

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.003

ATRP 和 ATRC 法结合制备多环状支化聚苯乙烯

于文超¹, 陈杨静¹, 薛小强²

(1. 句容宁武新材料股份有限公司, 江苏 句容 212400; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过原子转移自由基聚合(ATRP)与原子转移自由基偶合(ATRC)技术相结合,制备出了高分子质量多环拓扑结构聚合物。首先用甲基丙烯酸(α -溴异丁酰氧基乙基)酯(BiBEM),引发苯乙烯进行自由基聚合,制备出含溴末端的支化聚苯乙烯,并通过沉降分级得到高分子质量、低分散性聚合物。最终,以支化聚合物为前驱体,在极稀浓度条件下,通过ATRC反应,使其支链末端偶合成环,制备出高分子质量多环状支化聚合物。用核磁(¹H NMR)、三检测体积排阻色谱仪(TD-SEC)、动静态光散射(DLS)对聚合物结构进行表征。结果表明,成功合成了结构明确、纯度较高的环状支化聚合物(c-BPS),聚合物表现出了高分子质量、低分散性的特性。

关键词: 原子自由基偶合; 支化聚合物; 多环状聚合物

中图分类号: O 633. 4

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)05-0015-08

Synthesis of Multicyclic Branched Polystyrene via ATRP and ATRC

YU Wenchao¹, CHEN Yangjing¹, XUE Xiaoqiang²

(1. Jurong Ningwu New Materials Co., Ltd., Jurong 212400, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A facile and efficient method to construct a multicyclic branched polymer through combining atom transfer radical polymerization (ATRP) and atom transfer radical coupling (ATRC) technologies is introduced. Firstly, the branched polystyrene was prepared by ATRP using 2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate (BiBEM) as the branching agent. And then Br terminal-Br terminal radical coupling of BPS was conducted through ATRC under a high dilute solution. The obtained multicyclic polymers (c-BPS) exhibit a rare characteristic of narrow dispersity and endless structure. The structure and property of the resulted polymers have been characterized by triple detection size exclusion chro-

收稿日期: 2022-04-26。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21474010); 中国博士后科学基金资助项目(2016M601785); 常州大学科技资助项目(ZMF1002118)。

作者简介: 于文超(1985—), 男, 吉林农安人, 工程师。通信联系人: 薛小强(1981—), E-mail: xxq969@cczu.edu.cn

引用本文: 于文超, 陈杨静, 薛小强. ATRP 和 ATRC 法结合制备多环状支化聚苯乙烯[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 15-22.

matography (TD-SEC), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) and dynamic light scattering (DLS). The results show that the well-defined and high purity multicyclic branched polystyrene (c-BPS) have been synthesized successfully.

Key words: atom transfer radical coupling; branched polymers; multicyclic polymers

聚合物结构和性能有着密切的关系,近几十年来,人们对复杂结构的非线性聚合物的合成及性质进行了大量研究。具有特殊结构的聚合物,例如环状聚合物、星形聚合物及支化聚合物,有很好的应用前景。其中,环状聚合物是一类没有端基且结构单元在化学物理意义上具有等效性的特殊拓扑结构聚合物。由于不存在端基,与相同分子量线形聚合物相比,环状聚合物在溶液和本体中通常表现出不同的物化性能。例如较小的流体力学半径(R_g)、较高的玻璃化转变温度(T_g)、较高的临界溶解温度等^[1-3]。因此,在过去几十年里,环状聚合物的设计和合成受到科研工作者很大的关注,研究这些基于环状聚合物材料的性质、功能和用途,包括自组装行为和在生物医学中的潜在应用,具有重要的价值。

