

ATRP 法合成两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA)^{*}

杨婷婷 徐莹莹 姚 丽 彭 慧 程时远^{**}

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 以聚甲基丙烯酸[2-(2-溴异丁酰氧)]乙酯(PBIEM)为大分子引发剂,采用接出(grafting from)原子转移自由基聚合(ATRP)技术合成了以聚丙烯酸叔丁酯-*b*-聚含氟丙烯酸酯为侧链的柱状分子刷 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA).通过 GPC,¹H-NMR 和 FTIR 对 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA)组成和结构进行了表征,证实 ATRP 过程中没有发生分子间或分子内偶合反应,制备得到可控性好的含氟嵌段共聚物刷.利用大分子链中叔丁酯基团的水解反应生成两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA),原子力显微镜可直接观察到 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA)特征的核壳型柱状结构,得到聚合物刷的整体长度为 $l_n = 54 \sim 72$ nm.

关键词 两亲,柱状刷,含氟丙烯酸酯(FA),原子转移自由基聚合(ATRP)

柱状刷(cylindrical brush),我们有时更形象地称之为瓶状刷,是将聚合物链高密度地接枝到线形高分子主链的侧基上^[1,2].由于接枝聚合物链尺寸相对齐整,接枝密度又高,侧链间的相互排斥作用导致其充分向外伸展,以避免链间的重叠,形成类似于刷的结构.柱状刷的独特非球形的拓扑结构,可用于药物等的负载、异型纳米颗粒的合成模板,以及构筑纳米通道、蠕虫胶束以及其他更复杂的纳米结构^[3-6].

近年来,利用接出(grafting from)原子转移自由基聚合(ATRP)技术可控合成柱状刷的报道越来越多^[2,7,8].甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)经 ATRP 或者三甲基硅烷保护的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA-TMS)的负离子聚合后,侧链上的活泼羟基-OH 与 α -溴代异丁酰溴进行酯化转换得到大分子引发剂聚甲基丙烯酸[2-(2-溴异丁酰氧)]乙酯,从而引发(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯等单体聚合得到不同拓扑结构的聚合物刷,例如均聚物刷、共聚物刷、高斯分布刷^[9]、梯度刷^[10,11]以及嵌段刷^[12,13]等.但是有关两亲的柱状刷的合成报道相对较少,而其作为单分子胶束的应用却受到广泛的注意^[14,15].Gnanou 等^[15]首先实现了降冰片烯封端的聚苯乙烯-*b*-聚氧乙烯大单体的开环异位聚合,但是产物的聚合度较低,聚合物刷构象更倾向于球状刷结构.Müller 小组^[7,16]通过聚丙烯酸叔丁酯(PtBA)侧基叔丁基水解引入羧基,成功得到可

控性好的两亲柱状分子刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PS)和 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PBuA).

由于含氟丙烯酸酯单体特殊的疏水、疏油的“双疏”性质,与常规单体的相容性差,导致亲氟/疏水、亲氟/亲水两性材料合成困难.虽然近年来利用 ATRP 已合成了多种含氟丙烯酸酯嵌段^[17,18]/接枝^[19]共聚物,但有关两亲的柱状含氟聚合物刷的报道寥寥无几.

本工作以 PBIEM 作为大分子引发剂,利用“grafting from”原子转移自由基聚合(ATRP)反应合成了一系列含氟嵌段共聚物刷 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA).利用大分子链中叔丁酯基团的水解反应生成两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA).两亲的含氟柱状刷在纳米科技领域存在潜在的应用前景,例如用作柱形的纳米反应器,利用其尺寸可控的内部空腔合成新型的、纳米级的有机/无极杂化体系.

1 实验部分

1.1 原料及其预处理

丙烯酸叔丁酯(*t*BA, Aldrich, 95%)首先用 CaH₂ 搅拌干燥,使用前减压蒸馏.甲基丙烯酸酯十二氟庚酯 G-04(FA, 95%, 哈尔滨雪佳)用甲醇重结晶提纯两次,过中性 Al₂O₃ 短柱备用.溴化亚铜(Cu(I)Br, Sigma, > 98%)使用前用冰醋酸搅拌

^{*} 2008-12-30 收稿,2009-01-31 修稿.教育部博士点基金(基金号 20050512001)和湖北省教育厅中青年人才基金(基金号 Q20081011)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: scheng@public.wh.hb.cn

过夜,抽滤,用无水乙醇和无水乙醚各洗 3 次,干燥后密封保存待用。*N,N,N',N'',N''*-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA, Aldrich, 98%)、 α,α,α -三氟甲苯(TFT, Aldrich, 99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, Aldrich, 99%)、二甲基亚砷(DMSO, Aldrich, 99%)直接使用。

