

机理转移法合成星形梳状聚丁二烯-g- 聚甲基丙烯酸甲酯共聚物的研究*

张 宇^{1,2} 申凯华^{1,2} 王艳色^{1,2} 王玉荣^{1,2} 李 灿^{1,2} 李 杨^{1,2**}

(¹大连理工大学化工学院 高分子材料系精细化工国家重点实验室 大连 116024)

(²辽宁省高分子科学与工程重点实验室 大连 116024)

摘 要 结合活性负离子聚合与原子转移自由基聚合(ATRP),采用机理转移法制备了一系列窄分布且分子量可控的星形梳状聚丁二烯-g-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物(SC-(PB-g-PMMA)).首先通过阴离子聚合,制备星形聚丁二烯,后经甲酸-过氧化氢原位环氧化对链中部分双键进行环氧化,再与原位生成 2-溴异丁酸发生酯化反应,得到具有链中活性溴的星形大分子引发剂(SPB-Br_n).然后,利用该大分子引发剂,采用 CuCl/CuCl₂/PMDETA 催化体系,通过 ATRP 聚合单体 MMA,合成出星形梳状 SC-(PB-g-PMMA) 聚合物.通过 GPC, ¹H-NMR 和 FTIR 等分析手段对合成的星形大分子引发剂及星形梳状聚合物进行结构表征,证实得到目标产物,并同时研究了聚合物的热力学性质与溶液性质.

关键词 活性负离子聚合, 原子自由基聚合, 机理转移, 星形梳状聚合物

结构新颖的支化聚合物,尤其是星形梳状聚合物,由于兼具星形和梳状聚合物的双重结构,表现出特殊的流变学性质,在诸如生物及微电子领域具有广泛的潜在用途,日益引起人们的关注^[1-4].常规制备支化聚合物的方法有偶联法(grafting onto)、引发法(grafting from)和大单体法(grafting through),相比较而言,引发法能准确定位支链的位置,合成聚合物在结构上做到规整可控. ATRP 活性聚合技术被广泛应用于合成支化聚合物,目前,制备支化聚合物的研究多集中于小分子多官能团引发剂,如 Pugh 等利用 ATRP 合成六臂星形及六臂梳状聚[11-(4'-氰基-4"-苯氧基)十一烷基丙烯酸酯],并研究了两者的溶液性质和热力学性质^[5]. Sawamoto 等用 α -二氯乙酸酯类引发剂, Ru 为催化剂合成了三个臂的 PMMA,所得产物分子量分布较窄^[6]. 采用小分子多官能团引发剂进行 ATRP 聚合时,受支化点和空间位阻的影响,多支化臂数和较长分子链的支化聚合物合成较难,这也促使有越来越多的人研究多官能团大分子引发剂代替多官能团小分子引发剂引发 ATRP 聚合^[4].

负离子聚合(LAP)是一种精确控制分子量及

分子量分布的活性聚合技术,在合成支化聚合物领域已有大量应用^[2,3],但局限于丁二烯等少量聚合单体.机理转移法应用于适用不同聚合机理单体的聚合,特别是线性聚合物研究较成熟,但支化聚合物的报道较少.以负离子聚合物为母体,通过链中官能化反应生成大分子引发剂,再经机理转移引发不同类型的活性聚合(如 ATRP、RAFT 等),可精确合成结构新颖的支化聚合物.有报道采用 LAP 与 ATRP 技术联用,制备了“H”型^[7],蜈蚣型^[8],“Y”型^[9],“王”^[10]字型等支化聚合物,但 LAP 与 ATRP 相结合采用机理转移法制备星形梳状聚合物鲜见报道.结合 LAP 和 ATRP 的机理转移法,具有活性聚合特征,且聚合条件温和、适用单体宽泛、多官能团引发剂易于合成等优点,是一种有前景的合成新颖结构支化聚合物的制备技术.

