

借助 ATRP 法合成两亲性星状多臂 h-PCMS-g-mPEG 接枝共聚物

姚军善, 赵庸, 张勇林, 刘超, 官希杰, 雷良才, 李海英*

(辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以对氯甲基苯乙烯(CMS)为活性单体, CuCl₂/2,2'-联吡啶(bpy)为催化体系, 通过原子转移自由基聚合反应(ATRP)合成具有不同结构特征的超支化聚对氯甲基苯乙烯(h-PCMS), 分别考查了反应温度、反应时间对所合成的 h-PCMS 的组成结构、相对分子质量分布指数和转化率的影响。在 NaH 催化下, 以不同支化度的 h-PCMS 与单甲氧基封端聚乙二醇(mPEG)进行醚化反应, 制得以超支化大分子 h-PCMS 为疏水性核, 以单甲氧基封端聚乙二醇(mPEG)为亲水性臂的两亲性星状多臂接枝共聚物 h-PCMS-g-mPEG。采用红外光谱(IR)、凝胶色谱(GPC)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)及差示扫描量热仪(DSC)等技术对聚合物的结构和性能进行表征。

关键词:原子转移自由基聚合; 超支化聚对氯甲基苯乙烯; 单甲氧基封端聚乙二醇; 两亲性星状多臂接枝共聚物

中图分类号:TQ314

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0108-05

Synthesis of amphiphilic star-shaped grafted copolymer h-PCMS-g-mPEG by atom transfer radical polymerization

YAO Jun-shan, ZHAO Yong, ZHANG Yong-lin, LIU Chao, GONG Xi-jie,
LEI Liang-cai, LI Hai-ying*

(College of Chemistry and Materials Science, Liaoning SHIHUA University, Fushun 113001, China)

Abstract: A series of hyperbranched polychloromethylstyrene (h-PCMS) with different branching degrees are synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) at 120°C under nitrogen in the presence of CuCl₂/2,2'-bipyridine (bpy), using chloromethylstyrene (CMS) as both a reactive monomer and a high efficient initiator. The influences of reaction temperature and reaction time on the molecular characteristic features, i. e., composition, structure, molar mass and polydispersity index as well as conversion, are investigated. Then, the obtained h-PCMS is used to react with monomethyl polyethylene glycol (mPEG) in the presence of sodium hydride to prepare an amphiphilic star-shaped dobby grafted copolymers, h-PCMS-g-mPEG, where the core is h-PCMS and the arm is mPEG. The resulting (co) polymers are characterized by infrared spectroscopy (IR), gel permeation chromatography (GPC), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) technologies.

Key words: ATRP; hyperbranched polychloromethyl styrene; methoxypolyethylene glycols; amphiphilic star-shaped grafted copolymers

超支化聚合物(Hyperbranched Polymer)作为树枝形支化大分子的一种,是一类具有不规则三维准球形立体构造的高度支化聚合物^[1]。其分子结构中包含部分线型单元,相对分子质量分布较宽^[2]。与传统线形聚合物相比,具有三维立体球形结构,分子链不易缠结,具有丰富的端基^[3],因而具有良好的溶解性、较低的黏度、较高的化学反应活性。与结构更规整的树枝状大分子相比,具有一定的多分散性,分子内部线型单元、支化单元随机分布,官能团随机分布于分子内部线型单元和末端单元上^[4],且合成方法简单易行,过程易于实施,成本低廉^[5]。此外,大量端基的存在有利于通过大分子后修饰获得特种

功能的高分子材料。因此,超支化聚合物的制备与应用到学者们越来越多的关注^[6],并在过去几十年取得很大进展^[7]。迄今,超支化聚合物在许多领域如聚合物加工助剂、固化剂、纳米科技、生物材料、光电材料、药物缓释剂和功能膜材料等均有广泛的应用^[8]。

笔者借助 ATRP 的方法,以对氯甲基苯乙烯(CMS)为活性单体, CuCl₂/2,2'-联吡啶(bpy)为催化体系,合成具有不同结构特征的超支化聚对氯甲基苯乙烯(h-PCMS),并考查了反应时间和温度对 h-PCMS 的结构、相对分子质量分布指数和转化率的影响。

收稿日期:2014-01-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20974042)

作者简介:姚军善(1987-),男,硕士生,研究方向为功能高分子材料, yjshappy@163.com;李海英(1964-),女,博士,教授,研究方向为环状大分子、活性/可控聚合、发光材料等,通讯联系人, haiying.li@haotmail.com。

