

点击化学法合成 PBA-*b*-PMMA 环状嵌段 共聚物的研究*

许 鹏 聂康明** 王 立 田黎明 王 嵩

(安徽大学化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室 合肥 230039)

摘 要 利用点击化学 (click) 反应和原子转移自由基聚合 (ATRP) 相结合的方法, 合成了聚(丙烯酸丁酯-*b*-甲基丙烯酸甲酯) (PBA-*b*-PMMA) 环状嵌段聚合物. 使用傅里叶红外光谱、核磁共振谱和凝胶渗透色谱对合成产物结构进行表征. 利用热重分析和差示扫描量热法分析比较了 PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物与线性嵌段聚合物的热动力学性能, 结果表明两者具有相近的玻璃化转变, 而环状嵌段聚合物则表现出较高的热分解温度. 透射电子显微镜观察分析发现环状嵌段聚合物呈现的微相结构与线性嵌段聚合物完全不同, 环状嵌段聚合物的相分离呈现连续-分散相结构, 分散相 (PBA) 形态类似于蠕虫状, 相畴尺寸在纳米尺度; 退火后, 相畴尺寸也明显增加.

关键词 点击化学, ATRP, 环状聚合物, 叠氮/炔基, 相分离

点击化学反应是被公认的、具有高效率、高选择性、耐各种功能性基团和溶剂的反应^[1]. 这种简单而且丰富多样的反应可以用来合成和修饰各类聚合物. 其中一价铜催化叠氮/炔基加成 (CuAAC) 是最普遍应用于合成复杂的聚合物分子, 尤其是环状聚合物^[2]. 可控/活性自由基聚合已经被广泛的运用, 由于其实验装置简单以及适用于多种类型的单体^[3]. 原子转移自由基聚合 (ATRP)^[4]、氮氧自由基可控聚合 (NMP)^[5] 和可逆加成-断裂链转移自由基聚合 (RAFT)^[6] 在可控/活性聚合中都占有绝对重要的地位, 尤其是 ATRP. ATRP 常用来制备特定结构的聚合物, 具有分子量分布窄、链末端活性高以及结构和组成可控性高等特点^[7]; 它能合成各种均聚物、嵌段聚合物、共聚物以及梯度共聚物等复杂分子构造的聚合物. ATRP 引发的聚合物带有卤素末端基团, 这可以高效地转变为叠氮基团^[8], 随之能够与带有炔基的聚合物发生加成反应从而可制备多种多样的复合材料^[9]. 用此策略, 利用带有功能团的引发剂可用于合成远整聚合物, 含多个炔基或者叠氮基团可用于合成多种复杂结构的聚合物, 如树枝状大分子^[10]、星形^[11] 和梳型聚合

物^[12]、环状聚合物^[13] 以及其他拓扑结构聚合物^[14].

环状聚合物由于没有分子链末端, 相对于线性聚合物可能会有物理化学性能的改变: 热稳定性和化学稳定性的提高, 较小的流体动力学体积, 较低的黏度以及较高的玻璃化转变温度^[15]. 与线性聚合不同, 环状聚合物具有独特的性能: 如环状聚(*N*-异丙基丙基酰胺), 相对于其线性的分子, 在水溶液中具有独特的热力学相转变行为^[16]. Zhao 等研究发现拓扑约束的环状聚合物能够影响带侧链液晶基团聚合物的液晶相转变行为. 他们的结果指出侧链液晶线性聚合物的环化是改变液晶侧基与链骨架耦合的一个方法, 并且拓扑约束可能会探索出其他新的功能^[17].

