

# 嵌段共聚物 PS-b-P4VP 的合成及表征

方少明 周思凯 陈志军 张惠勇 杨晓建

郑州轻工业学院材料科学与工程系, 河南郑州 450002

**关键词:** 氮氧稳定自由基 聚苯乙烯 聚 4 - 乙烯吡啶 增溶剂

利用活性聚合方法制备结构规整的嵌段共聚物已成为高分子科学领域研究的热点之一<sup>[1-3]</sup>。目前, 活性聚合方法主要有: 离子型聚合<sup>[4,5]</sup>、自由基聚合<sup>[6,7]</sup>等。嵌段或接枝共聚物是不相容均聚物的有效增溶剂, 在均聚物中加入增溶剂, 可提高均聚物之间的相容性<sup>[8,9]</sup>。

本文主要研究目的: 用 HTEMPO• 和 BPO 作为引发剂, 先利用活性自由基聚合反应合成一定分子量的聚苯乙烯, 然后将带有活性端基的聚苯乙烯溶入 4-乙烯吡啶中继续聚合反应, 合成窄分子量分布并具有规整结构的 PS-b-P4VP 嵌段共聚物, 以其作为 PS 和 P4VP 的增溶剂, 以提高 PS 和 P4VP 的相容性。

Table 1 列出了引发体系是[HTEMPO•] / [BPO]配比为 1.8 时, 在不同反应时间下, 聚合物PS的分子量及其分布的数据。可以看出: 所合成的PS分子量分布较窄, 在1.153到1.189范围内。根据Michael<sup>[10]</sup>等的理论, 推测苯乙烯的聚合反应机理是: BPO分解产生“初级自由基”, HTEMPO•是一种自由基捕捉剂, 它与所产生的“初级自由基”迅速结合形成稳定的“中间产物”。使聚合反应按可控“活性”自由基聚合的机理进行聚合。

Table 1 Data of the polymerization of St

HTEMPO• / BPO	Reaction Time(h)	Mn (PS)	Mw/Mn
1.8/1	2	9550	1.153
	4	10870	1.154
	6	11980	1.162
	8	13050	1.189

Table2 给出的是不同聚合时间所制备 PS-b-P4VP 的分子量及其分布, 可以看出所合成的 PS-b-P4VP 的分子量分布较窄, 在1.119到1.310范围内。带有活性基团的 PS 具有反应活性, 可继续引发单体进行活性聚合反应, 随着时间的增加, 4-乙烯吡啶嵌段的分子量也在增加, 但增加的速度逐渐减慢, 这可能是随着分子链的增大, 活性基团被包埋所造成的; 同时也说明已合成了PS-b-P4VP嵌段共聚物。

Table 2 Data of the polymerization of PS-b-4-VP and 4-VP

Reaction Time(h)	Mn (PS-b-P4-VP)	Mn (PS)	Mw/Mn
4	13870	9550	1.211
8	16010	10870	1.119
12	18770	11980	1.202
16	19880	13050	1.310

Figure 1 是嵌段共聚物 (PS-b-P4VP) 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图, δ 8.3 ppm 附近是共

聚物链上吡啶环第三、第五位上的 H 的共振吸收峰,  $\delta$  7.2 附近是苯环上的三、四和五位上的质子的共振吸收 苯乙烯环上的 3,5 位上 H 的化学位移在 7.2 ppm 处,  $\delta$  6.7 ppm 附近是由吡啶环和苯环上的第二和第六位上质子引起, 在  $\delta$  1.0 ppm 处的多重吸收峰是吡啶环上亚甲基质子的共振吸收, 临近 HTEMPO $\cdot$  的次甲基质子的共振吸收在  $\delta$  4.0 ppm 处,  $^1\text{H-NMR}$  谱图说明所合成的共聚物为嵌段共聚物, 结构如下。根据文献<sup>[11]</sup>, 可知所合成的嵌段共聚物含 HTEMPO $\cdot$  端基。

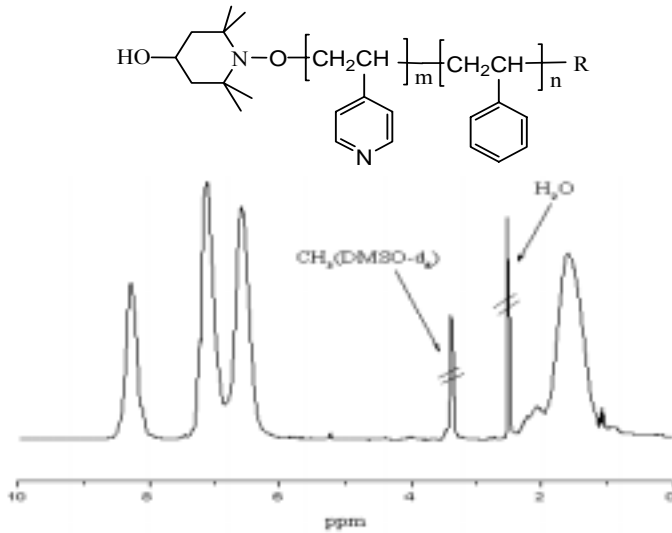


Figure 1 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)

