

高密度柱状聚合物刷的合成*

闫业超 杨晓珂 朱 雯 张 科 陈永明**

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 通过铜催化的叠氮-炔偶联反应(CuAAC),利用 grafting-onto 方法合成每个主链重复单元带有多于一条侧链的高接枝密度的柱状聚合物刷. 首先,合成了带有缩酮保护的甲基丙烯酸 2,2-双羟甲基丙酯单体(bis-MPMA),并通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合得到窄分子量分布的线形聚合物. 在酸性条件下脱去缩酮保护后,以羟基与戊酸酐的酯化反应,得到了每个重复单元带有 2 个炔基的聚合物主链. 之后,利用高效的 CuAAC 反应,将末端带有叠氮基团的聚环氧乙烷(PEO)或聚苯乙烯(PS)侧链接枝到主链上,用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和体积排阻色谱(SEC)等对聚合物刷的结构进行表征.

关键词 柱状聚合物刷, Grafting-onto 方法, 可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合, 铜催化的叠氮-炔偶联反应(CuAAC)

柱状聚合物刷是指具有线形聚合物主链和稠密接枝的聚合物侧链的一类接枝聚合物. 当侧链接枝密度足够高时,由于侧链之间的体积排斥作用,主链呈现伸展状态,从而使整个聚合物刷呈现棒状或蠕虫状形貌^[1,2]. 近年来,柱状聚合物刷因其在制备一维纳米材料、药物和基因负载等方面的潜在应用价值而受到广泛关注^[3-6].

制备柱状聚合物刷主要有 3 种途径:grafting-through, grafting-from 和 grafting-onto. Grafting-through 是较早开发的制备柱状聚合物刷的一种方法,它是将大分子单体(macromonomer),即一端带有可聚合基团的线形聚合物进行聚合^[7,8]. 这种方法的优点是可以保证 100% 的接枝率,但是对于聚合物刷长度的控制性不强. 近年来,通过开环易位聚合(ROMP)反应聚合大分子单体,可以得到主链较长而且长度均一的柱状聚合物刷^[9]. Grafting-from 是指将重复单元上带有聚合反应引发点的线形聚合物作为主链,通过引发侧链单体进行聚合来合成柱状聚合物刷^[10-13]. 由于主链是预先合成的,这种方法可以很好地控制主链长度,但是由于可能存在分子间或分子内的自由基耦合,聚合物刷尺寸和结构的均一性会受到影响. Grafting-onto 方法是首先合成重复单元上带有反应官能团的主链,以及链端带有反应官

能团的侧链,再通过开环、偶联等反应将聚合物侧链接枝到主链上去^[14-17]. 由于主链和侧链可以分别合成,这种方法可以很好地控制柱状聚合物刷的化学结构和尺寸. 但是由于先接枝上的侧链会对后续接枝反应产生体积排阻作用,如果接枝反应不够高效,由这种方法得到的柱状聚合物刷的接枝率较低.

近年来,铜催化的叠氮-炔偶联(CuAAC)反应^[18]因其反应效率高、反应条件温和、不易受其他官能团影响等优点,越来越多地应用于树枝状、星形、环形和刷状等各种拓扑聚合物的合成^[19-22]. 利用 CuAAC 反应,通过 grafting-onto 方法可以高效地合成化学结构明确,尺寸均一的柱状聚合物刷. 例如,Chen 等利用 CuAAC 反应,将一系列末端带有炔基的侧链,如聚苯乙烯(PS)、聚丙烯酸正丁酯(PnBA)、聚丙烯酸叔丁酯(PtBA)、聚(*N*-烷基丙烯酰胺)等高效地接枝到叠氮化的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)主链上,在炔基与叠氮基团等摩尔比投料的情况下,接枝率可以达到 90% 以上. 利用原子力显微镜(AFM)可以清楚地观察到所得聚合物刷的蠕虫状形貌. 他们还对影响聚合物刷接枝率及分子量分布的因素,如侧链结构、侧链分子量、CuAAC 反

* 2014-03-04 收稿,2014-03-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 21090353,51203171)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:ymchen@iccas.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14065

应的浓度、反应时间等进行了讨论^[23]。另外,他们利用 CuAAC 反应,通过 grafting-onto 方法,高效地合成了侧链为聚 ε -己内酯-*b*-聚环氧乙烷 (PCL-*b*-PEO) 的具有核/壳结构的柱状聚合物刷,并研究了其对抗肿瘤药物阿霉素的负载、释放以及细胞内吞行为^[24]。

柱状聚合物刷的接枝密度对于其性质有很大影响。当大量侧链密集地连接在主链上时,侧链运动受限,使得柱状聚合物刷呈现出与线形聚合物或其他拓扑结构的聚合物不同的性质。例如,聚合物侧链之间的空间排斥作用使得侧链向垂直于主链方向伸展,并对主链产生张力,当侧链长度相同时,接枝密度高的侧链产生的张力更大^[25]。当柱状聚合物刷在基底上铺展时,聚合物侧链之间的相互作用以及与基底之间的吸附作用可以引起聚合物主链共价键断裂而产生自我裂解^[26,27]。因此,合成高接枝密度的柱状聚合物刷对于研究聚合物刷结构对性能的影响具有重要的意义。

