

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 ——双层聚合物刷的合成与表征*

高超** 钱卉 王寿柏 孔浩 王蜀琚 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)合成了核壳型多羟基多臂星状超支化聚合物刷.以2-溴异丁基酰溴封端的超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)(HP-Br)作为大分子引发剂,采用Cu(I)Br和N,N,N',N'-五甲基二乙基三胺(PMDETA)催化体系,在丁酮与丙醇的混和溶液中,通过甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的ATRP溶液聚合,得到了一系列含有大量羟基的多臂星状超支化聚合物刷(HP-g-PHEMA),并考察了其羟基的活性,发现羟基还可以与苯甲酰氯发生反应.产物的结构和热性能用¹H-NMR、FTIR、GPC、TGA、DSC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

聚合物刷(Polymer brush)主要有表面刷、棒状刷(Rod-like brush)或称瓶状刷(Bottle brush);柱状刷(Cylindrical brush)和星状或球状刷三类.将聚合物链高密度地锚接到固体或胶体如金、硅、氧化硅等表面上,则得到表面刷^[1];如将聚合物链连接到线形高分子主链的侧基上或超支化聚合物端基上则分别得到棒状刷或星状刷^[2,3].棒状刷或星状刷是单分子结构,所以又可统称为分子刷(Molecular brush).由于其分子直径较大(一般可达10~100 nm),可在原子力显微镜(AFM)下很容易地进行操纵;所含官能团可以有很多,是进行分子设计和剪裁的良好主体材料;分子内部具有空腔结构,可进行超分子封装;且分子量巨大而可溶,所以近年来分子刷的研究受到了越来越多的关注.

“活性”/可控原子转移自由基聚合(ATRP)方法的出现为新型聚合物尤其是分子刷的设计与合成提供了强有力的工具^[4-11].通过聚甲基丙烯酸羟乙酯与 α -溴代异丁酰溴反应,得到大分子引发剂,再引发苯乙烯和丙烯酸叔丁酯的ATRP聚合,水解叔丁基后,Cheng等人^[12]得到了核-壳型双亲性棒状聚合物刷;如用大分子引发剂引发丙烯酸叔丁酯和丙烯酸丁酯的ATRP聚合,水解叔丁基后可得另一种核-壳型双亲性聚合物刷^[13].以1,1,1-三-(4-(2-溴异丁氧)苯基)-乙烷为引发剂,可得三臂聚甲基丙烯酸羟乙酯,与2-溴丙酰溴反应

后,再引发丙烯酸丁酯的ATRP聚合,Matyjaszewski等^[14]制得了三臂聚合物刷.以超支化聚对氯甲基苯乙烯为大分子引发剂,引发丙烯酸酯类液晶基元单体的ATRP聚合,Zhang等人^[15]得到了星状液晶聚合物刷.将超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)的羟基与 α -溴代异丁酰溴反应,引发甲基丙烯酸甲酯聚合,Carlmark等^[16]制备了不含官能团的超支化星状聚合物刷.Chen等^[17]亦通过ATRP法合成了两亲性星状聚合物.但一般所得分子刷含官能团少,难以进一步改性及功能化,使得其应用受到了一定的限制.

本工作以超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)为核,拟通过ATRP法构筑核壳型、具有梯度极性且富含大量羟基官能团的星状聚合物刷.本文首先合成了核壳型双层聚合物刷,其分子模型见图1.