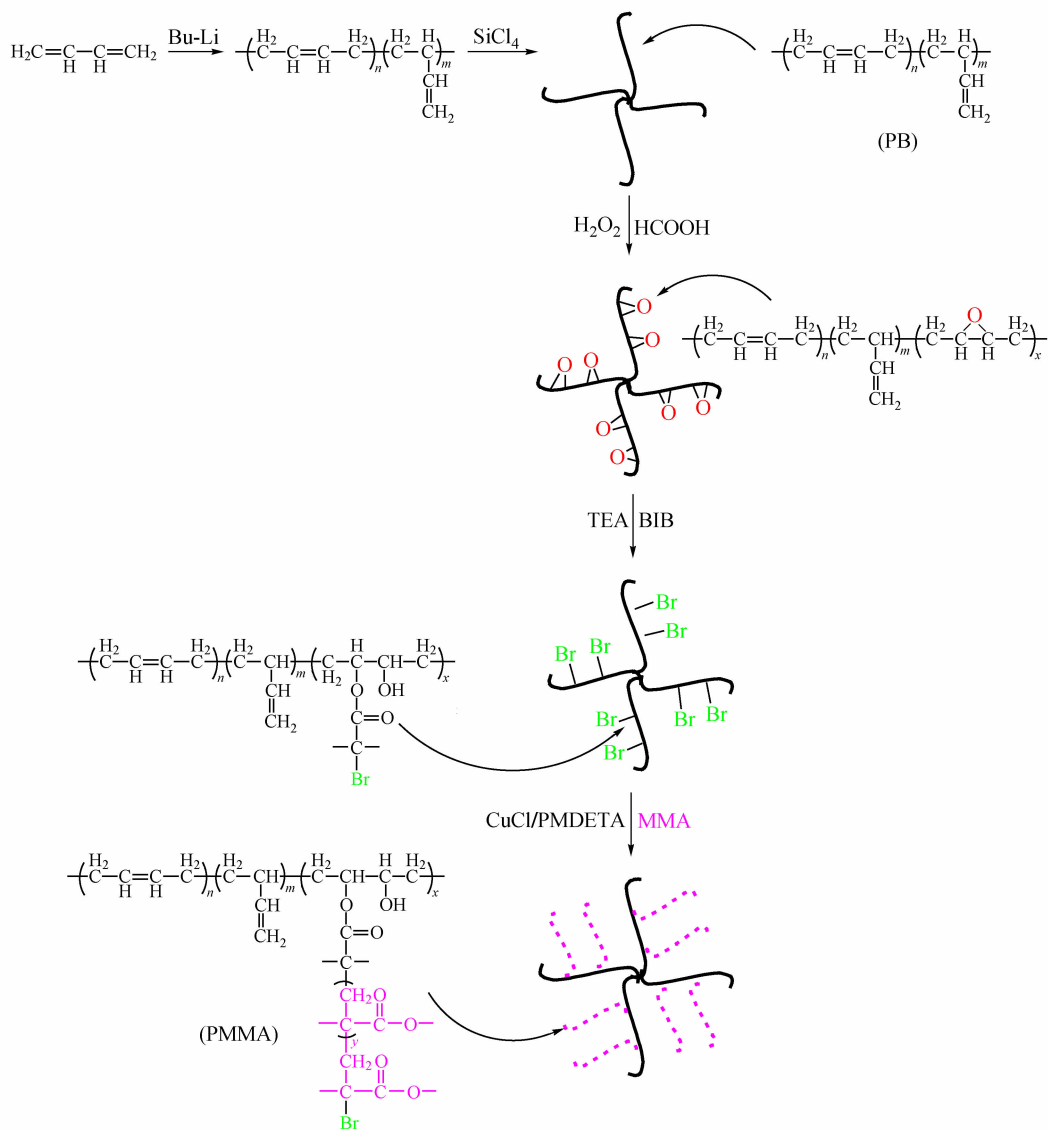
本文采用 LAP 与 ATRP 相结合的技术,结合“grafting from”的方法,设计、合成了一系列结构新颖的星形梳状聚合物 SC-(PB-g-PMMA).合成过程为:首先,通过负离子聚合制备星形聚丁二烯(SPB),然后经甲酸-过氧化氢原位法合成环氧化聚丁二烯(ESPB),再与原位生成 2-溴异丁酸进行

* 2012-07-12 收稿,2012-09-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 21034001,20874008 和 20976205)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn

酯化反应,得到星形溴化聚丁二烯(SPB-Br_n).再以 SPB-Br_n 为引发剂,CuCl 和 CuCl₂ 分别为催化剂和调节剂,*N*, *N*', *N*'', *N*'''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)为配体,由 ATRP 法引发甲基丙烯酸酯

甲酯(MMA)聚合,得到星形梳状聚丁二烯-*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,合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis schematic diagram of the Star-Comb PB-*g*-PMMA

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet20DXB 红外光谱仪,氯仿为溶剂; BrukerAVANCE II 核磁共振谱仪,氘代氯仿为溶剂;NETZSCH DSC 204 差示扫描量热仪, $-150 \sim 150^\circ\text{C}$,控温速率 10 K/min ;ViscotekM302 TDA 凝胶渗透色谱仪, THF 为流动相(聚苯乙烯为标样, 1 mL/min).

丁二烯(Bd),聚合级,中国石油大庆石化公

司,使用前除去阻聚剂,用正丁基锂去除杂质,气化后使用;环己烷,中国石油辽阳石化公司用,分子筛浸泡半个月以上使用;*n*-BuLi、2-溴异丁酸、PMDETA,美国 Acros Organics 公司,直接使用. MMA,天津市化学试剂研究所,用碱和水洗涤,氯化钙干燥后减压蒸馏;CuCl、CuCl₂,化学纯,国药集团化学试剂有限公司,冰醋酸和甲醇各洗 3 次,真空干燥;四氢呋喃(THF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,钠-二苯甲酮回流干燥.

1.2 SPB 的制备

烘烤、充氮气 3 次后的带搅拌子的圆底聚合瓶中,导入配置好的 9.39 g 丁二烯的环己烷溶液 (Bd: 环己烷 = 1:8, V/V),除杂后打入 2.85 mL (2.4 mg) 正丁基锂的环己烷溶液和 0.6 mL THF (用于解缔),恒温水浴锅中 50℃ 反应 3 h,加入 SiCl_4 的环己烷溶液 1.42 mL (1.1 mol/L),再 50℃ 偶联反应 4 h,无水乙醇沉胶,真空干燥至恒重,粗产物,经沉淀分级法^[1] 除去未偶联的 PB 链,得到产物 SPB.

1.3 ESPB 的制备

依据文献[11]方法将上述 SPB 经甲酸-双氧水原位环氧化生成 ESPB,具体步骤如下:5.0 g SPB 溶于 100 mL 甲苯,加入 1.74 g HCOOH ,40℃ 下 30 min 内滴定 4.20 g H_2O_2 ,在 40℃ 反应 1.5 h 后,水洗、乙醇沉胶,真空干燥至恒重,得到产物 ESPB,通过 $^1\text{H-NMR}$ ^[12] 计算环氧化度.

1.4 SPB- Br_n 的制备

取 ESPB 5.0 g 加入带搅拌子的两口圆底烧瓶中,导入 THF 溶解充分,加入 50 mL THF,1 mL H_2O 和定量 TEA,冰浴条件下 30 min 内滴加 2-溴异丁酰溴,室温反应 48 h,控制 $[\text{O}]:[\text{TEA}]:[\text{BIB}] = 2:1:1$ (molar ratio),后经活性氧化铝柱,氯仿为淋洗液,乙醇沉胶,真空烘干至恒重,通过化学滴定法^[13,4,14] 对所合成的大分子引发剂中的溴含量进行分析.

1.5 SC-(PB-g-PMMA) 的制备

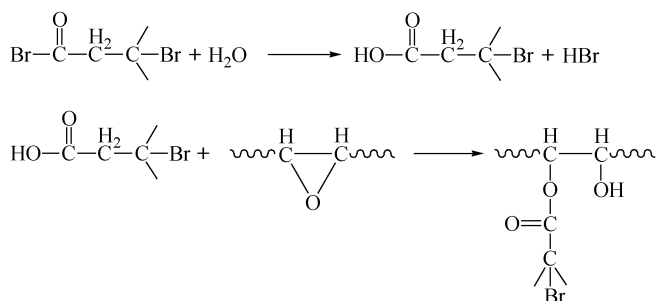
将 SPB- Br_n , CuCl , CuCl_2 , PMDETA, CHCl_3 和 MMA 置于聚合瓶中,控制 $[\text{SPB-Br}_n]:[\text{CuCl}]$:

$[\text{CuCl}_2]:[\text{PMDETA}] = 1:1:0.2:1$,经液氮冷冻—抽真空—解冻反复操作 3 次,50℃ 反应 8 h,冰盐浴终止聚合,加入适量 THF 溶解后,采用中性 Al_2O_3 层析柱,THF 流动相,无水乙醇沉胶,产物真空烘干至恒重,得到产物 SC-(PB-g-PMMA).

2 结果与讨论

2.1 活性负离子聚合制备大分子引发剂

首先,采用负离子活性聚合的方法,以 SiCl_4 为偶联剂,制备结构可控的窄分布星形聚丁二烯.考虑到烷基锂的缔合,在聚合过程中加入少量 THF 用于解缔,用量增大解缔作用增加,但聚合产物中 1,2-PB 结构也增多,其后不利于环氧化反应.通过实验发现,THF/Li = 0.1 时最适宜,聚合产物中 1,2-PB 结构含量约为 8% (如表 1 所示).制备的星形聚丁二烯经沉淀分离,除去未偶联的线性低分子量 PB,再通过甲酸/双氧水对 1,4-PB 结构中的不饱和双键环氧化,得到 EPB.甲酸、双氧水 1:0.4:0.4 (molar ratio) 时较适宜.在制备 SPB- Br_n 阶段,直接用 2-溴异丁酸进行环氧开环酯化反应,对于小分子环氧环及低分子量 PB 较适用,且反应速度快,但对于较高分子量 PB,直接酸开环易产生副反应,分子链间发生交联,导致反应产物不溶不熔,无法进行后面的接枝反应,故本实验中采用 2-溴异丁酰溴在少量水作用下原位生成 2-溴异丁酸对 EPB 经进行开环酯化反应,反应进行缓慢,副反应少,生成大分子引发剂 SPB- Br_n ,反应方程式见示意图 2.



Scheme 2 Synthesis route of PB- Br_n

对合成的大分子引发剂、星形聚丁二烯及环氧化星形聚丁二烯进行 GPC 分析,以 SPB- Br_n (a) 及其前体 (SPB(a), ESPB(a)) 为例,如图 1 所示,星形聚丁二烯、环氧化星形聚丁二烯和大分子引发剂的分子量依次呈增大趋势且分子量分布依次

加宽,从 SPB(a), ESPB(a) 到 SPB-Br(a) 分子量分布依次为 1.05, 1.07, 1.10, 如表 1、2 所示.

对合成的 ESPB 和 SPB- Br_n 进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征,结果如图 2(A、B) 所示.环氧化后,在 $\delta = 2.7$ 和 2.9 处出现的特征峰分别为反 1,4-PB 和顺 1,

Table 1 Structural data of SPB

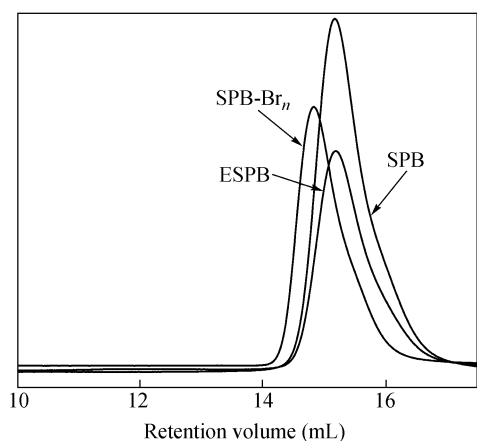
Exp.	$M_{n,total}^a$ $\times 10^{-4}$	PDI	$M_{n,arm}^a$ $\times 10^{-4}$	f^b	Cis-1,4 (mol%)	Trans-1,4 (mol%)	Vinyl (mol%)
SPB (a)	0.59	1.05	0.15	3.9	55.3	36.4	8.3
SPB (b)	4.25	1.08	1.21	3.5	56.1	36.0	7.9

