

结构明确的梳形支化聚合物的合成与表征^{*}

李爱香^{1**} 鲁在君²

(¹ 山东理工大学材料科学与工程学院 淄博 255049) (² 山东大学化学与化工学院 济南 250100)

摘 要 通过活性聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)负离子与含1,1-二苯基乙烯(DPE)侧基的聚苯乙烯(PSe)的偶联反应合成了结构明确的每个重复单元含一条侧链的梳形支化聚合物,其中,PSe是通过Sc单体的原子转移自由基聚合(ATRP)和Wittig反应制得的.用IR、¹H-NMR、GPC和SLS等测试方法对所得梳形支化聚合物进行了详细表征,讨论了活性负离子链与PSe的DPE基团的配比对接枝率的影响.结果表明,活性负离子链与DPE基团的偶联反应是高效的,可以通过调节活性负离子链与DPE基团的加料比来控制接枝率.另外,还讨论了PSe和活性负离子链的分子量对接枝率的影响.结果表明,在实验范围内当活性负离子链过量时可获得几乎定量的接枝率.

关键词 原子转移自由基聚合, 活性负离子聚合, 偶联反应, 梳形支化聚合物

梳形支化聚合物作为一类具有特殊链构造的高分子,在溶液和熔体状态中表现出不同于其线形同类物的独特物理性质,可用作热塑性弹性体、稳定剂、分离用薄膜、水凝胶、药物载体等^[1],也可用来制备纳米材料,因此这类聚合物的分子链构造设计越来越引起人们的关注^[2].

活性负离子技术是合成结构明确的梳形支化聚合物最有效的方法.已经发展了3种制备梳形支化聚合物的方法,即接入法(grafting onto)、接出法(grafting from)和大单体法(grafting through)^[3,4].

然而,用这3种方法合成高密度的梳形支化聚合物还是一项挑战.用接出法合成的梳形支化聚合物分子量分布较宽,引发效率不可控,从而难以合成高密度的支化聚合物;用大单体法虽然可以得到高密度的支化聚合物,但是难以得到高分子量的聚合物,而且大单体分子量较高时聚合的转化率不高.而接入法存在偶联效率和竞争性的副反应等问题.

最近几个研究工作表明,通过仔细选择高产率的反应和优化反应条件,用接入法能够合成结构明确的高密度梳形支化聚合物. Deffieux 和 Schappacher 通过聚苯乙烯基锂与聚(2-氯乙基乙烯基醚)的偶联反应第一次合成了每个重复单元含一条支链的梳形支化聚合物,高分子量的支链也几乎被定量的引入^[5]. 随后, Hirao 和 Hadjichristidis 也通过活性聚合物与主链苄基卤侧

基的偶联反应获得了高密度梳形支化聚合物^[6-9].最近与环氧基团的偶联反应也被用于制备类似的聚合物^[10].

为了扩展这些有限的高效率偶联反应和扩大分子链的种类,本文探索另一种高效的偶联反应,即活性负离子与1,1-二苯基乙烯基团(DPE)的偶联反应,并对所得产物进行了详细表征.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(S)(上海市试剂一厂)用氢化钙干燥,蒸馏.异戊二烯(I)用氢化钙干燥,正丁基锂(*n*-BuLi, Aldrich)存在下蒸馏.四氢呋喃(THF)从蓝色的钾/钠合金/二苯甲酮溶液中蒸馏.氢化钠(NaH, >60% 固体石蜡,天津化学试剂研究所),使用前用正戊烷洗涤.甲基三苯基碘化磷用三苯基磷和碘甲烷在干燥苯中制备.

1.2 含DPE侧基方法的主链聚苯乙烯(PSe)的合成

参考文献^[11]合成.先用4-羟基二苯甲酮和4-乙烯基苄基氯合成单体4-乙烯基苄氧基二苯甲酮(Sc),然后对该单体进行ATRP反应,最后经过Wittig反应将聚合物侧基的二苯甲酮基团转变为DPE侧基.典型的ATRP反应和Wittig反应的过程是将12.8 g(40.8 mmol)的Sc、0.162 g(1.28 mmol)的氯化苄(PhCH₂Cl)、0.127 g(1.28 mmol)的氯化