1 实验部分

1.1 原料

对氯甲基苯乙烯(CMS, Aldrich 公司产品)过中性氧化铝柱去除阻聚剂后,通氮气脱氧后待用;氯化亚铜(CuCl , 分析纯)用冰醋酸反复洗涤至灰白色,真空干燥后避光保存;单甲氧基封端聚乙二醇(mPEG2000, Aldrich 公司产品);2,2'-联二吡啶(bpy)、NaH、氯苯、四氢呋喃(国药集团,分析纯)分别通氮气脱氧后待用。

1.2 测试方法

相对分子质量及相对分子质量分布在 PL-GPC50 凝胶色谱仪上进行测定,柱温为 35°C ,淋洗剂为 THF,流速为 1.0 mL/min ,检测器:RI(示差折光),色谱柱经聚苯乙烯标定。红外光谱测定采用 TJ207-30 红外分光光度计,样品与 KBr 混合均匀研磨成粉末状,压成薄片。核磁共振测定采用 Bruker Avance 500 型核磁共振波谱仪,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3),内标为四甲基硅烷(TMS)。玻璃化转变温度采用美国 TA Q20 差示扫描热量仪(DSC)进行测定,温度范围取 $0\sim 150^\circ\text{C}$,氮气氛围中升温速率为 10°C/min 。

1.3 合成方法

1.3.1 超支化聚合物(h-PCMS)的合成

称取氯化亚铜($0.0495\text{ g}; 0.5\text{ mmol}$)、2,2'-联二吡啶($0.156\text{ g}; 1.0\text{ mmol}$),放入带有磁子的聚合管中,抽真空-充氮气反复进行3次。在氮气保护下,用注射器分别取 CMS($1.5\text{ mL}; 10.0\text{ mmol}$)和溶剂氯苯(8.0 mL)加入聚合管内。室温下搅拌均匀后,将聚合管置于 120°C 恒温油浴中反应6h后,将反应体系冷却至室温。向聚合管中加入 2 mL 四氢呋喃使聚合物完全溶解,过三氧化二铝柱除去铜离子后,将聚合物在 120 mL $V(\text{甲醇})/V(\text{水})$ 为 $1:1$ 的混合溶液中沉淀,得到淡黄色粉末,产物在 60°C 下真空干燥12h至恒重(0.96 g),称重法计算单体转化率为 64.2% 。用类似的方法并改变反应条件,合成了表1和表2中的其余样品。

1.3.2 两亲性星状多臂共聚物(h-PCMS-g-mPEG)的合成

在氮气保护下,将 mPEG($0.800\text{ g}; 0.400\text{ mmol}$)溶于 15 mL 的 THF 中,分别加入 NaH($0.0160\text{ g}; 0.400\text{ mmol}$)、h-PCMS($0.213\text{ g}; 0.05\text{ mmol}$),搅拌均匀后,将反应装置于 50°C 恒温油浴中反应6h,冷却至室温。过三氧化二铝柱除去钠盐,将聚合物在

100 mL $V(\text{乙醚})/V(\text{石油醚})$ 为 $1:1$ 混合液中沉淀,得到白色粉末。产物在 60°C 下真空干燥12h至恒重(0.86 g)。

2 结果与讨论

2.1 ATRP 法合成超支化对氯甲基苯乙烯 h-PCMS

合成超支化对氯甲基苯乙烯 h-PCMS 的反应过程如图1所示。该体系中对氯甲基苯乙烯(CMS)既是引发剂也是单体,在 CuCl/bpy 催化下进行可控自由基聚合。随着反应的进行,反应体系中会产生苯亚甲基氯(1°-BzCl)和苯次甲基氯(2°-BzCl)2种不同结构的休眠种,最终形成具有超支化结构的 h-PCMS。支化度(α)是表征 h-PCMS 的重要结构参数,可借助 $^1\text{H-NMR}$ 谱中苯次甲基(2°-BzCl)与苯亚甲基(1°-BzCl)的积分值之比来获得($\alpha = 2^\circ\text{-BzCl}/1^\circ\text{-BzCl}$)^[9]。通常 α 值介于 $0\sim 0.5$ 之间, α 值越大, h-PCMS 的支化特征越明显,分子结构越接近树枝状大分子,超支化聚合物溶解性越好,熔融黏度越低^[9]; α 值越小,越接近线形结构。

