

·研究简报·

利用混合溶剂消除 ATRP 反应制备多臂星形聚合物的凝胶现象^{*}

张 君¹ 李化毅^{2**} 张辽云^{1**} 胡友良²

(¹ 中国科学院研究生院 北京 100049)

(² 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100190)

摘 要 研究了带有苄氯基团的超支化聚苯乙烯引发苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 反应的动力学,在良溶剂氯苯中,该反应很容易发生凝胶.如果在氯苯溶剂中反应一段时间后,加入 1,4-二氧六环作为不良溶剂,则能有效阻止凝胶反应,最终得到分子量超过百万的星形聚合物.

关键词 多臂星形聚合物,原子转移自由基聚合,超支化聚苯乙烯,反应动力学

星形聚合物是近年来高分子材料领域研究的热点之一^[1~3].与相同分子量的线形聚合物相比,星形聚合物分子链不易缠结,其溶液和本体黏度较低^[4].多臂星形聚合物的分子链末端往往带有大量官能团,赋予高分子材料一定的功能性.这些特点使多臂星形聚合物在加工^[5]、涂装^[6]、光电材料^[7]、生物医用材料^[8]等众多领域显示出极大的潜在应用价值.

星形聚合物的性能与臂数以及臂的化学结构密切相关,合成多臂星形聚合物是星型聚合物研究领域中的一个重要方向.多臂星形聚合物常采用“先核后臂”法^[9]制备,即先合成出多官能引发剂,以其作为星形聚合物的“核”,而后引发单体线性增长得到多臂星形聚合物,制备线型聚合物常用活性聚合技术,如活性正离子聚合^[10]、活性负离子聚合^[11]、活性开环聚合^[12]、活性自由基聚合(如原子转移自由基聚合,ATRP)^[13]、以及可逆加成-断裂链转移自由基聚合^[14]等.其中 ATRP 具有分子可设计性强、适用单体范围广、反应条件温和等优点,成为制备星形聚合物常用的技术.以活性自由基聚合技术合成多臂星形聚合物时,每一个星形聚合物分子携带很多反应活性中心,与线形聚合增长相比,两个星形聚合物之间自由基偶合反应的几率大大增加,很容易导致凝胶产生.因此,这种方法制备的星形聚合物的分子量较低,通常仅能达到 $10^3 \sim 10^5$ ^[15].我们近期的研究表明,选用适当的混合溶剂以及合适的聚合方法,能

够合成出更高分子量的多臂星形聚合物,凝胶现象可以得到有效控制.本文主要报道该方法制备高分子量多臂星形聚合物的聚合动力学特征,并且和线形聚合物的动力学作对比.

1 主要试剂

氯化亚铜($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$, 99.5%, 北京益利精细化学品有限公司)用乙酸与乙醚交替洗涤后干燥并避光绝氧保存; N,N,N',N'',N'' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, 99%, Alfa Aesar 公司)以 5% NaOH 水溶液与去离子水交替洗涤后密闭保存于 -5°C ; 2,2'-联吡啶(2,2'-bpy, 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司)避光保存于 -5°C , 直接使用;苄氯、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、氯苯、1,4-二氧六环(1,4-dioxane)、甲醇、四氢呋喃等试剂均为分析纯,经 CaH_2 干燥后蒸馏出,使用前经氮气鼓泡除去氧气.

本文制备多臂星形聚合物所用的“核”为超支化聚苯乙烯,采用自缩合乙烯基聚合方法制备^[16],制备的超支化聚苯乙烯带有大量的苄基氯结构,可以作为 ATRP 反应的引发剂.超支化聚苯乙烯的 $M_n = 16370$, $M_w = 56190$,通过 GPC 测定. Cl 含量通过元素分析测定,通过 Cl 含量和数均分子量可以计算出每个超支化聚苯乙烯分子上平均带有 69.7 个氯原子.

2 测试方法

以凝胶渗透色谱与小角激光光散射联用对聚合物的分子量和分子量分布进行测定(SEC-

^{*} 2009-12-01 收稿,2009-12-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 20334030,50703044)和中国科学院研究生院院长基金 A 资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: liweike@iccas.ac.cn; zhangly@gucas.ac.cn.