研究材料拓扑结构对性能的影响是目前高分子研究的一个热点, 不相容的体系: 聚甲基丙烯酸甲酯与聚丙烯酸丁酯, 作为被广泛研究的聚合物, 迄今为止, 报道较多的是关于 PBA-*b*-PMMA 线性嵌段聚合物, 研究表明 PBA 与 PMMA 呈现两相分离的相结构, 相形态与成膜溶剂、退火条件、成膜厚度等因素有关^[18]. 但是关于 PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物的合成以及环状的结构对热动力学性能

* 2013-11-12 收稿, 2013-12-18 修稿; 国家自然科学基金项目 (基金号 50973001)、安徽省高等学校自然科学基金重点项目 (项目号 KJ2012A018) 和安徽大学大学生创新创业训练计划项目 (项目号 201310357143) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: niekmj@sina.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13397

和相形态的影响方面的研究鲜有报道. 在此, 实验初步探索了 PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物的合成及其结构对热动力学性能和微观相形态的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), *n*-丙烯酸丁酯 (BA), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 氯化亚铜 ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$) 和溴化铜 ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$), (AR, 国药控股化学试剂有限公司); MMA 和 BA 用碱性氧化铝除阻聚剂并减压蒸馏, DMF 用无水硫酸镁搅拌过夜并减压蒸馏. 丙炔醇 (99%, 西亚试剂), 2-溴异丁酰溴 (98%, Aldrich), 叠氮化钠 (NaN_3 , Aldrich), *N,N,N',N'',N'''*-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA, 98%, TCI), 其他试剂均为分析纯.

1.2 合成

1.2.1 ATRP 引发剂 (溴代异丁酸炔丙酯 (PB*i*B))

参照文献的方法合成 PB*i*B 引发剂^[17]. 丙炔醇 (7.0 g, 130 mmol), 三乙胺 (17.5 mL, 130 mmol), 二氯甲烷 (100 mL) 加入到 250 mL 圆底烧瓶, 磁力搅拌充分后在冰浴条件下将 α -溴代异丁酰溴 (28.8 g, 130 mmol) 缓慢滴入; 滴加完毕后室温下搅拌 24 h, 过滤除去形成的盐, 滤液用氯化钠溶液清洗多次; 有机相用无水硫酸镁干燥后在减压条件下蒸馏, 得到 14.4 g 无色 PB*i*B, 产率 55.8%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 4.8 (— CH_2 —, 2H), 2.5 (— $\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H), 1.96 (— CH_3 , 3H).

1.2.2 α -炔基-PBA-Br 大分子引发剂 (linear-PBA-Br)

向圆底烧瓶中加入 PB*i*B (60 mg, 0.3 mmol), BA (7.68 g, 60 mmol), $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$ (3.5 mg, 0.015 mmol), PMDETA (5.2 mg, 0.03 mmol) 以及 DMF (1 mL), 最后加入长度为 10 cm 的铜丝, 混合体系经过液氮冷冻—抽真空反复 3 次后封口, 然后放入 70 °C 油浴锅中反应. 到达预定时间后, 用中性氧化铝去除铜盐, 在甲醇中沉淀, 40 °C 真空干燥, 得到 5.3 g linear-PBA-Br, 产率 68.5%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 4.7 (— CH_2 —, 2H), 4.0 (—(OCH_2)_{*n*}—, 2*n*H); $\text{PDI}_{\text{GPC}} = 1.14$, $M_{\text{n, GPC}} = 19540$.

1.2.3 PBA-*b*-PMMA 线性嵌段聚合物 (linear-PBA-*b*-PMMA-Br)

向圆底烧瓶中加入 α -炔基-PBA-Br (2.86 g,

0.146 mmol), MMA (7.3 g, 73 mmol), bpy (45.5 mg, 0.292 mmol), $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$ (14.6 mg, 0.146 mmol) 和 DMF (5 mL). 液氮冷冻—抽真空反复循环 3 次后封口, 放入 70 °C 油浴锅中反应至预定时间. 用中性氧化铝去除铜盐, 甲醇沉淀, 40 °C 真空干燥, 得到 6.7 g linear-PBA-*b*-PMMA-Br, 产率 65.9%.