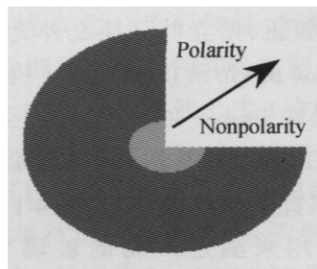


Fig. 1 The Cartoon of the core-shell hyperbranched polymer brushes

* 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

1 实验部分

1.1 原料及其处理

超支化聚(3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)(HP)由3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下经自缩合开环聚合反应制得^[18],样品1(HP1)的支化度 $DB = 32\%$,分子量 $M_n = 3,200$,分子量分布 $PDI = 1.55$,聚合度 $DP = 27$;样品2(HP2)的支化度 $DB = 35\%$,分子量 $M_n = 6,800$,分子量分布 $PDI = 1.65$,聚合度 $DP = 58$. 2-溴代异丁基酰溴(纯度98%,Aldrich公司出品)直接使用. 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),分析纯,上海珊瑚化工厂生产,聚合前,将原料配置成25%的水溶液,用正己烷洗涤三遍,再加入NaCl盐析,除去水层,用无水硫酸镁干燥,过滤后减压蒸馏,将产物密封置于冰箱中保存待用. 4-二甲氨基吡啶(DMAP,纯度99%,Aldrich公司出品)直接使用. 三乙胺(TEA,分析纯,上海试剂三厂)经减压蒸馏,储藏在0.4 nm的分子筛中备用. Cu(I)Br(分析纯,中国上海振欣试剂厂)使用前用冰醋酸洗至白色,抽滤,用无水乙醇和无水乙醚各洗三次,干燥后密封保存待用. N,N,N',N' -五甲基二乙基三胺(PMDETA,纯度98%,Aldrich公司出品)直接使用. 苯甲酰氯(分析纯,中国上海亭新化工试剂厂)直接使用. N,N -二甲基甲酰胺(DMF)及其它有机溶剂经减压蒸馏,并储藏在0.4 nm的分子筛中备用.

1.2 仪器及表征

聚合物的转化率用重量法分析,分子量及分子量分布在PE Series 200凝胶色谱(GPC)仪上进行检测,以DMF为淋洗剂,柱温 25°C ,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. ^1H 核磁共振($^1\text{H-NMR}$)测试是在Bruker 400 MHz仪器上进行,以氘代氯仿(CDCl_3)及二甲基亚砷($\text{DMSO}-d_6$)为溶剂,以四甲基硅烷为内标. PE pyres-1差示扫描量热仪(DSC)用来测定产物的玻璃化转变温度(T_g),氮气保护下升温速率为 20 K/min . PE热重分析仪(TGA)用来测定产物的热分解温度,氮气保护下升温速率为 20 K/min .

1.3 合成与反应

1.3.1 超支化聚醚大分子引发剂(HP-Br)的合成

以合成HP1-Br为例进行说明. 在已装有磁力搅拌转子的100 mL单颈圆底烧瓶中,加入6 g干燥的多羟基超支化聚醚HP1(51.72 mmol羟基)、0.21 g(1.7 mmol)DMAP及30 mL氯仿,搅拌至全部溶解. 随后加入5.23 g(51.72 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27.308 g(103.44 mmol)2-溴异丁基酰溴,与10 mL氯仿混溶. 在冰水浴和磁力搅拌的情况下,以每2 s 1滴(每滴约0.05 mL)的速度将酰溴及氯仿的混和溶液滴入烧瓶中. 滴加完毕后,在常温下继续反应48 h,得浅黄色溶液. 所得溶液用碱液(1 mol/L NaOH)、酸液(1 mol/L HCl)和去离子水各洗两次,后用无水硫酸钠干燥,并用旋转蒸发仪提干氯仿,最后在处于冰水浴下的甲醇中沉淀,经抽滤,真空烘箱中干燥,得到淡黄色超支化聚醚大分子引发剂(HP1-Br),产率为60%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 为 4.11 ~ 4.07 (— CH_2OOC —), 3.34 ~ 3.25 (— CH_2CO —), 1.92 (— $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 1.45 ~ 1.31 (— CH_2 —), 0.80 ~ 0.90 (— CH_3).