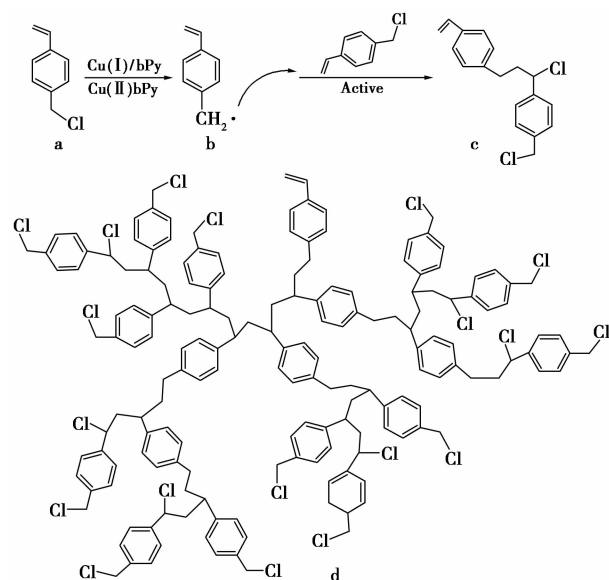


图1 由 ATRP 法合成 h-PCMS

2.1.1 聚合反应时间对合成 h-PCMS 组成和结构的影响

聚合反应时间对合成 h-PCMS 组成和结构的影响如表1所示。

由表1可知,当 $n(\text{CuCl})/n(\text{CMS})$ 一定时,随聚合反应时间的增加,单体转化率增高,从 33.6% 增长到 84.2% 。由反应机理可知,反应体系中会产生2种不同结构的活性种苄基自由基和次苄基自由

表 1 聚合反应时间对合成 h-PCMS 组成和结构的影响^①

t/h	$M_{n,GPC}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI	$M_{n,NMR}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	α_{NMR} ^②	产率/%
3	1600	1.36	2800	0.42	33.6
6	3300	1.74	4300	0.40	64.2
9	5100	2.19	5900	0.33	79.1
12	6200	2.42	6800	0.30	84.2

注:① $n(CuCl):n(bpy):n(CMS) = 1:2:20$, $T = 120^\circ C$, 8 mL 氯苯溶剂;② $\alpha_{NMR} = 2^\circ-BzCl/1^\circ-BzCl$ 。

基,二者均可引发单体发生聚合反应,使得 h-PCMS 的表观相对分子质量逐渐增加,3 h 时为 1 600,12 h 时增加到 6 200。反应体系中也会同时产生 2 种不同结构的休眠种苯亚甲基氯($1^\circ-BzCl$)和苯次甲基氯($2^\circ-BzCl$),2 种活性种与单体进一步反应的活性不等, $2^\circ-BzCl$ 的反应活性远大于 $1^\circ-BzCl$ ^[10],使得 h-PCMS 的相对分子质量分布变宽,支化度降低。

2.1.2 聚合反应温度对 h-PCMS 组成和结构的影响

聚合反应温度对 h-PCMS 组成和结构的影响如表 2 所示。

表 2 聚合反应温度对 h-PCMS 组成和结构的影响^①

$n(CuCl)/$ $n(CMS)$	$T/^\circ C$	$M_{n,GPC}/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	$M_w,GPC/$ ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI	产率/%
0.05	100	1800	2600	1.42	23
0.05	110	2500	4700	1.61	45
0.05	120	3300	6800	1.74	68
0.05	130	凝胶	凝胶	—	—

注:① $n(CMS) = 10$ mmol, $n(CuCl):n(bpy):n(CMS) = 1:2:20$; $t = 6$ h; 8 mL 氯苯溶剂。

由表 2 可知,当 $n(CuCl)/n(CMS)$ 和聚合反应时间一定时,随着聚合反应温度升高,单体转化率逐渐增大,合成 h-PCMS 的表观相对分子质量增大,相对分子质量分布略微变宽。当聚合反应温度为 $100^\circ C$ 时,所得 h-PCMS 的表观相对分子质量 $M_{n,GPC}$ 为 1 800,PDI 为 1.42,转化率为 23%,此时体系中被活化的自由基含量较少,聚合反应速率也较慢,因而所得到的聚合物相对分子质量较小,相对分子质量分布较窄,转化率较低。当聚合反应温度为 $120^\circ C$ 时,所得 h-PCMS 表观相对分子质量 $M_{n,GPC}$ 为 3 300,PDI 为 1.74,转化率为 68%,此时体系中被活化的自由基含量增多,聚合反应速率增加,聚合物相对分子质量增加,相对分子质量分布略微变宽,转化

