

用 ATRP 法构筑核壳型梯度极性的多羟基多臂星状超支化聚合物及聚合物刷

——三层聚合物刷的合成与表征*

高超** 钱卉 王寿柏 孔浩 王蜀珺 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 设计并通过原子转移自由基聚合方法(ATRP)合成了核壳型具有梯度极性的多羟基多臂星状聚合物刷.端羟基超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)与2-溴-异丁基酰溴反应制得大分子引发剂(HP-Br),以Cu(I)Br和N,N',N'',N'''-五甲基二乙基三胺(PMDETA)为催化体系,进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的ATRP反应,得到以甲基丙烯酸甲酯为臂的多臂星状超支化聚合物(HP-g-PMMA).又以HP-g-PMMA为引发剂,进行甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的ATRP聚合,得到核壳型具有梯度极性的多羟基多臂星状超支化聚合物(HP-g-PMMA-b-PHEMA),继续将其羟基官能团溴代化(与2-溴-异丁基酰溴反应),引发HEMA的ATRP溶液聚合,得到了多臂星状超支化聚合物刷.产物的结构用¹H-NMR、FTIR、GPC等进行了表征和测试.

关键词 原子转移自由基聚合(ATRP),超支化聚合物,聚合物刷,梯度极性,甲基丙烯酸羟乙酯

利用新的聚合方法和已知结构的聚合物设计制备具有新颖结构和构造的功能聚合物材料是高分子化学家极为关注的重要研究课题^[1-5].利用最近几年发展起来的原子转移自由基聚合(ATRP)法,已合成了多臂聚合物刷、核壳型两亲性棒状刷、嵌段型两亲性棒状刷^[6-10].以树枝状大分子或超支化聚合物为构筑单元,获得了两亲性柱状树枝化聚合物、超支化多臂温度响应性聚合物及液晶聚合物等^[11-13].

以超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)为核^[14],本系列工作的前文通过ATRP法合成了核壳型具有梯度极性且富含大量羟基官能团的双层星状聚合物刷,本文对三层结构聚合物刷的构筑进行了研究,其分子模型见图1.

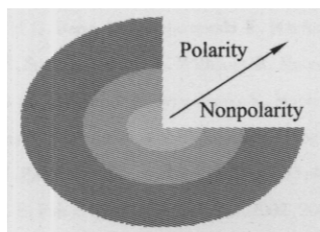


Fig. 1 The Cartoon of the hyperbranched polymer brushes with cascade polarity from core to shell

1 实验部分

1.1 原料及其处理

超支化大分子引发剂(HP-Br)由端羟基超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)(支化度 $DB = 32\%$,分子量 $M_n = 3,200$,分子量分布 $PDI = 1.55$,聚合度 $DP = 27$)与2-溴-异丁基酰溴反应制备,具体合成过程见本系列工作的前文^[15].甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司)聚合前,用5% NaOH水溶液反复洗至无色,再用去离子水洗至中性,以无水硫酸钠干燥,氯化钙浸泡,氮气氛围下进行减压蒸馏,密封置于冰箱中保存待用.甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),PMDETA(纯度98%,Aldrich公司出品),CuBr(分析纯,中国上海振欣试剂厂),2-溴代异丁基酰溴(纯度98%,Aldrich公司出品)及其它化学试剂或溶剂的处理方法同前文.

1.2 仪器及表征

氢核磁共振(¹H-NMR)测试是在Bruker 400 MHz仪器上进行,以氘代氯仿(CDCl₃)及氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)为溶剂,以四甲基硅烷为内标.分子量及分子量分布在PE Series 200凝胶色

* 2003-11-06 收稿,2003-12-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 20304007, 50233030)及上海市青年科技启明星计划(基金号 03QB14028)资助项目; ** 通讯联系人

谱(GPC)仪上进行检测,以 DMF 为淋洗剂,柱温 25℃,流速 1.0 mL/min,示差折光指数检测器(RI),用 PMMA 为标样进行普适校正.傅立叶变换红外光谱(FTIR)用 Bruker Equinox 55 光谱仪测定.原子力显微镜(AFM)测试在 Digital Instrument 公司的 Manoscape III a 型扫描探针显微镜上进行,采用氮化硅探针,Tapping mode 扫描,室温大气的环境,样品基片为云母片.