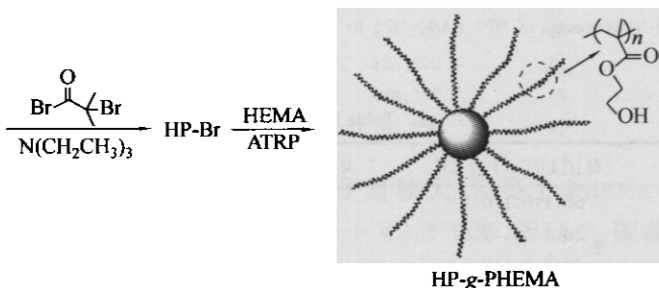
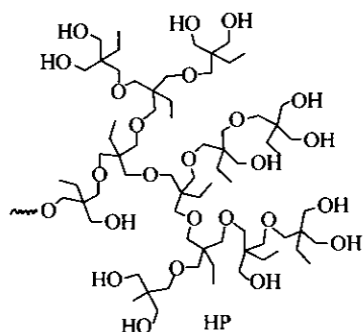
1.3.2 HP-*g*-PHEMA的合成 以表1中No.9为例进行说明. 在已装有磁力搅拌转子的50 mL单颈圆底烧瓶中,加入0.068 g(0.473 mmol)CuBr、0.082 g(0.473 mmol)PMDETA及5 mL丁酮/丙醇(70/30, *v/v*)混和溶剂. 溶解后加入6.15 g(47.3 mmol)HEMA和5 mL混和溶剂,并充 N_2 15 min,溶液呈蓝色. 另取0.25 g(0.947 mmol)大分子引发剂HP1-Br溶于2 mL混和溶剂中,用注射器吸取并注入反应瓶中,继续充 N_2 15 min. 在 50°C 下反应4 h,粘度有明显增加. 停止反应,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仪提浓,最后在水相中沉淀,抽滤后,在真空烘箱中干燥,得白色产品4.1 g.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 为 4.80 (—OH), 3.88 (— CH_2OCO —), 3.56 (— CH_2OH —), 1.77 (— CH_2C —), 1.13 (— $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —), 0.93 ~ 0.76 (— CH_3).

1.3.3 苯甲酰氯与HP-*g*-PHEMA羟基的封端反应 以化学计量的1.5倍苯甲酰氯封端为例说明如下. 在已装有磁力搅拌转子的100 mL单颈圆底烧瓶中,加入0.4 g已合成的多羟基多臂超支化聚合物HP-*g*-PHEMA、0.0122 g DMAP及10 mL

DMF, 搅拌至全部溶解. 随后加入 0.303 g 三乙胺, 用翻口橡皮塞密封. 取 5 mL 一次性注射器一支, 吸取 0.52 mL 苯甲酰氯, 与 3 mL DMF 混溶. 在冰水浴和磁力搅拌的情况下, 将苯甲酰氯及 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, 得浑浊状浅黄色溶液. 在水中得白色沉淀. 将沉淀溶于氯仿中, 用碱液 (1 mol/L NaOH)、酸液 (1 mol/L HCl) 和去离子水各洗两次, 后用无水硫酸钠干燥, 提浓氯仿后, 在无水乙醚中沉淀得到封端产物, 抽滤, 在真空烘箱中干燥. 产率为 40%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 为 8.03 ~ 7.45 (苯环上



Scheme 1 Synthesis route of multi-arm star polymers with high density of hydroxyl groups

2.2 大分子引发剂的合成

为使羟基反应完全, 实验中将 2-溴异丁基酰溴与聚醚羟基的反应量定为 2/1. 同时在体系中加入适当的三乙胺及 DMAP 以吸收反应生成的 HBr. 产物提纯时, Jonsson 等^[16]直接在 -78°C 的甲醇中沉淀. 但经实际操作, 核磁谱图中仍可见较多杂质. 故本文采用了碱液 (1 mol NaOH)、酸液 (1 mol/L HCl) 及去离子水各洗 3 次的提纯方法, 溶液中的三乙胺盐及其它杂质均可除去.

