

· 快报 ·

## 用多官能链转移剂通过普通自由基聚合制备 两亲性杂臂星形聚合物\*

孔壮志<sup>1</sup> 罗志华<sup>2</sup> 付志峰<sup>1</sup> 石 艳<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

(<sup>2</sup>北京地质大学工程技术学院 北京 100083)

**摘 要** 以偶氮二异丁腈为引发剂,四(3-巯基丙酸季戊四醇四酯)(PETMP)为链转移剂进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基聚合,得到了含有残余巯基的聚甲基丙烯酸甲酯大分子链转移剂(HS-PMMA)。然后,以 HS-PMMA 作为大分子链转移剂进行甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)的自由基聚合,合成了杂臂星形聚合物。最后,将所得杂臂星形聚合物的 *Pt*BMA 链段水解得到了两亲性杂臂星形聚合物。

**关键词** 两亲性杂臂星形聚合物,自由基聚合,多官能链转移剂,自组装

近年来,杂臂星形聚合物以其独特的性能受到大家越来越多的关注<sup>[1]</sup>。杂臂星形聚合物的合成方法大致可分为四类,一是使用二乙烯基苯进行偶联的方法<sup>[2~4]</sup>;二是使用氯硅烷进行偶联的方法<sup>[5~8]</sup>;三是采用不可均聚偶联剂进行偶联的方法<sup>[9~15]</sup>;四是最近发展出来的非等同官能团引发剂的办法<sup>[16~22]</sup>。到目前为止,杂臂星形聚合物的合成都是采用活性聚合方法得到的。Yuan 等<sup>[23~25]</sup>对用多官能团链转移剂普通自由基聚合所得聚合物的分子量分布进行了模拟和实验研究,发现当聚合体系中偶合终止可忽略不计时可以得到星形聚合物。但是,目前还鲜见文献报道用多官能团链转移剂存在下的普通自由基聚合制备杂臂星形聚合物。本课题组已经开展了以四(3-巯基丙酸季戊四醇四酯)(PETMP)为链转移剂进行 MMA 的普通自由基聚合制备 HS-PMMA 大分子链转移剂的研究<sup>[26]</sup>。本工作首先合成 HS-PMMA 大分子链转移剂,然后,在 HS-PMMA 大分子链转移剂存在下进行甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)的自由基聚合,制备杂臂星形聚合物,最后,将 *Pt*BMA 链段水解得到两亲性杂臂星形聚合物。相对聚合条件苛刻的活性聚合,本论文采用普通自由基聚合制备杂臂星形聚合物的方法反应条件温和,制备过程简单。

### 1 原料与表征

MMA 和 *t*BMA(聚合级,北京东方化工厂),常压蒸馏截取中间馏分,加入硫酸镁干燥,低温保存。偶氮二异丁腈(AIBN)(化学纯,武汉市精细化学品有限公司)用乙醇重结晶。甲苯(分析纯,北京化工厂),常压蒸馏截取中间馏分,加入硫酸镁干燥,常温保存。PETMP( $>97\%$ , Fluka)等试剂未经精制直接使用。

聚合物的相对分子质量及其分布用 GPC(Tosoh HLC-8220)测定,温度 40℃,淋洗剂四氢呋喃,流速 0.35 mL/min,柱子 TSK-gel Super HZM-M $\times$ 2,用窄分布线型聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。聚合物的分子结构用<sup>1</sup>H-NMR(Bruker AC-600)测定,CDCl<sub>3</sub>为溶剂,TMS 为内标。胶束的形态用透射电镜(Hitachi H-800)测定,加速电压 200 kV,放大倍数 40000。胶束的粒径和粒径分布用动态光散射仪(Brookhaven 200-SM)测定,激光波长 532 nm,测试温度 25℃。

### 2 HS-PMMA 大分子链转移剂的制备

多官能链转移剂 PETMP 对 MMA 的链转移常数略小于 1, PETMP 上的巯基消耗速率接近于单体 MMA 的消耗速率, PETMP 上的四个巯基基团逐渐与 MMA 发生链转移作用,所以在一定的转化率下就得到残留部分巯基基团的 HS-PMMA 大分子链转移剂<sup>[26]</sup>。

