

研究简报

一种含假茛苳型偶氮生色团两亲性嵌段共聚物的合成与表征

杨灿强, 朱 煜, 王晓工*

(清华大学化工系高分子研究所教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要:利用原子转移自由基聚合(ATRP)合成了一种新型的含假茛苳型偶氮生色团的两亲性嵌段共聚物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)。首先,采用 ATRP 引发剂引发三甲基硅保护的羟乙基甲基丙烯酸酯(HEMA-TMS)聚合,得到大分子引发剂 P(HEMA-TMS);接着进一步引发单体甲基丙烯酸 6-(*N*-甲基苯胺基)己酯进行 ATRP 反应,得到前体聚合物 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)。最后,将前体聚合物与 4-氰基苯胺的重氮盐进行重氮偶合反应,同时在强酸作用下使三甲基硅保护基团水解,得到目标聚合物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)。利用 GPC、UV-Vis、¹H-NMR 等手段对制备的聚合物进行了详细的表征。GPC 结果表明,P(HEMA-TMS)与 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)均具有较窄的分子量分布。¹H-NMR 分析结果表明,P(HEMA-TMS-*b*-6MA)两嵌段的聚合度比为 0.95:1,重氮偶合反应转化率及三甲基硅基团的水解程度均接近 100%。往浓度为 0.2g/L 的聚合物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)的 THF 溶液中,以 1μL/s 的速率滴加去离子水,该两亲性嵌段共聚物可自组装形成粒径为 60~80nm 的聚集体。

关键词:偶氮聚合物;嵌段共聚物;两亲性;合成;表征

引言

两亲性嵌段共聚物可通过自组装形成超分子聚集体,有关研究是聚合物自组装制备功能材料的发展前沿。在选择性溶剂中,嵌段共聚物由于不同嵌段之间的不相容性会自发地发生微相分离,形成各种有序的纳米结构^[1]。近年来的研究发现,嵌段两亲性共聚物在选择性溶剂或者混合溶剂中可形成球形胶束、空心囊泡、棒状聚集体等多种形貌的聚集体^[2,3]。随着原子转移自由基聚合(ATRP)等“活性”自由基聚合技术的发展,更多的具有特殊功能和应用前景的嵌段共聚物被合成出来,这些共聚物作为新材料有望应用于各个领域^[4]。

偶氮聚合物作为一类具有光响应功能性的材料逐渐引起了人们的关注。其含有的偶氮生色团在光的作用下会发生可逆的顺反异构,这赋予了材料光致二向色性、光致表面起伏光栅、光致相变等特性^[5~8]。Tian 等^[9]将偶氮基团引入嵌段聚合物中,合成了亲水链段为 PEG、疏水链段为含偶氮苯基团的两亲性嵌段共聚物,并研究其液晶相态和固体膜的光响应性。近年来,报道了含偶氮嵌段聚合物的 ATRP 合成及各种光响应性能研究^[10~13]。这些聚合物大多带有偶氮苯型生色团,而含有假茛苳型偶氮生色团的嵌段聚合物却很少见有文章报道^[14~16]。假茛苳型偶氮生色团是共轭结构上带有强推-拉电子基团的偶氮苯类分子,通常在可见光范围有较强的吸收峰。含假茛苳型偶氮生色团的聚合物具有快速光致异构响应和良好非线性光学等优点,在光存储、光调制等光电器件中具有重要的应用^[17~19]。

本文利用原子转移自由基聚合和高转化率的重氮偶合反应相结合方法^[16],制备了一种未见文献报道的两亲性嵌段共聚物 P(HEMA-*b*-6CNAzo),利用 GPC、UV-Vis、¹H-NMR 等方法表征了聚合物的结

收稿:2011-11-15; 修回:2011-12-13;

基金项目:国家自然科学基金项目(91027024);

作者简介:杨灿强,硕士研究生,清华大学化工系,从事功能高分子研究;朱煜,博士研究生,清华大学化工系,从事功能高分子研究;

* 通讯联系人,E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn.