已经报道的柱状聚合物刷中,每个主链重复单元上多设计为接枝一个侧链。要想得到更高接枝密度的聚合物刷,需要增加主链重复单元上的接枝位点数。例如,Bowden 等利用 ROMP 聚合大分子单体的方法合成了每个重复单元上带有 2 条聚乳酸 (PLA) 侧链的柱状聚合物刷,他们发现,通过 Grubbs 二代催化剂可以很好地控制分子量为 9800 的双侧链大分子单体的聚合,所得聚合物刷主链的聚合度可以从约 200 到 1000^[28]。但是这种方法得到的聚合物刷每组侧链之间有 5 个 C—C 键,从整体上看接枝密度依然不够大。Chen 等利用原子转移自由基聚合 (ATRP) 合成了带有两条 PS 或 PtBA 侧链的甲基丙烯酸酯类大分子单体,并尝试对这 2 种大分子单体进行自由基均聚合以及与小分子单体的自由基共聚合^[29]。Lee 等合成了带有 2 个羟基的甲基丙烯酸酯类单体亚异丙基-2,2-双甲氧基丙酸羟乙基甲基丙烯酸酯 (IMPHMA),通过均聚或与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚,并在羟基上引入 ATRP 引发剂,得到引发位点密度不同的聚合物主链,再通过引发侧链单体 *n*BA 进行 ATRP 聚合得到柱状聚合物刷。这种方法存在的问题是侧链单体的引发效率会随引发位点密度的增大而降低。当引发位点密度最高,即主链为 IMPHMA 的均聚物时,侧链单体的引发效率为 52%^[30]。Xie 等合成了带有一条 PCL 侧链和一个 ATRP 引发点的降冰片烯大分子

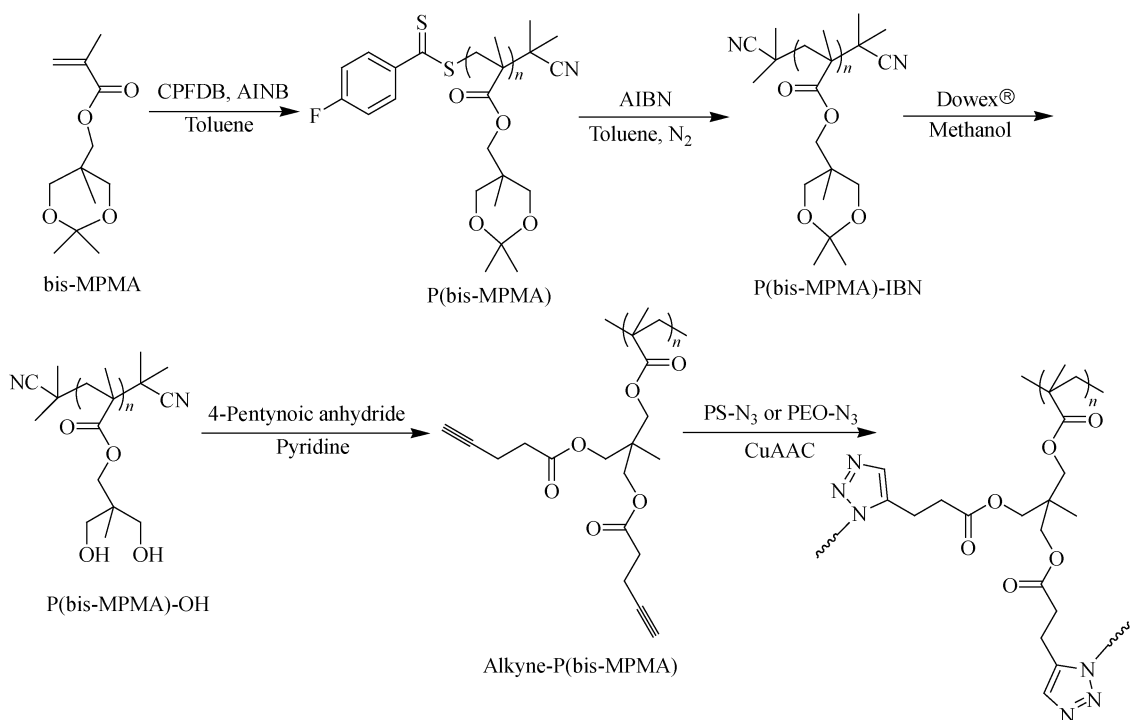
单体,通过 ROMP 得到了聚合物主链,再通过 ATRP 对第二侧链单体甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 引发聚合,得到了高密度两亲性聚合物刷。在这种方法中,需要将降冰片烯大分子单体与 Grubbs 催化剂的投料比控制到很低,才能使聚合物主链的分子量分布较窄,因此聚合物刷的主链很短,聚合度仅为 6^[31]。