1.2.4 α -炔基-PBA-*b*-PMMA- N_3 (linear-PBA-*b*-PMMA- N_3)

向 25 mL 圆底烧瓶中加入 α -炔基-PBA-*b*-PMMA-Br (1.1 g, 0.02 mmol), DMF (7.5 mL), NaN_3 (26 mg, 0.4 mmol), 60 °C 下持续搅拌 24 h. 反应结束后用甲醇/水沉淀, 40 °C 真空干燥, 得到约 0.9 g linear-PBA-*b*-PMMA- N_3 , 产率 81.8%.

1.2.5 PBA-*b*-PMMA 环状聚合物 (cyclic-PBA-*b*-PMMA)

向 500 mL 三口烧瓶中加入 PMDETA (17.3 mg, 0.1 mmol) 以及 350 mL 无水 DMF. 反复冷冻—抽真空后在高纯氩气保护下加入 CuBr (14.4 mg, 0.1 mmol); 0.1 g α -炔基-PBA-*b*-PMMA- N_3 (1.85×10^{-3} mmol) 溶解在 75 mL DMF 后加入恒压滴液漏斗中, 持续鼓入氩气 1 h 后缓慢滴加到 $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 的 DMF 的溶液中, 反应在 65 °C 进行, 聚合物溶液在 24 h 内滴加完毕, 然后继续反应 24 h. 产物用中性氧化铝柱去除铜盐, 溶液经浓缩后, 在甲醇中沉淀, 产物在四氢呋喃中溶解后再次在甲醇中沉淀, 40 °C 真空干燥, 得到 0.06 g cyclic-PBA-*b*-PMMA, 产率 60%.

1.3 仪器与测试

红外光谱 (FTIR), 通过溴化钾压片法, 用 Bruker Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪测定产物结构; ^1H -核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$), 样品溶于氘代氯仿中, 用 Bruker AVANCE 400 型核磁共振谱仪检测; 凝胶渗透色谱仪, 用单分散聚苯乙烯为标样, 用四氢呋喃为洗脱液, 流动速率为 1 mL/min; 热重分析, 5 mg 样品, 热重分析 (TGA) 用 Q5000IR 型热重分析仪于 10 K/min 的升温速率从室温升至 600 °C; 示差扫描量热法 (DSC), 5 mg 样品, 用 TA Q2000 型差示扫描量热仪于室温升温至 200 °C 保温 5 min, 升温速率为 10 K/min, 然后快速降温至 -80 °C, 最后以 10 K/min 的速度升温至 200 °C; 透射电子显微镜 (TEM), 样品用旋涂法在硅片上成膜后, 经 5% 的氢氟酸浸泡, 样品在去离子水中被铜网收集, 最后用 1% 浓度的 RuO_4 染色 4 h; 用 JEOL 公司 JEM-1011 型透射电子显微

镜观测样品微观结构.

2 结果与讨论

2.1 环状嵌段聚合物的合成与表征

实验首先合成功能化 ATRP 引发剂 PBiB, 然

后通过 ATRP 的方法合成 linear-PBA-Br 和 linear-PBA-*b*-PMMA-Br, 再将卤素原子转换成-N₃ 形成远螯聚合物, 最后在高度稀释的条件下进行分子内环化, 合成出 cyclic-PBA-*b*-PMMA, 合成路线如图 1 所示.