1.3 合成与反应

1.3.1 通过 ATRP 合成 HP-*g*-PMMA 在已装有磁力搅拌转子的 50 mL 单颈圆底烧瓶中,加入 0.0136 g (0.0947 mmol) CuBr, 0.0164 g (0.0947 mmol) PMDETA 及 5 mL 乙酸乙酯.溶解后加入 9.46 g (94.7 mmol) MMA, 并充 N₂ 15 min. 另取 0.25 g (0.947 mmol 溴) 大引发剂 (HP1-Br) 溶于 3 mL 乙酸乙酯中,用注射器吸取并注入反应瓶中,继续充 N₂ 15 min. 在常温下反应 24 h, 溶液呈绿色,粘度有明显增加. 停止反应,加入 20 mL 乙酸乙酯,开盖氧化,过硅胶柱,所得溶液用旋转蒸发器提浓,最后在水相中沉淀,抽滤后,在真空烘箱中干燥,得到白色产品即以甲基丙烯酸甲酯为臂的多臂星状超支化聚合物 (HP-*g*-PMMA), 产率为 65%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 为 3.62 ~ 3.57 (—COOCH₃), 1.92 ~ 1.79 (—CH₂C), 1.16 (—C(CH₃)₂), 0.99 ~ 0.82 (—CH₃).

1.3.2 通过 ATRP 合成 HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA

在已装有磁力搅拌转子的 50 mL 单颈圆底烧瓶中,加入 0.0066 g (0.046 mmol) CuBr, 0.0080 g (0.046 mmol) PMDETA, 0.5 g HP-*g*-PMMA 及 10 mL 丁酮/丙醇 (70/30, V/V) 混和溶剂. 溶解后加入 1.20 g (9.19 mmol) HEMA 和 5 mL 混和溶剂, 并充 N₂ 15 min, 溶液呈蓝色. 在常温下反应 24 h, 溶液呈绿色, 粘度有明显增加. 停止反应, 开盖氧化, 后直接在去离子水中沉淀, 将所得沉淀重溶于混和溶剂, 过硅胶柱, 以混和溶剂作淋洗液, 用旋转蒸发器提浓, 最后在水相中沉淀, 抽滤后, 在真空烘箱中干燥, 得到白色产品即以甲基丙烯酸甲酯嵌段聚甲基丙烯酸羟乙酯为臂的多臂星状聚合物 (HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA), 产率为 60%.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 为 4.81 (—OH), 3.87 (—CH₂CO), 3.68 ~ 3.45 (—CH₂OH; —COOCH₃), 1.76 (—CH₂C), 1.13 (—C(CH₃)₂), 0.92 ~ 0.75 (—CH₃).

1.3.3 HPEH-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 的溴代封端反应 在已装有磁力搅拌转子的 50 mL 单颈圆底烧瓶中, 加入 0.4 g HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA, 0.0089 g (0.072 mmol) DMAP 及 10 mL DMF, 搅拌至全部溶解. 随后加入 0.22 g (2.18 mmol) 三乙胺, 得无色溶液, 用翻口橡皮塞密封. 取 5 mL 一次性注射器一支, 吸取 1.0 g (4.36 mmol) 2-溴异丁基酰溴, 与 2 mL DMF 混溶. 在冰水浴和磁力搅拌的情况下, 以每 2 s 1 滴 (每 sec 约 0.05 mL) 的速度将酰溴及 DMF 的混和溶液注入烧瓶中. 滴加完毕, 撤去注射器, 在常温下继续反应 48 h, 得浅黄色溶液. 首先在水中沉淀, 后重溶于氯仿, 用碱液、酸液和去离子水各洗 3 次, 后用无水硫酸钠干燥, 用旋转蒸发器提浓, 最后在水相中沉淀, 抽滤后, 在真空烘箱中干燥, 得白色粉末状固体, 产率为 45%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 为 4.37 ~ 4.20 (—CH₂OCO—), 3.59 ~ 3.54 (—COOCH₃), 1.96 (—C(CH₃)₂Br), 1.87 ~ 1.80 (—CH₂C), 1.14 (—C(CH₃)₂), 1.08 ~ 0.84 (—CH₃).