目前,合成主链重复单元带有 2 条侧链的聚合物刷均利用 grafting-through 或/和 grafting-from 方法,而利用 grafting-onto 方法合成双接枝的聚合物刷还没有报道。本文中,我们期望通过铜催化的叠氮-炔偶联反应 (CuAAC),利用 grafting-onto 方法合成每个主链重复单元带有两条侧链,且相邻两组侧链之间 C—C 键数为 2 的柱状聚合物刷。具体合成如路线示意图 1 所示。首先,合成了带有环缩酮的甲基丙烯酸 2,2-双羟甲基丙酯单体,并通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合得到聚合度为 272 的窄分子量分布的线形聚合物。在去除链端的硫酯键并在酸性条件下脱去缩酮保护后,得到了每个重复单元带有两个羟基的聚合物主链,并通过羟基与戊炔酸酐的酯化反应对聚合物主链进行修饰。之后,利用高效的 CuAAC 反应,将末端带有叠氮基团的 PS 或 PEO 侧链接枝到主链上,并通过核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 和体积排阻色谱 (SEC) 等对聚合物刷的结构进行表征。

1 实验部分

1.1 原料及纯化

三羟甲基乙烷 (99%, Aldrich), 对甲苯磺酸 (99%, J&K), 甲基丙烯酰氯 (95%, 阿拉丁), 三乙胺 (分析纯, 西陇化工), *N,N'*-二环己基碳二亚胺 (DCC, 化学纯, 国药), 4-二甲氨基吡啶 (DMAP, 99%, Alfa Aesar), *N,N,N',N'',N'''*-五甲基二乙基三胺 (PMDETA, 99%, Aldrich), 叠氮化钠 (分析纯, 阿拉丁), L-抗坏血酸 (Ascorbic acid, 分析纯, 国药), 五水硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O, 分析纯, 国药), Dowex ®50WX8 离子交换树脂 (Acros) 直接使用。偶氮二异丁氰 (AIBN, 化学纯, 天津市文达稀贵试剂厂) 用乙醇重结晶。苯乙烯 (>98%, TCI) 经减压蒸馏纯化。聚乙二醇单甲醚 ($M_n = 5 \times 10^3$, Alfa) 用甲苯共沸除水。溴化亚铜 (CuBr, 分析纯, 北京化学试剂厂) 用冰醋酸和乙醇洗涤, 真空干燥。丙酮用氯化钙回流干燥, 二氯



Scheme 1 Synthetic route of densely grafted cylindrical polymer brushes

甲烷用氢化钙回流干燥,甲苯用钠回流干燥,吡啶用氢氧化钾干燥, N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)加无水硫酸镁干燥后减压蒸馏.戊炔酸酐^[32]和RAFT试剂二硫代对氟苯甲酸异丁酯(CPFDB)参考文献[33]合成.

1.2 主链单体甲基丙烯酸 2,2-双羟甲基丙酯(bis-MPMA)的合成

将三羟甲基乙烷(40.00 g, 0.33 mol)和对甲苯磺酸(0.04 g, 0.21 mmol)溶于400 mL干燥丙酮,室温(15 °C)搅拌4天,旋转蒸发浓缩后过碱性氧化铝柱除去对甲苯磺酸,得到缩酮保护的三羟甲基乙烷,产量为55.00 g,产率大于99%.¹H-NMR(CDCl_3 , δ): 3.70~3.60(6H, $-\text{CCH}_2\text{OH}$, $-\text{CCH}_2\text{O}-$), 1.43(d, 6H, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 0.82(s, 3H, CH_3CCH_2-).

将缩酮保护的三羟甲基乙烷(55.00 g, 0.34 mol)和三乙胺(52.13 g, 0.51 mol)溶于250 mL干燥二氯甲烷中,在冰水浴中滴加甲基丙烯酰氯(38.38 g, 0.37 mol),室温下搅拌过夜.粗产物分别用5 wt%碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠溶液洗涤,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏,得到无色液体.产率为49.2%.¹H-NMR(CDCl_3 , δ): 6.11, 5.57(s, 2H, $-\text{CH}_2=\text{C}-$), 4.23(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-$), 3.67(t, 4H, $-\text{CCH}_2\text{O}-\text{C}-$), 1.96(s,

3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$), 1.45(s, 6H, $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}-$), 0.89(s, 3H, CH_3CCH_2-).产物命名为bis-MPMA.

1.3 聚合物主链的合成

bis-MPMA(2.01 g, 8.8 mmol), CPFDB(5.0 mg, 0.02 mmol)和AIBN(0.7 mg, 0.004 mmol)加入Schlenk管中,经过3次冷冻—抽真空—解冻循环后,在80 °C下反应13 h.反应结束后,混合物用THF稀释,在正己烷中沉降3次,得到浅粉色固体,通过计算聚合反应体系¹H-NMR谱图各峰的积分面积,得到单体转化率为68.1%,产物聚合度为272,命名为P(bis-MPMA)₂₇₂.

P(bis-MPMA)₂₇₂(1.08 g, 0.017 mmol 端基),AIBN(0.06 g, 0.34 mmol)和7 mL干燥甲苯放入Schlenk管中,经过3次冷冻—抽真空—解冻循环后,在80 °C下反应4 h,产物用正己烷沉降,真空干燥,得到除去硫酯键的P(bis-MPMA)₂₇₂为白色粉末,产物命名为P(bis-MPMA)₂₇₂-IBN.