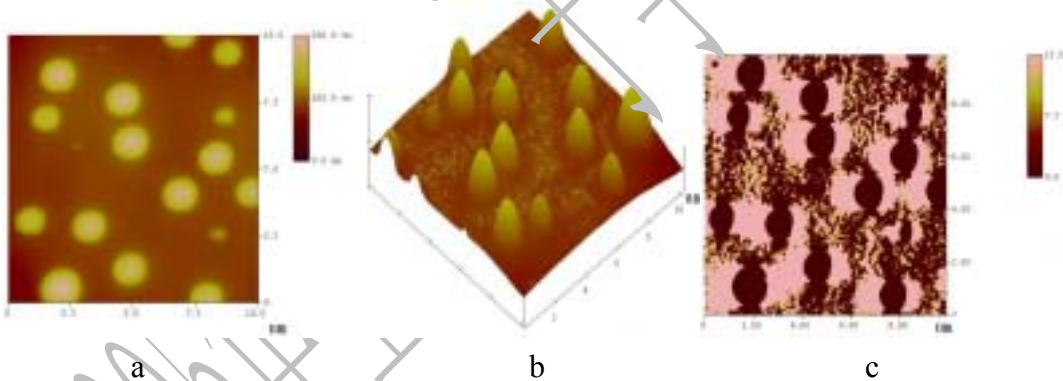


Figure 2 AFM images of mixed system without compatibilier

Figure 2 是未加增容剂的聚苯乙烯和聚 4-乙炔吡啶共混体系 ( 配比 : PS/P4VP=1/1 ) 的 AFM 图片 , a、b、c 分别为共混体系形貌平面图、形貌三维图和

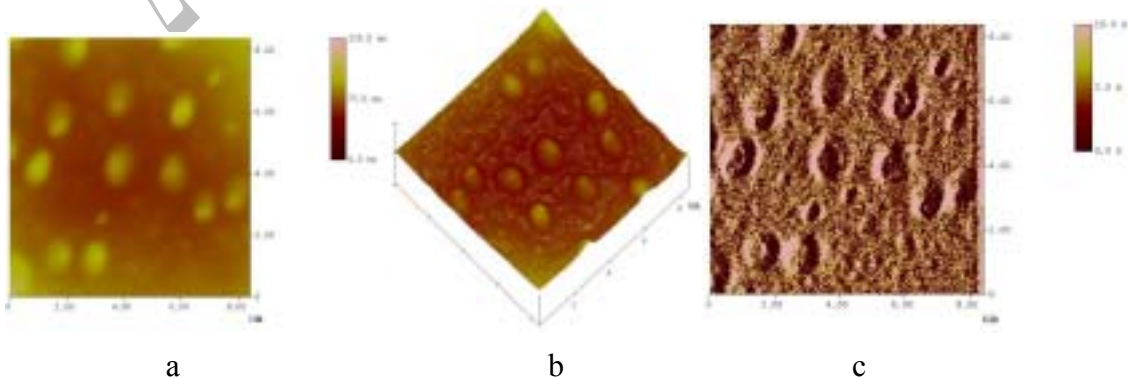


Figure 3 AFM images of mixed system with compatibilier

phase 相图。由 PS 和 P4VP 的表面能知，P4VP 为连续相，PS 为分散相。可以看到 PS 相聚集成直径约为 1 $\mu$ m 的颗粒，边界非常清晰，PS/P4VP 共混体系呈“海岛”结构，较多的 PS 颗粒从基体中脱出，且颗粒较大而光滑，说明 PS 和 P4VP 是不相容性较差。

Figure 3 是聚苯乙烯和聚 4-乙烯吡啶共混体系中加入 PS-b-P4VP(增容剂) (配比：PS/P4VP/PS-b-P4VP=1/1/1) 的 AFM 图片，可以看到仍有一些 PS 分散相颗粒从基体中脱出，但是与未加增容剂时相比，脱出的颗粒明显减少，高度也明显降低，PS 与 P4VP 之间的界面开始变得模糊，说明 PS 和 P4VP 之间的界面粘结力增强，相容性有所改善。这是由于 PS-b-P4VP 既有与聚苯乙烯相容的 PS 链段，又有与聚 4-乙烯吡啶相容的 P4VP 链段，故其对聚苯乙烯和聚乙 4-烯吡啶都有很好的相容性，PS-b-P4VP 的 PS 链段和 P4VP 链段分别与聚苯乙烯和聚乙 4-烯吡啶的链段之间相互扩散，使两相之间界面层厚度变大，相容性提高。