自然界中,有些天然高分子材料^[4-5],如 DNA、多糖、缩氨酸和多肽等均为环状聚合物,在生命活动中起着非常重要的作用,这引起了科研工作者广泛的兴趣。近年来,随着科技的发展和研究手段的提升,人们对环状聚合物进行了深入地研究,人工环状聚合物的制备与应用成为高分子学者研究方向之一^[6-9]。与线形聚合物相比,环状聚合物具有独特的优势,结构中不存在任何端基,形成较强的刚性分子链,其构象熵较小,分子链上的单元具有等同的物化性能,表现出更高的玻璃化转变温度、密度与折光指数,更小的流体力学半径、特性黏度和移动摩擦系数等特性。然而,在环状聚合物合成过程中,很容易发生分子间副反应,分子内成环活性较差,给制备高纯度的环状聚合物带来了极大的困难和挑战。随着研究不断深入,单环聚合物的制备趋于成熟,开始向含环状复杂拓扑结构的高分子材料发展。TAKUYA 等^[10]首先制备出了含活性官能团的单环聚合物,然后通过分子间的缩合反应,制备出多环状聚合物。所制备的环状聚合物可以控制环状单元的数量,从而提高聚合物的分子量,但是过程较为繁琐,未参与反应的单环聚合物的分离也是一个极大的难题。LIU 等^[11]以此方法为基础,合成了含双官能团的单环状聚合物,并通过分子之间的缩合反应制备出了支化结构的环状聚合物。这类拓扑结构聚合不仅有支化及环状聚合物的优势,同时克服了支化聚合物多端基及环状聚合物分子质量较低的弊端,为研究环状拓扑结构的引入对聚合物性能的影响给予了重要帮助。

文章通过 ATRP 反应,首先制备含溴末端的无规支化聚苯乙烯,然后通过 ATRC 反应,在极稀浓度条件进行分子内成环反应,溴末端两两偶合成环,两步法制备出了高分子质量的支化环状聚合物。

1 实验部分

1.1 实验仪器

红外光谱:采用美国 Nicolet 公司的傅里叶变换 6700 型红外光谱仪,用溴化钾压片法对样品进行光谱分析;核磁共振谱仪:用瑞士 Bruker ARX-500 核磁共振谱仪在室温 25 °C 下测试,CDCl₃ 作溶剂,四甲基作内标,500 MHz 的工作频率下测试;三检测体积排除色谱仪:用美国 Waters 公司 410 型体积排除色谱仪,在 25 °C 下对聚合物进行测试,以四氢呋喃为流动相,线形聚苯乙烯为标样;光散射仪和黏度检测仪:采用美国 Wyatt TRI STAR DAWN 十八角激光光散射仪(MALLS)和黏度检测仪测定聚合物的绝对重均分子质量(M_w)、分子质量分布指数(λ_{PDI})、支化因子(g')和特性黏

度;动静态光散射仪(DLS):采用ALV公司型号为CGS-3相关光谱仪,波长为632.8 nm,检测角度为90°,温度为25℃,溶剂为甲苯。

1.2 实验试剂

苯乙烯(St):先用5%氢氧化钠水溶液反复洗涤至无色,再用清水洗至中性,经无水硫酸钠干燥除去水分,最后进行减压蒸馏收集60℃的馏分;溴化亚铜(CuBr):经冰醋酸、无水甲醇溶液反复洗涤至白色,烘干再充氮气条件下保存;四氢呋喃(THF):加入钠丝、二苯甲酮加热回流,至颜色变至深蓝色开始收集馏分;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、三-(2-氨基乙基)胺、 α -溴代异丁酰溴、纳米铜、吡啶(Py)、2-2'联吡啶(bpy)、三-(N,N-二甲基氨基乙基)(Me₆TREN)、四甲基硅烷、二氯甲烷、5%盐酸、碳酸氢钠、甲苯、CDCl₃、乙醇:分析纯,购买于阿拉丁化学试剂公司,直接使用。

1.3 实验步骤

按图1合成路线合成支化单体甲基丙烯酸(α -溴异丁酰氧基乙基)酯(BiBEM),并按图2合成支化聚苯乙烯(BPS),最后在极稀浓度条件下,BPS分子内成环反应制备得到支化环状聚合物(c-BPS)。