红外分析表明 (图 2), 超支化聚醚 HP 在 3350 cm^{-1} 处的羟基峰在溴代反应后完全消失, 同时, 封端后

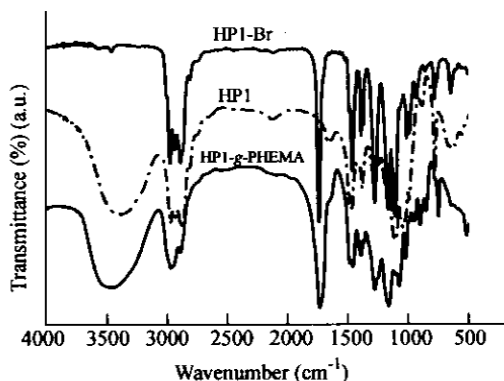


Fig. 2 FTIR spectra of HP1, HP1-Br and HP1-g-PHEMA

的氢质子), 4.47 ~ 3.64 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$), 1.83 ($-\text{CH}_2\text{C}$), 1.22 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 ~ 0.90 ($-\text{CH}_3$).

2 结果与讨论

2.1 分子设计

到目前为止, 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 的 ATRP 聚合所使用的引发剂多是线性分子. 本实验的目的是使用封端后的超支化聚醚作为大分子引发剂, 进行 HEMA 的 ATRP 溶液聚合, 从而得到含有大量羟基官能团的多臂星状超支化聚合物刷. 设计路线见图式 1.

的超支化聚醚 HP-Br 在 1730 cm^{-1} 处出现了一个明显的羰基吸收峰, 初步验证了大分子引发剂的成功合成.

大分子引发剂 HP1-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 见图 3(B). 与原料 HP1 相比, HP1-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中未出现羟基的质子峰, 在 1.92 处可见到明显的溴甲基峰, 与 HP1 中乙基上的甲基峰面积比为 1.98/1, 很接近理论值 2/1, 可以认为 HP1 上的羟基已完全反应. 对 HP2 封端产物的表征同 HP1.

2.3 多羟基多臂星状聚合物的合成与表征

ATRP 的优点之一为可控性, 调整反应的浓度、温度、催化剂配比等条件即可控制最终产物的分子量. 因此, 本实验分别就上述 3 方面进行了条件性实验.

从表 1 可以看出, 在其它条件保持可比较的情况下, 随着单体浓度的增加, 分子量逐渐增大, 当浓度增大至一定程度时, 反应速度急剧增大, 可见单体浓度对 ATRP 反应的影响甚大. 同时, 可根据 $^1\text{H-NMR}$ 对以上不同浓度条件下所得产物做出比较. 通过分析可知, 随着单体浓度的加大, 剩余单体越来越少, 转化率不断增大. 分子量也随着增

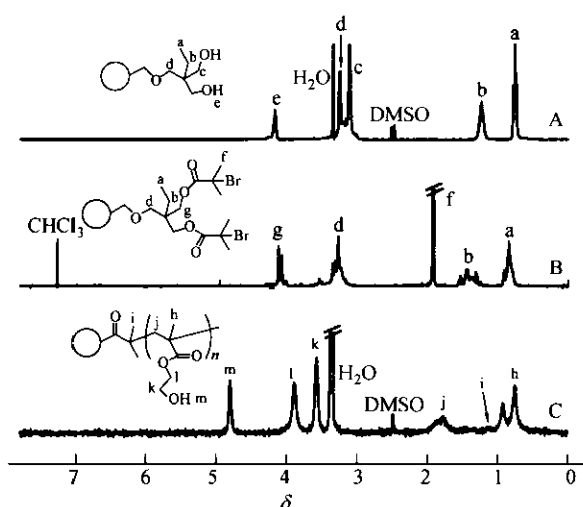


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HP1 (A), HP1-Br (B) and HP1-g-PHEMA (C)