大分子引发剂聚甲基丙烯酸[2-(2-溴异丁酰氧)]乙酯(PBIEM)根据文献报道合成^[16]。 $M_n = 2.39 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.08$ 。¹H-NMR (CDCl₃, δ): 4.38, 4.21 (—CH₂—OCO), 2.20 ~ 1.40 (—CH₂—C), 1.97 [—C(Br)(CH₃)₂], 1.30 ~ 0.90 (—CH₃)。

1.2 ATRP 法制备均聚物刷 PBIEM-*g*-PtBA

室温下将 25 mL 干燥的安培瓶边烘烤边抽真空,然后通氮气,反复操作 3 次后加入 5.0 mL 溶剂 DMF 和 0.043 g (1.54×10^{-4} mol Br) 大分子引发剂 PBIEM,搅拌过夜保证充分溶解。依次加入 0.060 g (1.54×10^{-4} mol) Cu(I) Br, 0.086 g (1.54×10^{-4} mol) PMDETA, 6.0 mL (1.54×10^{-2} mol) 丙烯酸叔丁酯(*t*BA), 室温下搅拌使之充分混合,持续通入高纯氮气 20 min,密封后置于预定温度的油浴中。反应至预定时间后取出,后口自然冷却。反应产物倒入甲醇中沉淀、过滤,沉淀物用无水甲醇反复洗涤,得到白色固体,用四氢呋喃(THF)溶解,经中性 Al₂O₃ 短柱吸附除去铜盐催化剂,旋转蒸发浓缩滤液,最后在甲醇中沉淀、过滤,30℃真空干燥至恒重。重量法分析产物 PBIEM-*g*-PtBA II a 以及 II b 中丙烯酸叔丁酯的转化率约为 41.5 wt%、46.9 wt%。

1.3 ATRP 法制备核壳型含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA)

以 Cu(I) Br/PMDETA 为催化剂,三氟甲苯为溶剂,PBIEM-*g*-PtBA 为大分子引发剂,引发含氟单体 FA 的聚合反应。操作步骤同上述均聚物刷的合成过程,但控制较低的含氟单体 FA 的转化率,约为 10 wt%。

1.4 两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA)的制备

在 100 mL 圆底烧瓶中分别加入 0.75 g PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA), 30 mL 1,4-二氧六环,3 mL 氢氧化钾的乙醇溶液(1 mol/L),90℃下回流反应 48 h 以上。水解产物首先减压蒸馏除去溶剂 1,4-二氧六环,剩余物用去离子水溶解,浓盐酸调节 pH 值的过程中逐渐有沉淀物析出。静至过夜,抽

滤、去离子水洗涤,真空干燥至恒重,得到两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA),产率不低于 85 wt%。

1.5 结构表征

聚合反应的转化率采用重量法分析。假定大分子引发剂 100% 引发,估算聚合度 $DP_{conv} = \Delta[M]/[I]_0$ 。

柱状刷在 KBr 片通过液膜法成膜,由傅立叶转换红外光谱仪 FT-IR(Perkin-Elmer Spectrum one)测定其结构。INOVA-600 NMR 核磁共振仪(Varian Corp., USA)测定柱状刷的组成,CDCl₃ 或者 *d*-DMSO 为溶剂,¹⁹F-NMR 以 1,1,2-三氟三氯乙烷为内标。比较 PtBA($\delta = 1.43$, s, —(CH₃)₃)和 PFA($\delta = 1.21$, s, C(CH₃)CO—)特征吸收峰的峰面积,估算二者的组成比。

多角度动态激光光散射分子量测定仪(Wyatt Technology Corp., USA)测定 PBIEM、PBIEM-*g*-PtBA、PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA)的质均相对分子质量(M_w)、数均相对分子质量(M_n)和分子质量分布(M_w/M_n)。系统包括 Styagel® RRHMW 7E GPC 柱(7.8 × 300 mm),Wyatt OPTILAB 示差折光检测器以及 Wyatt 多角度激光光散射检测仪(DOWN E)。测试温度为 25℃,流动相为 DMF,流量为 1.0 mL·min⁻¹,以聚苯乙烯为标样。测试前,聚合物刷溶液样品以及溶剂均经 0.4 μm 的 Millipore 四氟乙烯超滤膜过滤待用。

柱状刷的氟仿稀溶液($10^{-6} \sim 10^{-7}$ g/mL)在新鲜云母片上旋涂成膜(2000 r/min),室温干燥,用 NanoScope III a AFM 原子力显微镜观察柱状刷的单分子形貌,采用 tapping Model. Set-point 振幅比控制在 0.4 ~ 0.9 之间,尽量减小针尖对样品表面的破坏。

2 结果与讨论

2.1 核壳型含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA)的合成

两亲的含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA)的合成路线如示意图 1 所示,以 PBIEM 作为大分子引发剂,分步进行 *t*BA 和 FA 的顺序 ATRP 的“grafting from”聚合,首先得到核壳型含氟柱状刷 PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PFA)。显然,大分子引发剂 PBIEM 构成聚合物刷的主链,其分子质量分布决定了最终产物聚合物刷的分子尺寸分布,因此合

成窄分子质量分布的 PBIEM 对得到均一的聚合物刷至关重要. 本文选用的大分子引发剂 PBIEM

的数均相对分子质量 $M_n = 2.39 \times 10^4$, 分子质量分布较窄, $M_w/M_n = 1.08$.