^a Determined by GPC using PS as standard and THF as solvent; ^b Average arms = $M_{n,total}/M_{n,arm}$

Table 2 Polymerization data of SPB-Br_n and the precursors

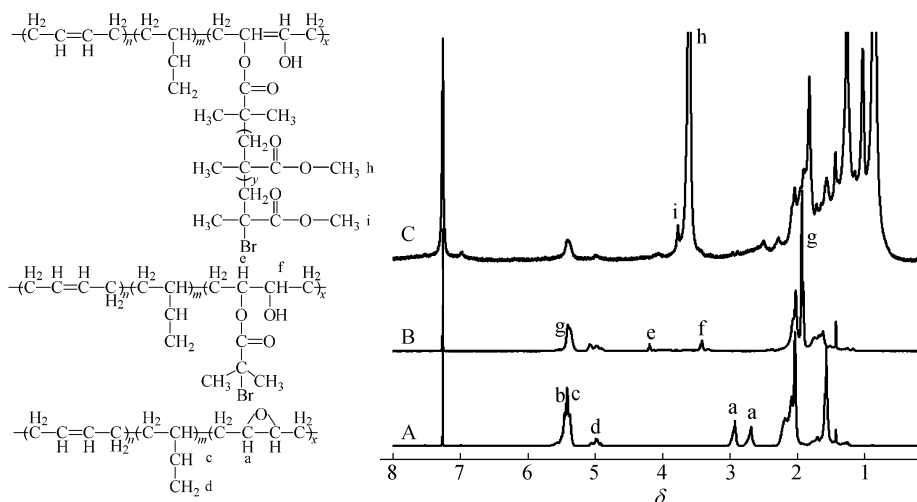
Exp.	ESPB			SPB-Br _n		
	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	E. F. ^a (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	E. F. ^b (%)
a	0.61	1.07	25	0.72	1.10	94
b	4.60	1.10	23	5.35	1.20	85

^a Epoxidation degree determined by the ¹H-NMR; ^b Bromination efficiency (%) = $(C_{ex}/C_{th}) \times 100\%$; C_{ex} : the bromine content of experimental determination; $C_{th} = 79.9/M_{n,GPC}$

Fig. 1 GPC curves of SPB (a), ESPB (a) and SPB-Br_n (a)

4-PB 基团环氧后的特征峰,并根据公式(1)计算环氧值^[1].对于酯化后的大分子引发剂而言, $\delta = 3.4$ 和 4.1 处出现吸收,为碳主链羟基碳的氢和酯基氧原子所连的次甲基氢出峰位置,且二者峰

面积之比约为1,进一步证明反应产物结构如图2(B)所给结构式. $\delta = 2.7$ 和 2.9 两处环氧峰消失,说明环氧基团已完全被酯化,并在 $\delta = 1.94$ 处新出现了链接溴取代的叔碳上2个甲基上氢的特征峰,利用其积分面积与丁基锂残甲基上氢($\delta = 0.88$)的比例可以估算一个SPB-Br_n分子上含有Br的个数,而依据此前环氧度的计算可以得到一个ESPB分子上含有[O]的数量,二者比值可以估算出大分子引发剂的溴取代效率.由于 $\delta = 1.94$ 处谱峰与1,4结构饱和烃的化学位置略有重叠,对于精确溴含量的分析采用联苯纳-莫尔化学法进行滴定^[13,4],计算结果如表2所示,本实验中SPB-Br_n(a)的溴代率较高为94%,SPB-Br_n(b)溴代率为85%.大分子引发剂的溴代率随PB分子量的增加而略有降低,文献报道^[4]结果符合,说明较低分子量的PB更适合做大分子引发剂.

