

原子转移自由基聚合在分子结构设计中的应用进展

牟思阳,郭 静*,齐善威,杨利军,官玉梅,张 森

(大连工业大学 纺织与材料工程学院,大连 116034)

摘要:原子转移自由基聚合(ATRP)是一种新型“活性”/可控聚合技术,可有效地实现对聚合物分子结构的设计,精准地控制聚合物分子结构。本文在介绍了官能团反应法、偶联反应法以及自由基聚合法制备 ATRP 大分子引发剂的基础上,进一步介绍了通过控制大分子引发剂“活性”点位置进行聚合物结构设计。同时还着重综述了大分子引发剂在嵌段聚合物、梳状聚合物、分子刷聚合物、树状及超支化聚合物和星形聚合物分子设计中的应用。

关键词: ATRP; 大分子引发剂; 分子设计; 进展

引言

原子转移自由基聚合是一种新发展起来的“活性”/可控聚合方法,其反应原理是以简单的有机卤化物为引发剂、过渡金属配合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡,其休眠种是端基为卤素的小分子化合物或高分子链^[1]。在分子量可控、结构可设计的活性聚合体系中,ATRP 一直是研究的热点,相对其它聚合方式,ATRP 技术适用单体广泛,且反应灵活,条件温和,对单体纯度和环境要求相对较低。以 ATRP 法进行复杂聚合物分子结构设计主要是通过合成大分子引发剂的方法间接完成。如今 ATRP 大分子引发剂已成功应用于接枝、嵌段、梳状、星型、超支化和端基官能团聚合物的制备,且具有较高的链端保真度和精确的结构控制。本文在综述了 ATRP 大分子引发剂的制备方法基础上,重点介绍了其在分子结构设计中的应用,并分析了未来的研究方向。

1 大分子引发剂的合成

目前,ATRP 活性可控聚合的研究多集中于小分子有机卤化物作为引发剂^[2,3],但在完成复杂聚合物分子结构设计过程中,由于支化点和空间位阻的影响,小分子引发剂很难达到理想的可控状态,且与小分子引发剂相比,大分子引发剂的扩散和反应性都比较低,因此自由基终止反应减少,反应的可控性增加^[4,5],所制备的聚合物分子量分布通常较窄,所以大分子引发体系成为研究的热点。

大分子引发剂是一类端基含有卤原子的大分子聚合物,可以通过大分子端基活性点引发 ATRP,进一步完成“活性”可控的分子构型设计。目前,大分子引发剂的合成方法主要有官能团反应法^[6]、偶联法^[7]和自由基聚合法^[8,9]。官能团反应法是通过酰化、酯化等反应将活性点接入大分子。偶联法是以偶联剂为桥梁将小分子引发剂连接到大分子聚合物上制备 ATRP 大分子引发剂。自由基聚合法是以 AIBN、BPO 等传统自由基聚合引发剂或含卤元素的小分子作为引发剂,引发一种或几种单体进行自由基聚合,制备链端含有卤元素的大分子,其反应示意图如图 1 所示。

在聚合物分子设计中,控制大分子引发剂“活性”点所在位置和密度,可以合成遥爪、嵌段、梳状、树

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.11.004

收稿:2015-01-27;修回:2015-04-26;

基金项目:国家自然科学基金(51373027);

作者简介:牟思阳(1989—),男,硕士在读,从事高分子材料改性与成型加工技术,师承郭静教授;

* 通讯联系人,Tel:13704091879,E-mail: guojing8161@163.com.