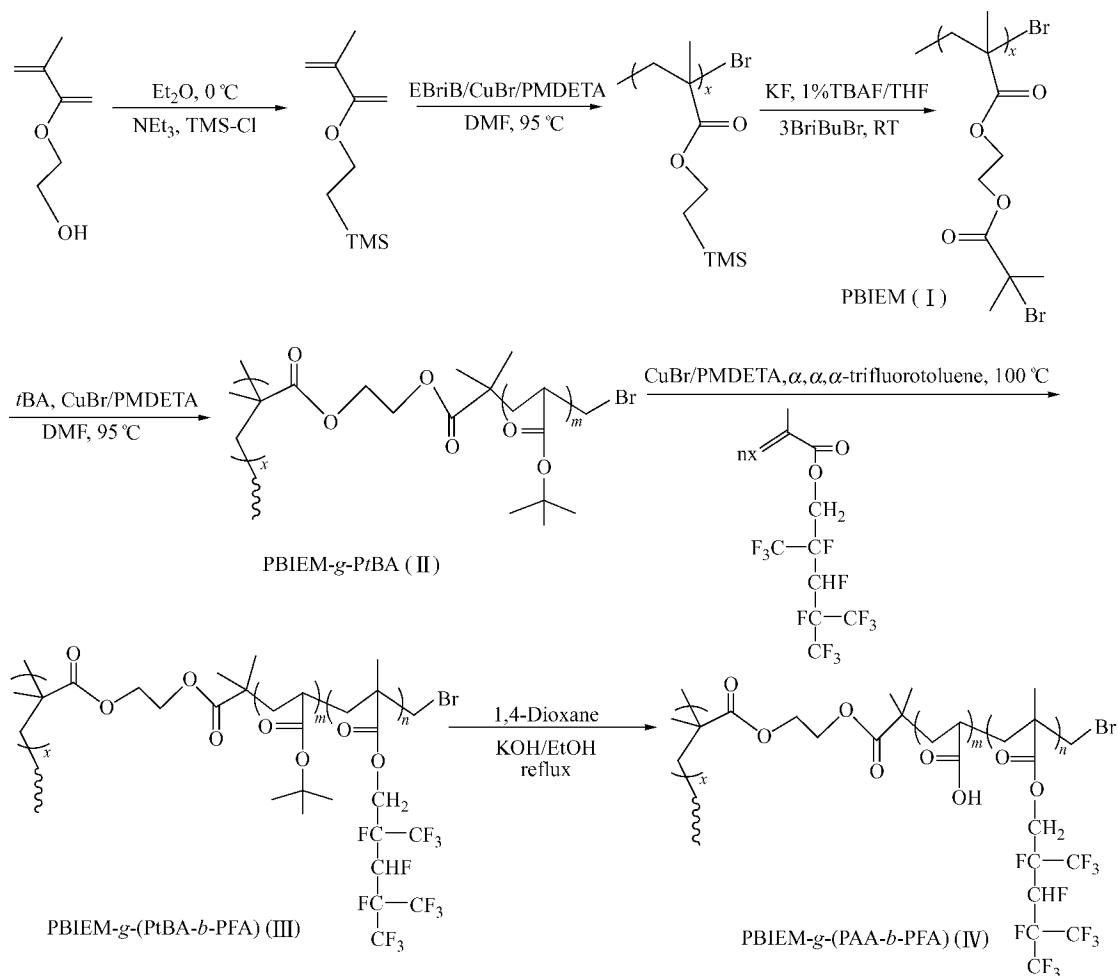


Figure 1 Synthetic route of the PBIEM macroinitiator (I), the subsequent grafting from polymerization to yield the PBIEM-g-PtBA (II) and PBIEM-g-(PtBA-b-PFA) (III) brushes, and the selective hydrolysis to yield amphiphilic PBIEM-g-(PAA-b-PFA) (IV) brushes