1.3.4 多羟基多臂星状超支化聚合物刷 (TL-HPB) 的合成 在已装有磁力搅拌转子的 50 mL 单颈圆底烧瓶中, 加入 0.0066 g (0.046 mmol) CuBr, 0.0080 g (0.046 mmol) PMDETA, 0.5 g (约 0.460 mmol 引发点) HPEH-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 及 10 mL 丁酮/丙醇 (70/30, V/V) 混和溶剂. 溶解后加入 1.20 g (9.19 mmol) HEMA 和 5 mL 混和溶剂, 并充 N₂ 15 min, 溶液呈蓝色. 在常温下反应 24 h, 溶液呈绿色, 粘度有明显增加. 停止反应, 开盖氧化后直接在去离子水中沉淀, 将所得沉淀重溶于混和溶剂, 过硅胶柱, 以混和溶剂作淋洗液, 所得溶液用旋转蒸发器提浓, 最后在水相中沉淀, 抽滤后, 在真空烘箱中干燥, 得到白色粉末. 产率为 65%.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 为 4.73 (—OH), 3.87 (—CH₂COC), 3.56 (—CH₂OH; —COOCH₃), 1.77 (—CH₂C), 0.78 (—CH₃).

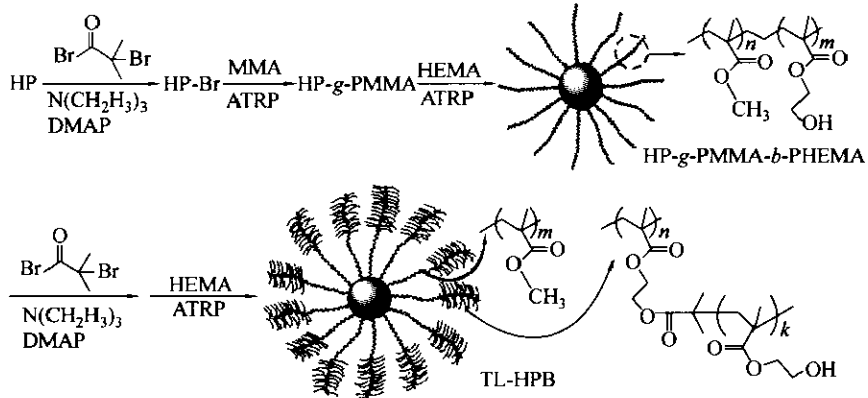
2 结果与讨论

2.1 分子设计

本工作的目的是使用 2-溴代异丁基酰溴封端后的超支化聚醚作为大分子引发剂, 连续进行 MMA 和 HEMA 的两步 ATRP 溶液聚合, 再溴代封

端,继而通过 HEMA 的再一次 ATRP 溶液聚合,合成具有三层聚合物结构及极性梯度的多羟基多臂

星状超支化聚合物刷(TL-HPB).具体合成路线设计见图式 1.



Scheme 1 Synthesis route of multi-arm star hyperbranched polymer brush with three-layer building blocks (TL-HPB)

鉴于前文对反应条件的考察,可知引发剂与催化剂的配比对于产物的分子量大小及分布都有较大的影响.本文力图得到分子量分布较窄、接枝均匀的多臂星状超支化聚合物刷,所以除特别说明外,实验所采用的引发剂与催化剂配比([I]/Cu[I])为 1/0.1,实验温度为室温.

2.2 HP-g-PMMA 及 HP-g-PMMA-b-PHEMA 的合成及表征

相对于文献报道的 HP-g-PMA 的合成^[16],本

文合成 HP-g-PMMA 的过程基本相似,但是处理方法有所改变,本文采用乙酸乙酯代替四氢呋喃作为淋洗剂,过硅胶柱以除去小分子及其它杂质,最后在水相中沉淀以得到目标产物.产物的合成条件及测试结果列于表 1.

