

文章编号:2095-0411(2016)04-0030-06

含偶氮苯引发剂单体的制备及引发 NIPAM 的聚合

薛小强, 杨 静, 黄文艳, 杨宏军, 蒋必彪, 蔡云祯
(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以 4-硝基苯酚、N-甲基-N-羟乙基苯胺、溴代异丁酰溴等作为原料通过取代、重氮偶合等多步反应制备了一种含偶氮苯结构的引发剂单体(AZO-Br)。以 AZO-Br 为引发剂, 氯化亚铜(CuCl)/三-(N,N-二甲基氨基乙基)胺(Me₆TREN)为催化体系, 异丙醇和水为溶剂, 在 25℃下, 经原子转移自由基聚合(ATRP)技术引发 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的聚合。使用核磁共振(¹H NMR)和三检测体积排除色谱(TD-SEC)对制备的聚合物进行分子表征。结果表明, 成功制备出较高支化度(g' 为 0.556)的支化聚异丙基丙烯酰胺(BPNIPAM)。

关键词:支化聚合物; 聚异丙基丙烯酰胺; 引发剂单体; 原子转移自由基聚合

中图分类号:O 633.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.04.006

Preparation of Inimer Containing Azobenzene Group Used to Initiate the Polymerization of N-isopropylacrylamide

XUE Xiaoqiang, YANG Jing, HUANG Wenyan, YANG Hongjun, JIANG Bibiao, CAI Yunyi
64 (School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: An inimer (AZO-Br) with azobenzene group was synthesized by substitution reaction, diazotization, coupling reaction and so on, using some common reactants, such as 4-nitrophenol, N-(2-hydroxyethyl)-N-methylaniline, 2-bromoisobutyl bromide. Then the branched poly(N-isopropylacrylamide) (BPNIPAM) was obtained using AZO-Br to initiate the polymerization of NIPAM via atom transfer radical polymerization (ATRP) at 25℃ using isopropanol and water as solvent, and CuCl/tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me₆TREN) as the catalyst. The obtained polymers were characterized and analysed by ¹H NMR and TD-SEC. Results showed that the degree of branching (g') of BPNIPAM was 0.556.

Key words: branched polymer; poly(N-isopropylacrylamide); inimer; atom transfer radical polymerization

支化聚合物被认为是一种具有广泛潜在应用的非线性型高分子材料。由于其特有的性质,如低粘度、高的官能度等,近年来被广泛研究^[1-3],目前支化聚合物已被应用于缓释药物的载体、信息储存材料、涂料、导电材料、高效催化剂、非线性光学材料、纳米材料、液晶材料、传感器材料、分离膜、光电子开关等方面^[4]。

温敏性聚合物是指对温度刺激具有响应性的智能材料,其在水溶液中存在一个最低临界溶解温度(LCST),当温度低于 LCST 时,聚合物能够溶于水,反之,则不溶于水^[5]。通常研究较多的是聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM),这是由于 PNIPAM 的 LCST 是 32℃^[6],与人体温度相接近,它在药物控制释放、温敏开关膜、固定化酶等方面潜在应用价

收稿日期:2015-08-18。

基金项目:国家自然科学基金(21104006);常州大学科技项目(ZMF1002118)。

作者简介:薛小强(1981—),男,江苏丹阳人,博士,讲师,主要从事支化聚合物的合成与应用研究。通讯联系人:蒋必彪(1964—),E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn

值,已引起各国学者浓厚的兴趣^[7]。此外,在紫外和可见光相互切换下,偶氮苯的反式(trans)构型与顺式(cis)构型可以发生可逆转变^[8],伴随着偶氮苯分子尺寸和偶极距的改变^[9]。利用这一性质,通过在温敏性聚合物链中引入偶氮苯基团,可以制备出光-温度双重响应聚合物材料。