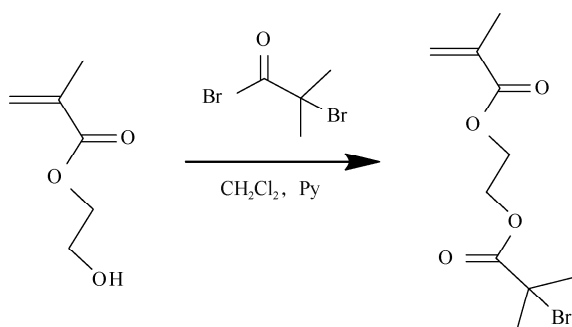


图1 甲基丙烯酸(2-溴异丁酰氧基乙基)酯合成路线
Fig.1 Synthetic route of 2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate (BiBEM)

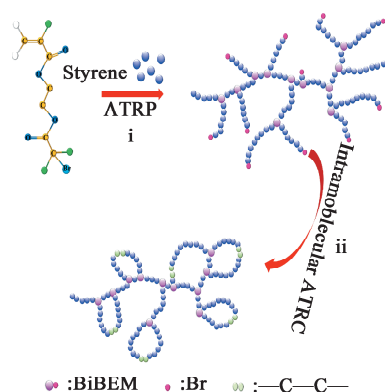


图2 支化及环状聚合物的合成路线
Fig.2 Synthesis route of BPS and c-BPS

1.3.1 BiBEM的合成

在150 mL单口烧瓶中加入HEMA(6.50 g, 0.50 mol), Py(3.50 g, 0.04 mol)以及二氯甲烷(30 mL),置于冰浴锅中,保持温度在0~5℃。称取 α -溴代异丁酰溴(4.95 mL, 0.04 mol)溶于二氯甲烷(30 mL),通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到单口瓶中,滴加完毕后继续反应5 h。反应停止后,过滤得到滤液,先将滤液置于5%盐酸溶液中搅拌1~2 h,再分别用5%盐酸溶液、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后用去离子水洗涤数遍后分离得到有机相,过夜干燥除去水分,最后旋蒸掉挥发组分得到产物甲基丙烯酸(2-溴异丁酰氧基乙基)酯(BiBEM)。

1.3.2 BPS的合成

按照 $n(\text{St}) : n(\text{BiBEM}) : n(\text{bpy}) : n(\text{CuBr}) = 50 : 1 : 2 : 1$ 反应,在放有磁力搅拌子的100 mL聚合反应瓶中,首先加入St(10.40 g, 0.10 mol), BiBEM(0.56 g, 0.002 mol)和bpy(0.62 g, 0.004 mol)于甲苯中,抽真空除氧,40 min后加入CuBr(0.29 g, 0.002 mol),继续除氧30 min后置于油浴锅中80℃条件下反应48 h。反应结束后,用THF溶解聚合物,并通过碱性氧化铝除去铜盐,滴入到乙醇中沉降得到无规支化聚苯乙烯(BPS),置于常温真空干燥箱干燥24 h至恒重。

1.3.3 c-BPS 的合成

将合成的 BPS 通过沉降分级得到不同分子质量组分, 2 g 聚合物溶于 50 mL THF 中, 在室温下搅拌, 并缓慢地向溶液中滴加乙醇, 直至有聚合物析出, 收集目标产物。最后通过 (ATRC 反应, 在 500 mL 的三口烧瓶中加入 200 mL THF, 同时加入 Me_6TREN (2.00 g, 8.68 mmol), CuBr (1.25 g, 8.71 mmol), Cu (1.10 g, 17.30 mmol), 然后通氩气除氧 3 h 后缓慢升温至 75 $^{\circ}\text{C}$, 平衡 30 min 后, 通过注射泵将溶有 BPS (10 mg) 的 THF 溶液 (25 mL) 缓慢注射到三口烧瓶内 (注射速率: 0.8 mL/h)。反应 24 h 结束后, 通过碱性氧化铝柱子除去铜盐, 然后旋蒸除去 THF, 再在甲醇中沉降, 即得到目标聚合物 (c-BPS)。