\* 2007-10-16 收稿, 2007-11-06 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: shiyan@buct.edu.cn

以 PETMP 为链转移剂, AIBN 为引发剂, 甲苯为溶剂, 在 70℃ 下进行 MMA 的自由基聚合。[MMA]<sub>0</sub>:[PETMP]<sub>0</sub>:[AIBN]<sub>0</sub> = 262.5:4:1, [MMA]<sub>0</sub> = 5 mol/L。反应 2 h 后, 用石油醚沉淀产物, 得到 HS-PMMA 大分子链转移剂, MMA 转化率为 43.61%。

图 1 是所得 HS-PMMA 的核磁氢谱。除 MMA 重复单元的特征化学位移峰外, δ = 4.16 处的化学位移峰 (a) 归属与季碳原子相连的亚甲基质子 (—CH<sub>2</sub>—O—CO—), δ = 2.65 ~ 2.74 处的化学位移峰 (b) 归属与酯基相连的亚甲基质子 (—CH<sub>2</sub>—O—CO—CH<sub>2</sub>—), δ = 2.74 ~ 2.78 处的化学位移峰 (c) 归属与未发生链转移的巯基相连的亚甲基质子 (—CH<sub>2</sub>—SH), δ = 2.55 ~ 2.65 处的化学位移峰 (d) 归属与已发生链转移的巯基相连的亚甲基质子 (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S—CH<sub>2</sub>—)。

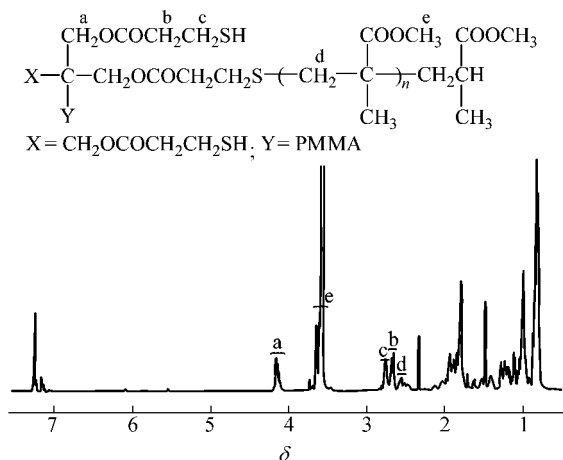


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HS-PMMA ( $M_{n, GPC} = 4000$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ) obtained with PETMP as chain transfer agent

未发生链转移时, 化学位移峰 (b + c + d) 与 (a) 的积分面积之比为 2.0, 当所有巯基都发生链转移后, 该比值为 3.0。当部分巯基发生链转移时, 残余巯基可用下式计算:

$$N_1 = 4 - \frac{8(I_b + I_c + I_d - 2I_a)}{2I_a} \quad (1)$$

式中 ( $I_b + I_c + I_d$ ) 和  $I_a$  分别为化学位移峰 δ = 2.55 ~ 2.78, δ = 4.11 ~ 4.17 处的积分面积。

而 PMMA 的臂数则为:

$$N_2 = 4 - N_1 \quad (2)$$

HS-PMMA 大分子链转移剂的数均分子量 ( $M_{n, HS-PMMA}$ ) 可用下式计算:

$$M_{n, HS-PMMA} = \frac{8I_c}{3I_a} \times M_{n, MMA} + M_1 \quad (3)$$

式中,  $I_c$ 、 $M_{n, MMA}$  和  $M_1$  分别为化学位移峰 δ = 3.5 ~ 3.6 处的积分面积、MMA 的分子量和 PETMP 的分子量。