构和分子量,并初步表征了其在水中的自组装行为。

1 偶氮嵌段共聚物的合成

羟乙基甲基丙烯酸甲酯(HEMA)的直接 ATRP 聚合虽然可行,但是其聚合物的溶解性较差,这对于合成嵌段共聚物是不利的。同时,含有强推拉电子基团的假茈萸型偶氮生色团对自由基聚合有阻聚作用。因此,直接利用 ATRP 合成偶氮嵌段共聚物是很困难的。综合考虑以上两个因素,我们设计了如图 1 所示的合成策略。首先,利用含溴引发剂(2-溴异丁酸甲酯)引发 HEMA-TMS 进行 ATRP 聚合,制备大分子引发剂 P(HEMA-TMS),进一步引发含苯胺基团单体 6MA 进行 ATRP 聚合,制备前体共聚物 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)。然后,通过 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)与 4-氰基苯胺的重氮盐进行重氮偶合反应,由于该重氮盐溶液中含有硫酸,会同时将 HEMA-TMS 上的三甲基硅基团水解,从而得到了目标聚合物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)。

1.1 甲基丙烯酸 6(*N*-甲基苯胺基)己酯(6MA)单体的合成

将 *N*-甲基苯胺(5.376g,50mmol),6-氯-1-己醇(8.430g,60mmol),溶于 50mL DMF 中。再加入碳酸钾(K₂CO₃,13.8g,0.1mol),碘化钾(KI,18.26g,0.11mol)。在 92℃ 下加热反应 4h。将反应液倒入 300mL 去离子水中,用乙酸乙酯萃取有机相。旋蒸除去溶剂得到 10.57g 粗产品 6-(*N*-甲基-*N*-苯基)氨基-1-己醇。取该粗产品溶于 50mL 二氯甲烷中,加入 4-二甲氨基吡啶(DMAP,0.622g,5mmol),二环己基碳二亚胺(DCC,13.15g,62.5mmol)。在冰水浴下,缓慢滴加甲基丙烯酸(MAA,5.4mL,62.5mmol),继续在室温下反应 10h。过滤除去沉淀后用色谱柱(乙酸乙酯/石油醚,v/v=1/10)分离得到 6.88g 淡黄色液体产品。 $R_f=0.5$,产率:50%。¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=7.21(m,2H)$, $6.68(m,3H)$, $6.09(s,1H)$, $5.54(s,1H)$, $4.13(t,2H)$, $3.30(t,2H)$, $2.91(s,3H)$, $1.94(s,3H)$, $1.67(m,4H)$, $1.38(m,4H)$ 。

1.2 大分子引发剂 P(HEMA-TMS)的合成

将 CuBr(14.35mg,0.1mmol)和 CuBr₂(1.1mg,0.005mmol)加入 50mL 的 Schlenk 瓶中,重复“抽真空—充氩气”过程三次除去瓶中的氧气,然后用针管依次加入苯甲醚(10mL)、2-溴异丁酸甲酯(6.5 μ L,0.05mmol)、甲基丙烯酸-2-(三甲基硅氧基)乙酯单体(HEMA-TMS,1.012g,5mmol)、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺(HMTETA,27.2 μ L,0.1mmol)。立即进行“液氮冷冻-抽真空-解冻”循环三次,除去瓶中氧气。然后在 80℃ 下恒温反应 2h。反应结束后用四氢呋喃(THF)稀释反应液使反应终止,然后用 Al₂O₃ 色谱柱除去催化剂,将洗出液浓缩后,滴入过量冷的正己烷中沉淀,真空干燥后得到 0.4g 白色固体。产率:40%。¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=3.99(t,2H)$, $3.75(t,2H)$, $1.97\sim1.82(m,2H)$, $1.06\sim0.88(m,3H)$, $0.14(s,9H)$, $M_n(\text{GPC})=7400$, $M_w/M_n=1.11$ 。