亚铜(CuCl)、0.596 g (3.82 mmol) 2,2'-联吡啶(bpy)和一定量的二苯醚加入到充满高纯氩气的安瓿瓶中,液氮冷冻,抽真空,暖化,反复 3 次,最后瓶内保持氩气氛.开动搅拌,将封口的安瓿瓶浸入 130℃油浴中反应 24 h.将反应溶液倒入甲醇中沉淀,抽滤,所得聚合物用二氯甲烷/甲醇再次进行溶解/沉淀,反复 3 次.再将聚合物溶解在二氯甲烷中,用水萃取,将下层溶液在甲醇中沉淀,反复 3 次,直至水层无色为止.抽滤,将所得固体产物于 50℃真空干燥过夜,得灰白色粉末状聚合物 PSe 9.20 g,单体转化率为 71.9%.

5.89 g (14.6 mmol) 的甲基三苯基碘化磷和 0.35 g (14.6 mmol) NaH 在干燥的 THF 中在氩气保护下搅拌回流 12 h.然后冷至 0℃,将 2.5 g PSe 的 THF 溶液滴加到反应液中,回流 12 h 停止反应.将反应混合液过滤,浓缩滤液,用甲醇沉淀.所得固体产物再用二氯甲烷/甲醇反复溶解/沉淀 3 次作进一步的纯化,并于 50℃真空干燥 12 h,得浅褐色粉末 (PSe) 2.0 g,收率 80%.

1.3 梳形支化聚合物的合成

苯乙烯的负离子聚合用 $n\text{-BuLi}$ 作引发剂,在 THF 中 -78°C 进行 0.5 h,用注射器抽取少许样品终止作 PS 侧链的 GPC 测试.然后将活性 PS 溶液倒入 PSe 的 THF 溶液中,颜色马上变为深红色.1 h 后,加入脱气甲醇终止,用甲醇沉淀.

异戊二烯的负离子聚合用 $n\text{-BuLi}$ 作引发剂,

在 THF 中 -78°C 反应过夜,然后进行偶联反应.

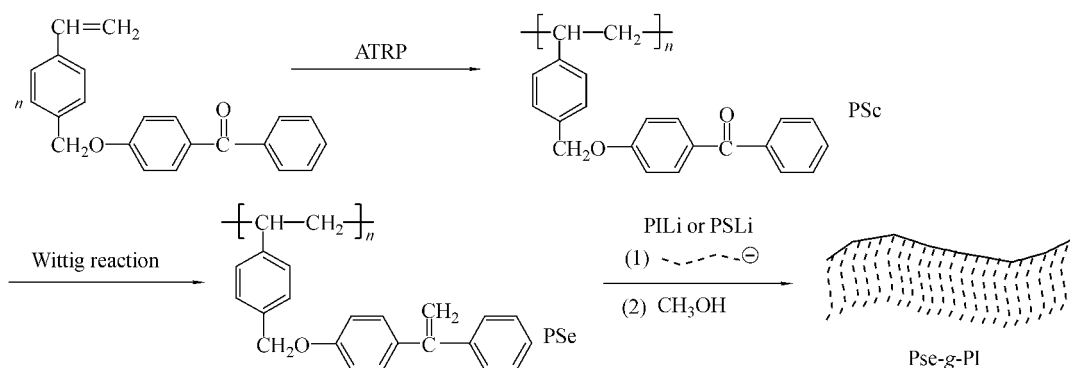
1.4 产物的测试与表征

IR 测试采用 20SX 的红外光谱仪,用 KBr 压片制样测试. $^1\text{H-NMR}$ 测定采用 Bruker AV400 的核磁共振仪,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标进行. GPC 测试采用 Waters 515 凝胶渗透色谱仪,THF 为溶剂,流速 1 mL/min,温度 35℃,示差检测器,单分散 PS 作标样.静态光散射 (SLS) 测试用 ALV5000 光散射仪在 25℃以甲苯或 THF 为溶剂进行,633 nm 氦氖激光.梳形支化聚合物微分折光指数的增量(dn/dc)用 633 nm 的激光 25℃时在 THF 中测定.

2 结果与讨论

DPE 可与有机锂化合物、活性聚合物负离子进行定量偶联反应,因此,DPE 及其衍生物被广泛用作封端剂、偶联剂,以及制备引发剂,制备嵌段共聚物和星形聚合物.关于 DPE 在聚合物分子设计方面的应用已经有综述发表^[12].本文利用主链聚合物中所含的侧基 DPE 官能团与活性 PILi 和 PSLi 偶联反应制备梳形支化聚合物.