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of (A) ESPB, (B) SPB-Br_n and (C) SC-(PB-*g*-PMMA)

$$E = \frac{A(2.9) + A(2.7)}{A(2.9) + A(2.7) + A(5.4) + 0.5A(4.9)} \times 100\% \quad (1)$$

图 3(a,b) 分别为 ESPB, SPB-Br_n 的红外光谱图. 如图 3(a) 所示, 890 和 810 cm⁻¹ 处的环氧基特征吸收, 易与 1,2-结构的特征峰重叠 (890 cm⁻¹), 区分不十分明显. 如图 3(b) 所示, 通常 C—Br 的伸缩振动在 500 ~ 600 cm⁻¹ 之间, 可是被 728 cm⁻¹ 的聚丁二烯的顺式结构 C—H 键面外弯曲振动而掩盖, 但仍可从 1738 cm⁻¹ 处酯基中 —C=O 强伸缩振动峰和 1168 cm⁻¹ 处酯基的 —C—O—C 伸缩振动峰证明酯化反应成功进行. 3447 cm⁻¹ 处弱的羟基伸缩振动峰, 说明酯化开环伴随 —OH 的生成.

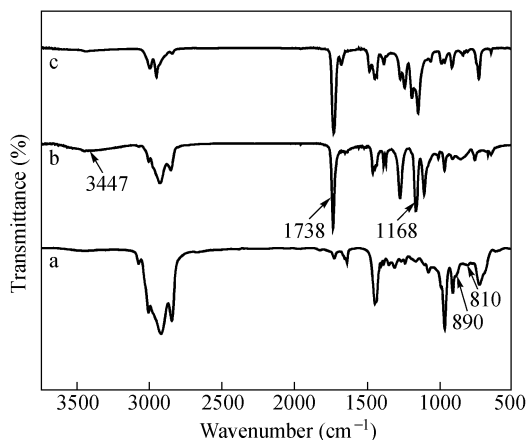


Fig. 3 FTIR spectra of (a) ESPB, (b) SPB-Br_n and (c) SC-(PB-g-PMMA)

2.2 星形梳状 PB-g-PMMA 的合成

众所周知, 大分子引发剂引发 ATRP 反应容易发生交联, 这也成为大分子引发剂发展的一个瓶颈, 人们最开始选用 CuCl/PMDETA 催化体系,

较易发生交联, 而后就引入了 Cu²⁺ 作为调节剂, 减弱 Cu⁺ 的活性, 交联问题大大改善, 但并未根除. 本文在 60℃ 和 90℃ 下, 以 CHCl₃ 为溶剂, 采用两种分子量不同的大分子引发剂 (SPB-Br_n (a) 和 SPB-Br_n (b)) 引发 MMA 聚合, 通过改变 MMA 加入量的不同合成了一系列 SC-(PB-g-PMMA) 聚合物. 由表 3 可见, 90℃ 均发生凝胶, 聚合 1 h 后物料即成果冻状. 降低聚合温度至 60℃, 采用分子量相对较小的 SPB-Br_n (a) 引发聚合时, 当投料比为 10, 25, 33 时均未产生凝胶且产物烘干后溶解良好, 但投料比为 40 时产物烘干后不溶不熔; 采用分子量较大的 SPB-Br_n (b) 引发聚合时, 产物聚合过程中未产生凝胶, 但产物烘干过程中部分交联, 这种反应现象与文献^[15-17] 叙述一致. 综合表 3 数据可以看出, 本文影响 ATRP 反应条件有 3 个因素: (1) 反应温度. 温度高, 自由基活动加快, 易产生链间自由基偶合终止, 这与多数文献报道现象一致^[15,16]; (2) 大分子引发剂链长度. 文献报道引发剂分子量多为几千 ($M_n < 1 \times 10^4$)^[15,16,19], 而本文实验数据也表明, 当大分子引发剂链过长时, 交联反应随之增加. 分子间交联, 可能是由于分子链相互缠绕所致; 分子内交联, 可能是由于单个分子反应点增多, 活性种浓度加大所致. (3) 投料比. 从 SPB-Br_n (a) 引发聚合物数据可以看出, 当 MMA/Br = 10, 25, 33 时产物均未发生交联, 而当 MMA/Br 增加到 40 时, 产物烘干后不溶不熔, 短链大分子引发剂引发 ATRP 更倾向发生分子间交联, 因为随着投料比的增加, 分子侧链长度远远大于主链长度, 分子形态更趋向于多支化 PMMA, 分子间侧链碰撞几率更大. 从 SPB-Br_n (b) 引发聚合物数据可以看出, 当 MMA/Br = 10 时, 产物未发生交联, 但增大投料比 (MMA/Br = 25, 33, 40) 时, 产物烘干后不溶不熔,