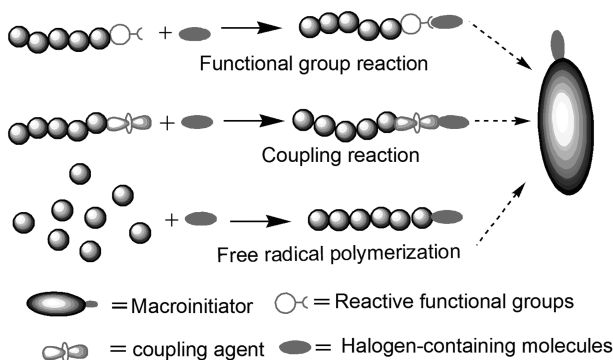


图 1 三种方法合成大分子引发剂

Figure 1 Three kinds of synthesis methods of macroinitiator for ATRP

状、星型以及超支化聚合物。示意图 2 给出了不同大分子引发剂的“活性”点位置。由图可知:(1)单端基或双端基活性大分子引发剂,可以制备两嵌段或多嵌段共聚物,同时可将端基卤原子功能化处理,制备分子量及其分布可控的功能化遥爪聚合物;(2)将“活性”点引入支化大分子链端,控制“活性”点数量以及密度可制得树状或超支化聚合物;(3)如果将“活性”点接入大分子主链上,可制备梳状及分子刷聚合物;(4)此外,通过 ATRP 大分子引发剂还可合成其他特殊结构的聚合物,如星型、8 字型、H 型等。

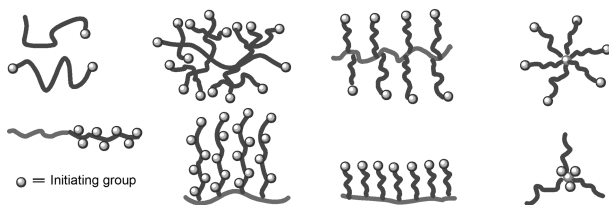


图 2 不同活性位点大分子引发剂示意图

Figure 2 Different active site of macroinitiator

2 聚合物分子结构设计

2.1 嵌段聚合物

以单双端基卤素封端的大分子为 ATRP 引发剂合成嵌段聚合物是常用的手段。如 Jung 等^[10]以单溴封端的聚环氧乙烷为大分子引发剂(PEO-Br)引发低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯(OEOMA)进行原子转移自由基聚合,得到具有不同尺寸 OEO 侧链 OEOMA 嵌段共聚物胶体粒子。雷忠利^[11]通过官能团反应制备双溴端基的聚乙二醇(Br-PEG-Br)为大分子引发剂,利用 ATRP 合成了 PAN-*b*-PEG-*b*-PAN 嵌段共聚物,并用荧光探针技术,DLS 和 TEM 研究了 P(AN)-*b*-P(EG)-*b*-P(AN)嵌段共聚物在水溶液中的自组装行为。胡娜等^[12]通过 ATRP 法制备大分子引发剂聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(PDMAEMA-Cl),以苯乙烯为第二单体,制备不同嵌段比的双亲性嵌段共聚物 PDMAEMA-*b*-PS。

2.2 梳状及分子刷聚合物

迄今为止,ATRP 以聚合物结构易于控制、引发效率高等优点在梳型、分子刷聚合物的合成中体现出了巨大的优势^[13,14]。Kathryn 等^[15]通过 ATRP 及酰化反应,将活性引发位点引入聚 2-甲基丙烯酸羟乙酯主链制备 ATRP 大分子引发剂,引发苯乙烯和丙烯酸丁酯原子转移自由基聚合制备梳状聚合物。Kosuke 等^[16]以相同的方法制备大分子引发剂作为主链骨架,通过 ATRP 合成一系列梳状聚合物。黄雪红等^[17]以聚醚醚酮(PEEK)大分子,经化学修饰在其端基引入异丙基溴,并以此为 ATRP 大分子引发剂,制备侧链为聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)梳状共聚物(见图 3)。