合成路线如示意式 1 所示.首先,用 ATRP 方法制备分子量可控、窄分布的侧基含羰基的聚苯乙烯(PSe),然后通过 Wittig 反应,将羰基定量的转化为碳碳双键,生成含 DPE 侧基的 PSe;最后,活性负离子链与 PSe 偶联得到目标产物.



Scheme 1 Synthesis of comb-like branched polymers

2.1 活性聚苯乙烯 (PSLi) 和聚异戊二烯 (PILi) 的合成

PSLi 采用 $n\text{-BuLi}$ 作引发剂,THF 作溶剂于 -78°C 聚合苯乙烯制得.苯乙烯在 THF 中的聚合速度很快,0.5 h 就可进行完全.PSLi 的 THF 溶液呈现特征的桔红色.取一点样品作 GPC 测试,剩

余的溶液随后被用来进行下一步的偶联反应.

PILi 也是采用上述体系聚合异戊二烯反应 12 h 制得.所得 PILi 溶液呈柠檬黄色, $^1\text{H-NMR}$ 测得其典型的结构是 3,4-加成占 58.91%,1,2-加成占 36.24%,1,4-加成占 5.81%.

2.2 梳形支化聚合物的合成

偶联反应选择在 -78°C 的低温下进行. 反应前, 所用的主链聚合物 PSe 必须保持干燥, 否则将会引入杂质终止活性链, 并且事先用少许的 THF 在室温将其完全溶解, 因为低温下 PSe 不易溶解, 会严重影响偶联反应的效率.

PSLi 或 PILi 一加入到 PSe 的 THF 溶液中, 马上变为深红色, 为生成的二苯基甲基负离子的颜色, 并且粘度显著增加, 表明偶联反应立刻发生. 根据取样测试, 1 h 即可进行完全. 注入脱气甲醇, 深红色立即褪去, 变为淡黄色透明液.

图 1 为 $[\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0 = 1.1$ 反应时所得梳形支化聚合物 PSe-*g*-PS 粗产物的 GPC 谱图. 其中, 曲线(a)对应于 PSe, (b)对应于经终止的活性链 PSLi 形成的 PS, 而 (c) 对应于二者偶联反应所得的粗产物. 曲线(c)中, 处在高分子量一侧的峰对应于生成的梳形支化聚合物, 呈现尖锐的单峰, 分子量分布很窄 ($M_w/M_n = 1.11$), 表明接枝均匀; 处在低分子量一侧的峰对应的聚合物的分子量和分子量分布跟终止以后的活性链 PS 相同 (如图 1b). 这是由于加入了过量的活性链或者是部分活性链被 PSe 溶液里的杂质终止. 低分子量的均聚物 PS 可以通过沉淀分级的方法除去, 采用甲苯/甲醇作为溶剂和沉淀剂, 可得到纯的梳形支化聚合物.

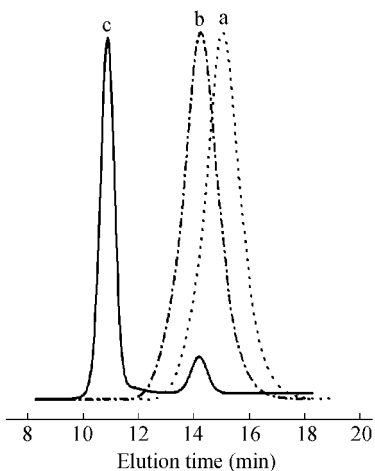


图 1 GPC 曲线 of 粗梳形支化聚合物 PSe-*g*-PS 及其前体

a) PSe, $M_w = 6740$, $M_w/M_n = 1.20$; b) Deactivated PS, $M_w = 11200$, $M_w/M_n = 1.20$; c) Comb-like branched PSe-*g*-PS of entry 3 in Table 2

图 2(a) 为 $[\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0 = 1.2$ 时偶联所得的梳形支化聚合物 PSe-*g*-PS 分级后产物的 ^1H -