P(bis-MPMA)₂₇₂-IBN(0.60 g)用四氢呋喃溶解,加入2勺(约2 g)Dowex®树脂,50 °C下搅拌9 h,过滤除去树脂后在正己烷中沉降,真空干燥.

脱保护后的P(bis-MPMA)₂₇₂(0.26 g, 2.8 mmol 羟基)和DMAP(0.17 g, 1.4 mmol)用10

mL 干燥吡啶溶解,戊炔酸酐(2.99 g, 16.8 mmol)用 3 mL 干燥吡啶稀释,逐滴滴入,室温搅拌过夜.粗产物用二氯甲烷稀释,依次用 3 mol/L 盐酸、10 wt% 碳酸钠水溶液和饱和氯化钠溶液洗涤,旋转蒸发浓缩,在甲醇中沉降 2 次,真空干燥.产物命名为 alkyne-P(bis-MPMA)₂₇₂.

1.4 聚合物侧链的合成

一端为叠氮基团的 PEO (PEO₁₁₃-N₃) 根据文献[15]方法合成, $M_n = 5.04 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.1$. 一端为叠氮基团的 PS (PS₁₈-N₃) 根据文献[20]方法合成, $M_n = 2.03 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.1$.

1.5 柱状聚合物刷的合成

以合成 P(bis-MPMA)₂₇₂-g-PEO₁₁₃ 为例, 10 wt% alkyne-P(bis-MPMA)₂₇₂ 的 DMF 溶液(11.5 mg 聚合物, 含炔基 0.066 mmol)、PEO₁₁₃-N₃(0.25 g, 0.05 mmol) 和 L-抗坏血酸(0.05 g, 0.29 mmol) 加入 Schlenk 管中, 用 5.0 mL DMF 溶解, 加入少量甲苯作为内标物, 经过 3 次冷冻—抽真空—解冻循环后加入 CuSO₄·5H₂O (7.4 mg, 0.029 mmol), 在 50 °C 下反应 22 h. 反应停止后将反应溶液在乙醚中沉降 2 次, 除去 DMF 和催化剂, 所得固体风干. P(bis-MPMA)₂₇₂-g-PS₁₈ 合成过程与之类似.

1.6 表征与测试

核磁共振氢谱(¹H-NMR)采用 Bruker 400 MHz 波谱仪在室温下测试, 内标为 TMS, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)或氘代二甲亚砜(DMSO-*d*₆), 对应的化学位移分别为 $\delta = 7.26$ 和 2.50.

聚合物的相对分子质量(M_n)及其分布(M_w/M_n)用体积排阻色谱(SEC)测定. 该仪器配置如下: Waters 515 高压液相色谱泵、Waters 2414 折光指数检测器、PLgel MIXED-A, B 凝胶渗透色谱柱(Agilent). 采用线性窄分布的聚苯乙烯标定. 流动相为经过除水除氧的 DMF, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 55 °C. 数据处理软件采用 Waters Millennium 32.

紫外-可见光谱测试采用 Shimadzu UV-1601 型紫外-可见分光光度计, 波长选择范围 300 ~ 600 nm.

2 结果与讨论

2.1 主链的合成与表征

主链单体 bis-MPMA 的合成参考文献方法并加以改进^[34]. 首先, 利用丙酮与三羟甲基乙烷中

的 2 个羟基反应生成稳定的六元环缩酮, 之后用甲基丙烯酰氯在三乙胺存在下与剩下的一个羟基反应, 经纯化得到了带有环缩酮的甲基丙烯酸酯类单体 bis-MPMA. 以二硫酯 CPFDB 为链转移剂, 在甲苯中对 bis-MPMA 进行 RAFT 聚合. 为了得到分子量分布较窄的聚合物, 单体转化率控制在 70% 以下. 聚合反应停止后, 通过比较¹H-NMR 谱图上残余单体与聚合物信号的积分面积比, 计算得到聚合度为 272. SEC 流出曲线见图 1. 可以看出, P(bis-MPMA)₂₇₂ 的 SEC 峰形对称且分布较窄, 证明聚合反应的可控性很好.

通过 RAFT 聚合得到的聚合物链端的硫酯键在酸性条件下可能会解离而带来副反应^[35], 因此, 在酸性环境中脱去缩酮保护之前, 先用 AIBN 除去 P(bis-MPMA)₂₇₂ 链端的硫酯键^[36]. 从 SEC 曲线(图 1)可以看出, 反应前后聚合物的峰形几乎不变, 分子量分布都在 1.2 左右(表 1). 由于在核磁谱图上 P(bis-MPMA)₂₇₂ 链端基的信号不明显, 通过紫外-可见吸收光谱表征反应是否完全. 从图 2 可以看出, 反应后 500 nm 处硫酯键的吸收已经完全消失, 证明聚合物链端的硫酯键已经被完全除去.