产物 HP-g-PMMA 的¹H-NMR 谱见图 2,图上可见到 PMMA 相应的各基团质子峰,同时引发剂的质子峰变得很小.从¹H-NMR 谱上可算出产物 HP-g-PMMA 中 MMA 单元与 HP 单元比为 18,即

Table 1 Synthesis conditions and results of multi-arm star polymer brushes at 25 °C

Code	Time(h)	$M_{n,NMR}$	DP_{NMR}	$M_{n,GPC}$	DP_{GPC}	M_w/M_n
HP-g-PMMA	24	51,860	18	30,020	10	1.44
HP-g-PMMA-b-PHEMA	24	185,380	38	106,390	21	1.62
TL-HPB1	8	-	-	151,750	0.6	1.59
TL-HPB2	4	-	-	217,070	1.5	1.78
TL-HPB3	4	-	-	239,280	1.8	1.95

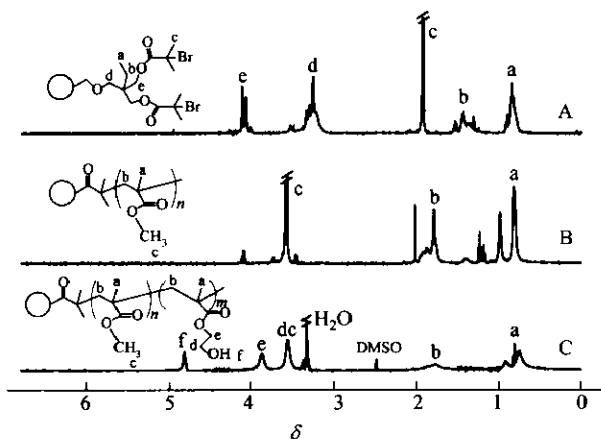


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of HP-Br (A), HP-g-PMMA (B) and HP-g-PMMA-b-PHEMA (C)

平均每臂聚合度(DP_{NMR})为 18,则分子量($M_{n,NMR}$)为 51,860.GPC 测定结果($M_{n,GPC}$)为 30,020,则平均每臂聚合度(DP_{GPC})为 10,分子量较引发剂有显著增大,且分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.44$),亦表明 HP-Br 引发 MMA 的 ATRP 聚合是成功的.

利用 HP-g-PMMA 末端的活性 Br 继续引发 HEMA 的 ATRP 反应,以合成多羟基多臂聚合物.所得产物 HP-g-PMMA-b-PHEMA 的¹H-NMR 谱见图 2(C).PHEMA 的各基团质子峰在其¹H-NMR 谱上清晰可辨.根据¹H-NMR 谱可计算出 HEMA 单元与 MMA 单元比为 2.11,则 PHEMA 链段的平均聚合度约为 38,聚合物总分子量为 185,380.所得产物在 GPC 流出曲线中为单峰,分子量为 106,390,较其前体的分子量有明显增加,PHEMA 链段

的平均聚合度为 21, 分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.625$), 说明 HP-*g*-PMMA 引发 HEMA 的 ATRP 聚合反应也是成功的。

比较 $M_{n,NMR}$ 与 $M_{n,GPC}$ 可知, GPC 测定的分子量较根据 NMR 谱图计算的分子量要小, 这一现象与前文观察的相同, 说明超支化聚合物刷的球形构造对其分子量的 GPC 测定有较大的影响。

FTIR 测试表明 HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 在 3500 cm^{-1} 的位置有一个较强的羟基吸收峰, 而 HP-*g*-PMMA 在此位置没有吸收峰, 这一结果与理论预测是一致的。

2.3 TL-HPB 的合成与表征

首先利用 2-溴代异丁基酰溴与所合成的 HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 中的 PHEMA 进行封端反应, 得到多臂星状大分子引发剂 TL-HPB-Br. TL-HPB-Br 引发 HEMA 的 ATRP 反应, 产生目标产物 TL-HPB (见表 1)。

大分子引发剂 TL-HPB-Br 及目标产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图 3. 与 HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 比较, TL-HPB-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中未出现羟基的质子峰, 在 1.92 处可见到明显的溴甲基峰, 羟基反应后, 其所连接的亚甲基峰 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) 也发生了明显的低场位移. 在相应的 FTIR 谱图上 (图 4), 封端前的羟基峰 (3500 cm^{-1}) 在封端后基本消失. 这些表征说明大分子引发剂 TL-HPB-Br 的合成是成功的。

