl¹³C NMR peak with seven peaks

3 结论

上述研究结果表明, 在由 ATRP 产生的对-氯苯乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物中, 其单体的含量沿分子链呈现出梯度变化的规律: 随着聚合物分子链的增长, S 单体的含量逐渐减少而 M 的含量逐渐增多, 而在链的末端则主要为长段的丙烯酸甲酯. 这一结果与从单体竞聚率^[4]和投料比对共聚物组成变化情况的预测是一致的. 而从三元组微观序列结构上考察共聚物分子链的结构时, 则各三元组含量在转化率 80% 之前的梯度变化特征较明显, 之后由于受到 S 和 M 反应物单体巨大浓度差异的影响而导致各三元组含量急剧变化. 这表明与单体含量的变化相比, 三元组序列结构的含量变化对梯度共聚物分子链结构的表征更完整和准确, 能反应出分子链微观序列结构上的变化.

参考文献:

- [1] Min K, Li M, Matyjaszewski K. Preparation of gradient copolymers via ATRP using a simultaneous reverse and normal initiation process. I. Spontaneous gradient[J]. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2005, 43(16): 3 616—3 622.
- [2] Zhang Bin(张彬), Zhang Zhao-bin(张兆彬), Wan Xiao-long(万小龙), *et al.* Synthesis and characterization of gradient copolymer composed of styrene and methyl methacrylate in water dispersion system(水分散体系中苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的合成与表征)[J]. *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 2004, 25(6): 1 170—1 173.
- [3] Wang Tao(王涛), Zhang Zhao-bin(张兆彬), Luo Ning(罗宁), *et al.* “Living” radical copolymerization of styrene and methyl methacrylate promoted by Eib-Br/CuBr/bpy(CuBr/bpy 催化苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的“活性”自由基共聚合)[J]. *J Funct Polym(功能高分子学报)*, 2000, 13(2): 165—168.
- [4] Fukuda T, Me Y D, Inagaki H. Free-Radical copolymerization I. Reactivity ratios in bulk-copolymerization of p-Chlorostyrene and methyl acrylate[J]. *Polym J*, 1982, 14: 705—711.
- [5] Shipp D A, Wang J L, Matyjaszewski K. Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 8 005—8 008.
- [6] Qiu J, Matyjaszewski K. Polymerization of substituted styrene by atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5 643—5 648.
- [7] Xu Feng-ling(许风玲). Synthesis and characterization of p-Chlorostyrene/Methyl acrylate gradient copolymers via ATRP(ATRP 体系下对氯苯乙烯和丙烯酸甲酯梯度共聚物的合成与表征)[D]. Shanghai(上海): East China Normal University(华东师范大学), 2006.
- [8] Massiot D, Fayon F, Capron M, *et al.* Modelling one- and two- dimensional solid-state NMR spectra[J]. *Magn Reson Chem*, 2002, 40: 70—76.
- [9] Tanabe T, Koinuma H, Hirai H. Polymerization of coordinated monomers. XVIII. Sequence distribution in methyl Acrylate-Styrene copolymers prepared in the presence of zinc chloride[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 1981, 19: 3 293—3 306.

Characterizations of the Microstructure of *p*-Chlorostyrene/Methyl Acrylate Gradient Copolymers

LI Jing¹, XU Feng-ling², XIE Mei-ran², ZHANG Hui-ping¹, YU Yi-hua^{1*}

(1. Shanghai Key Laboratory of Functional Magnetic Resonance Imaging, Department of Physics,
East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Gradient copolymers of *p*-chlorostyrene (S) and methyl acrylate (M) were polymerized via atom transfer radical polymerization (ATRP). The microstructures of the copolymers were characterized by a combination of NMR spectroscopy and peak modeling of carbonyl ¹³C peaks corresponding to different M-centered triads in sequence of molecular chain. The results showed that, with increasing conversion rates, the monomer contents of S and M in the copolymers decreased and increased gradually, respectively. The contents of M-centered triads showed different trends of changes with conversion rate. M-centered triads SMS and MMM decreased or increased monotonously, respectively, with increasing conversion rate, but the SMM/MMS ratio increased to a maximal value when the conversion rate reached around 80% and decreased afterwards. The M-centered pentad sequences showed similar changes in contents with conversion rate as the M-centered triads sequence.

Key words: NMR, structure characterization, triad sequence structure, *p*-chlorostyrene/methyl acrylate gradient copolymers

* Corresponding author; Yu Yi-hua, Tel:021-62233281, E-mail:yhyu@phy.ecnu.edu.cn.