Figure 4 是 PS-b-P4VP 增容聚苯乙烯和聚 4-乙烯吡啶共混体系 (PS/P4VP/PS-b-P4VP=1/1/2) 的 AFM 图片，可以看到 PS 相已经较少，形状变得不规则，PS 与 P4VP 之间的界面更为模糊，PS 分散相颗粒明显变小，高度已很低，整个表面的颜色很接近，显示出整个共混体系的整个表面已经很平滑，说明 PS 和 P4VP 之间的界面粘结力更强，整个体系几乎成为均相。

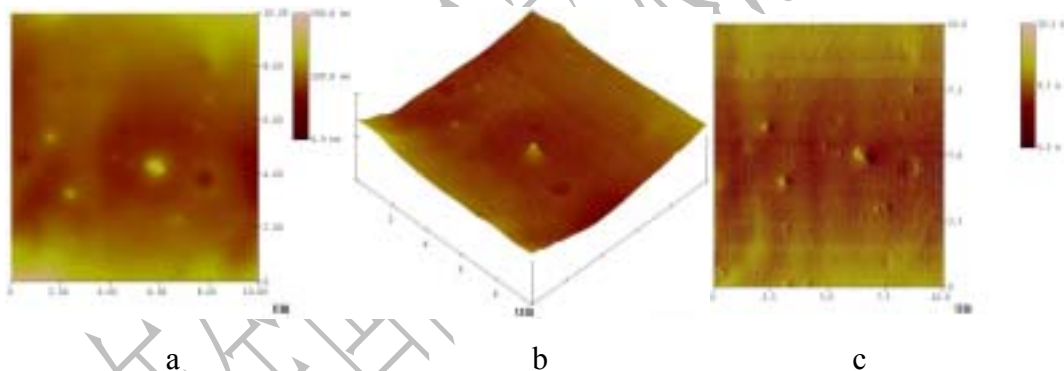


Figure 4 AFM images of mixed system with compatibilier

综上所述，在 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基 (HTEMPO $\cdot$ ) 和过氧化苯甲酰 (BPO) 存在下，苯乙烯按“活性”自由基聚合机理进行聚合，所得到的 PS 分子量分布在 1.153-1.189 范围，分子量随聚合时间的延长而增大；将合成的带有活性端基的聚苯乙烯溶于 4-乙烯吡啶在  $135 \pm 2$  时可以重新引发 4-乙烯吡啶的聚合反应，且 4-乙烯吡啶的聚合反应具有“活性”聚合的特征，共聚物的分子量分布在 1.119-1.310 范围；原子力显微镜表征结果显示：PS-b-P4VP 对 PS 和 P4VP 的混合物有增容作用，并且随增容剂量的增大 PS 和 P4VP 共混体系的相容性提高。

#### 参考文献

- 1 Zhao J, Allen C, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1997, 30 :7143
- 2 Jenekhe S A, Chen XL. *Science*, 1998, 279 :1903
- 3 Yu K, Bartels C, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31 :9399
- 4 Fréchet, J. M. J. *Science*, 1994, 263, 1710

- 
- 5 Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Tsujii Y, Shimizu Y. *Macromolecules*, 1996, 29, 3050
  - 6 Zhijun Chen, Jie Cai. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2687
  - 7 Xia J H, Zhang X, Matyjaszewski K, *Macromolecules*, 1999, 32, 3531
  - 8 Israels R, Jasnow D, Balazs A C, Guo L, Rafailovich M J. *Chem. Phys.* **1995**, 102, 8149
  - 9 Kim S H, Jo W H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 12193
  - 10 Kurosaki T, Lee K W, Okawara M. *J. Polym. Sci.i, Polym. Chem. Ed*, **1972**, 10, 3259
  - 11 Bosse F, Schreiber H P, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1993, 26, 6447

## **The Synthesis of Polystyrene-b-Poly(4-Vinylpyridine) and Its Application**

Shaoming Fang Sikai Zhou Zhijun Chen Huiyong Zhang Xiaojian Yang

Department of Material Science and Engineering of Zhengzhou

Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002

**Key words:** Nitroxide-Medium free radical polymerization Polystyrene

Poly(4-vinylpyridine) Compatibiliers

In this paper, a system of polystyrene and polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP) were synthesized by using living free radical in the presence of 4-hydroxyl-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-oxyl-1(HTEMPO•) and (BPO). The polystyrene and diblock copolymers were characterized by gel permeation chromatography (GPC), <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), and atomic force microscope (AFM). Experimental results have showed that the polymerization of styrene in the presence of 4-hydroxyl-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-oxyl-1 (HTEMPO•) and benzoyl peroxide (BPO) can be prepared and with molecular polydispersities in the range of 1.153 to 1.189. The polystyrene with living groups can continuously initiate the living free radical polymerization of 4-Vinylpyridine to form the polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) with molecular polydispersities in the range of 1.119 to 1.310. The structure of diblock was showed by nuclear magnetic resonance. The diblock polymerization( PS-b-P4VP ) is good compatibiliers for PS and P4VP.