Gaëlle 等^[18]以含双引发位点的 3,4-双(2-溴-2-异丁甲酰基)-环丁烯为引发单体,通过离子开环聚合

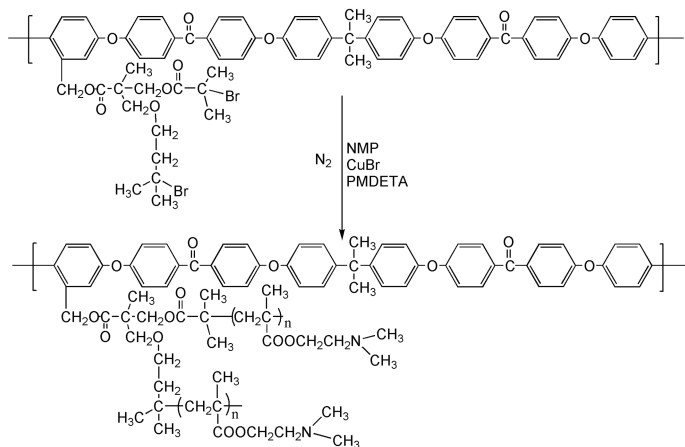


图 3 原子转移自由基聚合法合成梳状聚合物 PEEK-g-DMAEMA

Figure 3 Preparation of PEEK-g-DMAEMA via ATRP

制备 ATRP 大分子引发剂,进而合成一系列刷状共聚物。卢汝烽等^[19]通过溴代接枝反应得到主链侧基含溴的聚酰亚胺大分子引发剂,引发甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)和甲基丙烯酸 2-(三甲基硅氧基)乙酯(HEMA-tms)单体 ATRP 反应,制备分子刷聚合物。于雷等^[10]通过活性开环聚合及控制加料顺序制备聚(卞氧羰基 L 氨酸)-*b*-聚(溴代赖氨酸)(PZLL-PBrLL)两嵌段共聚物,并利用聚溴代赖氨酸段侧链的溴代官能团作为 ATRP 的大分子引发剂来制备牙刷型的共聚物分子刷(见图 4)。

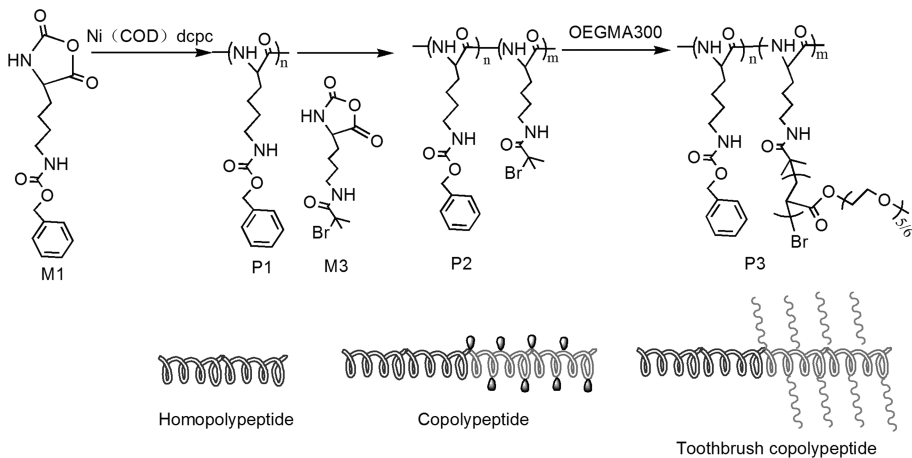


图 4 PZLL-*b*-(PLL-*g*-POEGMA)分子刷聚合物的合成路线

Figure 4 Synthetic Route to brush polymer of PZLL-*b*-(PLL-*g*-POEGMA)

而 Qin 等^[21]首先以甲基丙烯酸十八烷酯(ODMA)、甲基丙烯酸羟己酯为单体,利用 ATRP 制备单官能团、双官能团的大分子引发剂,再引发甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸十八烷酯 ATRP,制备两、三嵌段共聚物,之后在嵌段聚合物上引入“活性”中心,并引发丙烯酸正丁酯聚合,制备聚合物分子刷。

2.3 树状及超支化聚合物

树状及超支化聚合物是一类非线形聚合物,具有传统线形聚合物所没有的低黏度、高流变性、良好的溶解性及大量末端官能团等一系列独特物理和化学特性,在生物医学及光电等领域具有广阔应用前景^[22]。而对于这种复杂大分子聚合物的设计,为进一步控制其分子量及分子量分布,ATRP 是一种有效工具。