目标产物 TL-HPB 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 (图 3C), 可见到明显的羟基质子峰及其它 PHEMA 各基团的质子峰, 同时, 在 1.92 处未出现引发剂中的溴甲基峰; 在相应的 FTIR 谱图中 (图 4), 出现了明显的羟基吸收峰. $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 数据都说明大分子引发剂引发了 HEMA 的 ATRP 聚合, 得到了所设计的目标分子。

改变引发剂与催化剂的配比, 进行的三次 ATRP 反应结果亦列于表 1 (以 TL-HPB1 的合成条件为基础, 合成 TL-HPB2 和 TL-HPB3 时的催化剂与引发剂配比分别增大到原来的 2 倍和 3 倍). GPC 测试表明目标产物的分子量较其前体有明显增大, 且随着引发剂与催化剂的配比的增加而增大, 同时, 分子量分布亦增大. 根据 GPC 测试数据, 可计算出接枝率, 发现超支化星状聚合物 PHEMA 的侧基再接枝 PHEMA 的效率并不很高, 平均接枝聚合度为 0.6~1.8. 改变反应条件, 并不能显著增大聚合度, 说明球形聚合物刷的外壳层

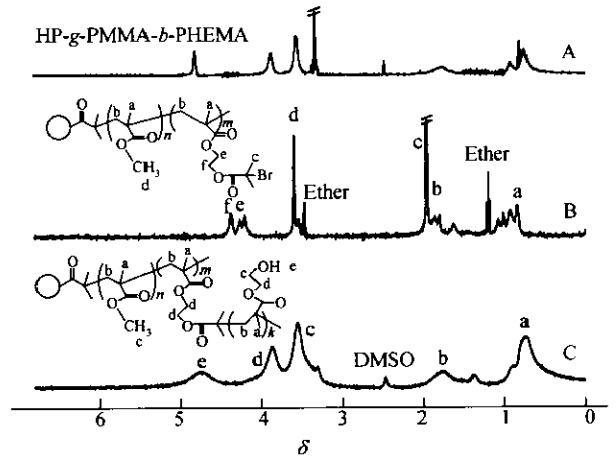


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA (A), TL-HPB-Br (B) and TL-HPB2 (C)

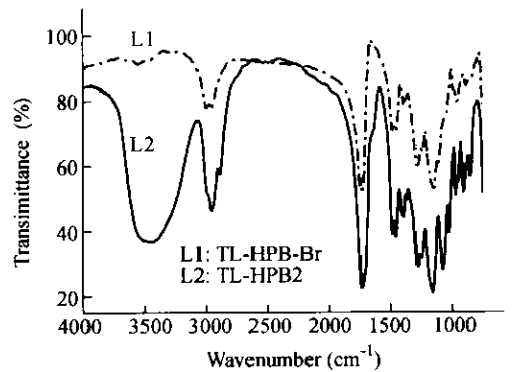


Fig. 4 FTIR spectra of TL-HPB-Br and TL-HPB2

空间已接近饱和。

对目标聚合物进行 AFM 测试表明, TL-HPB 分子在表面上成圆饼蛋糕形, 在分子中心有密集的质量分布, 围绕分子中心向外观察, 有一空隙带, 再向外, 有许多突起, 这应是侧链聚合物刷部分聚集的结果. 这一观察结果与分子的理想结构总体上来说具有一致性. 当然, 由于分子链段的运动、排列、聚集及与测试表面的相互作用, 分子中心外围的突起并不总是均匀地分布在分子的最外层。

另一方面, 如何在侧基引发的同时避免多臂聚合物的末端活性点同时引发反应或如何表征各自引发的比率仍是一个问题, 这可以通过首先让聚合物的末端溴失活的办法制备末端没有活性点的多羟基聚合物原来来实现, 今后的工作将对此进行研究。

目标分子 HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA 和 TL-HPB 的核层为超支化聚醚, 其羟基反应后表现为非极

性,随后接枝的 PMMA 为弱极性聚合物层,分子的外层 PHEMA 为强极性聚合物层,所以这两类目标分子从核层至外层可以说具有梯度极性结构.这类新型聚合物刷的性质及应用研究正在进行之中.