Table 1 Synthesis of HP2-g-PHEMA at different conditions

No	$[\text{M}]/[\text{I}]/[\text{Cu}]/[\text{L}]^a$	$M(\text{mL})/S(\text{mL})^b$	$T(^{\circ}\text{C})$	Time(h)	$M_{n,\text{th}}$	$M_{n,\text{GPC}}$	M_w/M_n
1	50:1:0.1:0.1	1/8	50	24	387,590	43,630	1.41
2	50:1:0.1:0.1	1/4	50	24	387,590	44,740	1.38
3	50:1:0.1:0.1	1/2	50	24	387,590	47,600	1.55
4	50:1:0.1:0.1	1/1	50	1.0	387,590	82,270	1.65
5	50:1:0.1:0.1	1/8	70	24	387,590	32,550	1.50
6	50:1:0.1:0.1	1/8	90	24	387,590	25,870	1.45
7	50:1:0.2:0.2	1/8	50	24	387,590	49,340	1.33
8	50:1:0.4:0.4	1/8	50	24	387,590	96,900	1.77
9	50:1:0.5:0.5	1/2	50	4	387,590	126,890	1.81

^a Mole ratio of monomer/initiator point/CuBr/PMDETA; ^b Monomer/solvent

综上所述,可以得出以下结论,引发剂与催化剂配比较小时($< 1 : 0.2$),产物的分子量分布较窄,反应较易控制,但缺点在于转化率并不能随着单体配比的增大而明显提高,所得产物的分子量不大;相反,引发剂与催化剂配比较大时($> 1 : 0.2$),单体的转化率较高,产物分子量较大,但不足之处在于分子量分布较宽且体系易发生凝胶。

本工作目的在于合成多臂星状超支化聚合物,并且探讨不同臂长,不同聚合度对其热性能的影响.这要求目标产物在分子量上有较大差别.所以,本文采用了引发剂与催化剂配比为 $1 : 0.5$,实验温度为 50°C ,单体浓度 $20\% \sim 35\%$ 的反应条件,改变单体与引发剂的配比以期得到具有不同臂长的多臂星状超支化聚合物刷.实验表明在该条件下能得到分子量较大的产物,同时缩短了反应时间(见表 1 的 No.9).

以 HP1-Br 和 HP2-Br 为引发剂,改变单体与引发剂的配比进行 ATRP 反应,所得结果分别列

于表 2,表 3. 谱图中对应于 HEMA 单体的信号峰逐渐减小,当浓度增大到一定程度时,谱图中单体 HEMA 的质子峰基本消失.但 GPC 测试表明,分子量分布系数($PDI = M_w/M_n$)并不象典型的 ATRP 聚合反应那样会越来越窄,而是相反,有越来越宽的趋势.这样能由于单体浓度增大,分子引发点周围的局部浓度很大,而有部分非平衡引发和增长导致的结果。

实验中发现只改变温度条件,对分子量的分布影响不大(表 1 中的 No. 1, 5, 6),但随着温度的升高,所得产物的分子量明显减小,具体原因有待进一步探讨.从表 1 中还看出,当引发剂与催化剂的加料比由 $1:0.1$ 增加到 $1:0.4$ 时,分子量增大了近一倍,可见催化剂配比对于分子量的影响较大。

于表 2,表 3.

理论上,大分子引发剂的聚合度越大,即表明该引发剂拥有越多的引发点.在 ATRP 反应中,每个引发点均会发挥作用,故聚合度(DP)较大的引发剂所合成的产物的臂较多.比较表 2 和表 3,可以看出,在单体配比相同的情况下,聚合度较大的引发剂所合成产物的分子量要普遍大于聚合度较小的引发剂所合成产物的分子量,且分子量分布较宽.同时,由聚合度较大的引发剂所合成的聚合物刷的每个臂长(聚合度),要普遍小于聚合度较小的引发剂所合成的产物.原因可能在于聚合度较大的引发剂中,每个引发点之间相连较为紧密,故所拥有的空间较小,从而限制了臂长的增加。