率较高。当聚合反应温度达到 $130^\circ C$ 时,由于体系中活化的自由基数量激增,反应速率反应过快,出现了凝胶状交联聚合物。

2.2 两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的合成

两亲性接枝共聚物的合成是借助了超支化聚合物(h-PCMS)的大分子后修饰反应,即以不同表观相对分子质量的 h-PCMS 为原料,四氢呋喃为溶剂,在 NaH 催化下与 mPEG 进行醚化反应,合成以憎水性 h-PCMS 为核,亲水性 mPEG 为臂的两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG,如图 2 所示。选择 mPEG 而非双羟基封端的聚乙二醇 PEG,可有效地避免 PEG 中双端羟基发生分子间交联反应,进而生成结构难于控制的交联型共聚物。

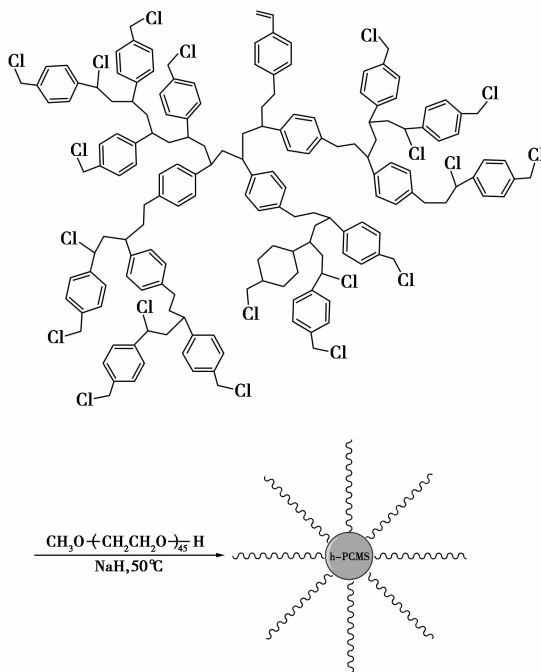


图 2 两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的合成

h-PCMS 的 ^1H-NMR 谱如图 3 所示。由图 3 可知,在 6.79 ~ 7.51 ppm 处出现了苯环氢的特征共振带,位于 6.71、5.76、5.23 ppm 处的特征峰归属为端基苯乙烯基双键上的 3 个质子;4.82 ppm 和 4.61 ppm 处的共振峰分别归属为 $2^\circ-BzCl$ 和 $1^\circ-BzCl$ 上的氢质子;2.46 ppm 和 2.74 ppm 处的共振峰分别归属为与苯环相连的亚甲基和次甲基链段上的氢质子;1.25 ~ 2.16 ppm 之间的共振峰归属为 h-PCMS 中未与苯环相连的亚甲基链段上的氢质子。h-PCMS 与 mPEG 醚化后所合成的两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的 ^1H-NMR 谱如图 4 所示。

与图3相比,可以观察到在3.64 ppm和3.38 ppm处分别出现了亲水性臂 mPEG 的中亚甲基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)和端甲氧基氢($-\text{OCH}_3$)的特征峰,6.82~7.41 ppm处为疏水性核 h-PCMS 中苯环氢的特征峰,3.72 ppm处没有出现 mPEG 端羟基氢的特征峰,说明没有游离的 mPEG。