每条 PMMA 臂的数均分子量 ( $M_{n, PMMAarm}$ ) 为:

$$M_{n, PMMAarm} = \frac{M_{n, HS-PMMA} - M_1}{N_2} \quad (4)$$

由上述公式可以计算出, HS-PMMA 大分子链转移剂的数均分子量为 3100, 每条 PMMA 臂的数均分子量为 1300, 残余巯基数为 2.0。

### 3 HS-PMMA 大分子链转移剂存在下 tBMA 的自由基聚合

以所得 HS-PMMA 为大分子链转移剂, AIBN 为引发剂, 甲苯为溶剂, 在 72℃ 下进行 tBMA 的普通自由基聚合。[tBMA]<sub>0</sub>:[HS-PMMA]<sub>0</sub>:[AIBN]<sub>0</sub> = 655:5:1, [tBMA]<sub>0</sub> = 1.57 mol/L。至预定时间, 用注射器从两口瓶中取出一定体积的聚合物溶液, 在甲醇和水的混和溶剂中沉淀后干燥。称重法测定单体转化率, 所得样品进行 GPC 和 <sup>1</sup>H-NMR 测试。

图 2 是聚合所得产物的 GPC 谱图。可以看出, 不同转化率下所得聚合物的分子量分布始终为单峰分布, 而且随着单体转化率上升, 所得聚合物的分子量向高分子量方向移动。

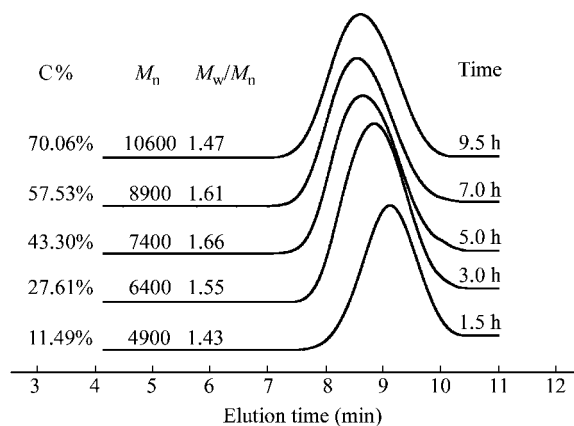


Fig. 2 GPC traces of the obtained heteroarm star-shaped polymers at different monomer conversions

图 3(A) 是聚合所得产物的核磁氢谱。与图 1 相比, 与巯基相连的亚甲基质子峰的化学位移 (c) 变弱, 同时与硫原子相连的亚甲基质子峰的化学位移 (d) 变强, 根据式 (1) 可计算出残余巯基数为 0.4。这说明生成了 PMMA 平均臂数为 2.0, PtBMA

平均臂数为 1.6 的杂臂星形聚合物.

每条  $P_tBMA$  臂的数均分子量( $M_{n, PtBMAarm}$ )可以用下式来计算:

$$M_{n, PtBMAarm} = \frac{8I_f}{9I_a} \times M_{n, tBMA} \div 1.6 \quad (5)$$

式中,  $I_f$  和  $M_{n, tBMA}$  分别为化学位移峰  $\delta = 1.41 \sim 1.47$  处的积分面积和  $tBMA$  的分子量.

从公式(5)计算可以得出, 杂臂星形聚合物的每个  $P_tBMA$  臂的数均分子量为 4100.