Xu 等^[23]在氢封端的硅晶体表面通过偶联、磺化反应制备 Si-4-乙烷基苄基氯(Si-VBC)和 Si-4-乙烷基-3-磺酰氯苄基氯(Si-VBC-SO₂Cl)表面大分子引发剂,引发五氟苯乙烯及 VBC ATRP 制备树枝状的含

氟硅杂合体(见图 5)。Hedrick^[24]用溴代异丁酰溴与聚己内酯链末端的羟基反应在支化结构末端引入了溴原子(见图 6),再结合 ATRP 方法制备了己内酯和甲基丙烯酸甲酯的树枝状共聚物。

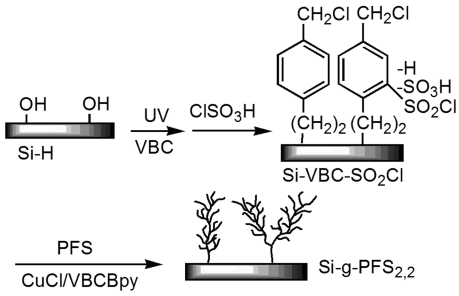


图 5 树枝状含氟硅杂合体合成示意图
Figure 5 Synthesis scheme of dendrimers containing silicon hybrid

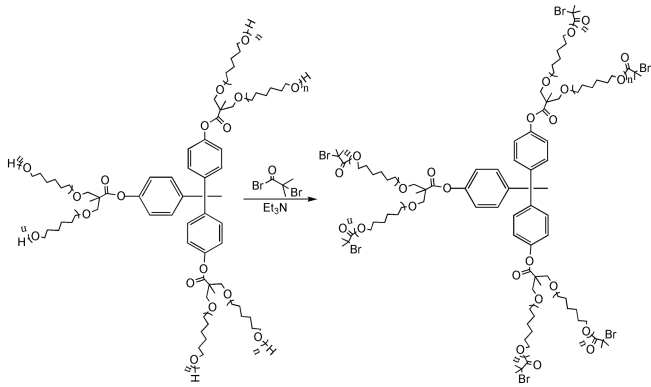


图 6 聚己内酯大分子引发剂的合成路线
Figure 6 Synthesis of the polycaprolactone macroinitiator

张阿方^[25]在二代的树枝化聚合物分子末端引入“活性”中心,通过引发甲基丙烯酸甲酯进行 ATRP,合成了接枝密集的支化型聚合物(见图 7)。Gaynor 等^[26]以对氯甲基苯乙烯(CMS)为单体,通过 CMS 含量和聚合时间控制 HBPS 支化度,进而调控端基“活性”引发点。Anna 等^[27]以超分子聚醚与 2-溴异丁基溴反应制备端基含溴的超支化聚合物作为大分子引发剂,引发丙烯酸甲酯进行 ATRP,得到分子量分布较窄的树枝状结构共聚物。

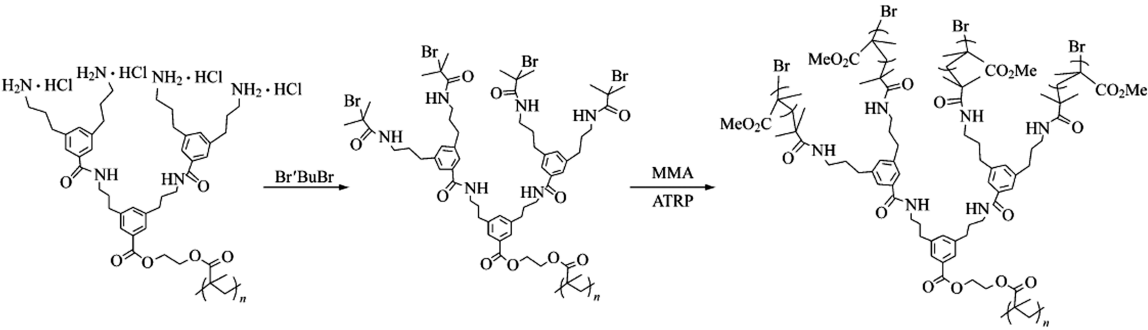


图 7 基于树枝状大分子引发剂的支化共聚物的可控合成
Figure 7 Synthesis of branched copolymer based on dendrimer macroinitiator