均聚物刷 PBIEM-g-PtBA 以及核壳型含氟柱状刷 PBIEM-g-(PtBA-b-PFA) 的数均相对分子质量 (M_n) 和分子质量分布 (M_w/M_n) 如表 1 所示. PBIEM-g-PtBA 的理论分子量 ($M_{n,\text{th}}$) 低于 GPC 实测分子量, 说明大分子引发剂 PBIEM 的活性侧基 Br 并未 100% 参与引发 ATRP, 估算 PBIEM 的引发效率约为 80%. 多数情况下均聚物刷 PBIEM-g-PtBA 的分子质量分布较窄 (< 1.3), 说明聚合过程中分子间偶合反应可忽略不计. ATRP 过程中控制高的单体/引发剂比率以及较低的转化率 ($< 40\%$) 两大条件, 可避免分子间偶合反应的发生, 从而得到可控性好的聚合物刷^[8]. 但均聚物刷的分子质量分布 M_w/M_n 较 PBIEM 的略微增加, 如图 1 所示, GPC 曲线上出现小分子量位置的峰

(约 3%), 说明体系中有副反应发生, 生成了低聚副产物. 一是大分子引发剂 PBIEM 中可能残余的低分子量的卤化物充当了 ATRP 引发剂, 这些卤化物可能是未聚合的 HEMA-TMS 直接发生酯化反应得到游离的 BIEM 单体, 或者是 2-溴异丁酸的衍生物, 二者在后期处理过程中无法完全除掉; 二是柱状刷中密集接枝的侧链之间强烈的分子内排斥作用导致其自发断裂等等.

以均聚物刷 PBIEM-g-PtBA 作为大分子引发剂, 继续引发第二单体含氟丙烯酸酯 FA 的 ATRP, 得到核壳型柱状刷 PBIEM-g-(PtBA-b-PFA). 从表 1 可以看出, FA 的转化率相对小得多 ($< 10\%$), 估计有两方面的原因, 一是 FA 的活性本身低于 tBA, 而且大分子引发剂的活性随着侧

Table 1 Synthesis and characterization of a macroinitiator PBIEM and core-shell cylindrical brushes PBIEM-*g*-(*Pt*BA-*b*-PFA) via ATRP

Run	[CuBr] ₀ : [PMDETA] ₀ : [Br] ₀ ^a : [<i>t</i> BA] ₀ : [FA] ₀ ^b	Conv. (%)	<i>M</i> _{n,th} ^c × 10 ⁻⁶	<i>M</i> _{n,NMR} ^d × 10 ⁻⁶	<i>M</i> _{n,GPC} × 10 ⁻⁶	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	Formula ^e
I	—	73.0	0.082	—	0.024	1.08	PBIEM ₂₉₂
II a	1 : 1 : 1 : 400 : 0	41.5	6.82	6.14	7.17	1.16	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> - <i>Pt</i> BA ₁₆₂
II b	1 : 1 : 1 : 100 : 0	46.9	1.84	1.77	2.67	1.20	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> - <i>Pt</i> BA ₄₅
IV a	1 : 1 : 1 : 100 : 200	10.7	4.34	3.64	5.04	1.27	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> -(<i>Pt</i> BA ₄₅ - <i>b</i> -PFA ₁₆)
IV b	1 : 1 : 1 : 100 : 400	9.7	5.03	4.92	7.86	1.26	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> -(<i>Pt</i> BA ₄₅ - <i>b</i> -PFA ₂₇)
IV c	1 : 1 : 1 : 400 : 200	7.0	8.45	7.66	8.48	1.12	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> -(<i>Pt</i> BA ₁₆₂ - <i>b</i> -PFA ₁₃)
IV d	1 : 1 : 1 : 400 : 400	9.8	11.4	9.99	11.6	1.12	PBIEM ₂₉₂ - <i>g</i> -(<i>Pt</i> BA ₁₆₂ - <i>b</i> -PFA ₃₃)

^a Molar concentration of the initiating bromine groups ^b Otherwise specified else,DMF or trifluorotoluene was used as solvent ^c Obtained from gravimetrical conversion assuming the brushes to be formed at all initiating sites ^d From ¹H-NMR spectra ^e Based on the area ratio of specific peaks in ¹H-NMR spectra

链臂长的增加而减小。PBIEM-*g*-(*Pt*BA-*b*-PFA) 的理论分子量(*M*_{n,th}) 低于 GPC 测定的分子量,说明含氟链的引入导致大分子与 GPC 淋洗柱的凝胶相互作用变小,更易被淋洗出来,使 GPC 测定的相对分子质量大于计算值。核壳型柱状刷 PBIEM₂₉₂-*g*-(*Pt*BA₄₅-*b*-PFA₁₆) 的 GPC 曲线(图 1) 呈单峰分布,且向高分子量方向移动,而且在小分子量位置并无小峰或拖尾现象,说明第一单体 *t*BA 聚合完毕后,绝大部分分子链末端均保持活性,不可逆终止反应可忽略。GPC 测得的分子量分布也较窄(*M*_w/*M*_n = 1.27),与前体大分子引发剂相比略有增加,说明分子间的偶合副反应可忽略不计。