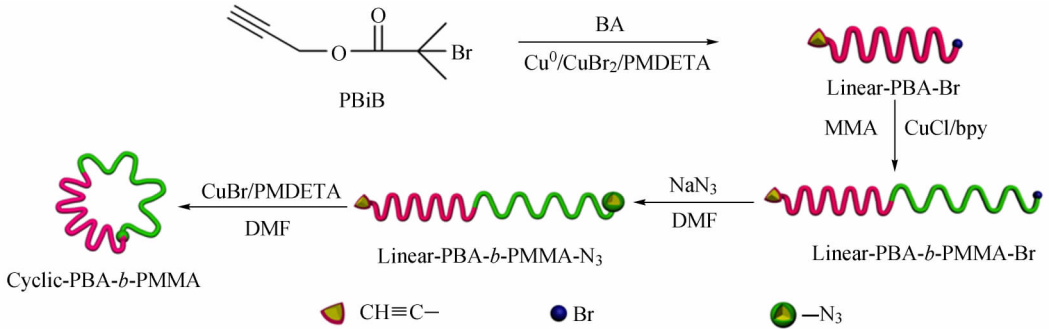


Fig. 1 Synthetic route for the preparation of well-defined cyclic-PBA-*b*-PMMA copolymers

以 linear-PBA-Br 为大分子引发剂, 合成了 linear-PBA-*b*-PMMA-Br. 其产物¹H-NMR 谱图如图 2 所示. $\delta = 3.6, 4.0, 4.7$ 处分别对应的是 PMMA, PBA 分子的 $-\text{OCH}_2-$ 以及 PBiB 引发剂 $-\text{CH}_2-$, 表明已成功合成 linear-PBA-*b*-PMMA-Br. linear-PBA-*b*-PMMA-Br 与叠氮化钠反应, 合成 linear-PBA-*b*-PMMA-N₃, 图 3 中谱线 a、b、c 分别是 linear-PBA-*b*-PMMA-Br、linear-PBA-*b*-PMMA-N₃、cyclic-PBA-*b*-PMMA 的红外谱带, 右上角的小图是图中线框区域的放大图. 相比于谱线 a, 谱线 b 中在 2100 cm^{-1} 处出现了 $-\text{N}_3$ 的吸收峰, 说明末端的卤素成功被 $-\text{N}_3$ 所取代.

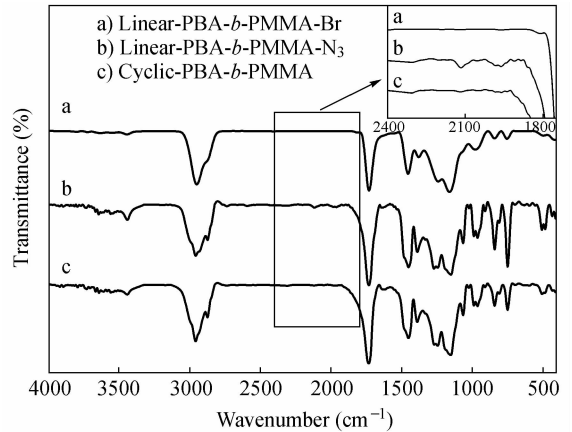


Fig. 3 FTIR spectra of (a) linear-PBA-*b*-PMMA-Br, (b) linear-PBA-*b*-PMMA-N₃ and (c) cyclic-PBA-*b*-PMMA

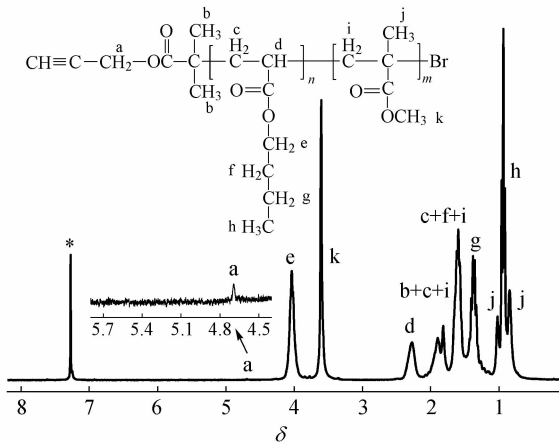


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of linear-PBA-*b*-PMMA-Br

以 linear-PBA-*b*-PMMA-N₃ 为前驱体, 一价铜为催化剂, 在高度稀释的条件下合成 cyclic-PBA-*b*-PMMA, 图 4 是其¹H-NMR 谱图, 图中 $\delta = 5.5$ 处

对应的是 PBiB 分子中的 $-\text{CH}_2-$ ($\delta = 4.7$) 由于化学环境的变化所产生的位移; 另外谱线 c 在 2100 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 表明 linear-PBA-*b*-PMMA-N₃ 分子中的叠氮基团参与发生了 click 反应.