本文首先合成了一种含有偶氮苯结构的引发剂单体,采用原子转移自由基聚合(ATRP)技术引发NIPAM的聚合,制备了新型的含偶氮苯结构的支化PNIPAM。

1 实验部分

1.1 实验仪器

液相色谱仪(HPLC):采用美国Waters公司Alliance e2695型高效液相色谱测定引发剂单体的纯度,乙腈、水为流动相,紫外光检测器。

核磁共振谱仪(NMR):用瑞士Bruker ARX-500核磁共振谱仪,其分辨率 $<0.2\text{ Hz}$;灵敏度 >100 ,在 25°C 的室温下测定单体的 ^1H NMR谱图,确定聚合物的分子结构。氘代氯仿作溶剂,四甲基硅烷作内标,500MHz的工作频率,7.05 T的磁场强度。

三检测体积排除色谱仪(TD-SEC):体积排除色谱仪为美国Waters公司410型,在温度 35°C 下测定聚合物分子量以及分子量分布,四氢呋喃为流动相,以线型聚苯乙烯作为标样;同时采用美国Wyatt TRI STAR miniDAWN十八角激光光散射仪(MALLS)和粘度检测仪测定聚合物的绝对重均分子量。

1.2 实验试剂

N-异丙基丙烯酰胺,纯度 $>99\%$,环己烷重结晶3次后使用;氯化亚铜(CuCl),化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司,经冰醋酸洗3次,再用甲醇洗3次,真空干燥后使用;4-硝基苯酚,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;氯己醇、N-甲基-N-羟乙基苯胺、盐酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酰氯、2-溴代异丁酰溴,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;三乙胺,分析纯,中国医药集团化学试剂有限公司,直接使用。

1.3 实验步骤

按照图1合成路线制备引发剂单体(4-丙烯酸

(N-甲氨基)乙醇酯基-4'-溴代异丁酸醇酯基-偶氮苯,AZO-Br)。支化聚合物(BPNIPAM)的合成方法按图1,图2合成路线制备。

1.3.1 4-氨基苯氧醇(APA)的合成

将4-硝基苯酚(13.9g, 0.1mol)、2-溴乙醇(18.7g, 0.15mol)和氢氧化钾(6.72g, 0.12mol)溶于100mL去离子水中, 80°C 回流反应5h,冷却析出黄色晶体,为4-硝基苯乙氧醇^[10]。500mL规格的三口烧瓶中加入铁粉(15.6g, 0.28mol)、氯化铵(21.3g, 0.4mol)、200mL甲醇,将4-硝基苯乙氧醇(14.6g, 0.08mol)溶于100mL的甲醇中,恒压滴液漏斗缓慢滴加到搅拌中的烧瓶中, 80°C 回流反应8h,抽滤,萃取,旋蒸获得淡红棕色4-氨基苯氧醇产品(APA, 13.02g, 产率:71.2%),产品易变质,需避光储存,备用。

1.3.2 4-丙烯酸(N-甲基氨基)乙醇酯(AMBME)的合成

在冰盐浴下,配有丙烯酰氯(13.5g, 0.15mol)的四氢呋喃溶液(50mL)通过恒压滴液漏斗滴加到含有N-甲基-N-羟乙基苯胺(15.1g, 0.1mol)与三乙胺(14.1g, 0.4mol)的四氢呋喃溶液中(100mL),磁力搅拌下滴加0.5h,在 0°C 下持续反应7h,反应完毕后抽滤,减压旋蒸,加入适量的醋酸乙酯和去离子水萃取,收取上层的醋酸乙酯溶液,减压旋蒸得到偶合产物(AMBME, 16.5g, 产率:80.9%),过程避光。

