

# 原子转移自由基聚合制备树枝形聚苜醚-聚苯乙烯嵌段聚合物及结构表征

史 博<sup>1\*</sup>, 梁 亮<sup>1,2</sup>

(1. 广东石油化工学院, 茂名 525000; 2. 广东工业大学, 广州 510090)

**摘要:**采用自制的  $\text{CH}_2\text{Br}$  为内核的 1~3 代树枝形聚苜醚为引发剂, 以溴化亚铜为催化剂、2,2'-联吡啶为配体、苯乙烯为单体, 由原子转移自由基聚合(ATRP)制备得到树枝形聚苜醚-聚苯乙烯嵌段聚合物。对树枝形聚苜醚引发剂的 C、H 含量进行了元素分析, 并对合成的树枝-线形聚合物进行了红外和核磁结构表征。研究表明, 本文合成的 1~3 代树枝形聚苜醚引发剂的基本组成与理论组成基本一致, 采用这种树枝形聚苜醚为引发剂可以得到确定结构的树枝-线形聚合物, 但聚合物末端的 -Br 官能团在聚合条件下部分发生脱除。

**关键词:** 原子转移自由基聚合; 嵌段; 聚苜醚; 聚苯乙烯; 树枝-线形

树枝形聚合物的合成和研究在近十年来很受重视, 由于其独特的功能, 目前在高分子纳米材料合成、药物缓释载体、分子器件构筑等与超分子化学相关领域的研究与应用正处于新的历史阶段<sup>[1~4]</sup>。特别是近年来一些新型聚合方法能在合成的聚合物中引入树枝形结构<sup>[5]</sup>并使其具备树枝形聚合物的功能性, 将其用于功能体构建方面的研究报道不胜枚举<sup>[6~8]</sup>。本课题组曾采用静电组装机法在颗粒表面构筑线形聚合物刷, 但线形聚合物刷刺激响应性强的特点在某些情况下制约其在实际工作环境中的使用, 故在本文的研究工作中, 合成了树枝-线形聚合物, 并在后续的研究工作中替代线形聚合物进行了基材表面聚合物刷的构筑<sup>[9]</sup>, 增强线形聚合物刷的环境稳定性(交替变化环境下, 表面水接触角变化幅度  $< 1^\circ$ )。

本文用实验室自制的 1~3 代树枝形聚苜醚为引发剂, 采用原子转移自由基聚合制备得到具有确定结构的可控的树枝形聚苜醚-聚苯乙烯嵌段聚合物。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

3, 5-二羟基苯甲醇, 北京化工厂(分析纯); 氯化苜, 上海邦成化学有限公司(99.5%); 三苜基磷( $\text{PPh}_3$ )、四溴化碳( $\text{CBr}_4$ ), 杭州亿度进出口有限公司(99.5%); 碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), 天津市瑞金特化学品有限公司(分析纯); 冠醚(18-crown-6), 上海富蔗化工有限公司(99%); 丙酮、四氢呋喃、二苜醚(DPO)、甲苜、三氯甲烷, 均为分析纯; 苯乙烯使用前除阻聚剂后减压精制; 2,2'-联吡啶(bpy), 上海化学试剂一厂, 99%; 溴化亚铜( $\text{CuBr}$ ), 上海润捷化学试剂有限公司, 99%。

CHNS Vario EL 元素分析仪(德国 Elementar 公司); Advance-400 核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司); Magna-IR760 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); GPC 515\_2400 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), 甲苜为淋洗剂。用于测试的聚合物均经过中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱纯化处理; DSC-209F1 热分析仪(德国 Netzsch 公司),  $\text{N}_2$  氛围, 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.2 $\text{G}_n\text{-Br}$ 的合成( $n$ 为代数)

按下述步骤制备树枝形引发剂(详细步骤参见文献<sup>[9,10]</sup>):

a. 反应瓶中加入 3,5-二羟基苯甲醇(2.8g, 0.02mol)、碳酸钾(6.072g, 0.044mol)、少量冠醚、丙酮,

收稿:2012-02-02; 修回:2012-05-24;

基金项目:广东省青年创新基金资助(LYM10136), 广东省自然科学基金资助(10452500002005997);

作者简介:史博(1979-), 女, 主要从事有机无机纳米复合材料研究, E-mail: shibosut@yahoo.cn, Tel: 15986249947.