对所合成的聚合物刷用 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 进行了表征,其代表性的谱图分别见图 2,图 3.大分子引发剂接上 PHEMA 后,在 FTIR 图上可见到明显的羟基吸收峰,在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上,出现了 PHEMA 的相应质子峰.同时,根据 $^1\text{H-NMR}$ 的结

果,还可计算聚合物的分子量($M_{n,NMR}$),其数据列于表 2,表 3.与 GPC 测试的分子量比较, $M_{n,NMR}$ 值都偏大.也就是说,GPC 测试的分子量偏小.这与用线形聚合物作标样有关,因为超支化聚合物的

拓扑结构为球形,与线形聚合物的均方回转半径存在较大区别.总体来讲,所得聚合物刷的分子量或臂长随着单体与引发剂配比的增大而增加,实现了分子设计目标.

Table 2 Synthesis conditions and results of HP1-*g*-PHEMA at 50°C

No	[M]/[I]/Cu[I]/[L]	Time(h)	$M_{n,th}$	$M_{n,NMR}$	DP_{NMR}	$M_{n,GPC}$	DP_{GPC}	M_w/M_n
PB1	10:1:0.5:0.5	24	39,062	31,904	8	31,930	8	1.52
PB2	25:1:0.5:0.5	24	92,900	107,252	29	83,350	22	1.88
PB3	50:1:0.5:0.5	4	182,600	135,956	37	127,770	34	1.77
PB4	75:1:0.5:0.5	1	272,300	139,544	38	130,360	35	1.76
PB5	100:1:0.5:0.5	1	362,000	175,424	48	160,170	44	2.75

Table 3 Synthesis conditions and results of HP2-*g*-PHEMA at 50°C

No	[M]/[I]/Cu[I]/[L]	Time(h)	$M_{n,th}$	$M_{n,NMR}$	DP_{NMR}	$M_{n,GPC}$	DP_{GPC}	M_w/M_n
PB6	10:1:0.5:0.5	24	83,598	75,460	9	63,120	7	1.92
PB7	25:1:0.5:0.5	24	197,595	158,400	20	126,630	16	2.81
PB8	50:1:0.5:0.5	4	387,590	150,860	19	126,890	16	1.81
PB9	75:1:0.5:0.5	2	577,585	226,260	29	148,330	19	1.90
PB10	100:1:0.5:0.5	2	767,580	256,420	33	181,950	23	2.05

2.4 多臂星状超支化聚合物的热性质

对表 2 和表 3 中的一系列多臂星状超支化聚合物刷进行了 DSC 分析,观察玻璃化转变温度(T_g)的变化趋势,结果见图 4.

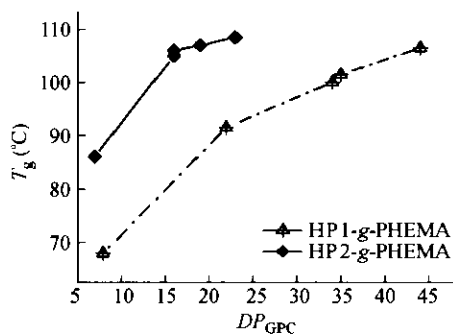


Fig. 4 The glass transition temperature (T_g) of hyperbranched polymer brushes as a function of degree of polymerization (DP_{GPC})