1.3.3 4-丙烯酸(N-甲基氨基)乙醇酯基-4'-氧醇基-偶氮苯(AZO-OH)的合成

将APA(7.65g, 0.05mol)溶解在盐酸溶液(4mL的浓盐酸和16mL去离子水)中。在冰盐浴中搅拌,使得溶液温度保持在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 搅拌。将12%的亚硝酸钠(4.14g, 0.06mol)水溶液,滴加到上述盐酸溶液中,反应1.5h得到重氮盐溶液。另外配成偶合组分的水溶液: $m(\text{配制醋酸})/m(\text{醋酸钠})=1:1$ 的缓冲水溶液,pH在6左右。AMBME(10.2g, 0.05mol)的甲醇溶液(50mL)逐步滴加到上述的缓冲溶液(40mL)中, 0°C 冰浴中搅拌。偶合组分溶液缓慢滴加到已经制备好的重氮盐中,进行偶合反应。滴加完毕后搅拌反应5h。反应产物的水溶液倒入10%氢氧化钠的水溶液中,伴随着搅拌有大量的红色沉淀析出。收集红色沉淀物,水洗至中性。烘干,用乙醇重结晶得橘红色晶体,即得到4-丙烯酸(N-甲基氨基)乙醇酯基-4'-氧醇基-偶氮苯(AZO-OH, 10.9g, 产率:59.2%),置于真空烘箱