2 结果与讨论

2.1 BiBEM 的表征

用液相色谱测定所制备 BiBEM 的纯度。如图 3 所示, 测试结果显示 BiBEM 的峰在 10.50 min 处, 纯度为 96.35%, 合成的步骤、配方和后处理的过程等都是合理的。

图 4 是 BiBEM 的 ^1H NMR 谱图。图 4 中化学位移 $\delta=5.62$ (a), $\delta=6.17$ (b) 处对应单体中双键上氢质子, $\delta=4.42$ (c) 处对应于与酯键相连的 2 个亚甲基上氢质子。 $\delta=1.93$ (d) 为结构式中甲基上氢的质子峰, 分别为与双键相连的 $-\text{CH}_3$ 中的氢质子 (d_3) 和与 Br 相连的碳原子上 2 个 $-\text{CH}_3$ 的氢质子 (d_1 和 d_2)。各峰面积积分比为 $S_a : S_b : S_c : S_d = 1 : 0.96 : 4.01 : 8.96$, 与理论相符, 证实文章成功合成了支化引发单体 (BiBEM)。

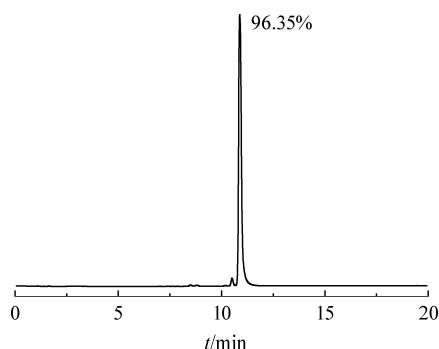


图 3 甲基丙烯酸 (2-溴异丁酰氧基乙基) 酯液相谱
Fig.3 Liquid chromatography of 2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate (BiBEM)

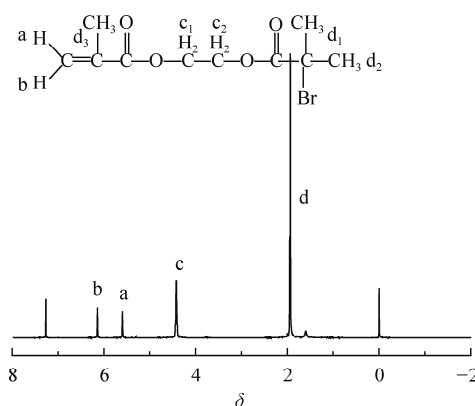


图 4 甲基丙烯酸 (2-溴异丁酰氧基乙基) 酯 (BiBEM) 的 ^1H NMR 谱
Fig.4 ^1H NMR spectrum of 2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate (BiBEM)

2.2 BPS 的表征分析

支化单体引发苯乙烯聚合的机理可以这样描述: 单体引发苯乙烯共聚反应生成带有双键和休眠种 ($-\text{Br}$) 的分子链段, 休眠种 ($-\text{Br}$) 继续引发单体聚合则产生支化。如果引发性单体和聚合物前端双键在反应初期快速消耗, 将形成具有多个碳-卤末端结构的核, 然后通过引发单体增长可以得到星形聚合物, 而如果引发性单体和前端双键逐步消耗, 支化点将随机分布在聚合物链中, 从而可以得到无规支化聚合物 (BPS)。