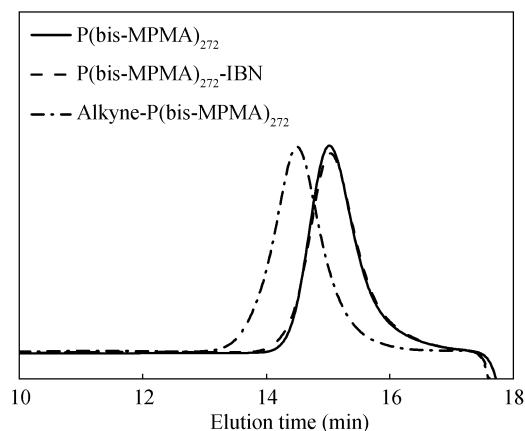


Fig. 1 SEC curves of P(bis-MPMA)₂₇₂, P(bis-MPMA)₂₇₂-IBN and alkyne-P(bis-MPMA)₂₇₂

在酸性离子交换树脂的作用下, P(bis-MPMA)₂₇₂ 脱去缩酮保护基团, 得到每个重复单元上带有 2 个羟基的聚合物主链. 脱保护后样品不溶于四氢呋喃、二氯甲烷或氯仿. 用 DMSO-*d*₆ 作溶剂对样品进行核磁表征, 从图 3 可以看出, 脱保护之后, $\delta = 4.06$ 处出现了羟基信号; 脱保护前六元环上 $\delta = 3.58$ 处的亚甲基信号峰(d)在脱保护后已经完全移到了 $\delta = 3.30$ 处, 证明脱保护完全.

Table 1 Summary of alkyne-polymer backbone and its precursors

Entry	Polymer	$M_{n, \text{ theor}}^a$ $\times 10^{-3}$	$M_{n, \text{ SEC}}^b$ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n^b
1	P(bis-MPMA) ₂₇₂	62.3	80.3	1.23
2	P(bis-MPMA) ₂₇₂ -IBN	62.2	84.0	1.20
3	P(bis-MPMA) ₂₇₂ -OH	51.3	—	—
4	Alkyne-P(bis-MPMA) ₂₇₂	94.8	148.2	1.25

^aTheoretical molecular weight determined from monomer conversion; ^bNumber-average molecular weight and polydispersity measured by DMF SEC, calibrated with linear PS standards

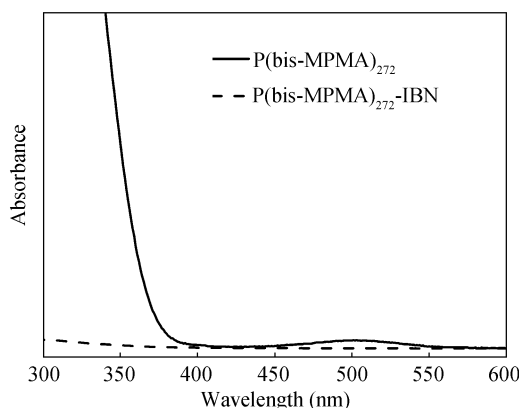


Fig. 2 UV-Vis spectra of P(bis-MPMA)₂₇₂ and P(bis-MPMA)₂₇₂-IBN

脱保护之后,利用戊炔酸酐与羟基的酯化反应对 P(bis-MPMA)₂₇₂ 进行炔基化修饰. 选择戊炔酸酐作为酰化试剂是基于以下两点原因:(1)适当增加连接炔基的碳链长度以降低局部官能团的密度,有利于后续炔基与叠氮基团偶联反应的进行,因此我们没有选择更加廉价易得的丙炔酸.(2)戊炔酸酐的反应活性高于戊炔酸. 我们曾尝试用戊炔酸对脱保护后的 P(bis-MPMA)₂₇₂ 进行炔基化修饰,反应 3 天后通过核磁表征发现有约 30% 的羟基未参与反应. 因此,我们将戊炔酸在 DCC 存在下脱水缩合得到戊炔酸酐后与羟基进行反应^[32]. 从 SEC 流出曲线(图 1)可以看出,炔基化后聚合物的流出时间减小,分子量增加,峰形基本不变, M_w/M_n 为 1.25 (表 1). 从核磁谱图

(图 3)上可以看出,与羟基相连的亚甲基上的信号(d)在反应后已经完全由 $\delta = 3.30$ 移到了 $\delta = 4.04$,证明聚合物上的羟基已经完全转化为酯基,炔基化效率为 100%.