LALLS, 色谱柱型号为 GMHHR-H Mixed Bed column, 探测器为 Tri SEC model 302 refractive index detector, 淋洗液为四氢呋喃, 流速设定为 1.000 mL/min, 检测温度为 40℃, 标定物为单分散线形聚苯乙烯).

3 聚合物的合成

各种聚合物的合成示意图如图 1 所示. 所有氧和水汽敏感的操作按照标准 Schlenk 技术进行.

3.1 多臂星形聚合物的合成 在干燥的 100 mL 三口瓶中依次加入氯化亚铜 (0.0995 g, 1 mmol)、氯苯 (10 mL)、超支化聚苯乙烯引发剂 (其中 Cl 含量都为 1 mmol)、聚合单体 (苯乙烯或者甲基丙烯酸甲酯, 0.1 mol) 以及多齿氮化合物 (PMDETA) 或 2,2'-联吡啶, 1 mmol, 然后在氩气保护下于一定温度反应, 反应一段时间后, 用甲醇沉淀, 多次洗涤, 到 Cu 配合物除干净, 将所得聚合物在真空中干燥 24 h 后保存.

要获得高分子量多臂星形聚合物, 除反应一段时间后, 需要向反应体系中缓慢滴加 1,4-二氧六环 (10 mL) 外, 其他实验过程同上.

3.2 线形聚合物的合成 用苄氯代替超支化聚苯乙烯引发剂. 制备线性聚苯乙烯时, 采用 PMDETA (1 mmol), 聚合温度为 120℃, 反应 6 h. 制备线性聚甲基丙烯酸甲酯时, 采用 2,2'-联吡啶 (0.002 mol), 聚合温度为 90℃, 反应 6 h. 其他实验过程与 3.1 节相同.

4 单一溶剂体系中制备多臂星形聚合物的动力学

以对氯甲基苯乙烯为单体, 通过自缩合乙烯基聚合均聚或者和其它单体 (如苯乙烯) 共聚, 可以得到带有大量苄基氯的超支化聚苯乙烯聚合物. 这些苄基氯基团可以进一步引发其它单体进行 ATRP 反应, 因此可以以其为核, 制备多臂星形聚合物, 该方法尚鲜见报道. 我们发现, 在该反应中, 反应介质对聚合动力学和聚合的凝胶现象有显著影响.

苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯是最常用的两种用于 ATRP 反应研究的单体, 我们也选用这两种单体制备多臂星形聚合物. 首先选用了聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯都有良好溶解性能的氯苯为溶剂, 研究了单一溶剂体系中以超支化聚苯乙烯为核, 引发单体聚合的动力学, 并且和以苄氯引发单体聚合制备线形聚合物的动力学做了对比. 单

体消耗和聚合时间的关系见图 2.

以超支化聚苯乙烯为引发剂, 在制备多臂星形聚苯乙烯的反应中, 聚合在开始后 90 min 发生凝胶, $\ln([M_0]/[M])$ 为 0.38. 引发甲基丙烯酸甲酯聚合时, 聚合在进行到 280 min 时发生凝胶, $\ln([M_0]/[M])$ 为 0.22. 和苄氯引发的线形聚合相比 (每个聚合体系中, 引发剂中 Cl 的含量都为 1 mmol), 在未发生凝胶前, 苯乙烯的星形聚合速率要高于线形聚合速率, 而甲基丙烯酸甲酯的星形聚合速率要低于线形聚合的速率.

可以看出, 在氯苯溶剂中, 以超支化聚苯乙烯为引发剂, 制备多臂星形聚合物时, 在单体转化率还很低的时候, 凝胶就会产生. 在良溶剂氯苯中, 每个分子链都可以比较自由的活动, 当聚合链增长到一定程度, 两个多臂星形聚合物分子靠得足够近, 而每个聚合物链自身的绕曲还不足以保护链端的自由基时, 多个多臂星形聚合物之间就很容易发生自由基偶合反应, 从而发生凝胶. 图 2 中聚合速率的差别可能和聚合物在溶剂中的溶解状态有关. 溶解得好, 聚合链端活动力强, 聚合速率大, 溶解性能差, 聚合链端活动力差, 聚合速率小. 这些都说明聚合溶剂对聚合动力学有显著影响. 如果可以调控溶剂的溶解能力, 使聚合链的活动能力减小, 则有可能避免凝胶产生.