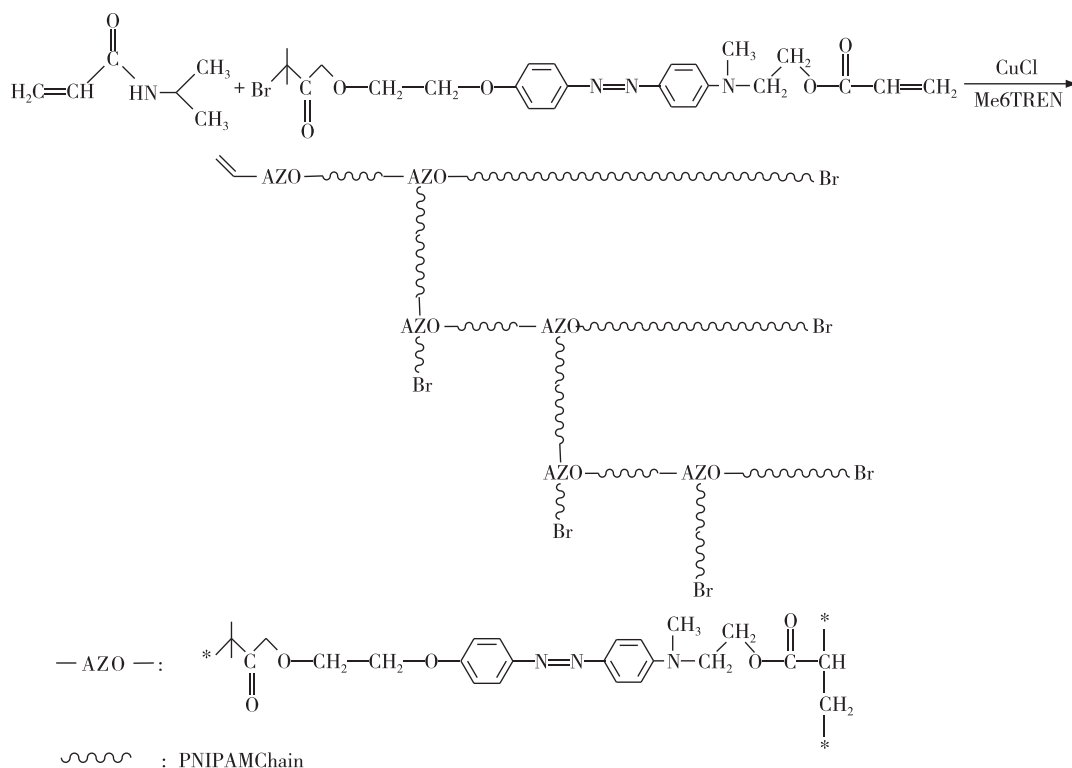


图2 支化聚异丙基丙烯酸酰胺的合成路线

Fig.2 The synthetic route of branched PNIPAM

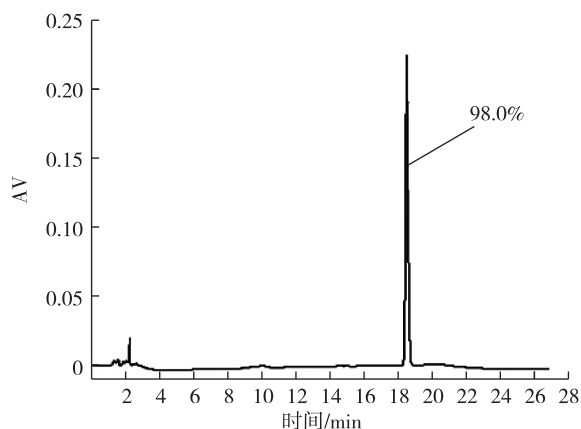


图3 引发剂单体(AZO-Br)的高效液相色谱图

Fig.3 The HPLC spectrum of the inimer (AZO-Br)

图4是AZO-Br的核磁共振氢谱图。谱图中化学位移为7.85左右以及6.75~7.02处的多重峰对应于偶氮苯端基中的苯环上的质子特征峰(e、f);位于5.82~6.40位置的多重峰则为对应于引发剂中碳碳双键上氢的特征峰(p、q);化学位移为1.95处的单峰则对应于与溴原子相连的2个甲基上的氢特征峰(a),并且其他位置的氢特征峰与核磁测试结果一一对应,r、w、T处分别对应于溶剂氘代氯仿、氘代氯仿中的水以及基准物质四甲基硅烷中的质子

峰。对核磁谱图进行积分,结果表明各处氢原子的比例与理论值也是一一对应的,因此,说明成功的制备了含有偶氮苯基团的引发剂单体(AZO-Br)。

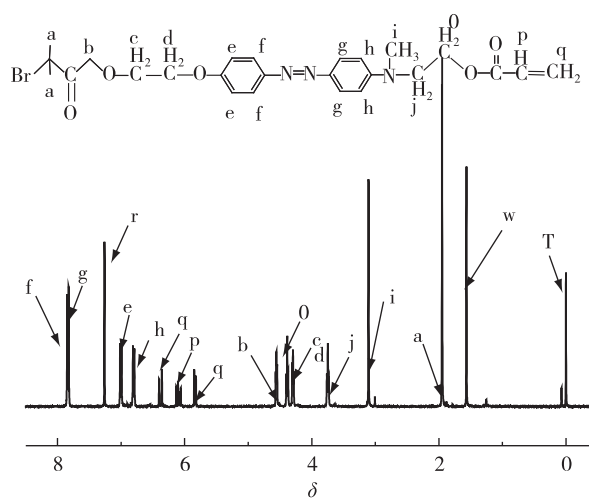


图4 引发剂单体(AZO-Br)核磁谱图

Fig.4 The ^1H NMR spectrum of the Inimer (AZO-Br)

2.2 支化聚合物(BPNIPAM)的表征

以含偶氮苯结构的AZO-Br为引发剂单体, $\text{CuCl}/\text{Me}_6\text{TREN}$ 为催化体系,采用ATRP法对

NIPAM 进行聚合, 制备出含偶氮苯功能结构的 BPNIPAM。采用 TD-SEC 测试了所得聚合产物的分子质量分布曲线图。从图 5 可以看出, 聚合物分子质量微分分布曲线出现多峰, 表明支化聚合物中含有多种支化结构, 包括低分子质量和高分子质量的支化聚合物, 聚合初期引发剂单体引发 NIPAM 的聚合, 形成低分子质量的线性聚合物, 引发剂单体片段留在聚合物末端, 当末端中的乙烯结构参与链增长反应时, 线性聚合物链进入增长的聚合物链中, 形成支化结构, 分子质量成倍增加, 因此, 当聚合反应在反应末期时, 高分子质量的聚合物含量明显增加, 聚合物数均分子质量 ($M_n = 15\ 200\text{ g/mol}$) 较高, 但是, 低分子质量聚合物组分无法完全转化成高分子质量的聚合物, 这与链段乙烯基结构的活性有关, 因此, 聚合物的分子质量分布较宽, 显示了多峰状态, 以上表明了合成的引发剂单体成功引发了 NIPAM 聚合, 制备出高分子质量的支化聚合物。