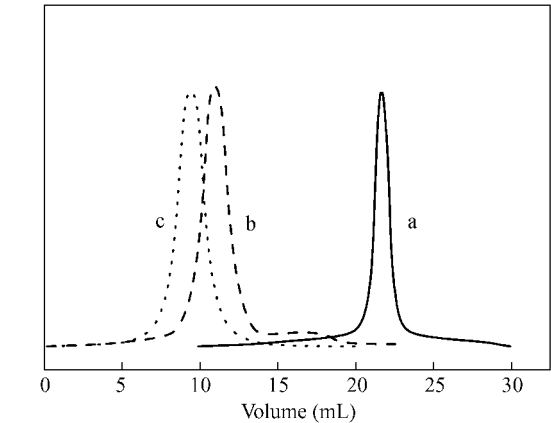


Fig. 1 GPC traces of the PBIEM₂₉₂ (a), the homopolymer brush PBIEM₂₉₂-*g*-*Pt*BA₄₅ (b) and a core-shell semifluorinated cylindrical brush PBIEM₂₉₂-*g*-(*Pt*BA₄₅-*b*-PFA₁₆) (c)

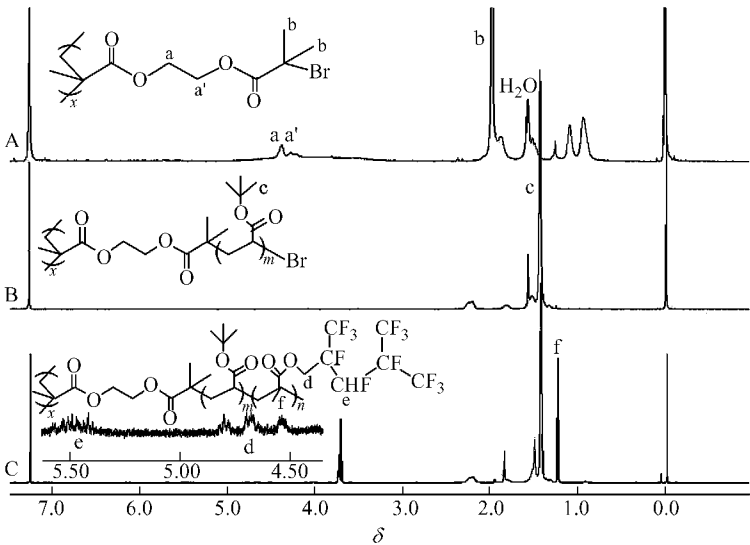


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of (A) the macroinitiator PBIEM₂₉₂, (B) the homopolymer brush PBIEM₂₉₂-*g*-*Pt*BA₄₅ and (C) the semifluorinated cylindrical brush PBIEM₂₉₂-*g*-(*Pt*BA₄₅-*b*-PFA₁₆)

CDCl₃ was used as solvents.

图 2 列出了大分子引发剂 PBIEM_{292} 、均聚物刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-PtBA}_{45}$ 以及核壳型柱状刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PtBA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{16})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 对比图. 当 PBIEM 侧基接枝 PtBA 和 PFA 后, $\delta = 4.4$ 附近的酯亚甲基峰完全消失, 图 2(B) 中出现了 PtBA 的 $\delta = 1.43$ 处 $-(\text{CH}_3)_3$ 的特征峰等, 图 2(C) 中还出现了 PFA 链段中 $\delta = 5.49$ 处 $\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CHF}$ 特征峰以及 $\delta = 1.21$ 处 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 特征峰以及 $\delta = 4.64$ 处 $\text{COCH}_2\text{CF}-$ 的特征峰, 证实核壳型柱状刷的形成. 从 NMR 谱上可计算出柱状刷中 FA 与 tBA 单元比为 0.35, 即 PFA 的平均臂长 DP_{NMR} 为 16, 聚合物刷的总分子量为 3.64×10^6 , 分子量较 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-PtBA}_{45}$ 有显著增大. 由单体转化率估算侧链中 FA 单元的平均聚合度为 21, 与根据 NMR 计算所得数据基本相符, 亦表明 PBIEM-g-PtBA 引发 FA 的 ATRP 成功.

2.2 两亲的含氟柱状刷 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 的合成

将 $\text{PBIEM-g-(PtBA-b-PFA)}$ 溶于 1,4-二氧六环中, 加热回流, 以 KOH 为催化剂进行水解反应, 大分子侧链中的叔丁基水解得到两亲的含氟柱状刷 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$. 比较水解前后的 IR 谱图(图 3)发现, C-F 键在 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 宽吸收峰以及 $690 \sim 740 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征振动峰水解前后无明显变化. 但水解后, 含 C=O 键的酯羰基伸缩振动特征峰向低波数移动, $3600 \sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ 处出现很宽的强吸收峰, 是羧酸基团中的自由羟基缔合导致, 表明聚合物刷水解后生成聚丙烯酸嵌段. 同时原位于 1370 cm^{-1} 处的叔丁基特征吸收峰已消失, 说明叔丁基经水解转换为羧基.