表 1 为支化聚苯乙烯和其沉降分级得到不同分子质量组分聚合物的 TD-SEC 结果。 M_w 为聚合物

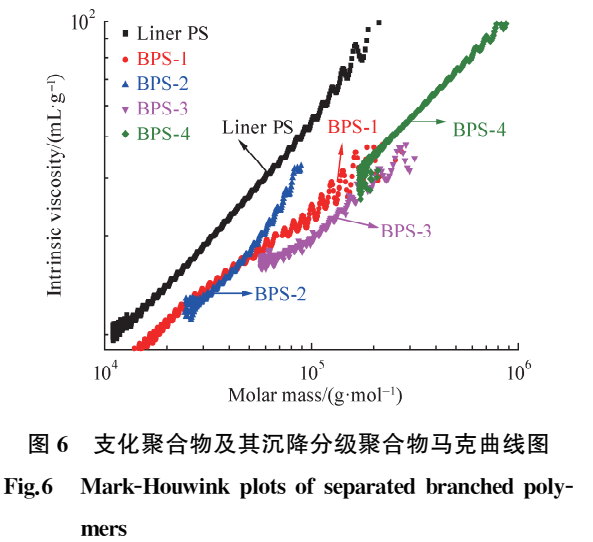
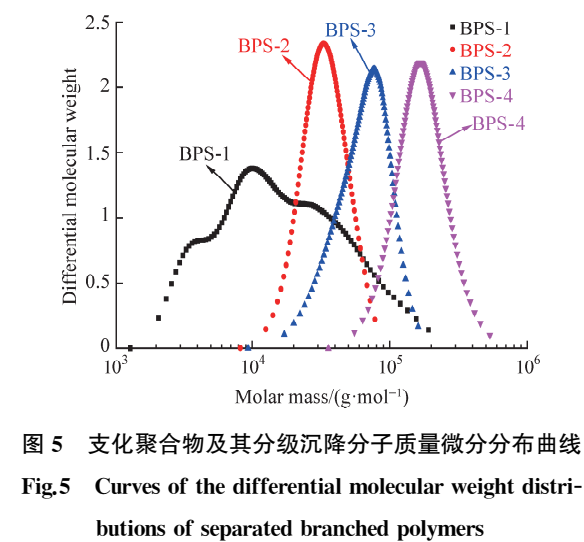
的绝对重均分子质量, M_n 为表观分子质量, λ_{PDI} 为分子质量分布指数, g' 为支化因子。从表 1 中可以看出合成的无规支化聚合物分子质量分布较宽, 通过沉降分级后得到 3 组不同级分的聚合物分子质量分布指数都较窄。

表 1 支化聚苯乙烯及其沉降分级后 TD-SEC 结果
Table 1 TD-SEC analysis results of separated branched polymers

Sample	$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	λ_{PDI}	g'
BPS-1	9 600	30 200	3.08	0.79
BPS-2	30 500	39 100	1.17	0.78
BPS-3	54 800	85 200	1.26	0.48
BPS-4	141 000	311 500	1.25	0.52

图 5 为支化聚合物及其沉降分级所得到的不同级分聚合物的分子质量微分分布曲线图, 从图 5 中可以看出分级沉降所得到的 4 组不同分子质量的聚合物, 其中 3 组都为较窄的单峰, 与 TD-SEC 数据结果相符合, 说明沉降分级效果良好。

为了更准确地分析聚合物的支化结构, 通常用聚合物的特性黏度与分子质量的关系来表征聚合物的支化度, 一般相同分子质量下, 支化聚合物的特性黏度要小于线形聚合物。图 6 为所合成支化聚合物 ($n(\text{St}) : n(\text{BiBEM}) = 50 : 1$) 及其沉降分级所得聚合物的 Mark-Houwink 曲线, 从图 6 中可以明显看出, 在任意相同分子质量下, 所合成的支化聚合物及其沉降分级得到的聚合物特性黏度都小于线形聚合物。