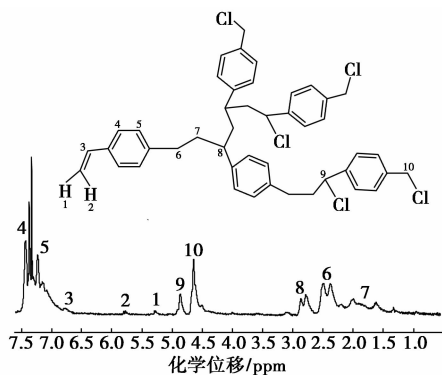


图3 h-PCMS 的 ^1H -NMR谱图

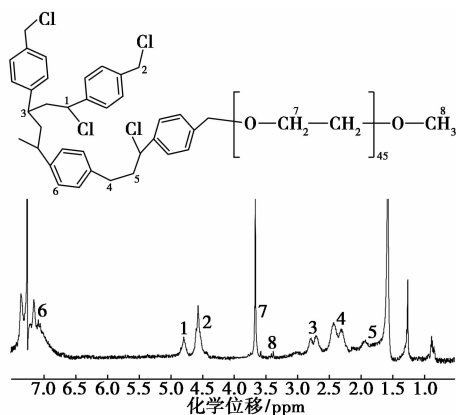
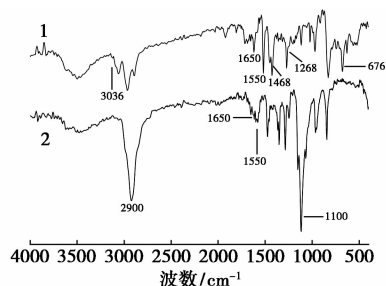


图4 h-PCMS-g-mPEG 的 ^1H -NMR谱图

根据 ATRP 法合成超支化聚对氯甲基苯乙烯 h-PCMS 的原理可知,每个 h-PCMS 大分子中含有 1 个起始端基苯乙烯基双键,支化末端的氯原子的数目与苯环数目相等,亦等同于超支化大分子的聚合度。故由 h-PCMS 核磁谱图中 1°-BzCl 和 2°-BzCl 中的氢原子共振峰的积分面积之和与端双键峰的积分面积之比可估算出 h-PCMS 的平均聚合度为 28,故 h-PCMS 的 $M_{n,\text{NMR}}$ 为 4 300 g/mol (见表 1)。由 h-PCMS-g-mPEG 的 ^1H -NMR 谱(图 4)中,亲水性臂 mPEG 中亚甲基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)的积分面积与疏水性核 h-PCMS 中未与苯环相连 CH_2 的积分面积之比可计算出接枝率为 33%,接枝共聚物的相对分子质量 $M_{n,\text{NMR}}$ 为 14 300 g/mol。由接枝前后 h-PCMS 中 1°-BzCl 和 2°-BzCl 的氢质子共振峰积分面积之比可知,mPEG 与 1°-BzCl 反应的活性远大

于与 2°-BzCl 反应的活性,这一结果与空间位阻和电子效应理论相一致。

h-PCMS 与两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的红外光谱见图 5。



1—h-PCMS;2—h-PCMS-g-mPEG

图5 h-PCMS 和两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的红外光谱

在图 5 的谱线 1 上清晰可见位于 $3\ 036\ \text{cm}^{-1}$ 处苯环上的碳氢伸缩振动 ($\nu_{\text{C-H}}$) 峰;分别位于 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 888\ \text{cm}^{-1}$ 处的饱和碳氢的反对称和对称伸缩振动 ($\nu_{\text{C-H}}$) 峰;位于 $1\ 650$ 、 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处苯环的骨架振动峰;位于 $1\ 468\ \text{cm}^{-1}$ 处亚甲基的弯曲振动峰;位于 $1\ 265\ \text{cm}^{-1}$ 处对位二取代苯环上碳氢的面内弯曲振动峰;位于 $836\ \text{cm}^{-1}$ 处对位二取代苯环上碳氢的面外弯曲振动 ($\delta_{\text{C-H}}$) 峰;位于 $676\ \text{cm}^{-1}$ 处为碳氯的伸缩振动 ($\nu_{\text{C-Cl}}$) 峰,这些观测值与所合成的 h-PCMS 特征基团结构相一致。与谱线 1 相比较,在谱线 2 中除了观察到 h-PCMS 的特征基团频率,如位于 $1\ 650$ 、 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 苯环的骨架振动峰,还清晰可见亲水性臂 mPEG 的特征谱带,如在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了很强的醚键伸缩振动 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) 峰等,佐证了接枝共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的形成。

超支化 h-PCMS 及两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的 GPC 曲线如图 6 所示。

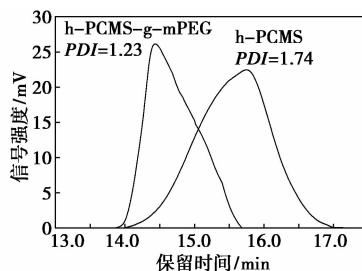
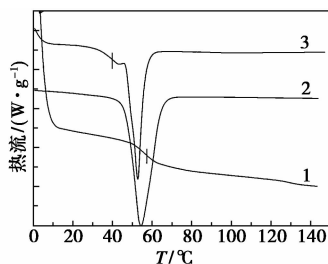