图 5 是 linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄ 和其对应的 cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄ 的 GPC 曲线, 从图中可以看出环状聚合物的流出时间较为滞后, 由于它失去链末端, 具有较小的流体动力学半径, 也表明叠氮/炔基的反应基本上是环化反应而非线性加成. 凝胶渗透色谱结果中, 环状聚合物分子量分布均稍宽于其线形的聚合物, 是由于反应中不可避免会有少量分子未发生分子内部的环化反应或者发生了分子间的反应. 以上研究表明, 已成功合成 cyclic-PBA-*b*-PMMA.

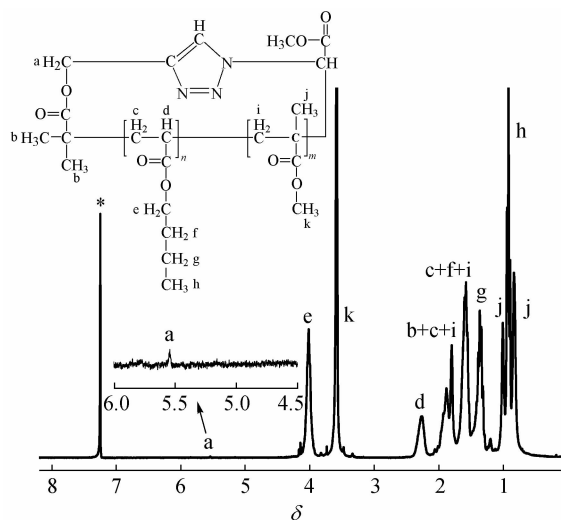


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of cyclic-PBA-*b*-PMMA

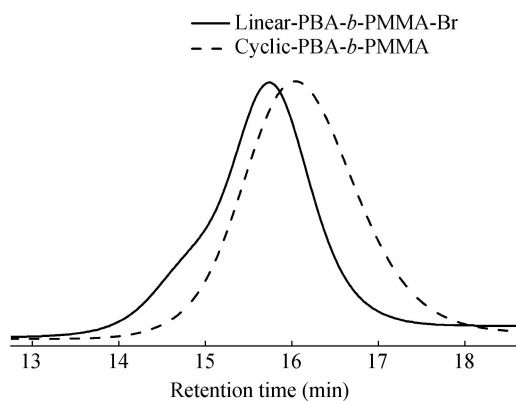


Fig. 5 GPC traces obtained from linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br and cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄ copolymers

2.2 热动力学性能

经核磁数据计算得到 linear-PBA-Br 中 PBA 的重复单元为 151, 与对应的 GPC 数据吻合. 因此大分子引发剂可表示为 linear-PBA₁₅₁-Br. Linear-PBA-*b*-PMMA-Br 中 BA 和 MMA 重复单元数量比可通过如下公式计算得出:

$$[\text{BA}]_{\text{copolymer}}/[\text{MMA}]_{\text{copolymer}} = 3S_2/2S_1$$

其中 [BA]、[MMA] 分别代表 BA、MMA 结构单元数; S_1 代表 MMA 中 $-\text{OCH}_3$ ($\delta = 3.4 \sim 3.8$, 3H) 的峰值强度; S_2 代表 BA 中 $-\text{OCH}_2$ ($\delta = 3.8 \sim 4.2$, 2H) 的峰值强度. Linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₈₅-Br, linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₂₂₀-Br 和 linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br 及其对应的环状聚合物的分子量和玻璃化转变温度列于表 1.