2.3 多环状支化聚合物的表征分析

与线形聚合物相比, 支化聚合物有独特的支化结构从而使其具有黏度低、高溶解性、不易结晶、在溶液中不易互缠绕以及多端基功能化等特点, 但是大多数存在多端基卤素(如氯, 溴等)结构, 影响材料的推广应用。文章将支化聚合物链末端偶联, 进行内环化反应, 制备环状支化聚合物, 即多环拓扑结构的聚合物材料, 兼具有支化和环状聚合物的特性, 既避免了支化聚合物多端基结构, 有助于进一步降低长链的相互缠绕, 还克服了环状聚合物低分子质量的局限。表 2 为不同分子质量支化聚合物成环前后 TD-SEC 数据结果。结果表明, 支化聚合物在成环后表观分子质量 (M_n) 都有明显下降, 支化聚合物 Mark-Houwink 曲线的斜率 α 变化不大, 表明特性黏度影响较小。正如前文介绍, 聚合物

在成环后流出体积减小,在图中表现为向较小流出体积方向移动,如图 7 所示。可以看出支化聚合物在成环后流出时间都有明显增长趋势,经过沉降分级得到的三组聚合物(BPS-2, BPS-3, BPS-4)在成环后峰依然为较窄的单峰,说明聚合物在内成环过程中没有发生分子间的偶合反应。

表 2 不同分子质量支化聚合物成环前后 TD-SEC 数据

Table 2 TD-SEC analysis results of different molecular weight branched and cyclic polymers

Sample	$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	λ_{PDI}	α
BPS-1	9 600	30 200	3.08	0.56
c-BPS-1	7 800	28 800	2.61	0.62
BPS-2	30 500	39 100	1.17	0.60
c-BPS-2	25 700	39 200	1.19	0.65
BPS-3	54 800	85 200	1.26	0.55
c-BPS-3	46 400	82 300	1.25	0.44
BPS-4	141 000	311 500	1.25	0.63
c-BPS-4	96 200	303 200	1.29	0.57

同时,从 BPS-2, BPS-3 和 BPS-4 成环前后表观分子质量变化发现,高分子质量聚合物成环后表观分子质量相对于低分子质量聚合物下降更为明显,因为随着聚合物分子质量的增加,聚合物支链越多,聚合物链上成环的数目就越多,导致了聚合物成环后流出体积下降的更加明显。配有光散射的检测器可以得到聚合物绝对重均分子质量(M_w)数据,从表 2 中可以看到不同分子质量支化聚合物成环后在表观分子质量(M_n)下降的同时绝对重均分子质量(M_w)基本保持不变,与理论相符。成环反应只是分子内链末端的偶合,虽然流出体积有所减小,但对分子整体结构并没有影响。

早期,人们通过建立理论模型对环状聚物流体力学性质进行了研究,发现环状聚合物较其线形前体有着更小的流体力学半径(R_h),后来 RO-OVERS 等^[12]通过凝胶色谱(GPC)测试验证了这点。然而,通过 GPC 来测试聚物流体力学半径不是很准确,而低分子质量聚合物在动静态光散射(DLS)测试中又存在误差。文章所合成的环状聚合物分子量较高,因此可以通过动静态光散射(DLS)对聚合物成环前后粒径的变化做出精确的分析。支化聚合物支链末端偶合形成环状聚合物,相当于原先两条支链偶合成一条长链,聚合物链结构更加紧密,必然导致了聚合物 R_h 有所变化。在 90° 角以甲苯为溶剂条件下对聚合物成环前后 R_h 进行了测试,以 BPS-3 为例,图 8 为 BPS-3 反应前后的粒径分布曲线图。从图 8 中可以看到支化聚合物成环后粒径