剧烈搅拌下升温至回流反应 2h,然后将氯化苄(6.08g,0.048mol)于恒压滴液漏斗中缓缓滴入反应液中并继续回流反应 48h。反应完毕后,滤出不溶物,将反应液倾入去离子水中,水层用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取三次,合并有机相,将溶剂旋干,得到的固体产物于甲苯/正己烷中重结晶并获得白色针状结晶 5.12 g。

b. 将步骤 a 合成的白色针状结晶(4.8 g,0.015 mol)完全在 20 mL 的 THF 中溶解,再加入  $\text{CBr}_4$ (6.225 g,0.01875 mol)和  $\text{PPh}_3$ (4.91 g,0.01875 mol),室温反应 1 h,将得到的反应液滤除不溶物并蒸干溶剂,再经甲苯/正己烷重结晶得到白色絮状结晶 5.45 g,即为第一代树枝形引发剂,记为  $\text{G}_1\text{-Br}$ 。

第二、三代树枝形引发剂合成步骤与第一代树枝形引发剂合成步骤及反应所需试剂比例相同,但使用的氯化苄分别用第一代树枝形引发剂和第二代树枝形引发剂代替。

### 1.3 $\text{G}_n\text{-b-PS-Br}$ 的合成

三口反应瓶内按配比( $\text{G}_n\text{-Br}:\text{CuBr}:\text{bpy}=1:1:3$ ;  $V_{\text{苯乙烯}}=V_{\text{DPO}}$ )加入  $\text{G}_n\text{-Br}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{bpy}$ 、苯乙烯、DPO,抽真空、充氮气(重复 5 次),然后将反应瓶密闭并于  $110^\circ\text{C}$  油浴中加热聚合。聚合一定时间后,将所得聚合物溶液用甲醇沉淀,滤出的白色沉淀用  $\text{CHCl}_3$  溶解后过中性氧化铝柱,旋干溶剂后将瓶内的聚合物干燥至恒重即得不同代数的树枝-线形聚合物  $\text{G}_n\text{-b-PS-Br}$ 。 $\text{G}_n\text{-b-PS-Br}$  合成中所用  $\text{G}_n\text{-Br}$  均经 TLC 分离,展开剂比例为石油醚:乙酸乙酯=2:1,  $R_f=0.5$ 。

## 2 产物分析及结构表征

### 2.1 $\text{G}_n\text{-Br}$ 的元素分析

本实验合成的树枝形聚苄醚具有确定的结构,在  $^1\text{HNMR}$  中各化学环境的 H 具有确定的化学位移,具体结构可参见本文的相关工作<sup>[5]</sup>。本文对合成的 1~3 代树枝形聚苄醚引发剂进行了元素分析,结果见表 1。虽然 C 和 H 含量的实验值和计算值有一定出入,但也基本处于仪器的误差范围内,且将实验测得的数据进行 C/H 比例计算,也基本与理论值相吻合。这表明本法合成的树枝形引发剂具有确定的、完美的几何结构,纯化后的产品基本无杂质存在。

表 1 树枝形引发剂的元素分析结果

Table 1 The results of element analysis about the dendritic initiators

| 样品                     | 分子式   | C/%   |       | H/%  |      | C/H          |
|------------------------|---|-------|-------|------|------|--------------|
|                        |   | 计算值   | 实验值   | 计算值  | 实验值  | 实验值(理论值)     |
| $\text{G}_1\text{-Br}$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$     | 65.37 | 65.90 | 4.91 | 4.95 | 13.31(13.31) |
| $\text{G}_2\text{-Br}$ | $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{Br}$     | 71.79 | 72.19 | 5.25 | 5.30 | 13.62(13.67) |
| $\text{G}_3\text{-Br}$ | $\text{C}_{105}\text{H}_{91}\text{O}_{14}\text{Br}$ | 74.87 | 75.87 | 5.41 | 5.49 | 13.82(13.84) |

### 2.2 $\text{G}_n\text{-b-PS-Br}$ 的 IR 分析

图 1 为  $\text{G}_1\text{-b-PS-Br}$  和  $\text{G}_2\text{-b-PS-Br}$  的 IR 谱图,为了便于比较,将  $\text{G}_2\text{-Br}$  的 IR 谱图列为 c 曲线。由曲线 a、b 可见,  $3125\sim 3000\text{cm}^{-1}$  处的一组峰为苯环上 C—H 键伸缩振动峰;  $2970\sim 2840\text{cm}^{-1}$  范围内的峰为主链亚甲基上 C—H 键伸缩振动峰;  $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$  处一组峰为苯环骨架振动峰;  $700\text{cm}^{-1}$ 、 $750\text{cm}^{-1}$  处对应的峰为苯环上 C—H 键的面外弯曲振动峰;  $2000\sim 1700\text{cm}^{-1}$  处一组强的四重峰为其倍频峰,此两组峰为苯环单取代的特征峰。a、b 曲线与 c 相差不大,但  $3125\sim 2840\text{cm}^{-1}$  和  $2000\sim 1700\text{cm}^{-1}$  的峰的强度明显增强,这正是聚合物侧链上存在大量的苯环使其吸收强度增加所致。