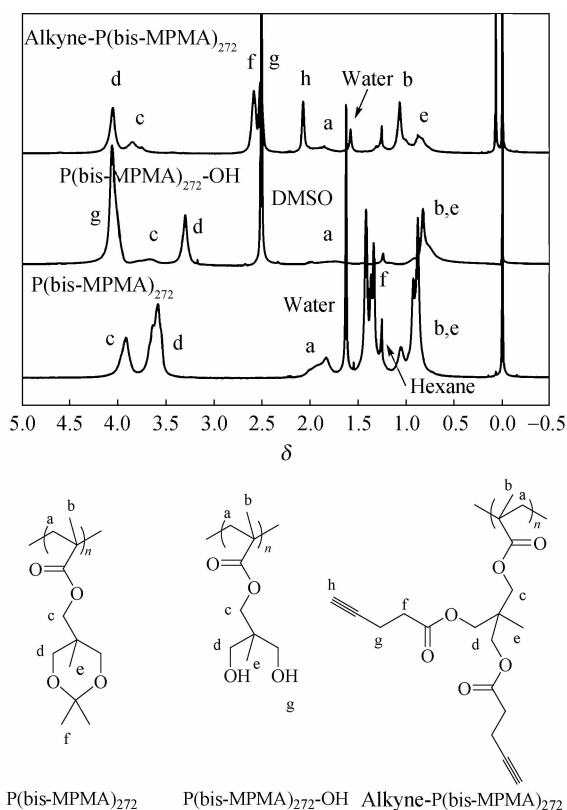
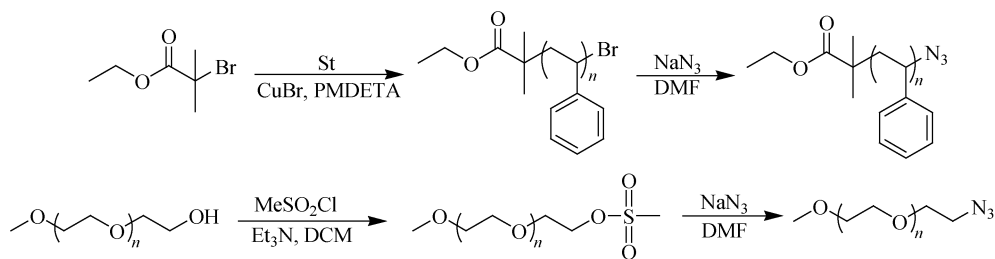


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of P(bis-MPMA)₂₇₂ (in CDCl₃), P(bis-MPMA)₂₇₂-OH (in DMSO-*d*₆) and alkyne-P(bis-MPMA)₂₇₂ (in CDCl₃)

2.2 侧链的合成和表征

链一端带叠氮基团的侧链参考文献[15,20]方法合成. 如示意图 2 所示,在 CuBr/PMDEAT 催化下,通过 ATRP 得到分子量为 2.03×10^3 的 PS,用叠氮化钠取代聚合物末端的 -Br,得到末端带叠氮基团的 PS. 通过对分子量为 5.00×10^3 的单羟基 PEO 进行甲磺酰化及叠氮取代,得到了末端带叠氮基团的 PEO,分子量为 5.04×10^3 . 2 种侧链



Scheme 2 Synthetic route of azido side chains

的 SEC 表征结果见表 2。用 SEC 测出的 $\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$ 的分子量远大于 5.04×10^3 , 原因在于用于标定 SEC 标准曲线的标准样品是 PS, 在 DMF 中与 PEO 的流体力学半径差别较大。

Table 2 Summary of azide-polymer side chains					
Entry	Sample	DP	$M_{n, \text{theor}}^a$ $\times 10^{-3}$	$M_{n, \text{SEC}}^b$ $\times 10^{-3}$	M_w/M_n^b
1	PS	18	2.03	2.97	1.10
2	PEO	113	5.04	29.8	1.10

^aTheoretical molecular weight determined from monomer conversion or producer data; ^bNumber-average molecular weight and polydispersity measured by DMF SEC, calibrated with linear PS standards

2.3 通过 CuAAC 接枝

在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /L-抗坏血酸的催化下, 聚合物主链上的炔基与聚合物侧链末端的叠氮基团发生叠氮-炔偶联反应, 具体反应条件如表 3 所示。为了使侧链尽可能反应完全, 便于反应后产物的纯化, 主链上炔基与叠氮化侧链的摩尔投料比为 $1:0.7 \sim 0.8$ 。反应前在体系中加入少量甲苯作为内标, 比较反应前后的 SEC 曲线, 根据侧链积分面积的减少计算反应效率^[15]。如图 4 所示, 在甲苯峰归一化的条件下, 反应后聚合物侧链的峰高大幅降低。反应生成的聚合物刷的流出时间比聚合物主链的流出时间短, 说明与聚合物主链相比,

聚合物刷的分子量增大。通过内标法计算 $\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$ 的反应效率为 85.1%, 考虑炔基与叠氮基团的摩尔投料比为 $1:0.76$, $\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$ 的接枝率为 64.7%, 相当于平均每个主链重复单元上带有 1.2 个侧链。利用相同的方法, 计算得到 $\text{PS}_{18}\text{-N}_3$ 的反应效率为 78.0%, 接枝率为 54.6%, 相当于平均每个主链重复单元上带有 1.1 个侧链。 $\text{PS}_{18}\text{-N}_3$ 的分子量小于 $\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$, 但是接枝率却低于后者, 可能原因是 PS 链的柔性较差且体积较大, 使叠氮与炔基反应的空间位阻较大^[15]。根据之前的研究, 利用 CuAAC 接枝, 接枝率还会受到反应物浓度、反应时间和反应物投料比的影响^[15,23]。我们尝试提高反应物浓度, 延长反应时间, 增加叠氮基团与炔基的投料比, 均不能使两种侧链的接枝率得到进一步的提高, 可能原因是主链上的炔基过于密集, 先接枝上的侧链会对后续的接枝过程产生阻碍。但是就目前的结果来看, 无论用 $\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$ 还是 $\text{PS}_{18}\text{-N}_3$, 接枝率都大于 50%, 说明平均每个主链重复单元上至少有一条侧链。另外, $\text{P}(\text{bis-MPMA})_{272}\text{-g-PEO}_{113}$ 的核磁谱图(图 5)中只有 PEO 重复单元上的亚甲基信号, 而没有出现主链重复单元上的信号, 也可以证明侧链密集地接枝在主链上。