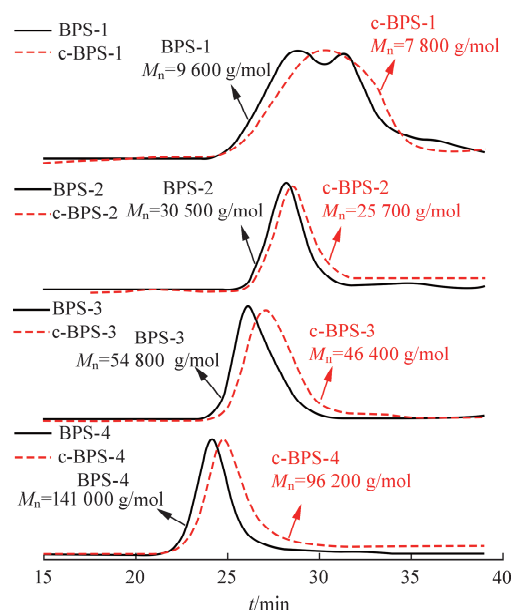


图 7 不同分子质量支化聚合物成环前后 SEC 曲线图
Fig.7 SEC curves of different molecular weight branched and cyclic polymers

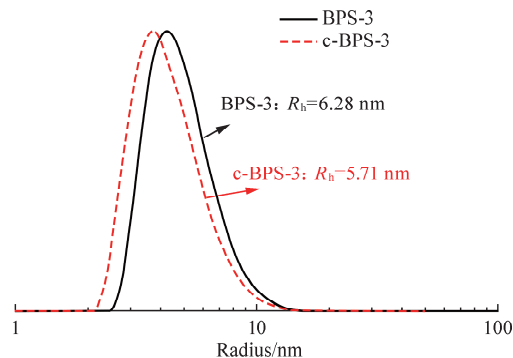


图 8 支化沉降分级聚合物成环前后粒径分布图
Fig.8 Size distribution of BPS-3 and c-BPS-3

都会有所减小,由 6.28 nm 减小到 5.71 nm。

为了更好地证实所合成的支化聚合物成功进行了内成环反应,给出了聚合物成环前后核磁谱图分析。图 9 为支化及环状聚苯乙烯的¹H NMR 谱,图 9 中 a, b 处对应于支化聚合物中与酯键相连亚甲基上的氢质子及与溴末端相连次甲基上的氢质子。当进行成环反应时,支化聚合物支链之间末端溴形成自由基偶合成环,从而使原先支化聚合物中与溴末端相连次甲基上的氢质子峰完全消失。结合 TD-SEC 和¹H NMR 证明了支化聚合物成环时并未出现分子间偶合反应,否则聚合物成环后分子质量会变大甚至出现交联结构,而 TD-SEC 数据显示所合成的环状聚合物表观分子质量(*M_n*)都有所降低,同时绝对重均分子质量(*M_w*)几乎保持不变,¹H NMR 谱图中原先支化聚合物中与溴末端相连次甲基上的氢质子峰完全消失,说明了支化聚合物链末端发生了高效的偶联反应,因此证实成功制备了高分子质量的环状聚合物。

由于 BiBEM 中含有酯键结构,得到支化聚合物支化点中也含有酯键,而聚合物成环为聚合物链末端偶合,因此环状聚合物也保留了原先支化聚合物中的酯键结构,可以通过酯键的水解反应来进一步分析支化及环状聚合物链段结构,并计算每个大分子环状单元的理论数量。图 10 为 BPS-3 及 c-BPS-3 水解前后的 SEC 数据, c-BPS-3 水解后分子质量为 8 100 g/mol, 接近 BPS-3 水解产物分子质量(4 500 g/mol)的两倍,与理论符合,说明了所合成的支化环状聚合物有较高的成环效率。同时,可以通过公式 $M_w(c-BPS)/M_n(c-BPS\ hydrolysate)$ 估算出 c-BPS-3 所含环状单元数量为 10。