2.4 星形聚合物

星型聚合物结构复杂,通过设计方法的不同可制备均臂星形聚合物、杂臂星形聚合物、嵌段星形

共聚物、树状或支化结构星型聚合物等。ATRP技术的出现为复杂星型聚合物的设计提供了有效方法。

张宇等^[28]通过阴离子聚合制备星核聚丁二烯(SPB),然后经甲酸-过氧化氢原位法合成环氧化聚丁二烯(ESPB),再与2-溴异丁酸进行酯化反应,得到星形溴化聚丁二烯(SPB-Br)大分子引发剂,引发单体甲基丙烯酸酯甲酯(MMA)ATRP,合成星形聚丁二烯-*g*-聚甲基丙烯酸甲酯[SC-(PB-*g*-PMMA)],改变MMA的加入量,可以得到不同侧链长度的SC-(PB-*g*-PMMA)聚合物。James等^[29]以2-羟乙基2'-甲基-2'-溴代丙酸酯为引发剂,通过开环聚合和原子转移自由基聚合制备聚(己内酯)-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)(PCL-*b*-PMMA-Br)大分子引发剂,接着引发乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)ATRP,制备了可降解核交联星型嵌段共聚物,并可通过水解减少星臂长度。Hussain等^[30]使用2-溴异酰修饰的八胺苯基倍半硅氧烷纳米笼(OAPS)作为多官能团大分子引发剂,以2,2,3,4,4,4-六氟丁基丙烯酸酯为单体,ATRP得到结构明确的8臂氟化星形聚合物(见图8)。吴崇珍和潘远凤等^[31,32]将含大量羟基的 β -环糊精(β -CD)与2-溴异丁酰溴酯化,制备星核大分子引发剂 β -CD-Br(见图9),通过ATRP反应分别制备星形嵌段共聚物和阳离子星形聚合物。