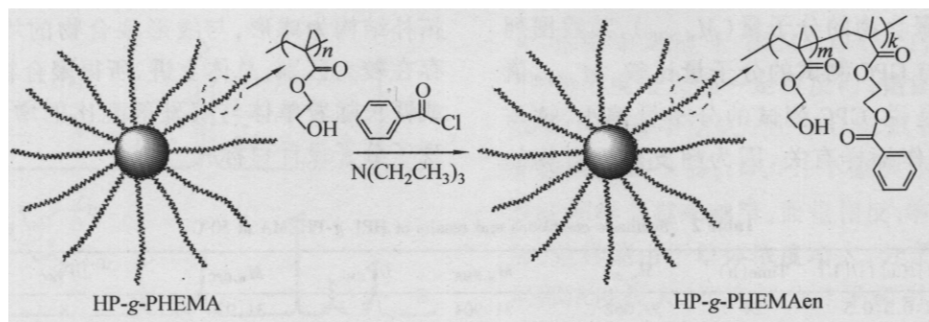
从图 4 中可以看出,对同一聚合物,随着聚合度(DP_{NMR})的增大即臂长的增加,产物的玻璃化转变温度也随之升高.对不同聚合物刷,即使各臂的 DP_{NMR} 相当,HP2-*g*-PHEMA 的 T_g 比 HP1-*g*-PHEMA 的要高近 20°C.这说明超支化聚合物刷的玻璃化转变温度不但与臂的长短有关,而且与核的大小即总分子量有关.对 HP2-*g*-PHEMA,当臂长聚合度高于 16 后,聚合物的 T_g 变化趋缓.对同一超支化聚合物刷,臂越长则 T_g 越高;对不同聚合物刷,核越大即总分子量越大则 T_g 越高.虽然

单分子的分子量较大,但每个 PHEMA 臂部分的聚合度(或分子量)并不高,所以 T_g 随着整个分子的分子量增加而增加,但当分子量增大到一定程度后, T_g 变化趋缓,这与普通线形聚合物的变化规律是一致的.

2.5 臂上羟基反应活性及封端产物性能的考察

用苯甲酰氯封端法考察聚合物刷臂上羟基官能团的反应活性,反应过程见图式 2.从图 5 上可见,封端前的多臂星状超支化聚合物刷(HP1-*g*-PHEMA)在 3400 cm^{-1} 左右有一个较强的羟基吸收峰.以化学计量 1.5 倍苯甲酰氯封端后的产物(HP1-*g*-PHEMAen)的羟基峰有所减小;进一步以化学计量 3 倍苯甲酰氯封端所得的产物的羟基峰大大减小,但并没有完全消失. ^1H-NMR 分析表明以化学计量 1.5 倍苯甲酰氯封端时羟基的反应率为 40%;以化学计量 3 倍苯甲酰氯封端时羟基的反应率为 60%.这说明聚合物刷臂上的羟基仍有一定的反应活性,还可以将其进一步功能化,这为多羟基多臂聚合物刷的功能化及应用研究提供了很好的基础.

未封端的聚合物刷只能溶解在强极性溶剂如 DMF、DMSO 中,封端后的产物溶解性大大改善,在强极性溶剂和弱极性溶剂如丙酮、氯仿、四氢呋喃(THF)中都能很好的溶解.TGA 分析表明,封端后的产物更易分解,其热分解温度在 300°C 左右,比封端前要低近 50°C.由于封端后的聚合



Scheme 2 Reaction of HP-g-PHEMA with benzoyl chloride

物极性减小,分子内和分子间的氢键作用减弱,其玻璃化转变温度较封端前降低了 30~50℃.

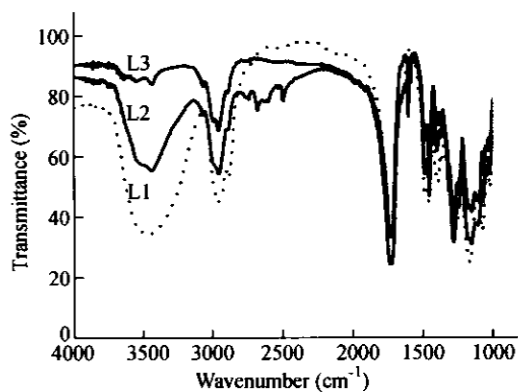


Fig. 5 FTIR spectra of HP1-g-PHEMA and the end-capped products

L1: HP1-g-PHEMA; L2: HP1-g-PHEMAen with a feed ratio of 1.5/1 (benzoyl chloride/hydroxyl); L3: HP1-g-PHEMAen with a feed ratio of 3.0/1 (benzoyl chloride/hydroxyl)

目标分子 HP-g-PHEMA 的核层为非极性超支化聚醚,外层为强极性 PHEMA,所以这类分子

从核层至外层可以说具有极性梯度.对这类新型聚合物刷的性质及应用研究正在进行之中.