1.3 前体共聚物 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)的合成

将 CuBr(11.50mg,0.08mmol)和 P(HEMA-TMS)(0.30g,0.04mmol)加入一个 50mL 的 Schlenk 瓶中,重复“抽真空—充氩气”过程三次除去瓶中的氧气,然后用针管依次加入苯甲醚(5mL)、6MA 单体(0.55g,2mmol),HMTETA(21.8 μ L,0.08mmol)。立即进行“液氮冷冻-抽真空-解冻”循环三次,除去瓶中氧气。然后在 85℃ 下恒温反应 3h。反应结束后用四氢呋喃(THF)稀释反应液使反应终止,然后,用 Al₂O₃ 色谱柱除去催化剂,将洗出液浓缩后,滴入过量的正己烷中沉淀,真空干燥后得到 0.5g 白色固体。产率:59%。¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=7.21(t,2H)$, $6.67(m,3H)$, $4.00(t,2H)$, $3.89(t,2H)$, $3.76(t,2H)$, $3.27(t,2H)$, $2.88(s,3H)$, $1.95\sim1.82(br,4H)$, $1.59(br,4H)$, $1.35(br,4H)$, $1.06\sim0.88(br,6H)$, $0.14(s,9H)$, $M_n(\text{GPC})=23800$, $M_w/M_n=1.13$ 。

1.4 偶氮嵌段共聚物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)的合成

将 4-氰基苯胺(0.09g,0.75mmol)溶解于乙酸(2.25mL),缓慢滴入浓硫酸(0.15mL),得到浑浊液,在冰水浴条件下,向该混合液中缓慢滴入亚硝酸钠的水溶液(0.06g,0.87mmol 亚硝酸钠溶于 0.5mL 去离子水中),并静置 5min,得到重氮盐溶液。在冰水浴条件下,将该重氮盐溶液缓慢滴加到先驱共聚物 P(HEMA-TMS-*b*-6MA)(0.23g,含苯胺基团 0.5mmol)的 50mL DMF 溶液中,并在冰水浴下搅拌反应

10h。将反应液倒入过量去离子水中沉淀,过滤,将水缓慢挥发掉,得到粗产品。最后用 THF 溶解、正己烷沉淀 2 次,真空干燥后得到 0.18g 红色固体。产率 70%。 $^1\text{H-NMR}$ (d_6 DMF): $\delta = 7.90(\text{br}, 4\text{H}), 7.84(\text{d}, 2\text{H}), 6.81(\text{d}, 2\text{H}), 4.99(\text{s}, 1\text{H}), 4.05(\text{t}, 2\text{H}), 3.97(\text{t}, 2\text{H}), 3.76(\text{t}, 2\text{H}), 3.47(\text{t}, 2\text{H}), 3.04(\text{s}, 3\text{H}), 2.05 \sim 1.93(\text{br}, 4\text{H}), 1.57(\text{br}, 4\text{H}), 1.34(\text{br}, 4\text{H}), 1.10 \sim 0.94(\text{br}, 6\text{H})$ 。