5 混合溶剂体系中制备多臂星形聚合物的动力学

选择 1,4-二氧六环和氯苯组成混合溶剂来研究制备多臂星形聚合物的动力学, 1,4-二氧六环对聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯都是不良溶剂. 在反应前将 1,4-二氧六环与氯苯按照 1:1 体积比混合好, 按照实验部分的聚合方式 (1) 进行, 采用混合溶剂后, 溶剂量加倍, 以超支化聚苯乙烯引发苯乙烯 ATRP 反应, 聚合在 50 min 时形成凝胶, 单体转化率为 33%. 溶解性差的混合溶剂使聚合物分子链更容易发生绕曲的同时, 有可能使分子之间的距离靠得更近, 使增长自由基之间更容易发生偶合反应, 因此并不能有效阻止凝胶的发生.

如果在聚合物分子链增长一定长度后, 再加入不良溶剂, 则有可能使分子链有效绕曲, 而不发生偶合反应. 如实验部分所述, 以超支化聚苯乙烯为引发剂, 在良溶剂氯苯中反应一定时间后, 缓慢加入不良溶剂 1,4-二氧六环, 则可以有效防止凝胶的发生, 反应在达到 10 h 后也不发生凝胶,

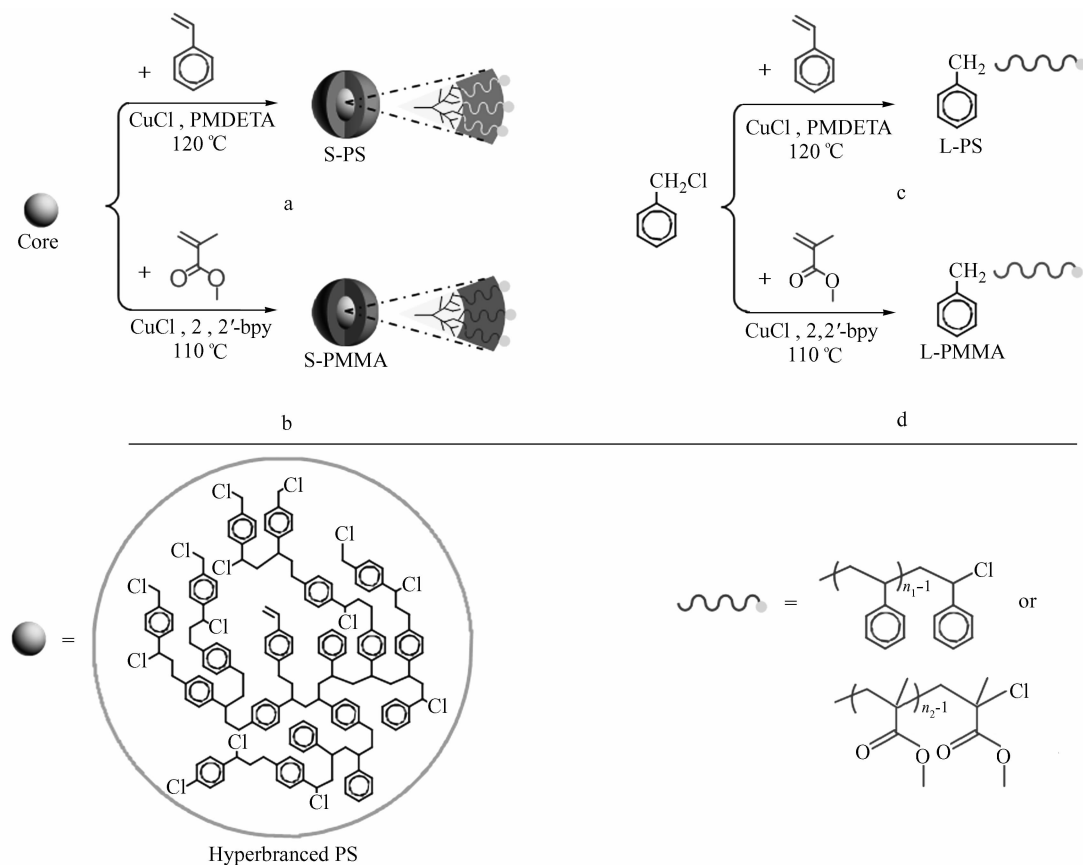


Fig. 1 Synthetic diagram for star polymers

Synthesis of multi arm star (a) polystyrene and (b) poly(methyl methacrylate) using hyperbranched polystyrene as core;