以酰溴封端后的超支化聚醚作为大分子引发剂,通过 HEMA 的 ATRP 溶液聚合,合成了含有大量羟基的多臂星状超支化聚合物刷.对 ATRP 聚合反应的工艺条件进行了考察,发现浓度、温度和催化剂配比对反应都有影响.改变单体与引发点的加料比,得到了一系列具有不同臂长的聚合物刷.对产物的热分析表明,超支化聚合物刷的玻璃化转变温度不但与臂的长短有关,而且与核的大小即总分子量有关.对同一超支化聚合物刷,臂越长则玻璃化转变温度越高;对不同聚合物刷,核越大即总分子量越大则玻璃化转变温度越高.尝试用不同化学计量配比封端的手段,对多臂星状超支化聚合物刷的羟基活性进行了考察,表明其臂上的羟基仍具有一定的活性,可以进行进一步的功能化工作.羟基封端聚合物刷的热分解温度和玻璃化转变温度较未封端的聚合物刷都有较大降低,溶解性却有较大改善.

REFERENCES

- Mandal T K, Fleming M S, Walt D R. *Nano Letters*, 2002, 2: 3 ~ 7
- Börner H G, Beers K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2001, 34: 4375 ~ 4383
- Maier S, Sunder A, Frey H, Mülhaupt R. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 226 ~ 230
- Wang J L, Grimaud T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 6507 ~ 6512
- Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 337 ~ 377
- Xu Y J, Pan C Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 4750 ~ 4756
- Feng X S, Pan C Y. *Macromolecules*, 2002, 2084 ~ 2089
- Liu B (刘兵), Hu C P (胡春圃). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2002, (1): 47 ~ 52
- Cheng G L (程广楼), Hu C P (胡春圃), Ying S K (应圣康). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2000, (2): 210 ~ 214
- Li P, Qiu K Y. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 1124 ~ 1129
- 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
- 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
- Matyjaszewski K, Qin S, Boyce J R, Shirvanyants D, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2003, 36: 1843 ~ 1849

- 15 Zhang X, Chen Y M, Gong A J, Chen C F, Xi F. *Liquid Crystals*, 1998, 25: 767 ~ 769
- 16 Carlmark A, Vestberg R, Jonsson E M. *Polymer*, 2002, 43: 4237 ~ 4242
- 17 Chen Y M, Wulff G. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 59 ~ 63
- 18 Yan D Y, Hou J, Zhu X Y, Kosman J J, Wu H S. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 557 ~ 561

BUILDING CORE-SHELL STAR POLYMERS AND POLYMER BRUSHES WITH HYDROXYL GROUPS AND DIFFERENT POLARITY LAYERS —— TWO-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 Multi-arm star polymers with high density of hydroxyl functional groups on the shell were synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP). Reaction of hyperbranched poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) (HP) with 2-bromo-isobutyrylbromide resulted in a multifunctional macroinitiator (HP-Br). HP-Br was used to initiate the ATRP of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in the presence of Cu(I)Br and *N, N, N', N', N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in a mixed solvent of 2-butanone and 1-propanol, giving rise to various multi-arm star polymers with different lengths of arms (HP-*g*-PHEMA). In addition, the reaction of benzoyl chloride with HP-*g*-PHEMA indicated that the hydroxyl groups were reactive. The structure and thermal properties of the resultant polymer brushes were characterized and confirmed with ¹H-NMR, FTIR, GPC, TGA and DSC.

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