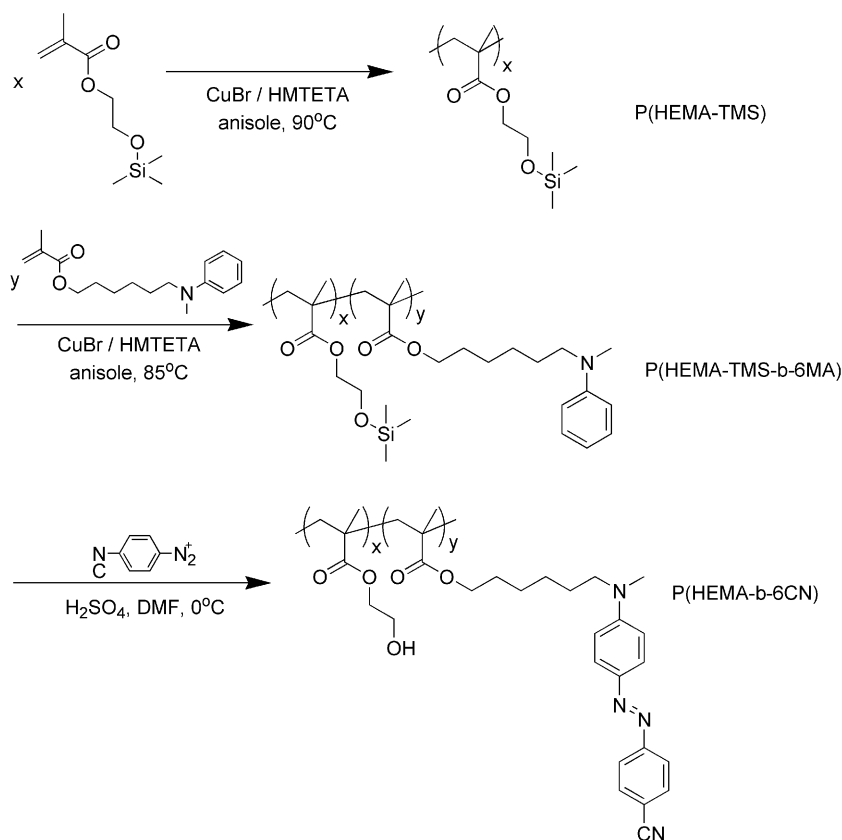


图 1 含假茛苕型偶氮苯基团的嵌段共聚物的合成路线

Figure 1 Synthetic route of the azobenzene-containing block copolymer

2 偶氮嵌段共聚物的表征

大分子引发剂 P(HEMA-TMS) 和前体共聚物 P(HEMA-TMS-b-6MA) 的 GPC 曲线如图 2 所示。使用的 GPC 装置装有 PLgel $5\mu\text{m}$ mix-D 型色谱柱和 Wyatt Optilab rEX 示差折光检测器,采用 THF 作为洗脱剂,流速为 $1\text{mL}/\text{min}$ 。这两种聚合物均具有较窄的分子量分布, M_w/M_n 分别为 1.11 和 1.13。与大分子引发剂 P(HEMA-TMS) 相比,前体共聚物 (HEMA-TMS-b-6MA) 的分子量明显增加,数均分子量(M_n)从 7400 增加到 23800。

通过 P(HEMA-TMS-b-6MA) 与 4-氰基苯胺的重氮盐进行重氮偶合反应,得到目标共聚物。P(HEMA-b-6CNAzo) 的紫外可见吸收光谱(使用 Perkin-Elmer Lambda Bio-40 测定)如图 3 所示。P(HEMA-b-6CNAzo) 在可见光区有一明显吸收峰,对应着的假茛苕型偶氮苯基团生色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,其最大吸收波长为 440nm。

P(HEMA-TMS)、P(HEMA-TMS-b-6MA) 和 P(HEMA-b-6CNAzo) 的核磁氢谱(使用 JEOL JNM-ECA300 测定,溶剂为氘代 DMF)分别如图 4A、B、C 所示。各个峰的指认如图所示。图 4(A) 中化学位移为 0.14 的吸收峰对应着保护基团三甲基硅上的甲基氢,图 4(B) 中同样存在该吸收峰,化学位移为 7.21 的吸收峰对应着苯胺基团氨基间位苯环上的氢,而在图 4(C) 中,化学位移为 0.14 的吸收峰完全消失,说明保护基团三甲基硅水解程度接近 100%。同时,化学位移为 7.21 的吸收峰也完全消失了。该谱

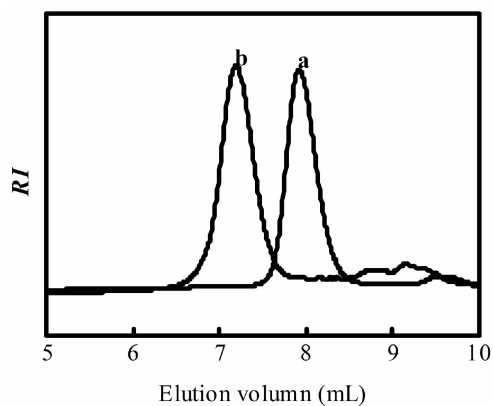


图 2 聚合物 P(HEMA-TMS) (a) 和 P(HEMA-TMS-*b*-6MA) (b) 的 GPC 淋出曲线

Figure 2 GPC trace of (a) P(HEMA-TMS) and (b) P(HEMA-TMS-*b*-6MA)