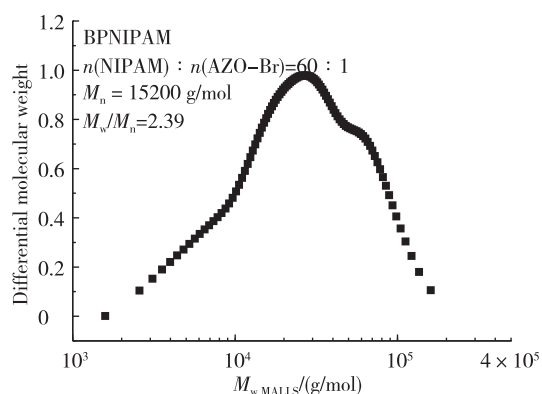


图 5 支化 PNIPAM 的分子质量微分分布曲线

Fig.5 Curve of the differential molecular weight distributions at branched PNIPAM

图 6 为制备聚合物的 Zimm 支化因子 (g') 随分子质量的变化图, g' 是相同分子质量下支化聚合物与线型聚合物特性粘度之比, 即 $g' = \eta_{\text{bra}} / \eta_{\text{lin}}$ 。线型聚合物的 $g' = 1$, 而支化聚合物的 $g' < 1$, 且其支化程度越高 g' 越小。上述制备的聚合物的 g' 为 $0.556 < 1$, 支化程度较高, 表明引发剂单体引发 NIPAM 聚合后形成的悬垂双键反应活性较高, 容易形成支化点, 制备出高支化聚合物。此外, 从图中可以看到聚合物中的不同分子质量的组分与支化度有关, 越高分子质量的组分, 聚合物的 g' 越低, 则支化度越高, 且高分子质量的聚合物组分随分子质量的增加, g' 变化幅度越明显, 表明聚合物中高分子质量组分为高支化结构, 低分子质量组分为较低支化

结构, 呈连续分布, 这与引发剂单体引发 NIPAM 聚合机理有关, 首先, 引发剂单体引发 NIPAM 的聚合, 形成低分子质量的线性聚合物, 这种聚合物不仅可以继续引发单体聚合, 但分子质量增长不明显, 而且聚合物链末端含有乙烯结构, 参加自由基聚合链增长反应, 一旦参与反应, 分子质量成倍增加, 聚合物形成支化结构, 由此表明, 若形成高分子质量聚合物, 那必是高支化结构, 最后获得聚合物中包括有不同分子质量的多分布的聚合物, 高支化结构的组分出现在高分子质量的聚合物中。

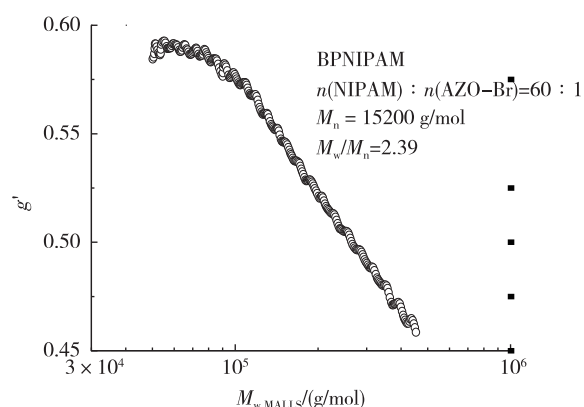


图 6 支化 PNIPAM 的 Zimm 支化因子 (g') 随分子质量的变化图

Fig.6 Variation of the Zimm branching factor (g') with molar mass

图 7 为聚合物的核磁共振氢谱图, 化学位移在 7.82 处的单峰对应于偶氮苯的苯环质子峰 (a), 表明偶氮苯功能结构成功引入到支化点上, 形成含偶氮苯结构的支化聚合物; 此外, 异丙基丙烯酰胺单元中次甲基 (b) 对应于化学位移 4.00 处的单峰, 其他化学位移也与聚合物中的质子峰相对应, 表明聚合物的重复单元为异丙基丙烯酰胺, 通过 a 和 b 处的