Synthesis of linear (c) polystyrene and (d) poly(methyl methacrylate) by ATRP

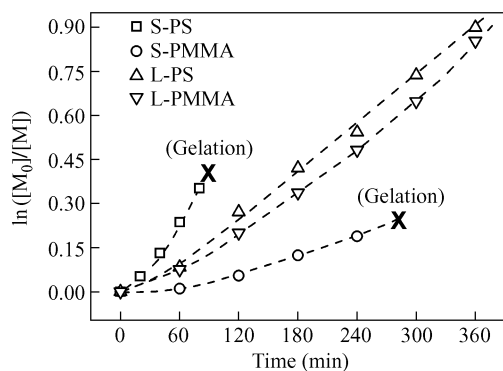


Fig. 2 Polymerization rate-time plots for S-PS, S-PMMA, L-PS and L-PMMA in chlorobenzene

$\ln([M_0]/[M])$ 可以达到 0.6 以上, 反应的动力学曲线如图 3 所示, 其中阴影区表示向聚合体系中加入不良溶剂的时间区域. 与线形聚合相比, 苯乙烯的星形聚合速率要高于线形聚合速率, 而甲基丙烯酸甲酯的星形聚合速率在 $\ln([M_0]/[M])$ 小于 0.7 时, 要低于线形聚合的速率, 而后超过线形聚合的速率. 图 3 中的 4 个动力学曲线中, 开始

加入 1,4-二氧六环后, 聚合的动力学发生明显变化, 都有加速的趋势, 其中甲基丙烯酸甲酯的星形聚合加速最不明显, 而苯乙烯的星形聚合速率加

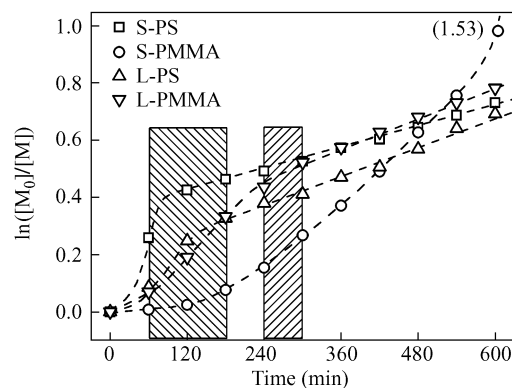


Fig. 3 Polymerization rate-time plots for S-PS, S-PMMA, L-PS and L-PMMA in mixed solvent systems

Chlorobenzene as 1st solvent, 1,4- dioxane as 2nd solvent; The shadow region of 60 ~ 180 min is the second solvent charging area for S-PS and L-PS; The shadow region of 240 ~ 300 min is the second solvent charging area for S-PMMA and L-PMMA.

速最明显. 当 1,4-二氧六环加入量达到一定值后,聚合动力学不再显示加速特性. 从图 3 中可以看出,在反应后期,聚合动力学曲线显示良好的线性关系.

制备出的星形聚合物的分子量和分子量分布见表 1 和表 2. 反应时间 0 表示引发剂的分子量. 苯乙烯的聚合速率较快,随着聚合,制备的超支化聚合物的分子量迅速增加,而聚合物的分子量分布也随着聚合变窄. 当聚合到 10 h 时,星形聚苯乙烯的数均分子量接近 1.0×10^6 ,分子量分布只有 1.1. 聚甲基丙烯酸甲酯起始聚合速率较低,其分子量没有测试,当转化率增大后,分子量迅速增大,但是分子量分布仍然比较宽. 当聚合到 10 h

Table 1 Molecular weight and molecular weight distribution of S-PS synthesized in mixed solvents of chlorobenzene and 1,4-dioxane

Time (h)	M_n	M_w/M_n
0	16400	3.4
1	200100	1.5
3	578900	1.2
7	909100	1.1
10	976500	1.1

Table 2 Molecular weight and molecular weight distribution of S-PMMA synthesized in mixed solvents of chlorobenzene and 1,4-dioxane

Time (h)	M_n	M_w/M_n
0	16400	3.4
4	300800	3.1
5	424200	3.3
9	544100	3.6
10	1007000	2.7

时,星形聚甲基丙烯酸甲酯的数均分子量超过 1.0×10^6 .