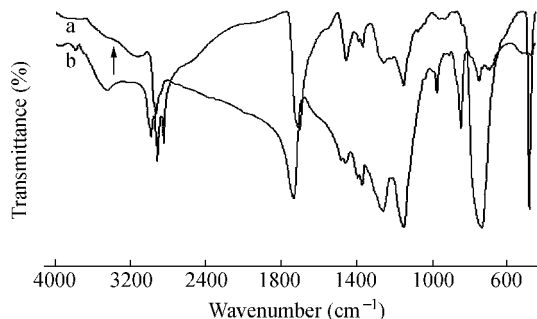


图 3 FTIR spectra of (a) the amphiphilic cylindrical brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PAA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{27})$ by hydrolysis and (b) the cylindrical brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PtBA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{27})$

由于氯仿(CHCl_3)是 PAA 链段的不良溶剂,

因此水解产物 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 改用 $d\text{-DMSO}$ 做溶剂, 保证 PAA 段溶剂化而伸展^[16]. 图 4 为两亲的含氟柱状刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PAA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{27})$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 图. $\delta = 1.43$ 处的叔丁基 $-(\text{CH}_3)_3$ 强质子特征峰强度明显减小, 而 $\delta = 12.25$ 处出现羧基 $-\text{COOH}$ 质子氢的特征峰, 说明大分子侧链中的叔丁基已水解生成 PAA 段, 但 PFA 的质子吸收峰又完全消失. 同时采用 $^{19}\text{F-NMR}$ 考察水解产物 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PAA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{30})$ (图 5), $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 中端 $-\text{CF}_3$ ($\delta = -76.7$), $-\text{OCF}(\text{CF}_3)$ ($\delta = -72.8$), $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ($\delta = -186.7$), $-\text{OCF}(\text{CF}_3)$ ($\delta = -209.1$) 以及 $-\text{CHF}$ ($\delta = -213.3$) 特征吸收峰水解后依然存在, 说明水解反应对 PFA 链段无影响, 进一步证实了两亲的含氟柱状刷 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 的合成.

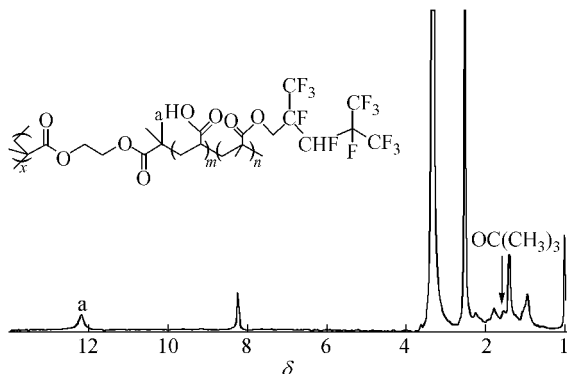


图 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum for the amphiphilic cylindrical brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PAA}_{45}\text{-}b\text{-PFA}_{27})$
 $d\text{-DMSO}$ was used as a solvent.

2.3 两亲的柱状刷 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 的单分子形貌表征

核壳型柱状刷在原子力显微镜(AFM)下很容易观察到单个的、分散的蠕虫状结构^[13], 甚至在 tapping 模式下, 由于空间分辨率高和样品材质的对比强, 可观察到清晰的主链和侧链结构^[7]. $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 样品的稀溶液全部采取在新鲜云母片上旋涂成膜, 用于 AFM 测试.

图 6 为两亲柱状刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-}g\text{-(PAA}_{162}\text{-}b\text{-PFA}_{13})$ (IVc 的水解产物) 的 AFM 照片, 聚合物刷基本上成椭球形而非特征的蠕虫状结构, 主要是因为刷的长径比相对较小, 也就是说主链的聚合度 ($\text{DP} = 292$) 相对于侧链臂长 ($\text{DP} = 175$) 而言太短. 同时, 我们还发现存在明显的水滴形聚集状态, 这是因为含氟单元的表面能极低, 在溶剂挥发

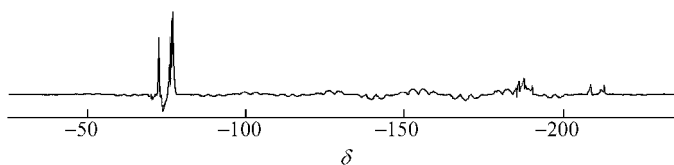


Fig. 5 ^{19}F -NMR spectrum for the amphiphilic cylindrical brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{27})$
 CDCl_3 was used as a solvent.