Table 3 Summary of CuAAC reaction between alkyne-polymer backbone and azide-polymer side chains					
Entry	Side chains	Molar feed ratio	Reaction time	Conversion ^b (%)	Grafting ratio ^c (%)
		$\text{—CCH: —N}_3\text{: Cu(II): ascorbic acid}^a$			
1	$\text{PEO}_{113}\text{-N}_3$	$1:0.76:0.5:5$	22.0 h	85.1	64.7
2	$\text{PS}_{18}\text{-N}_3$	$1:0.70:0.5:5$	27.5 h	78.0	54.6

^aExperimental conditions: 50 °C in DMF; ^bConversion of side chains was evaluated with SEC traces of reaction mixture before and after reaction, with toluene as internal calibration; ^cGrafting ratio was evaluated with conversion of side chains and molar feed ratio of —CCH and —N_3 .

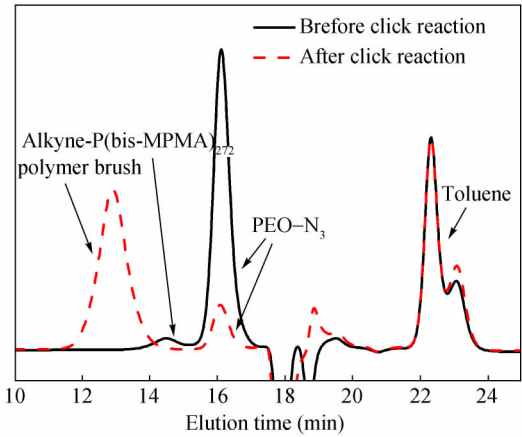


Fig. 4 DMF SEC curves of Table 3, entry 1

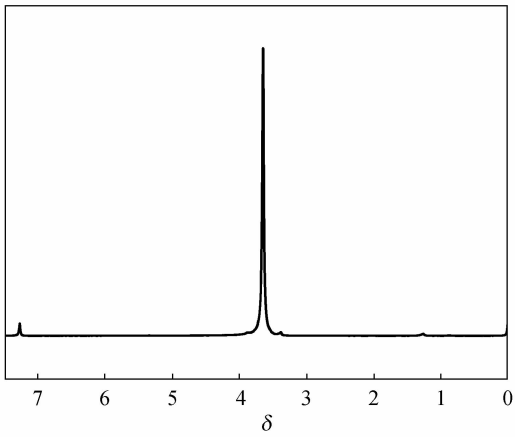


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of PEO polymer brush

3 结论

利用 grafting-onto 方法合成高接枝密度的柱状聚合物刷. 首先合成了每个重复单元带有 2 个炔基的聚合物主链,之后通过 CuAAC 反应将末端带有叠氮基团的侧链接枝到主链上. 从结果来

看,侧链的接枝率为 55% ~ 65% ,相当于平均每个主链重复单元上带有 1.1 ~ 1.2 个侧链,没有得到每个主链重复单元接枝 2 条侧链的预期结构,原因可能是反应官能团太密集或侧链的体积阻碍作用. 本文的工作为提高柱状聚合物刷的接枝密度提供了一次有益的尝试.

REFERENCES

1 Sheiko S S,Sumerlin B S,Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*,2008,33:759 ~ 785

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

3 Zhang M F,Estournès C,Bietsch W,Müller A H E. *Adv Funct Mater*,2004,14:871 ~ 882

4 Yuan J Y,Xu Y Y,Walther A,Bolisetty S,Schumacher M,Schmalz H,Ballauff M,Müller A H E. *Nat Mater*,2008,7:718 ~ 722

5 Huang K,Jacobs A,Rzayev J. *Biomacromolecules*,2011,12:2327 ~ 2334

6 Johnson J A,Lu Y Y,Burts A O,Lim Y-H,Finn M G,Koberstein J T,Turro N J,Tirrell D A,Grubbs R H. *J Amer Chem Soc*,2011,133:559 ~ 566

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

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

9 Xia Y,Kornfield J A,Grubbs R H. *Macromolecules*,2009,42:3761 ~ 3766

10 Mukumoto K,Li Y C,Nese A,Sheiko S S,Matyjaszewski K. *Macromolecules*,2012,45:9243 ~ 9249

11 Cheng G L,Böker A,Zhang M F,Krausch G,Müller A H E. *Macromolecules*,2001,34:6883 ~ 6888

12 Lu Rufeng(卢汝烽),Hu Jiwen(胡继文),Zhang Ganwei(张干伟),Xiao Dingshu(肖定书). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2012,(3):239 ~ 249