### 2.3 $\text{G}_n\text{-b-PS-Br}$ 的核磁分析

采用本文合成的 1~3 代树枝形聚苄醚作为引发剂引发苯乙烯进行原子转移自由基聚合,获得的树枝-线形聚合物的具体的结构及  $^1\text{HNMR}$  谱图如图 2 所示。

图 2 的 a、b、c 的 1.5、1.9ppm 左右的化学位移分别对应于 PS 主链上  $-\text{CH}_2-$  和  $-(\text{Ph})\text{CH}<$  上的质子峰, 6.5~7.0ppm 为 PS 的苯环化学位移, 4.2ppm 处为  $-\text{CH}-\text{Br}$  的化学位移不明显, b 曲线此处可见一小的分裂峰,而 a 曲线则不明显。这可能是由于在聚合反应过程中,活性末端官能团部分脱除所致。

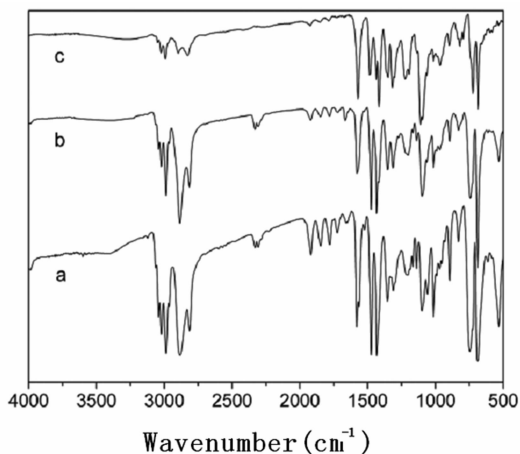


图 1 (a)  $G_1$ - $b$ -PS-Br, (b)  $G_2$ - $b$ -PS-Br, (c)  $G_2$ -Br 的红外谱图

Figure 1 IR spectra of (a)  $G_1$ - $b$ -PS-Br (b)  $G_2$ - $b$ -PS-Br and (c)  $G_2$ -Br

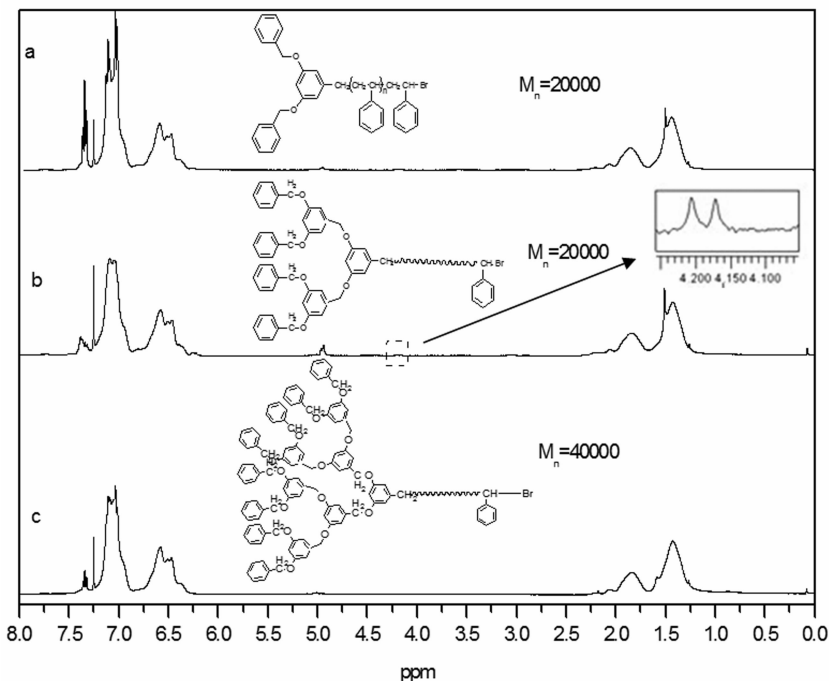


图 2  $G_n$ - $b$ -PS-Br 的 $^1\text{H}$ NMR 谱图(图 2 中标注的聚合物的数均分子量  $M_n$  由 GPC 测定)

Figure 2  $^1\text{H}$ NMR spectra of  $G_n$ - $b$ -PS-Br

由图 2 中的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  曲线可见, 5.0 和 7.5 ppm 处为树枝形引发剂端基的  $-\text{CH}_2\text{O}-$  的系列化学位移, 表明得到的树枝-线形聚合物主链上具有这种树枝形嵌段, 且曲线  $b$  较  $a$  在该两处的比例加大, 这也与树枝形引发剂代数增加导致  $-\text{CH}_2\text{O}-$  含量在聚合物中增加的情况相符。