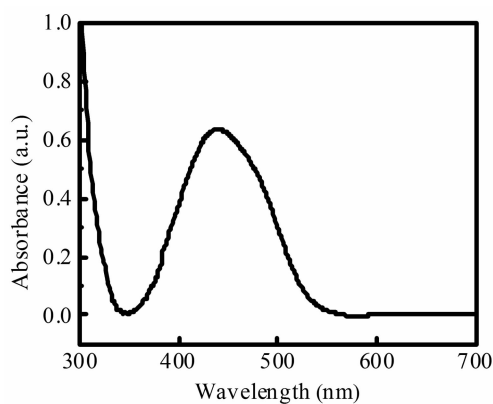


图 3 聚合物 P(HEMA-*b*-6CNAzo) 在 THF 溶液中的 UV-Vis 谱图

Figure 3 UV-Vis spectra of P(HEMA-*b*-6CNAzo) in THF

图变化说明,因重氮偶合反应原位生成偶氮基团,使共轭长度增加,同时引入强吸电子基团,其结果使得该吸收峰向低场方向移动至化学位移 7.84 处。化学位移为 7.21 的吸收峰完全消失,说明重氮偶合反应的程度接近 100%。从 P(HEMA-TMS-*b*-6MA) 的核磁谱图上,通过对应 P(HEMA-TMS) 嵌段上三甲基硅基团上氢原子的核磁共振吸收峰面积与对应 P6MA 嵌段上与氮原子相连的甲基、亚甲基氢的核磁共振吸收峰面积比,可以得到两嵌段的聚合度比为 0.95:1。因重氮偶合反应不改变嵌段共聚物的嵌段长度比,P(HEMA-*b*-6CNAzo) 的两嵌段聚合度之比也为 0.95:1。

3 P(HEMA-*b*-6CNAzo) 在水中的自组装

两亲性嵌段共聚物的主要特性之一,是可以在选择性溶剂中形成自组装聚集体。为了初步表征该聚合物的自组装性能,将聚合物 P(HEMA-*b*-6CNAzo) 配置成 0.2g/L 的 THF 溶液,取该溶液 1mL,室温下通过注射泵以 1 μ L/s 的速度滴加去离子水 4mL。在滴加水过程结束后,再加入 5mL 去离子水,使得到的聚集体结构固定下来后,静置挥发除去 THF^[20]。在 TEM(JEOL JSM-1200EX,加速电压 120kV) 下观察自组装形貌,结果如图 5 所示。从图中可以看到,该共聚物可在组装形成球形聚集体。聚集体的尺寸较为均匀,大部分粒子的粒径在 60~80nm 左右。

4 结论

利用 ATRP 反应,制备了一种含假茛苕型偶氮生色团的两亲性嵌段共聚物 P(HEMA-*b*-6CNAzo)。利用 GPC、UV-Vis、¹H-NMR 等手段对制备的聚合物进行了表征。该聚合物两嵌段的聚合度比为 0.95:1,