6 结论

以带有苄氯基团的超支化聚苯乙烯引发 ATRP 反应可以制备出多臂星形聚合物,在良溶剂中,该反应很容易因为发生自由基偶合反应而产生凝胶,如果在反应过程中加入一种不良溶剂,则能有效防止凝胶发生,制备出高分子量的多臂星形聚合物. 如果使用制备的多臂星形聚合物再进一步引发 ATRP,还能得到更高分子量的多层多臂星形聚合物,这方面的工作将在近期报道.

REFERENCES

- 1 Yamazaki Y, Ajioka N, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules*, 2009, 42(3): 606 ~ 611
- 2 Stanford M J, Dove A P. *Macromolecules*, 2009, 42(1): 141 ~ 147
- 3 Nomura K, Watanabe Y, Fujita S, Fujiki M, Otani H. *Macromolecules*, 2009, 42(4): 899 ~ 901
- 4 Hirao A, Matsuo A, Watanabe T. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8701 ~ 8711
- 5 Kaneko H, Matsugi T, Kojoh S, Matsuo S, Kawahara N, Kashiwa N, Matuo S. US patent, EP04005962. 2004-03-12
- 6 Narayan-Sarathy S, Dammann L G. US patent, US74271300. 2000-12-20
- 7 Muramoto H. JP patent, JP4116788-B2. 2002-08-14
- 8 Levi S, Rong H, Ameringer T, Moeller M. DE patent, DE102004031938. 2005-01-27
- 9 Zhang K J, Ye Z B, Subramanian R. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2313 ~ 2316
- 10 Hirao A, Higashihara T, Inoue K. *Macromolecules*, 2008, 41(10): 3579 ~ 3587
- 11 Shibata T, Kanaoka S, Aoshima S. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(23): 7497 ~ 7504
- 12 Yang L P, Dong X H, Pan C Y. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008, 46(23): 7757 ~ 7772
- 13 Yu Xifei(于喜飞), Zhang Guo(张国), Shi Tongfei(石彤非), An Lijia(安立佳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (6): 577 ~ 581
- 14 Sinnwell S, Lammens M, Stenzel M H, Du Prez F E, Barner-Kowollik C. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2009, 47(8): 2207 ~ 2213
- 15 Venkatesh R, Staal B B P, Klumperman B, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2004, 37(21): 7906 ~ 7917
- 16 Zhang C H, Li J G, Zhang J, Zhang L Y, Li H Y. *Polym Adv Tech*, Doi:10.1002/pat.1491

ELIMINATION OF GELATINIZATION USING MIXTURE OF SOLVENTS IN THE ATRP REACTION TO SYNTHESIZE MULTI ARM STAR POLYMERS

ZHANG Jun¹, LI Huayi², ZHANG Liaoyun¹, HU Youliang²

(¹ Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,

Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Hyperbranched polystyrene synthesized by the copolymerization of styrene and *p*-chloromethyl styrene was used as initiator to initiate the ATRP reactions of styrene and methyl methacrylate with CuCl/pentamethyldiethylenetriamine as catalysts. The reaction dynamics were studied. It was found that the ATRP the reaction gelatinized easily in good solvent chlorobenzene. The monomer conversions before gelation were small. If poor solvent 1,4-dioxane was added in chlorobenzene before gelation, the gelatinization reactions could be eliminated efficiently. The monomer conversions could reach to high values and multi-arm star polymers with high molecular weight about a million were synthesized. This is new method to prepare multi-arm star polymers with high molecular weight.

Keywords Multi-arm star polymers, ATRP, Hyperbranched polystyrene, Reaction dynamics