从表 1 中看到环状嵌段聚合物与其对应的线性嵌段聚合物的分子量分布指数相近, 说明线性嵌段聚合物功能团之间的反应基本为分子内的反应. 另外, 线性嵌段聚合物和环状嵌段聚合物均具有 2 个玻璃化转变温度, 但变化不大, 说明聚合物两组分之间发生的是完全相分离, 而玻璃化转变温度与聚合物的结构单元有关, 相同的结构单元, 当分子量到达临界值后, 玻璃化转变温度基本保持不变.

2.2.1 热重分析

聚合物链的结构对聚合物热稳定性也有一定的影响. 图 6 为 linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br 和

Table 1 Characterization data of the synthesized polymers

Sample	$M_n^a \times 10^{-3}$	M_w/M_n^a	f_{PBA}^b (vol%)	$T_{g, \text{PBA}}^c$ (°C)	$T_{g, \text{PMMA}}^c$ (°C)
Linear-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₈₅ -Br	28.0	1.26	0.71	-44	116
Cyclic-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₈₅	23.3	1.29	0.71	-43	117
Linear-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₂₂₀ -Br	41.4	1.25	0.49	-43	118
Cyclic-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₂₂₀	36.2	1.31	0.49	-43	119
Linear-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₃₄₄ -Br	53.9	1.29	0.36	-44	118
Cyclic-PBA ₁₅₁ - <i>b</i> -PMMA ₃₄₄	49.6	1.32	0.36	-44	119

^a Determined by GPC measurement; ^b Determined by $^1\text{H-NMR}$ and calculated based on mass densities at 25 °C of 1.08 and 1.19 g/cm³ for PBA and PMMA, respectively; ^c Measured by DSC

cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br 的 TGA 曲线, 插图是相应的微分曲线图. 从图 6 中可以得知, 线性聚合物的降解温度为 377 °C, 相应的环状聚合物的降解温度为 385 °C. 丙烯酸酯类的热降解属于拉锁降解, 就是从聚合物的链端开始解聚降解. 相比于线性聚合物, 环状聚合物由于失去了链末端, 由原来的炔基-溴末端形成了结构稳定的三唑环结构, 热稳定性有所提高. 另一方面, 虽然聚合物分子末

端结构稳定, 但由于分子链段较长, 链段受热影响仍然较大, 因此热稳定性未有较大提高幅度的提高.

2.3 微相结构分析

嵌段聚合物组份间由于具有不同的体积比、组成、组成方式以及制样条件(退火, 溶剂), 能够形成多种多样的有序的结构. 未退火的 linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br 如图 7(a) 所示, 呈现出嵌

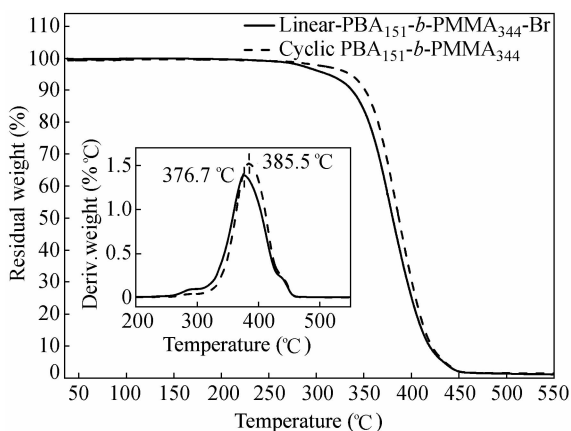


Fig. 6 TGA curves for linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br and cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄

段共聚物经典的片层结构,从其区域放大图 7(b) 可以看出,相畴尺寸在 30 nm 左右,其中 PBA 经 RuO₄ 染色后,对应为图中颜色较深的部分,较浅区的为 PMMA 相. 聚合物样品经 140 °C 退火 24 h 后,如图 7(c) 所示,聚合物的排列趋于更加规整的类似于指纹状的结构,其放大图 7(d) 观测到相畴尺寸在 25 nm 左右,较未退火前略有减小. 这是由于相分离的程度与不相容体系的热退火或者溶剂都有关,退火温度在聚合物的玻璃化转变温度以上,增加了链段的流动性,促使了相分离的发生. 2 种不同组份的嵌段聚合物,由于不同的组份比以及不相容的程度,能够形成球状、片状、六棱柱状以及双螺旋二十四面体等形状;这种排列是

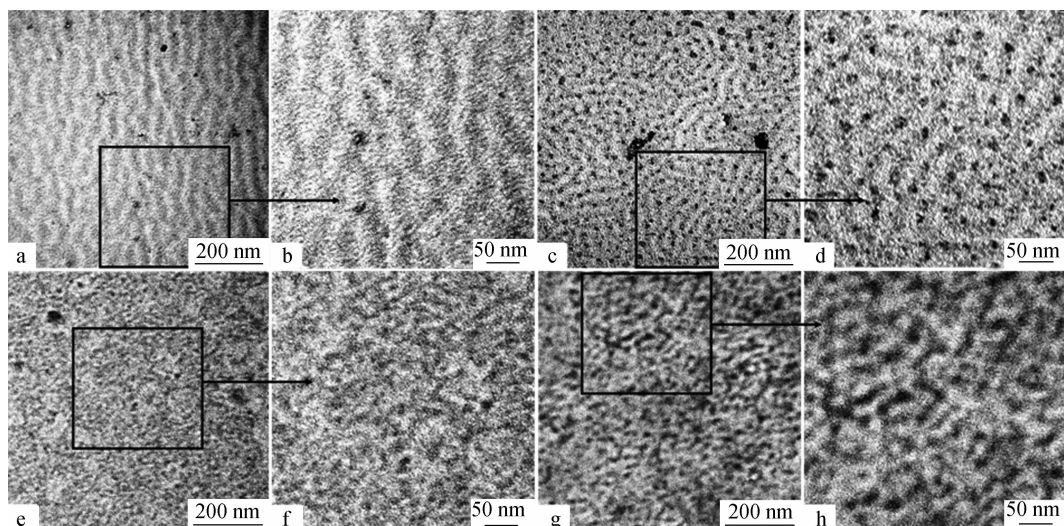


Fig. 7 TEM images of (a) non-annealed linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br, (c) annealed linear-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄-Br, (e) a non-annealed cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄, (g) annealed cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄ and (b), (d), (f), (h) the amplified pictures of the black rectangle regions in (a), (c), (e), (g) respectively

由 2 种链段分开时熵的增加和链受制于相区时熵的减少之间的相互平衡决定的^[18].

图 7(e) 是 cyclic-PBA₁₅₁-*b*-PMMA₃₄₄ 的 TEM 图像,图 7(f) 是其黑色线框的放大图,从放大图 7(e) 中可以观测得更清楚,这与其线性的 TEM 图像有很大的区别:环状嵌段聚合物显示出连续-分散的结构,分散相显示出相类似蠕虫状的形态,但不是特别明显,相畴尺寸在几个纳米到几十个纳米不等;经退火后,如图 7(g) 所示,相畴尺寸明显增加,相分离程度也更加明显,图 7(h) 为图 7(g) 的放大图,可以清晰的观测到类似于蠕虫状的形态,这可能是因为分子链失去末端,分子成环后,不相容的两组分之间相互排斥,相容的组份互相插入聚集^[19],从而形成类似于蠕虫状的形态.

3 结论

研究通过使用点击化学反应和 ATRP,合成出 PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物. 实验结果表明,PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物由于没有线性链末端,取而代之的是结构稳定的三唑环,使得拉锁降解反应相对难以进行,从而具有较高的热降解温度;PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物展现出连续-分散的相形态,分散相呈现模糊的类似于蠕虫状的形态. 当退火温度高于 PBA/PMMA 两种聚合物的玻璃化转变温度之上时,PBA-*b*-PMMA 环状嵌段聚合物分子由于受自身结构的限制,分散相呈现较为清晰的类似蠕虫状的形态,相畴尺寸也明显增加.