NMR 谱图. 其中, 活性 PSLi 的分子量 $M_w = 4200$, PSe 的分子量 $M_w = 8360$. 作为对照, 也给出了 PSe 的核磁谱图, 如图 2(b). 图 2(b) 中, 化学位移 $\delta = 4.91$ 处的峰归属于与醚键相连的亚甲基上的质子, 5.29 处的峰归属于 DPE 基团上乙烯基质子. 与之相比, 图 2(a) 中, $\delta = 5.29$ 处的峰完全消失, 在 3.52 处出现了一个新峰, 这个新峰对应于偶联产物端基上的次甲基质子. 此峰的峰面积与 $\delta = 4.91$ 处对应于与醚键相连的亚甲基质子峰的峰面积的比值为 $1:2.04$ (理论值为 $1:2$), 表明主链 PSe 上的 DPE 基团几乎全部被 PSLi 偶联, 即接枝率接近定量.

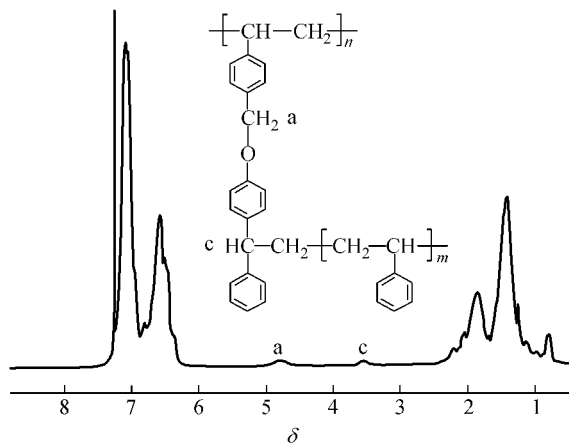


Fig. 2(a) ^1H -NMR spectrum of comb-like branched PSe-*g*-PS
 $M_w, \text{SLS} = 1.026 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.14$

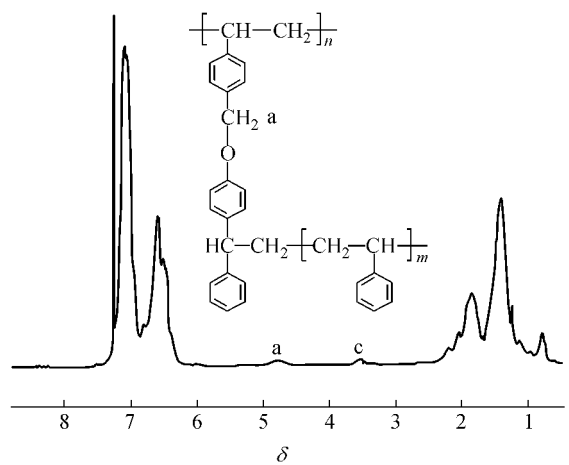


Fig. 2(b) ^1H -NMR spectrum of PSe
 $M_w = 8630$, $M_w/M_n = 1.20$

2.3 活性链与 DPE 基团的配比对接枝率的影响
为了研究加料对接枝率的影响, 改变 $[\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0$ 的值进行偶联反应. 表 1 列出了

PSLi 相对于 DPE 基团不足、等量和过量时的实验结果.

可以看出,接枝率 (GE) 随 $[\text{PSLi}]_0$ 与 $[\text{DPE}]_0$ 的比例的增加而从 65.5% 增加到 101%. 这也可

以证明 PSLi 与 DPE 的偶联反应是高效的,且几乎是定量的. 因此,可以通过控制活性链与 DPE 基团的比例来控制 and 调节接枝率.

Table 1 The characterization of comb-like branched polymers by coupling reaction of PSLi and PSe

DPE groups ^a (mmol)	$[\text{PSLi}]_0/$ $[\text{DPE}]_0$	Living PS M_w^b	Comb-like branched polymer				
			$M_w \times 10^{-3}$			M_w/M_n^d	GE ^e (%)
			Theo ^c	SLS	GPC		
1.92	0.7	7400	124.0	113.3	39.9	1.14	65.5
1.60	1.0	4500	108.8	101.0	29.3	1.18	92.8
0.96	1.2	4200	102.1	102.6	42.0	1.14	101