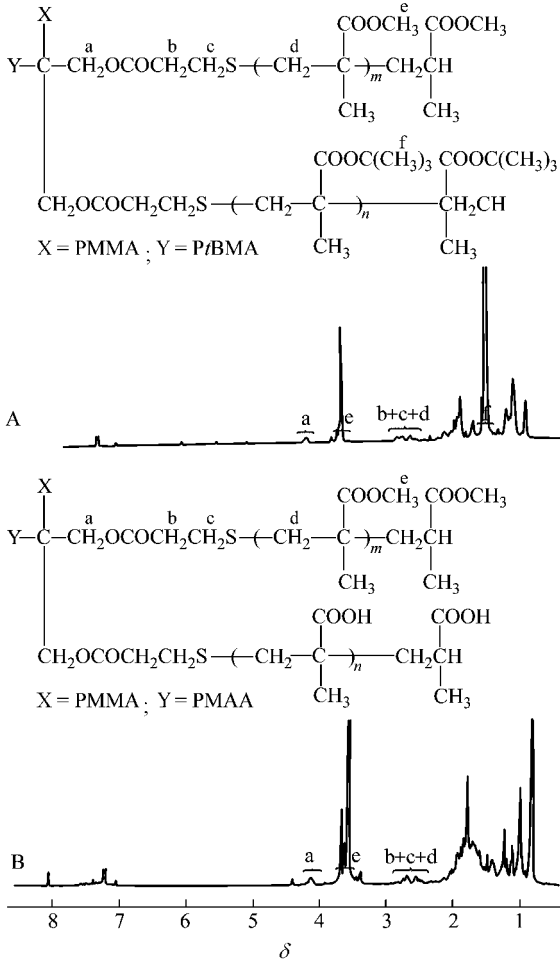


Fig. 3  $^1H$ -NMR spectra of heteroarm star-shaped polymer and its hydrolyzed product

#### 4 杂臂星形聚合物的水解

称取 1 g 杂臂星形聚合物, 用 30 mL 二氯甲烷完全溶解后, 加入 0.4 mL 三氟乙酸, 封闭. 置于 25°C 水浴中进行水解. 水解 6 天后, 用石油醚沉淀聚合物.

图 3(B) 是水解所得两亲性杂臂星形聚合物的核磁氢谱. 可以看出  $\delta = 1.414$  处归属于  $tBMA$  重复单元的甲基( $\alpha(CH_3)_3$ )特征质子峰(f)消失

了, 说明所得杂臂星形聚合物的  $P_tBMA$  链段水解完全, 生成了亲水性的 PMAA 链段.

#### 5 两亲性杂臂星形聚合物的自组装

称取 10 mg 两亲性杂臂星形聚合物加入到 5 mL 浓度为 1% 的 KOH 水溶液中, 进行自组装.

两亲性聚合物通过自组装形成胶束的行为通常取决于聚合物链段性质、分子量以及聚合物的结构. 对于所制备的两亲性杂臂星形聚合物, 亲水性的 PMAA 链段能够溶解在 1% 的 KOH 水溶液中, 而 PMMA 链段不能溶解在 1% 的 KOH 水溶液中. 如果 PMAA 链段足够长的话, 所制备两亲性杂臂聚合物能够在 1% 的 KOH 水溶液中形成乳状液, 自组装成以不溶性 PMMA 链段为核、以可溶性 PMAA 链段为壳的胶束.

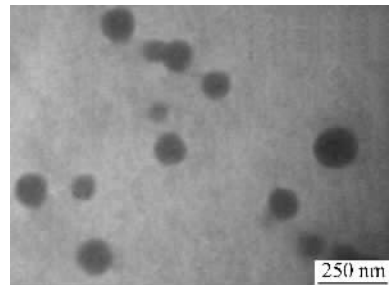


Fig. 4 TEM picture for the particles formed by amphiphilic heteroarm star-shaped polymer in 1% KOH

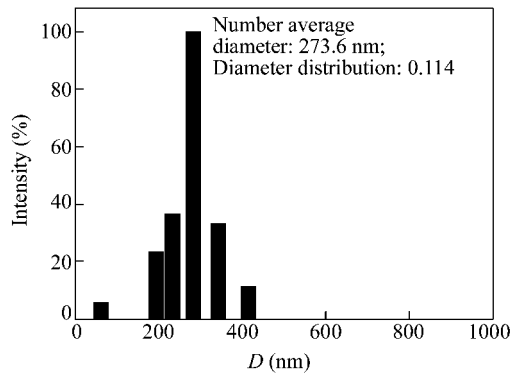


Fig. 5 Diameter distribution of the particles formed by amphiphilic heteroarm star-shaped polymer in 1% KOH

图 4 是自组装胶束形态的透射电镜照片. 可以看出, 自组装胶束都是球形, 半径为 50 ~ 100 nm. 另外, 用动态光散射对自组装胶束的粒径和粒径分布进行了测定. 图 5 是动态光散射测试所得结果. 动态光散射测出自组装胶束粒径分布较窄, 但测出的粒径比用透射电镜测出的粒径稍大.