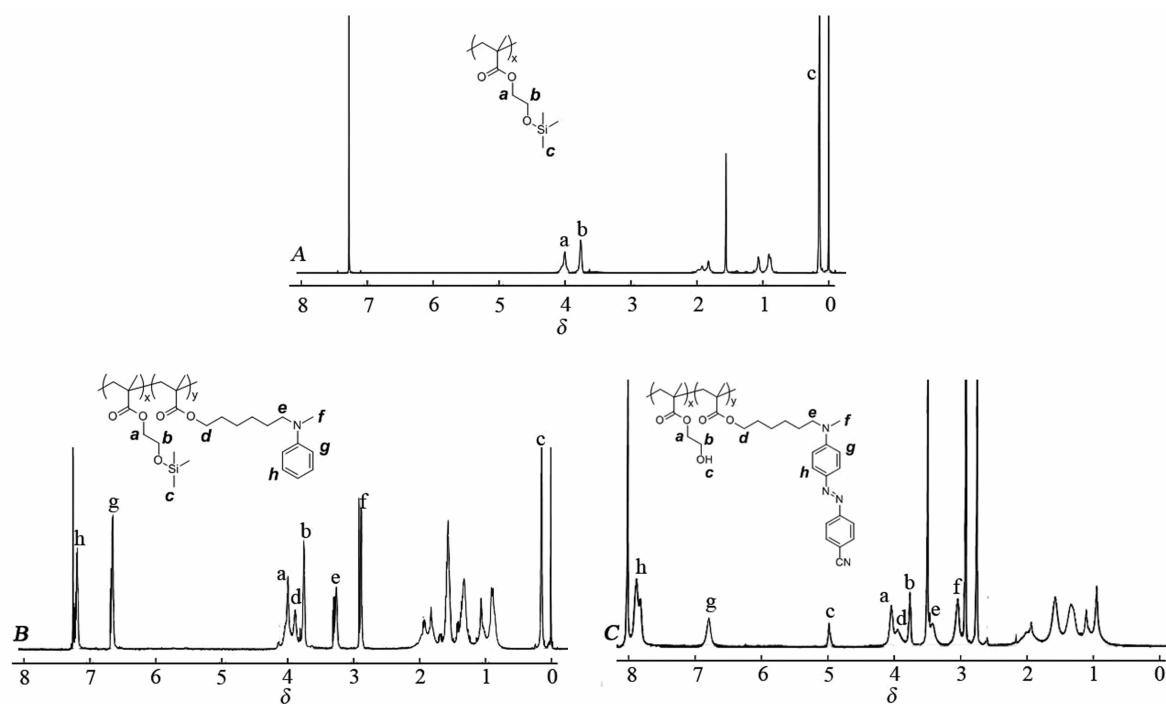


图 4 聚合物 P(HEMA-TMS) (A)、P(HEMA-TMS-*b*-6MA) (B) 和 P(HEMA-*b*-6CNazo) (C) 的 ^1H -NMR 谱图
Figure 4 ^1H -NMR spectra of P(HEMA-TMS) (A) and P(HEMA-TMS-*b*-6MA) (B) in CDCl_3 ,
and P(HEMA-*b*-6CNazo) (C) in DMF

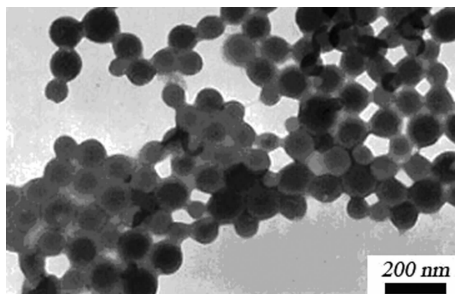


图 5 聚合物 P(HEMA-*b*-6CNazo) 在水中的自组装聚集体的 TEM 照片
Figure 5 TEM images of aggregates of P(HEMA-*b*-6CNazo)

具有较窄的分子量分布,紫外可见吸收光谱最大吸收波长为 440nm。通过向 0.2g/L 的 P(HEMA-*b*-6CNazo) 的 THF 溶液中,以 $1\mu\text{L/s}$ 的速率滴加去离子水,该共聚物能够自组装形成粒径为 60~80nm 的多分散聚集体。

参考文献:

- [1] Lodge T P. Macromol Chem Phys, 2003, 204(2): 265~273.
- [2] Abetz V, Simon P F W. Adv Polym Sci, 2005, 189(1): 125~212.
- [3] Zhang L F. Macromolecules, 1996, 29(27): 8805~8815.
- [4] Braunecker W A, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2007, 32(1): 93~146.
- [5] Natansohn A, Rochon P. Chem Rev, 2002, 102(11): 4139~4175.
- [6] Delaire J A, Nakatani K. Chem Rev, 2000, 100(5): 1817~1845.
- [7] Kumar G S. Azo Functional Polymers. Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster Basel, 1993.
- [8] Fukuda T, Matsuda H, Shiraga T, Kimura T, Kato M, Viswanathan N K, Kumar J, Tripathy S K. Macromolecules, 2000, 33(11): 4220~4225.
- [9] Tian Y Q, Watanabe K, Kong X X, Abe J, Iyoda T. Macromolecules, 2002, 35(9): 3739~3747.

- [10] Sin S L, Gan L H. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3943~3948.
- [11] Yang J, Pi? ol R, Gubellini F, Lévy D, Albouy P A, Keller P, Li M H. *Langmuir*, 2006, 22(18): 7907~7911.
- [12] Yu H, Okano K, Shishido A, Ikeda T, Kamata K, Komura M, Iyoda T. *Adv Mater*, 2005, 17(18): 2184~2188.
- [13] Ravi P, Sin S L, Gan L H, Gan Y Y, Tam K C, Xia X L, Hu X. *Polymer*, 2005, 46(1): 137~146.
- [14] Watanabe O, Narita M, Ikawa T, Tsuchimori M. *Polymer*, 2006, 47(13): 4742~4749.
- [15] Wang D R, Zhu Y, Wang X G. *Acta Polymerica Sinica*, 2009, 4(3): 288~292.
- [16] Wang D R, Ye G, Wang X G. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(24): 2237~2243.
- [17] Seki T, Tamaki T, Suzuki Y, Kawanishi Y, Ichimura K, Aoki K. *Macromolecules*, 1989, 22(8): 3505~3506.
- [18] Aoki K, Tamaki T, Seki T, Kawanishi Y, Ichimura K. *Langmuir*, 1992, 8(3): 1014~1017.
- [19] Meng X, Natansohn A, Rochon P. *Polymer*, 1997, 38(11): 2677~2682.
- [20] Zhang L F, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268(5218): 1728~1731.

Synthesis and Characterization of a Novel Amphiphilic Azo Block Copolymer

YANG Can-qiang, ZHU Yu, WANG Xiao-gong*

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: A novel amphiphilic block copolymer functionalized with strong push-pull azobenzene moieties, P(HEMA-*b*-6CNAzo), was synthesized by using ATRP. First, the macromolecular initiator P(HEMA-TMS) was prepared through ATRP reaction of monomer HEMA-TMS, which was hydroxylethyl-methacrylate (HEMA) protected with trimethylsilane (TMS) groups. Then, the precursor diblock copolymer, P(HEMA-TMS-*b*-6MA), containing aniline groups was prepared by a P(HEMA-TMS)-initiated ATRP of 6-(N-methylanilino)hexyl methacrylate. The amphiphilic azo block copolymer, P(HEMA-*b*-6CNAzo), was obtained by azo-coupling reaction between P(HEMA-TMS-*b*-6MA) and diazonium salt of 4-aminobenzonitrile and the TMS groups were removed at the same time because of the acidic condition. The macro-initiator and block copolymers were characterized by GPC, ¹H-NMR and UV-vis. GPC results showed that both P(HEMA-TMS) and P(HEMA-TMS-*b*-6MA) had narrow molecular weight distributions. ¹H-NMR analysis indicated that the ratio of polymerization degree for HEMA and P6MA blocks is 0.95 : 1. The conversion rate of azo-coupling reaction and hydrolysis of TMS groups were close to 100%. By adding deionized water under a rate of 1 μL/s to a THF solution of P(HEMA-*b*-6CNAzo) with the concentration of 0.2 g/L, the amphiphilic block copolymers self-assembled to form colloidal spheres with sizes in range from 60 and to 80 nm.

Key words: Azo polymer; Block copolymer; Amphiphilic; Synthesis; Characterization