利用超支化聚合物的端羟基和聚甲基丙烯酸羟乙酯的多羟基官能团及 ATRP 聚合方法,设计并成功合成了新型具有梯度极性的多臂聚合物刷.由于聚合物刷的球形构造,GPC 测试分子量较

从核磁共振谱图计算的分子量偏小.超支化大分子引发剂引发 MMA 的 ATRP 聚合反应后,其末端的溴原子仍有活性,还可再引发 HEMA 的 ATRP 聚合.但多臂聚合物的侧羟基溴代化后,接枝 HEMA 的比率是十分有限的,尽管聚合物刷的总分子量已较大,但平均接枝聚合度只有 0.6~1.8.由于聚合物刷的壳层含有大量羟基,为进一步进行功能材料设计提供了可能.

REFERENCES

- Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 337 ~ 377
- Ishizu K, Tsubaki K, Mori A, Uchida S. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 27 ~ 54
- Wang J L, Grimaud T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 6507 ~ 6512
- Liu B (刘兵), Hu C P (胡春圃). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2002, (1): 47 ~ 52
- Qin D Q (秦东奇), Qin S H (钦曙辉), Qiu K Y (丘坤元). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2002, (1): 108 ~ 112
- Feng X S, Pan C Y. *Macromolecules*, 2002, 2084 ~ 2089
- Matyjaszewski K, Qin S, Boyce J R, Shirvanyants D, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2003, 36: 1843 ~ 1849
- Cheng G, Böker A, Zhang M, Krausch G, Müller A H E. *Macromolecules*, 2001, 34: 6883 ~ 6888
- Zhang M, Breiner T, Mori H, Müller A H E. *Polymer*, 2003, 44: 1449 ~ 1458
- Erhardt R, Zhang M, Böker A, Zettl H, Abetz C, Frederik P, Krausch G, Abetz V, Müller A H E. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3260 ~ 3267
- Bo Z S, Rabe J P, Schlüter A D. *Angew Chem Int Edit*, 1999, 38: 2370 ~ 2372
- Ni P H, Cao X P, Yan D Y, Hou J, Fu S K. *Chinese Sci Bull*, 2002, 47: 280 ~ 283
- Zhang X, Chen Y M, Gong A J, Chen C F, Xi F. *Liquid Crystals*, 1998, 25: 767 ~ 769
- Yan D Y, Hou J, Zhu X Y, Kosman J J, Wu H S. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 557 ~ 561
- Gao C (高超), Qian H (钱卉), Wang S B (王寿柏), Kong H (孔浩), Wang S J (王蜀珺), Yang D Y (颜德岳). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2004, (6): 877 ~ 883
- Carlmark A, Vestberg R, Jonsson E M. *Polymer*, 2002, 43: 4237 ~ 4242

BUILDING CORE-SHELL STAR POLYMERS AND POLYMER BRUSHES WITH HYDROXYL GROUPS AND DIFFERENT POLARITY LAYERS —THREE-LAYER POLYMER BRUSHES

GAO Chao, QIAN Hui, WANG Shoubo, KONG Hao, WANG Shujun, YAN Deyue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Based on the atom transfer radical polymerization (ATRP) and the large amount of functional groups of hyperbranched polymers, core-shell multi-arm star polymer brushes with gradient polarity distribution were designed and prepared. ATRP of MMA initiated from hyperbranched macroinitiator (HP-Br) in the presence of Cu(I)Br and *N, N, N', N', N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) resulted in multi-arm star polymers (HP-*g*-PMMA). Then ATRP of HEMA with HP-*g*-PMMA as polymeric initiator afforded another multi-arm star polymer with hydroxyl groups (HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA). Accordingly, further reaction of HP-*g*-PMMA-*b*-PHEMA with 2-bromo-isobutyrylbromide produced multi-arm star polymer initiator (TL-HPB-Br). Finally, ATRP of HEMA initiated from TL-HPB-Br gave multi-arm star polymer brushes with three-layer structures. The structure of the resultant novel objects was confirmed with ¹H-NMR, FTIR and GPC.

Key words Atom transfer radical polymerization, Hyperbranched polymer, Star polymer, Polymer brush, 2-Hydroxyethyl methacrylate