## REFERENCES

- 1 Hadjichristidis N ,Jatrou H ,Pitsikalis M ,Pispas S ,Avgeropoulos A. Prog Polym Sci 2005 ,30 :725 ~ 782
- 2 Eschwey H ,Hallensleben M L ,Burchard W. Makromol Chem Phys ,1973 ,173 :235 ~ 239
- 3 Kanaoka S ,Sawamoto M ,Higashimura T. Macromolecules ,1991 ,24 :2309 ~ 2313
- 4 Fazeli N ,Taromi F A. J Polym Sci Part A :Polym Chem 2003 ,41 :135 ~ 142
- 5 Avgeropoulos A ,Poulos Y ,Hadjichristidis N. Macromolecules ,1996 ,29 :6076 ~ 6078
- 6 Sioula S ,Tselikas Y ,Hadjichristidis N. Macromolecules ,1997 ,30 :1518 ~ 1520
- 7 Bellas V ,Jatrou H ,Hadjichristidis N. Macromolecules ,2000 ,33 :6993 ~ 6997
- 8 Mavroudis A ,Avgeropoulos A ,Poulos Y ,Hadjichristidis N ,Thomas E L ,Lohse D. J Chem Mater 2003 ,15 :1976 ~ 1983
- 9 Hirao A ,Tokuda Y ,Morifuji K ,Hayashi M. Macromol Chem Phys 2001 ,202 :1606 ~ 1613
- 10 Hirao A ,Hayashi M ,Higashihara T. Macromol Chem Phys 2001 ,202 :3165 ~ 3173
- 11 Hirao A ,Hayashi M ,Matsuo A. Polymer 2002 ,43 :7125 ~ 7131
- 12 Hirao A ,Tokuda Y. Macromolecules 2003 ,36 :6081 ~ 6086
- 13 Hirao A ,Kawasaki K ,Higashihara T. Sci Technol Adv Mater 2004 ,5 :469 ~ 477
- 14 Fragouli P G ,Jatrou H ,Hadjichristidis N ,Sakurai T ,Hirao A. J Polym Sci Part A :Polym Chem 2006 ,44 :614 ~ 619
- 15 Femyhough C M ,Young R N ,Tack R D. Macromolecules ,1999 ,32 :5760 ~ 5764
- 16 Miura Y ,Sakai Y ,Yamaoka K. Macromol Chem Phys 2005 ,206 :504 ~ 512
- 17 He T ,Li D J ,Sheng X ,Zhao B. Macromolecules 2004 ,37 :3128 ~ 3135
- 18 Deng G H ,Zhang L W ,Liu C D ,He L H ,Chen Y M. Eur Polym J 2005 ,41 :1177 ~ 1186
- 19 Dumaz H ,Karatas F ,Tunca U ,Hizal G. J Polym Sci Part A :Polym Chem 2006 ,44 :499 ~ 509
- 20 Peleshanko S ,Jeong J ,Shevchenko V V ,Genson K L ,Pikus Y ,Ornatska M ,Petrash S ,Tsukruk V V. Macromolecules 2004 ,37 :7497 ~ 7506
- 21 Yu Ta( 于涛 ) ,Wang Jur( 王筠 ) ,Lu Dairer( 鲁代仁 ) ,Bai Ruke( 白如科 ) ,Lu Weiqi( 陆伟琪 ) . Acta Polymerica Sinica( 高分子学报 ) ,2006 , ( 4 ) :597 ~ 602
- 22 Chen Jianfang( 陈建芳 ) ,Zhang Hailiang( 张海良 ) ,Liu Minna( 刘敏娜 ) ,Wang Xiayu( 王霞瑜 ) . Acta Polymerica Sinica( 高分子学报 ) ,2006 ( 2 ) : 314 ~ 319
- 23 Yuan C M ,Silvestro G D ,Farina M. Macromol Theory Simul ,1994 ,3 :193 ~ 202
- 24 Yuan C M ,Farina M. Macromol Theory Simul ,1994 ,3 :203 ~ 218
- 25 Yuan C M ,Silvestro G D. Macromol Theory Simul ,1995 ,196 :2905 ~ 2913
- 26 Luo Z H ,Shi Y ,Fu Z F. Chinese J Polym Sci 2008 ,26( 3 ) in press

## SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC HETEROARM STAR-SHAPED POLYMER BY THE USE OF POLYFUNCTIONAL CHAIN-TRANSFER AGENT *via* CONVENTIONAL FREE RADICAL POLYMERIZATION

KONG Zhuangzhi<sup>1</sup> , LUO Zhihua<sup>2</sup> , FU Zhifeng<sup>1</sup> , SHI Yan<sup>1</sup>

( <sup>1</sup> State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 )

( <sup>2</sup> School of Engineering and Technology , China University of Geoscience , Beijing 100083 )

**Abstract** Amphiphilic heteroarm star-shaped polymer was synthesized by the use of polyfunctional chain transfer agent *via* sequential free radical polymerization in three steps. Firstly ,conventional free radical polymerization of methyl methacrylate ( MMA ) initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile ( AIBN ) was carried out at 70 °C in toluene in the presence of polyfunctional chain transfer agent pentaerythritol-tetrakis ( 3-mercaptopropionate ) ( PETMP ) ,with [ MMA ]<sub>0</sub> : [ PETMP ]<sub>0</sub> : [ AIBN ]<sub>0</sub> to be 262.5 : 4 : 1 and [ MMA ]<sub>0</sub> = 5 mol/L. After polymerized for 2 h ,the monomer conversion reached 43.61% ,and HS-PMMA with number-average molecular weight to be 4000 determined by gel permeation chromatography ( GPC ) and polydispersity index 1.37 was obtained. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of HS-PMMA confirmed that there were two unreacted thiol groups still existed at the center of PMMA chain. Secondly ,the HS-PMMA obtained above was used as macro-chain-transfer agent for free radical polymerization of *tert*-butyl

methacrylate (*t*BMA). The polymerization of *t*BMA was carried out at 72°C in toluene with [ *t*BMA ], [ HS-PMMA ], [ AIBN ] to be 655 : 5 : 1 and [ *t*BMA ] = 1.57 mol/L. With the increase of *t*BMA conversion, the number-average molecular weights of the crude products shifted to higher molecular weight direction. Furthermore, their molecular weight distribution curves were unimodal through out the polymerization process. When *t*BMA conversion reached 70.00%, its number-average molecular weight increased from 4000 of HS-PMMA to 10600. Its <sup>1</sup>H-NMR spectrum showed that the residual thiol groups of the obtained heteroarm polymer decreased from 2.0 of the HS-PMMA to 0.4. That is to say, on average, the heteroarm polymer had two PMMA arms and 1.6 *Pt*BMA arms. Finally, cleavage of the *tert*-butyl ester groups was achieved by treating the heteroarm star-shaped polymers in dichloromethane with trifluoroacetic acid at room temperature for 6 days. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of hydrolyzed product showed that the *tert*-butyl protons of the *Pt*BMA disappeared completely, indicating that the *Pt*BMA chains had been successfully transformed into poly(methylacrylic acid) (PMAA) chains. The self-assembly behavior of the amphiphilic heteroarm star-shaped polymer in 1% KOH were investigated. Transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) were used to characterize the sizes and size distributions of the aggregates of the hydrolyzed product. TEM showed that the amphiphilic heteroarm star-shaped polymer aggregates took spherical shape and that its diameter was about 50 ~ 100 nm. DLS results showed that the average particle diameter was 273.6 nm and the diameter distribution index was 0.114.

**Keywords** Amphiphilic heteroarm star-shaped polymer, Free radical polymerization, Polyfunctional chain transfer agent, Self-assembly