REFERENCES

- 1 Iha R K, Wooley K L, Nystrom A M, Burke D J, Kade M J, Hawker J C. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5620 ~ 5686
- 2 Golas P L, Matyjaszewski K. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(4): 1338 ~ 1354
- 3 Tsarevsky N V, Bencherif S A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2007, 40(13): 4439 ~ 4445
- 4 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101(9): 2921 ~ 2990
- 5 Nicolas J, Guillauneuf Y, Lefay C, Bertin D, Gignes D, Charleux B. *Prog Polym Sci*, 2012, 38(1): 63 ~ 235
- 6 Lowe A B, McCormick C L. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(3): 283 ~ 351
- 7 Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(1): 93 ~ 146
- 8 Laurent B A, Grayson S M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(13): 4238 ~ 4239
- 9 Liu Zhilei(刘志雷), Sun Jianping(孙建平), Hu Jiwen(胡继文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 705 ~ 713
- 10 Joralemon M J, O'Reilly R K, Matson J B, Nugent A K, Hawker C J, Wooley K L. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5436 ~ 5443
- 11 Li H Y, Riva R, Jérôme R, Lecomte P. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 824 ~ 831
- 12 Lu Rufeng(卢汝峰), 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 Zhang H, Zhou N C, Zhu X, Chen X R, Zhang Z B, Zhang W, Zhu J, Hu Z J, Zhu X L. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33(21): 1845 ~ 1851
- 14 Yi Zhuo(伊卓), Xi Fu(习复), Chen Yongming(陈永明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (5): 494 ~ 501
- 15 Yamamoto T, Tezuka Y. *Polym Chem*, 2011, 2(9): 1930 ~ 1941
- 16 Xu J, Ye J, Liu S Y. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 9103 ~ 9110
- 17 Han D H, Tong X, Zhao Y, Galstian T, Zhao Y. *Macromolecules*, 2010, 43(8): 3664 ~ 3671
- 18 Sriprrom W, James M, Perrier S, Neto C. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 3138 ~ 3146
- 19 Ge Z S, Zhou Y M, Xu J, Liu H W, Chen D Y, Liu S Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1628 ~ 1629

Synthesis of PBA-*b*-PMMA Cyclic Block Copolymers Using Click Reaction

Peng Xu, Kang-ming Nie*, Li Wang, Li-ming Tian, Song Wang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract Cyclic poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-poly(methyl methacrylate) (cyclic-PBA-*b*-PMMA) can be synthesized successfully by the combination of ATRP and click reactions. The cyclic copolymers were obtained by the intramolecular cyclization reactions between the linear precursors at high dilution. The chemical structures, molecular weights and molecular weight distributions of the cyclic block copolymers obtained were well characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. The thermal properties of these cyclic block copolymers and their linear counterparts were characterized by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. It is interesting that the cyclic block copolymers have similar glass transition temperatures but higher degradation temperatures compared to their linear counterparts. The morphologies of the prepared samples were investigated *via* transmission electron microscopy. Unlike the linear block polymers, the cyclic block copolymers exhibited unique morphologies. Obviously, the cyclic block copolymers displayed a continuous dispersed morphology, and the dispersed phase had a worm-like structure. Meanwhile, nano-scaled phase separation was also observed between PBA and PMMA phases. By means of annealing above the glass transition temperatures of the two blocks, PBA and PMMA, both linear and cyclic copolymers possessed well ordered nano-structures, and the size of these separated domains increased after annealing.

Keywords Click chemistry, ATRP, Cyclic polymer, Azide/Alkyne, Phase separation

* Corresponding author: Kang-ming Nie, E-mail: niekmj@sina.com