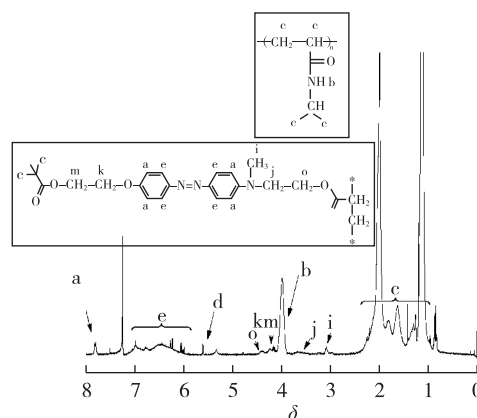


图 7 支化 PNIPAM 核磁共振图

Fig.7 The ^1H NMR spectrum of the branched PNIPAM

峰面积比($I_a/4I_b$)计算出聚合物中偶氮苯单元与异丙基丙烯酰胺的物质的量比为44.4:1,与理论值60:1相比较低,说明有部分单体未参与聚合,引发剂单体的引发效率为74%。

3 结 论

通过取代、重氮偶合等多步反应合成了含有偶氮苯结构、乙烯基团和活性溴原子的引发剂单体,使用液相色谱仪(HPLC)和核磁共振氢谱仪(^1H NMR)测试表征了其纯度与结构,表明成功合成了高纯度的引发剂单体,通过原子转移自由基聚合反应引发N-异丙基丙烯酰胺聚合,制备出支化聚合物(BPNIPAM)。使用三检测体积排除色谱(TD-SEC)和核磁共振氢谱(^1H NMR)测试表征聚合物分子质量与结构等信息。结果表明,成功制备了支化度较高的BPNIPAM。

参考文献:

- [1] GAO C, YAN D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(7): 183-275.
- [2] VOIT B, LEDERER A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures-synthetic strategies and major characterization aspects[J]. Chemical Reviews, 2009, 109: 5924-5973.
- [3] GAO H, MATYJASZEWSKI K. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: from stars to gels[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(4): 317-350.
- [4] 黄茂福. 支化聚合物的发展及其在染整中的应用(一)[J]. 印染, 2012, 38(5): 50-53.
- [5] SCHILD H G. Poly (N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application[J]. Progress in Polymer Science, 1992, 17(2): 163-249.
- [6] SCHLAAD H, DIEHL C, GRESS A, et al. Poly(2-oxazoline)s as smart bioinspired polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 31(6): 511-525.
- [7] WU C, ZHOU S. Laser light scattering study of the phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water. 1. single chain [J]. Macromolecules, 1995, 28(24): 8381-8387.
- [8] 高敏, 王冰冰, 贾欣茹, 等. 外端为偶氮苯基团的聚酰胺-胺树枝状分子对光和 H^+ 的响应行为[J]. 高分子学报, 2008(1): 33-40.
- [9] 刘剑, 张其锦, 高建刚, 等. 侧链型偶氮聚合物液晶在不同温度条件下的光致取向[J]. 高分子学报, 2003(2): 256-260.
- [10] 刘巧云, 席海涛, 姜艳, 等. 对硝基苯氧乙醇的合成[J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17(1): 9-11.
- [11] CIAMPOLINI M, NARDI N. Five-coordinated high-spin complexes of bivalent cobalt, nickel, and copper with tris (2-dimethylaminoethyl) amine[J]. Inorganic Chemistry, 1966, 5(1): 41-44.

(责任编辑:李艳)