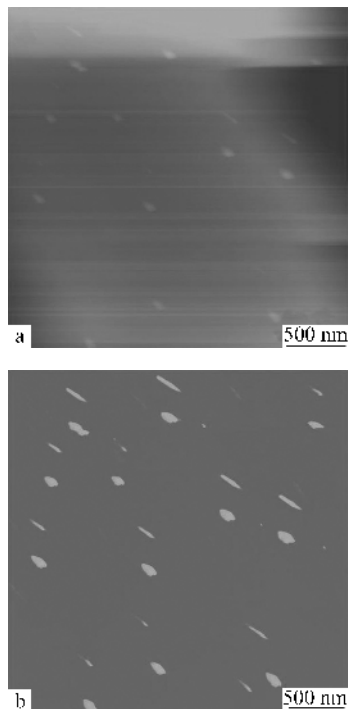


Fig. 6 Tapping mode AFM images for the amphiphilic brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{162}\text{-b-PFA}_{13})$ (hydrolysis from brush IV c), spin-coated from dilute chloroform/methanol (1/1) solution on mica
 a) Height image; b) Phase image

过程中含氟单元快速横向迁移的去润湿行为导致.

为了直接观察到含氟柱状刷的典型柱状形貌,必须增大其长径比率,也就是主链和侧链聚合度的比.选用 $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{16})$ (IV a 的水解产物),跟柱状刷 IV c 具有同样的主链,但侧链的聚合度相对较小.由图 7 可见,AFM 可清晰地观察到该柱状刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{16})$ 的典型柱状形貌,特别是在相图中其蠕虫状的结构更明显.经断面处理分析,其高度 $(0.86 \pm 0.2) \text{ nm}$ 远远小于直径 $(46 \pm 2) \text{ nm}$,表明该柱状刷的柱状形貌在云母片上发生严重的变形,主要是因为侧链 $\text{PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{16}$ 跟极性的云母基材间存在强的吸引作用.并且尽管大分子引发剂 PBIEM_{292} 的分子质量分布较窄 ($\text{PDI} = 1.08$),但是从 AFM 结果

表明该柱状刷的长度分布较宽,基本上分布在 $54 \sim 72 \text{ nm}$ 之间(图 7a).由此估算主链的持续长度 (l_p) 或者 Kuhn 长度 (l_k) 只有 $0.18 \sim 0.24 \text{ nm}$,表现出一定程度的纵向收缩.

对于两亲的柱状刷 $\text{PBIEM-g-(PAA-b-PFA)}$ 而言,极性的 PAA 和 PFA 单元与基材云母的相互作用力都很强,均能牢牢的吸附在基材表面.考虑到 PFA 的玻璃化温度要比 PAA 低,相图中明显的相的差别来自于二者刚性的差别,因此我们认为,相图中核对应柱状刷的 PAA 段以及主链,而冕则是 PFA 的壳层,即对应相图中颜色较暗的区域.

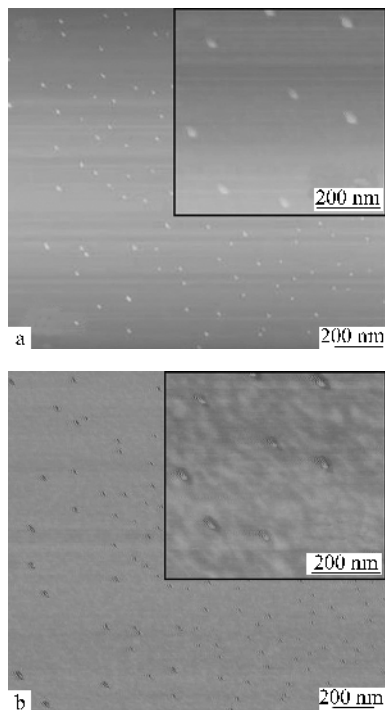


Fig. 7 Tapping mode SPM images of the amphiphilic brush $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{16})$ (hydrolysis from brush IV a), spin-coated from dilute chloroform/methanol (1/1) solution on mica
 a) Height image; b) Phase image

调整甲醇:氯仿 = 1:1 的体积比时,聚合物刷 $\text{PBIEM}_{292}\text{-g-(PAA}_{45}\text{-b-PFA}_{16})$ 的侧链中 PAA 和 PFA 部分均能保证充分伸展,如图 7(b) 所示,相图中两相的差别显著提高.可能是因为 PFA 壳的高度

太小而无法检测,在高度图中观察不到坍塌的冕层,但相图中却可明显的区分核和冕,因此可以得到该核壳型聚合物刷中层与冕层的尺寸信息,例如,整个柱状聚合物刷的直径为 26 ~ 36 nm,而核层直径大概为 15 ~ 20 nm 左右.