13 Yang Tingting(杨婷婷),Xu Yingying(徐莹莹),Yao Li(姚丽),Peng Hui(彭慧),Cheng Shiyuan(程时远). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2009,(11):1146 ~ 1153

14 Tang H Y,Li Y C,Lahasky S H,Sheiko S S,Zhang D H. *Macromolecules*,2011,44:1491 ~ 1499

15 Gao H F,Matyjaszewski K. *J Amer Chem Soc*,2007,129:6633 ~ 6639

16 Cakir N,Yavuzarslan M,Durmaz H,Hizal G,Tunca U. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2013,51:899 ~ 907

17 Gadwal I,Rao J,Baettig J,Khan A. *Macromolecules*,2014,47:35 ~ 40

18 Kolb H C,Finn M G,Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*,2001,40:2004 ~ 2021

19 Wu P,Feldman A K,Nugent A K,Hawker C J,Scheel A,Voit B,Pyun J,Fréchet J M J,Sharpless K B,Fokin V V. *Angew Chem*,2004,116:4018 ~ 4022

20 Gao H F,Matyjaszewski K. *Macromolecules*,2006,39:4960 ~ 4965

21 Laurent B A,Grayson S M. *J Am Chem Soc*,2006,128:4238 ~ 4239

22 Ni Peihong(倪沛红),Hu Hezhang(胡何张). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2013,(3):300 ~ 319

23 Yan Y C,Shi Y,Zhu W,Chen Y M. *Polymer*,2013,54:5634 ~ 5642

24 Zhao P,Liu L X,Feng X Q,Wang C,Shuai X T,Chen Y M. *Macromol Rapid Commun*,2012,33:1351 ~ 1355

25 Panyukov S,Zhulina E B,Sheiko S S,Randall G C,Brock J,Rubinstein M. *J Phys Chem B*,2009,113:3750 ~ 3768

26 Sheiko S S,Sun F C,Randall A,Shirvanyants D,Rubinstein M,Lee H-i,Matyjaszewski K. *Nature*,2006,440:191 ~ 194

27 Lebedeva N V,Nese A,Sun F C,Matyjaszewski K,Sheiko S S. *Proc Natl Acad Sci*,2012,109:9276 ~ 9280

28 Jha S,Dutta S,Bowden N B. *Macromolecules*,2004,37:4365 ~ 4374

29 Deng G H,Chen Y M. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2004,42:3887 ~ 3896

30 Bak J M,Jha G,Ahn E,Jung S H,Jeong H M,Kim B S,Lee H I. *Polymer*,2012,53:3462 ~ 3468

31 Xie Meiran(谢美然),Dang Jingya(党靖雅),Shi Jiaxin(史佳鑫),Han Huijing(韩会景),Song Chunmei(宋春梅),Huang Wei(黄炜),Zhang Yiqun(张以群). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*,2009,(8):869 ~ 874

32 Yang Y Y,Ascano J M,Hang H C. *J Am Chem Soc*,2010,132:3640 ~ 3641

33 Benaglia M,Rizzardo E,Alberti A,Guerra M. *Macromolecules* 2005,38:3129 ~ 3140

34 Allen C W,Hayes R F,Myer C N,Freund A S,Kearney M E. *Phosphorus,Sulfur Silicon Relat Elem*,1996,109:79 ~ 82

35 Thomas D B,Convertine A J,Hester R D,Lowe A B,McCormick C L. *Macromolecules*,2004,37:1735 ~ 1741

36 Perrier S,Takolpuckdee P,Mars C A. *Macromolecules*,2005,38:2033 ~ 2036

Synthesis of Densely Grafted Cylindrical Polymer Brushes

Ye-chao Yan, Xiao-ke Yang, Wen Zhu, Ke Zhang, Yong-ming Chen *

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Densely grafted cylindrical polymer brushes with more than one side chains on each repeating unit of backbone were synthesized by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction *via* grafting-onto method. The ketal-protected monomer, 2,2-bis-(hydroxymethyl) propyl methacrylate (bis-MPMA) was prepared and polymerized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) mediated radical polymerization to yield linear polymer backbone with narrow distribution of molecular weight. The polymer backbone with two hydroxyl groups at each repeating unit was obtained after deprotection under acid condition. Then the hydroxyl groups were converted to alkyne groups by reacting with 4-pentynoic anhydride. Azido-terminated poly(ethylene oxide) (PEO) or polystyrene (PS), which were obtained by post-polymerization modification, were coupled with the alkyne groups on the backbone by CuAAC reaction. The grafting ratio and structure of the obtained polymer brushes were characterized by size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance (NMR). The reaction efficiency of PEO₁₁₃-N₃ and PS₁₈-N₃ in CuAAC was 85.1% and 78.0%, and the grafting ratios were 64.7% and 54.6%, respectively. The denseness of the alkyne groups on the polymer backbone or the steric hindrance of the polymer side chains may be holdback of the grafting.

Keywords Cylindrical polymer brush, Grafting-onto, Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) mediated radical polymerization, Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)

* Corresponding author; Yong-ming Chen, E-mail: ymchen@iccas.ac.cn