图6 h-PCMS 及两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的 GPC 谱图

由图 6 可知,醚化后 h-PCMS-g-mPEG 峰位向保留时间缩短的方向位移,即相对分子质量明显增

大,表观相对分子质量($M_{n,GPC}$)由 h-PCMS 的 3 300 增加至 h-PCMS-g-mPEG 的 11 000,表明了 h-PCMS 与 mPEG 在 NaH 作用下成功实现了醚化接枝反应。同时 h-PCMS-g-mPEG 的 GPC 曲线在 16 min 处没有观察到未反应的 mPEG 的峰,说明接枝共聚物样品纯净,不含游离 mPEG;而接枝共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(图 4)出现了 mPEG 的特征峰,可知疏水性 h-PCMS 核上成功接枝了亲水性 mPEG 臂,从而获得了两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG。

采用 DSC 对接枝前后的聚合物进行表征,结果如图 7 所示。



1—h-PCMS;2—mPEG;3—h-PCMS-g-mPEG

图 7 第二次加热时样品的 DSC 曲线

对于超支化 h-PCMS(曲线 1),玻璃化转变过程清晰可见,玻璃化转变温度($T_{g,h-PCMS}$)为 57.45°C;对于均聚的 mPEG(曲线 2),可明显观察到其熔融过程,其熔融温度($T_{m,mPEG}$)为 54.59°C。接枝共聚物 h-PCMS-g-mPEG(曲线 3)在 42.52°C 处观察到玻璃化转变过程以及熔融温度为 51.76°C 的熔融过程,接枝共聚物较其前体 h-PCMS 的玻璃化转变温度低 14.93°C,说明共聚物的组成及结构的改变会明显影响其热学性能,这一点间接佐证了两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的形成。

3 结论

采用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、GPC 和 DSC 等技术对接枝前后聚合物的结构和性能进行表征。GPC 表征结果显示接枝共聚物的分布宽度($PDI = 1.23$)较其前体($PDI = 1.74$)窄,主要贡献来源于相对分子质量

分布窄的亲水性臂 mPEG,说明大分子后修饰反应高效,体系可控性较好。DSC 表征结果显示,对于 h-PCMS 仅观察到一个玻璃化转变($T_{g,h-PCMS} = 57.45^\circ\text{C}$)过程,对于接枝后的 h-PCMS-g-mPEG 同时观察到一个玻璃化转变过程和一个熔融过程,其熔融温度为 51.76°C,符合两亲性星状多臂共聚物 h-PCMS-g-mPEG 的特征。

借助自引发型 ATRP 法,通过改变反应条件来设计合成相对分子质量可控的超支化聚合物,并通过先核后臂的方法合成两亲性星状多臂共聚物,为研究结构复杂但可控性好的多元共聚物的性能提供了物质依据,作为两亲性功能材料,可应用于污水处理、药物缓释剂和纳米管修饰等领域。

参考文献

- [1] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183-275.
- [2] Jikei M, Kakimoto M. Hyperbranched polymers: A promising new class of materials[J]. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1233-1285.
- [3] Kainthan R K, Muliawan E B. Synthesis, characterization, and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols[J]. Macromolecules, 2006, 39: 7708-7717.
- [4] Voit B. New developments in hyperbranched polymers[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(14): 2505-2525.
- [5] Johansson M, Malmstrom E, Hult A. Synthesis, characterization, and curing of hyperbranched allyl ethermaleate functional ester resins[J]. Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 1993, 31(1): 619-624.
- [6] 高超, 颜德岳. 超支化聚合物: 前景光明的新型高分子[J]. 科学观察, 2007, 2(5): 41.
- [7] Shabbir Saima, Fiqar Sonia Zul, Ahmad Zahoor, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched aromatic polyester-imides with good thermal properties based on 1,3,5-tris(3',4'-carboxyphenyl) benzene trianhydride[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 1251-1259.
- [8] Yates C R, Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers[J]. Eur Polym J, 2004, 40: 1257-12811.
- [9] 魏焕郁, 施文芳. 超支化聚合物的结构特征、合成及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 338-344.
- [10] Müller A H E, Yan D. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 1. Molecular weight distribution[J]. Macromolecules, 1997, 30: 7015-7023. ■