3 结 论

以甲基丙烯酸[2-(2-溴异丁酰氧)]乙酯(PBIEM)为大分子引发剂,采用‘grafting from’原子转移自由基聚合(ATRP)技术合成了以聚(丙烯酸叔丁酯)-*b*-聚(含氟丙烯酸酯)为侧链的柱状分子

刷(PBIEM-*g*-(*Pt*BA-*b*-PFA)). GPC,¹H-NMR 等测试结果证实共聚物刷 PBIEM-*g*-(*Pt*BA-*b*-PFA)的 ATRP 过程中没有发生分子间或分子内偶合发应,结构的可控性好.利用大分子链中叔丁酯基团的水解反应生成两亲的核壳型柱状聚合物刷 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA). AFM 直接观察云母片上 PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA)特征的核壳型柱状结构,得到聚合物刷的整体长度 $l_n = 54 \sim 72$ nm.可能是聚合物刷的长径比较短的缘故,主链的伸直长度相比表现出一定程度的纵向收缩,并且还有分散的椭球状刷构象.

REFERENCES

1 Wintermantel M, Gerle M, Fischer K, Schmidt M, Wataoka I, Urakawa H, Kajiware K, Tsukahara Y. *Macromolecules*, 1996, 29 978 ~ 983

2 Zhang M, Müller A H E. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2005, 43 3461 ~ 3481

3 Tsukahara Y, Tsutsumi K, Yamashita Y, Shimada S. *Macromolecules*, 1990, 23 5201 ~ 5208

4 Ruokolainen J, Tanner J, Ikkala O, Thomas E L, Brinke G, Thomas E L. *Macromolecules*, 1998, 31 3532 ~ 3536

5 B ? rmer H G, Duran D, Matyjaszewski K, Silva M, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2002, 35 3387 ~ 3394

6 Muthukrishnan S, Zhang M, Burkhardt M, Müller A H E, Drechsler M, Mori H. *Macromolecules*, 2005, 38 7926 ~ 7934

7 Zhang M, Breiner T, Mori H, Müller A H E. *Polymer*, 2003, 44 1449 ~ 1458

8 Matyjaszewski K, Qin S, Boyce J R, Shirvanyants D, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2003, 36 1843 ~ 1849

9 Stephan T, Muth S, Schmidt M. *Macromolecules*, 2002, 35 9857 ~ 9860

10 Lord S J, Sheiko S S, LaRue I, Lee H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2004, 37 4235 ~ 4240

11 Lee H I, Matyjaszewski K, Yu S, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2005, 38 8264 ~ 8271

12 Ishizu K, Satoh J, Sogabe A. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 274 472 ~ 479

13 Qin S, Matyjaszewski K, Xu H, Sheiko S S. *Macromolecules*, 2003, 36 605 ~ 612

14 Djalali R, Hugenberg N, Fischer K, Schmidt M. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20 444 ~ 449

15 Rajagopalan P, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 30 4791 ~ 4797

16 Cheng G, Böker A, Zhang M, Krausch G, Müller A H E. *Macromolecules*, 2001, 34 6883 ~ 6888

17 Zhang Z B, Ying S K, Shi Z Q. *Polymer*, 1999, 40 5439 ~ 5444

18 Wang Feng(王锋), Li Hong(李虹), Zhang Zhaobin(张兆斌), Hu Chunpu(胡春圃), Wu Shusun(吴树森). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2) 258 ~ 263

19 Shemper B S, Mathias L J. *Eur Polym J*, 2004, 40 651 ~ 665

SYNTHESIS OF AMPHIHILIC SEMIFLUORINATED CYLINDRICAL BRUSHES PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA) VIA ATRP

YANG Tingting, XU Yingying, YAO Li, PENG Hui, CHENG Shiyuan

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Cylindrical brushes with poly(*t*-butyl acrylate)-*b*-poly(fluoroalkyl acrylate) (PtBA-*b*-PFA) semifluorinated diblock copolymer side chains, were successfully prepared *via* grafting from technique using atom transfer radical polymerization (ATRP). Poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate) was used as a macroinitiator. The formation of well-defined brushes was confirmed by GPC and ¹H-NMR. Then the selective hydrolysis of the PtBA block of side chains results in the amphiphilic semifluorinated cylindrical brushes PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA). The characteristic cylindrical structure of the brush PBIEM-*g*-(PAA-*b*-PFA) was directly visualized on mica by atomic force microscopy (AFM). Though a narrow length distribution (PDI = 1.08) of a macroinitiator PBIEM was obtained, the total length l_n of brushes was varied within 54 ~ 72 nm. By adjusting the proper ratio of mixing solvents in the spinning-coating process on mica, the core and the shell can be visualized independently by AFM.

Keywords Amphiphilic, Cylindrical brushes, Fluoroalkyl acrylate (FA), Atom transfer radical polymerization (ATRP)