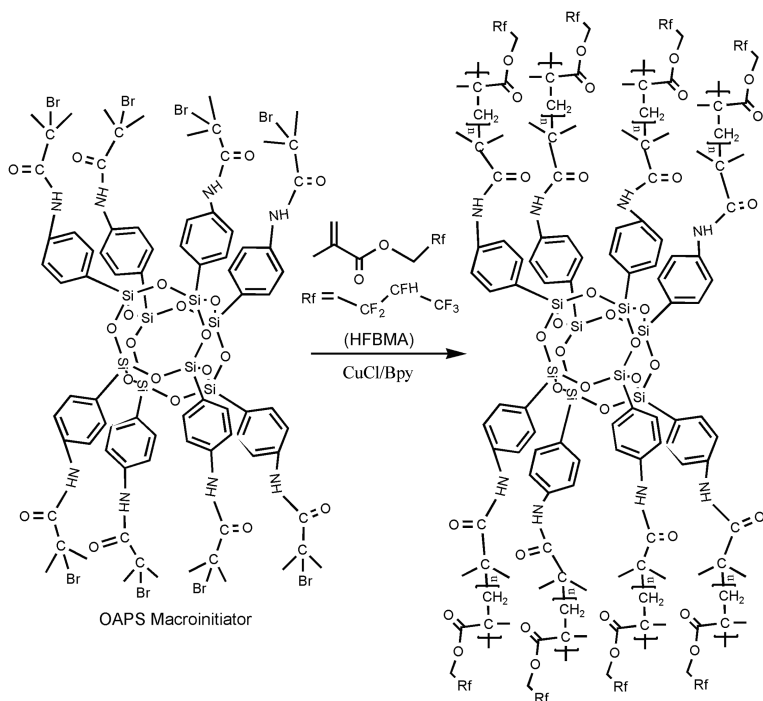


图8 OAPS大分子引发剂与OAPS/PHFBMA杂化星形聚合物的合成

Figure 8 Synthesis of OAPS macroinitiator and OAPS/PHFBMA Hybrid star polymer

3 结语

在聚合物结构设计领域,ATRP无疑是一种精确且可控的合成技术,通过控制ATRP大分子引发剂活性点位置和密度来完成预定结构设计是一种有效手段。在今后的分子结构研究中,更多的是合成具有新颖结构及多功能的聚合物,而通过设计大分子引发剂的结构来完成“私人定制”的聚合物的合成将成可控聚合的发展趋势。ATRP的最大缺点是过渡金属络合物在聚合过程中不消耗,难以提纯,残留在聚合物中容易导致聚合物老化和其他副作用。未来ATRP研究重点主要围绕着以下几个方面:(1)开发无金属ATRP催化体系;(2)新型高效催化引发体系的研究以及其动力学研究;(3)拓宽单体范围,开发新型结构聚合物和新材料;(4)水基聚合体系的全面深入研究。

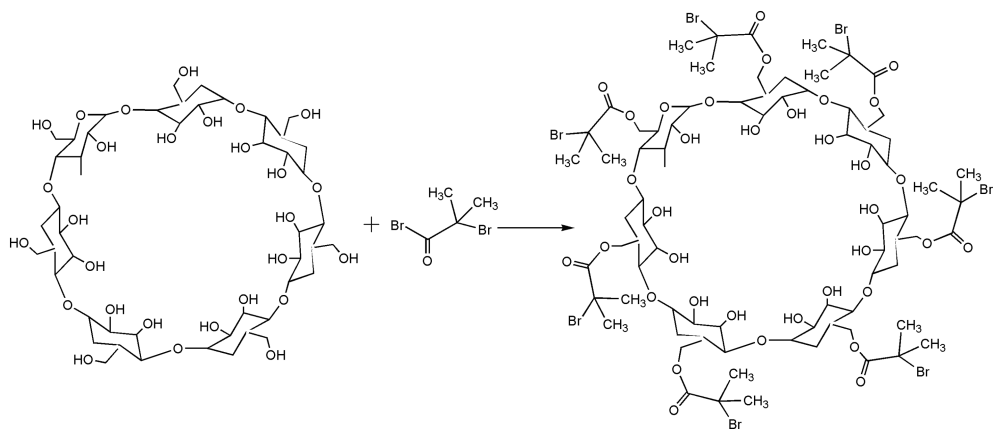


图 9 Br-β-CD 大分子引发剂合成方法

Figure 9 Synthesis of Br-β-CD macroinitiator

参考文献:

- [1] 赵亚光, 禹蒙蒙, 刘禹初, 付雪峰. 中国科学: 化学, 2014, 44 (2): 236~253.
- [2] Gois J R, Konkolewicz D, Popov A V, Guliashvili T, Matyjaszewski K, Serra A C, Coelho J F J. Polym Chem, 2014, 5(16): 4617~4626.
- [3] Liu F Y, Seuring J, Agarwal S. Polym Chem, 2013, 4: 3123~3131.
- [4] 洪春雁, 潘才元. 化学通报, 2004, 4: 246~256.
- [5] Bes L, Huan K, Khoshdel E, Lowe M J, Mcconville C F, Haddleton D M. Europ Polym J, 2003, 39: 5~13.
- [6] Song T X, Li Y, Zhang H Q, Zhang A L, Wang X H, Wang Y R. Acta Polym Sin, 2010, 2: 143~148.
- [7] Cavallaro G, Licciardi M, Amato G, Sardo C, Giammona G, Farra R, Dapas B, Grassi M, Grassi G. Int J Pharmaceut, 2014, 466: 246~257.
- [8] Raffa P, Marc C A, Stuart A A, Picchioni F. J Colloid Interf Sci, 2014, 428: 152~161.
- [9] Mendonca P V, Averick S E, Konkolewicz D, Serra A C, Popov A V, Guliashvili T, Matyjaszewski K, Coelho J F J. Macromolecules, 2014, 47: 4615~4621.
- [10] Oh J K, Perineau F, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39: 8003~8010.
- [11] 雷忠利, 刘亚兰. 化学学报, 2006, 64(24): 2403~2408.
- [12] 胡娜, 徐国强, 李继航, 施冬健, 陈明清. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1): 36~39.
- [13] Ma H, Wells M, Beebe T P Jr, Chilkoti A. Adv Funct Mater, 2006, 5: 640~648.
- [14] Li D X, He Q, Cui Y, Li J B. Chem Mater, 2007, 19(3): 412~417.
- [15] Beers K L, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1998, 31: 9413~9415.
- [16] Mukumoto K, Li Y C, Nese A, Sheiko S S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2012, 45: 9243~9249.
- [17] 黄雪红, 淞宋勋, 谢文梅, 丁富传, 凌启淡. 高分子学报, 2014, 9: 1212~1218.
- [18] Morandi G, Pascual S, Montembault V, Legoupy S, Delorme N, Fontaine L. Macromolecules, 2009, 42: 6927~6931.
- [19] 卢汝烽, 胡继文, 张干伟, 肖定书. 高分子学报, 2012, 3: 239~248.
- [20] 于雷, 刘宇, 符文鑫, 李志波. 高分子学报, 2013, 5: 688~694.
- [21] Qin S H, Matyjaszewski K, Xu H, Sheiko S S. Macromolecules, 2003, 36: 605~612.
- [22] 胡敏奇, 邵立东, 江丹, 毕韵梅. 化学世界, 2010, 2: 112~117.
- [23] Xu F J, Yuan Z L, Kang E T, Neoh K G. Langmuir 2004, 20: 8200~8208.
- [24] Hedrick J L, Trollsås M, Hawker C J, Atthoff B, Claesson H, Heise A, Miller R D, Mecerreyes D, Jérôme R, Dubois P. Macromolecules, 1998, 31(25): 8691~8705.
- [25] Zhang A F, Barner J, Gossel I, Rabe J P, Schlüter D. Angew Chem Int Ed, 2004, 43 (39): 5185~5188.
- [26] Gaynor S G, Edelman S Z, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29(3): 1079~1081.
- [27] Anna C, Robert V, Eva M J. Polymer, 2002, 43: 4237~4242.
- [28] 张宇, 申凯华, 王艳色, 王玉荣, 李灿, 李杨. 高分子学报, 2013, 2: 216~223.

- [29] Wiltshire J T, Qiao G G. *Macromolecules*, 2008, 41: 623~631.
- [30] Hussain H, Tan B H, Gudipati C S, Liu Y, He C B, Davis T P. *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 2008, 46(16):5604~5615.
- [31] 吴崇珍, 崔喆, 赵清香, 刘民英, 付鹏. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(7): 40~44.
- [32] 潘远凤, 李一朵, 韦藤幼, 童张法. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(10): 22~26.

The Research of ATRP Macromolecular Initiator and Application Process in the Molecular Structure Design

MU Si-yang, GUO Jing^{*}, QI Shan-wei, YANG Li-jun, GONG Yu-mei, ZHANG Sen
(*School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China*)

Abstract: The Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) is a new type of controllable/active polymerization technology, which can effectively realize the structure design of the polymer molecular and precise control the polymer molecular structure. In this paper, we firstly introduce latest advances about the preparation methods of the ATRP macromolecular initiator in recent years, such as functional group reaction, coupling reaction and free radical polymerization. Then, we emphatically summarize the structure design of the the polymer through controlling the active position of macromolecules initiators briefly. Moreover, we focus on introducing the latest application of the macromolecular initiator through ATRP reaction in the structure design of the polymer, such as block polymers, comblike polymer, molecular brush polymer, dendritic polymers, branched polymer, star polymer.

Key words: ATRP; Macromolecular initiator; Molecular design; Research progress