^a Molecular weight of PSe: $M_w = 8630$, $M_w/M_n = 1.20$; ^b Determined by GPC; ^c Calculated assuming all PSLi was coupled with DPE groups of backbone; ^d Determined by GPC; ^e Grafting efficiency (GE) based on the molecular weight determined by SLS, if $[\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0 \leq 1$, $\text{GE} = M_{w,\text{SLS}}/M_{w,\text{Theo}} \times ([\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0)$, and if $[\text{PSLi}]_0/[\text{DPE}]_0 > 1$, $\text{GE} = M_{w,\text{SLS}}/M_{w,\text{Theo}}$

值得注意的是,由于高支化结构的存在,由 GPC 测出的梳形支化 PSe-*g*-PS 的分子量是不可靠的. 因此,梳形支化聚合物的绝对分子量在测出 PSe-*g*-PS 的微分折光指数增量 dn/dc 后采用静态光散射 (SLS) 来获得. 从表中可以看出,光散射测得的值与假定所有的 PSLi 全部参与反应 (活性链不足或等量) 或所有的 DPE 官能团全部被消耗 (活性链过量) 的理论计算值非常接近,理论值可以通过下式计算:

$$M_{w,\text{Theo}} = \text{DP}_{\text{PSe}} \times M_{w,\text{PSLi}} + M_{w,\text{PSe}}$$
其中, DP_{PSe} 为 PSe 的平均聚合度, $M_{w,\text{PSLi}}$ 为活性链

的重均分子量, $M_{w,\text{PSe}}$ 为 PSe 的重均分子量. 可以通过比较 SLS 测出的分子量和理论分子量得到梳形支化聚合物的接枝率. 另外,也可以看出所得的梳形支化聚合物的分子量分布都很窄 (均小于 1.2).

2.4 主链 PSe 和活性负离子链的分子量对接枝率的影响

表 2 列出了保持 $[\text{活性链}]_0/[\text{DPE}]_0$ 的值为 1.2 不变,改变主链聚合物 PSe 的分子量和活性负离子链的分子量得到的梳形支化聚合物的表征.

Table 2 The characterization of comb-like branched polymers prepared with different molecular weights of PSe and PSLi or PILi

Entry ^a	PSe		Living polymer	Comb-like branched polymer			GE ^f (%)	
	M_w	DP ^b	M_w ^c	$M_w \times 10^{-3}$				M_w/M_n ^e
				Theo ^d	SLCS	GPC		
1	8360	22.34	4200	102.1	102.6	42.0	1.14	100
2	6750	18	6200	118.3	117.9	54.3	1.12	99.6
3	6750	18	11200	208.4	206.7	106.1	1.11	100
4	8360	22.34	3300	82.08	83.73	41.10	1.17	102
5	8360	22.34	4500	108.89	107.91	53.60	1.15	99.1

^a The living polymers in entry of 1 to 3 were PSLi, and in entry 4 to 5 were PILi; ^b Degree of polymerization; ^c Determined by GPC; ^d Calculated assuming all DPE groups of backbone were coupled with living polymers; ^e Determined by GPC; ^f Grafting efficiency (GE) based on the molecular weight determined by SLS

当主链 PSe 的 M_w 小于 10000, PSLi 的 M_w 从 4200 到 11200 变化时,仍可获得几乎定量的接枝率. 并且,将活性链换为 PILi,实验结果相同,可以得到高密度梳形支化共聚物.

综上所述,结合 ATRP 和活性负离子聚合方法,利用活性负离子链与 DPE 侧基的定量偶联反

应合成了结构清楚的高密度梳形支化聚合物/
如果偶联反应结束后不终止反应,得到的活性二苯基甲基碳负离子可以进一步引发其他单体如 MMA, *t*BMA, 2VP 等聚合,得到一系列新型蜈蚣形聚合物^[13, 14].