在对不同分子量  $G_n$ - $b$ -PS-Br 的差热分析研究中发现,  $G_n$ - $b$ -PS-Br 分子量较小时, 如图 3 中  $a$  曲线所示(4200), 其中聚苄醚引发剂部分占树枝-线形聚合物分子量的 1/3 左右, 其耐热性应有所增加, 但聚合物分子量较小(如果除去引发剂所占百分数, 分子量仅有 2600 左右), 得到的聚合物玻璃化温度较低, 仅为 55.7 $^\circ\text{C}$ ; 当聚合物分子量增加时, 由 DSC 中  $b$  曲线(15000)和  $c$  曲线(40000)可见, 玻璃化温度变化规律符合聚合物的分子量与玻璃化温度之间的关系, 其玻璃化温度由 55.7 $^\circ\text{C}$  增加到 91.2 $^\circ\text{C}$ 。

### 3 结论

采用本实验自制的树枝形引发剂进行苯乙烯的原子转移自由基聚合,由元素分析的辅助研究可见引发剂具有与理想产物近似的组成;采用这种与理想产物近似的引发剂可以获得具有确定结构的聚合物,结构基本可控。

### 参考文献:

- [1] 谭惠民,罗运军. 树枝形聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2002: 10~19.
- [2] 谢萍,张榕本,曹新宇. 超分子构筑调控-高分子合成导论. 北京: 化学工业出版社, 2009, 12:19~22.
- [3] 江明, A. 艾森伯格, 刘国军, 张希. 大分子自组装. 北京: 科学出版社, 2006, 9:108~130.
- [4] Simone G, Thomas M. H, Marco P, Maurizio A. *Biomacromolecules*, 2010(1), 11: 182~186.
- [5] Gillies E R, Jonsson T B and Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(38): 11936~11943.
- [6] 伊卓, 习复, 陈永明. *高分子学报*, 2011(5): 494~501.
- [7] 陈永明, 熊兴泉, 张艳红. 树状化聚合物结构和官能团的控制, 2007年全国高分子学术论文报告会议文摘要集(上册): 151.
- [8] Kim H J, Han A-R, Cho C-H, Kang H, Cho H-H, Lee M Y, Fréchet J M J, Oh J H, Kim B J. *Chem Mater*, 2012, 24(1): 215~221.
- [9] 史博, 梁亮, 麦东东, 何谦. 中国申请号: 201210019098. 6.
- [10] 史博, 梁亮, 聂丽君. *材料导报*, 2011, 25(5): 36~39.

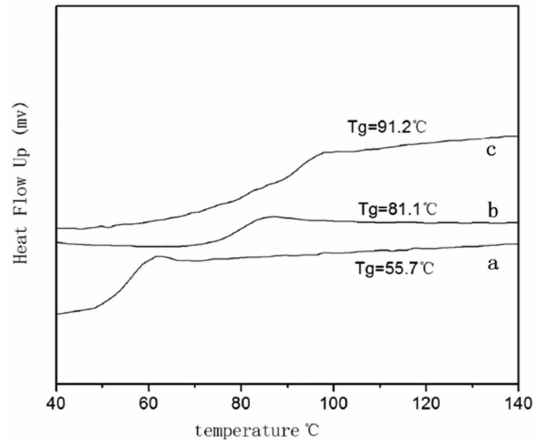


图3  $G_n$ -*b*-PS-Br 的 DSC 曲线图

[ $M_n$  为 4200(a), 15000(b), 40000(c)]

Figure 3 DSC curves of  $G_n$ -*b*-PS-Br with  $M_n$  were

(a) 4200, (b) 15000 and (c) 40000

## Synthesis and Characterization of the Structure of Dendritic Polyether block Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization

SHI Bo<sup>1\*</sup>, LIANG Liang<sup>1,2</sup>

(1. *Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;*

2. *Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China*)

**Abstract:** Dendritic-linear polyether block polystyrene was synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) that the dendritic polyether having the core of  $-\text{CH}_2\text{Br}$ , copper(I) bromide and 2,2'-biphenyl as the initiator, catalyst and ligand respectively. Element Analysis instrument was used to analysis the content of carbon and hydrogen belonged to the dendritic polyether initiators. IR Spectra and HNMR were chosen to characterize the structure of the dendritic-linear polymers. The results show that the component of the dendritic polyether form the first to the third generations are according with the perfect component; the dendritic-linear polymer initiated by the dendritic polyether have the clear structure, but the bromide at the end of polymer chains may be removed under the polymerized conditions.

**Key words:** Atom transfer radical polymerization; Block; Polyether; Polystyrene; Dendritic-linear