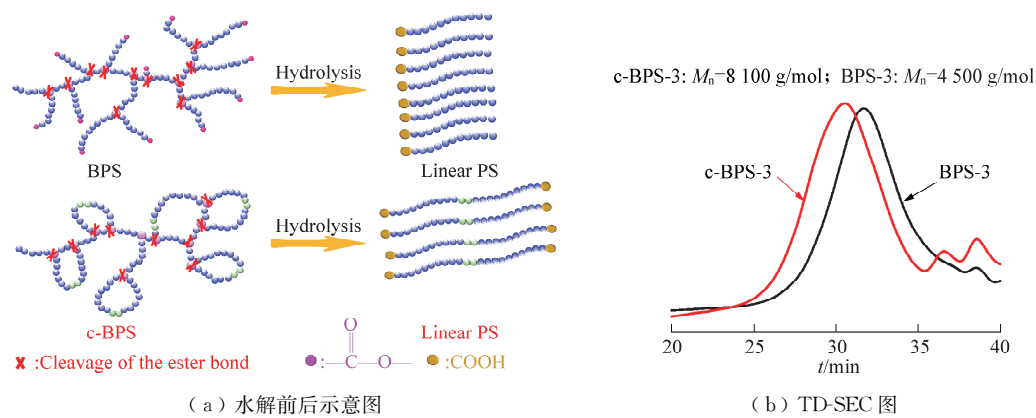


图 10 支化聚合物及环状聚合物水解前后示意图和 TD-SEC 曲线图

Fig.10 Schematic diagram and SEC curves of the branched and cyclic polymers before and after hydrolysis reaction

3 结 论

将支化与环状结构相结合,制备出了多环支化聚合物。首先合成支化引发单体甲基丙烯酸(2-溴异丁酰氧基乙基)酯(BiBEM),引发苯乙烯通过 ATRP 反应制备出支化聚苯乙烯,并通过沉降分级得到不同分子质量的聚合物。将所合成的支化聚合物,在极稀浓度条件下,通过 ATRC 反应,使其支链末端偶联成环,制备出含高分子质量多环状的支化聚合物(c-BPS)。这类环状拓扑结构聚合物既克服支化聚合物中含多端基卤素结构的缺点,又克服了环状聚合物的分子质量较低的局限性,为接下来对环状聚合物在溶液中性质的研究带来了可能。结合 TD-SEC,¹H NMR 分析及水解实验证明聚合物成功合成,利用 DLS 测试发现所合成的环状聚合物相较于支化聚合物有更小的流体力学半径。

参考文献:

- [1] SANTANGELO P G, ROLAND C M, CHANG T, et al. Dynamics near the glass temperature of low molecular weight cyclic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 9002-9005.
- [2] MCLEISH T. Polymers without beginning or end[J]. *Science*, 2002, 297(5589): 2005-2006.
- [3] KRICHELDORF H R. Cyclic polymers: synthetic strategies and physical properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(2): 251-284.
- [4] WANG J C. Cellular roles of DNA topoisomerases: a molecular perspective[J]. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2002, 3(6): 430-440.
- [5] SIEGBAHN P E M, WIRSTAM M, ZIMMER M. Theoretical study of the mechanism of peptide ring formation in green fluorescent protein[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 81(2): 169-186.
- [6] BIELAWSKI C W, BENITEZ D, GRUBBS R H. An “endless” route to cyclic polymers[J]. *Science*, 2002, 297(5589): 2041-2044.
- [7] HONG M, CHEN E Y X. Completely recyclable biopolymers with linear and cyclic topologies via ring-opening polymerization of γ -butyrolactone[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(1): 42-49.
- [8] 熊兴泉, 易超. “点击”反应在制备环状聚合物中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2013, 43(7): 783-800.
- [9] LAURENT B A, GRAYSON S M. Synthetic approaches for the preparation of cyclic polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(8): 2202-2213.
- [10] TAKUYA I, TETSUYA S, KOHEI H, et al. Multicyclic polymer synthesis through controlled/living cyclopolymerization of α , ω -dinorbornenyl-functionalized macromonomers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(10): 3855-3864.
- [11] LIU C, XU W, ZHANG H L, et al. Hyperbranched multicyclic polymer built from tailored multifunctional monocyclic prepolymer[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40(14): 1900164.
- [12] ROOVERS J, TOPOROWSKI P M. Synthesis of high molecular weight ring polystyrenes[J]. *Macromolecules*, 1983, 16(6): 843-849.

(责任编辑:李艳)