REFERENCES

- 1 Pu Ming(蒲明), Ji Jian(计剑), Li Xiaolin(李晓林), Shen Jiacong(沈家骢). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (5) 703 ~ 706
- 2 He Tao(何涛), Liu Ye(刘业), Pan Caiyuan(潘才元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6) 846 ~ 849
- 3 Rempp P, Franta E, Herz J E. *Adv Polym Sci*, 1988, 86 145 ~ 173
- 4 Pitsikalis M, Pispas S, Mays J W, Hadjichristidis N. *Adv Polym Sci*, 1998, 135 1 ~ 137
- 5 Schappacher M, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198 3953 ~ 3961
- 6 Ryu S W, Hirao A. *Macromolecules*, 2000, 33 4765 ~ 4771
- 7 Ryu S W, Hirao A. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202 1727 ~ 1736
- 8 Hirao A, Kawano H, Ryu S W. *Polym Adv Technol*, 2002, 13 275 ~ 284
- 9 Tsukatos T, Pispas S, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2000, 33 9504 ~ 9511
- 10 Hirao A, Shimohara N, Ryu S W. *Macromol Symp*, 2004, 217 17 ~ 28
- 11 Li Aixiang(李爱香), Lu Zaijun(鲁在君). *Journal of Shandong University (Natural Science)(山东大学学报(理学版))*, 2007, 47(1) 59 ~ 63
- 12 Quirk R P, Yoo T, Lee Y. *Adv Polym Sci*, 2000, 153 67 ~ 162
- 13 Li A X, Lu Z J, Zhou Q F, Qiu F, Yang Y L. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 46 3942 ~ 3946
- 14 Li A X, Lu Z J. *Sci China Ser B-Chem*, 2007, 50 (2) 253 ~ 257

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WELL-DEFINED
COMB-LIKE BRANCHED POLYMERSLI Aixiang¹, LU Zaijun²⁽¹⁾ School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049)⁽²⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Combining living anionic polymerization and atom transfer radical polymerization (ATRP), well-defined comb-like branched polymers having one branch in each repeating unit were successfully synthesized by the coupling reaction of living PS and PI anions with 1,1-diphenylethenyl (DPE) groups along PS backbone. ATRP of 4-vinylbenzyloxy benzophenone (Sc) carried out in diphenyl ether at 130°C using PhCH₂Cl as an initiator and CuCl/2,2'-bipyridine complex as a catalyst led to PSc with benzophenone pendant groups. The molar ratio of PhCH₂Cl, CuCl and 2,2'-bipyridine used in ATRP was 1:1:3. The PSc was then converted to the corresponding PSe bearing DPE pendant groups *via* Wittig reaction, and PSe was used as a polymer backbone. Finally the coupling reaction of living PSLi or PILi prepared by the polymerization of styrene or isoprene *via* living anionic polymerization using *n*-BuLi as initiator in THF with DPE groups of PSe was carried out at -78°C to form the desired comb-like branched polymers PSe-*g*-PS or PSe-*g*-PI. The resulting comb-like branched polymers and precursors were characterized by IR, ¹H-NMR, GPC and SLS measurements in detail. The peak at higher molecular weight ascribed to the comb-like branched polymer in the GPC profile of crude comb-like branched polymer was sharp monodal and very narrow, suggesting a homogeneous and clean grafting. The apparent molecular weight of the comb-like branched polymers determined by GPC was not reliable due to its branching structure. The absolute molecular weights of these polymers were therefore determined by SLS measurements. The values were much closed to the corresponding theoretical ones calculated assuming all the living chains were coupled with DPE groups (living chains were lack or equal) or all the DPE groups were consumed (living chains were excess), suggesting that the grafting is nearly complete. The grafting efficiency could be calculated by comparing the molecular weights by SLS and the corresponding theoretical ones. Furthermore, the grafting efficiency was also proved to be almost quantitative by comparing ¹H-NMR spectrum of comb-like branched PSe-*g*-PS and PSe. The effect of living chains and DPE groups molar ratio ([PSLi]₀/[DPE]₀) on grafting efficiency was discussed. When [PSLi]₀/[DPE]₀ varied from 0.7 to 1.2, the grafting efficiency increased from 65.5% to 101%. The results showed the coupling reaction of living chains and DPE groups was highly effective

and proceeded until all the DPE groups were consumed, and the grafting efficiency could be controlled *via* changing the feed molar ratios of living chains and DPE groups. Moreover, when excess living polymers were used, the effect of molecular weights of PSe and PSLi or PILi on graft efficiency was also discussed. When the M_w of PSe was smaller than 10000, and the M_w of PSLi varied from 4200 to 11200, almost quantitative grafting efficiency could also be achieved. When living chains was PILi, the similar results were obtained. In conclusion, all the results demonstrate that the method by coupling reaction of living polymer anion with DPE groups along backbone is very effective for the synthesis of well-defined comb-like branched polymers.

Keywords Atom transfer radical polymerization, Living anionic polymerization, Coupling reaction, Comb-like branched polymer