Table 3 SC-(PB-g-PMMA) synthesis by ATRP of MMA from SPB-Br_n

Temp. (°C)	M/Br ^a	SPB-Br _n (a)			SPB-Br _n (b)				
		Product	$M_{n,CPC}$ × 10 ⁻⁴	PDI	$M_{n,NMR}^b$ × 10 ⁻⁴	Product	$M_{n,CPC}$ × 10 ⁻⁴	PDI	$M_{n,NMR}^b$ × 10 ⁻⁴
90	10	SC-(PB-g-PMMA)-a1		Swelling		SC-(PB-g-PMMA)-b1		Swelling	
60	10	SC-(PB-g-PMMA)-a2	2.86	1.16	2.90	SC-(PB-g-PMMA)-b2	8.58	1.21	9.08
60	25	SC-(PB-g-PMMA)-a3	6.57	1.19	6.89	SC-(PB-g-PMMA)-b3			Insoluble
60	33	SC-(PB-g-PMMA)-a4	8.92	1.20	9.13	SC-(PB-g-PMMA)-b4			Insoluble
60	40	SC-(PB-g-PMMA)-a5		Insoluble		SC-(PB-g-PMMA)-b5			Insoluble

^aThe mol ratio of MMA to [Br]; ^b $M_{n,NMR} = M_{n,CPC}(\text{PB backbone}) + M_{n,NMR}(\text{grafts})$ ^[18]; SC-(PB-g-PMMA)-an are the SC-(PB-g-PMMA)s initiated by SPB-Br_n (a), SC-(PB-g-PMMA)-bn are the SC-(PB-g-PMMA)s initiated by SPB-Br_n (b), $M_{n,SPB-Br_n(a)} = 7.2 \times 10^3$, $M_{n,SPB-Br_n(b)} = 5.35 \times 10^4$

长链大分子引发剂引发 ATRP 更倾向发生分子内交联,因为一个大分子引发剂所含活泼 Br 较多,故接枝点密度较大,侧链间隔较小,同一分子内侧链碰撞几率较大,当侧链较短时,同一个分子内的多个侧链相互独立,碰撞几率较小;当投料量增大,侧链增长,侧链间碰撞几率增大,发生自由基偶合终止的几率随之增大.总体来讲,采用较低分子量的大分子引发剂 SPB-Br(a)引发聚合要优于较高分子量的大分子引发剂 SPB-Br(b)引发聚合.

以 SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 ($M_n = 8.92 \times 10^4$, PDI = 1.20) 为例,产物的 $^1\text{H-NMR}$ 如图 2(C) 所示,聚合物除了保留 PB 链段的特征峰外,在 $\delta = 3.6$ 出现了 MMA 上与酯基相连的甲基氢的特征峰, $\delta = 3.7$ 处出现了一个小肩峰,是链端与 Br 相连的 MMA 单元中和酯基相连的甲基氢的特征峰,表明产物中引入了 PMMA 链段.与大分子引发剂的 $^1\text{H-NMR}$ 相比, $\delta = 1.94$ 处的链接溴取代的叔碳上 2 个甲基上氢的特征峰消失,表明大分子引发剂 SPB-Br_n 中的活泼 Br 全部引发 MMA 聚合.产物 SC-(PB-*g*-PMMA) 的 FTIR 如图 3 所示,产物 SC-(PB-*g*-PMMA) 在 1730 cm^{-1} 处酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 强伸缩振动峰明显增强,表明引入了 PMMA 链段.

可溶性聚合物 SC-(PB-*g*-PMMA)-a2, SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 和 SC-(PB-*g*-PMMA)-b2 的 GPC 谱图见图 4. 由图可看到,4 种星形梳状聚合均为单峰分布、峰形对称,且分子量分布较窄,均小于 1.21 (见表 3). 表明所得系列新的聚合物组成均一,无交联副反应发生.文献[16]利用开环反应得到了同样为链中含有活泼 Br 的大分子引发剂 PB-Br_n,由此 PB-Br_n 引发 MMA 聚合,生成线性梳状的 PB-*g*-PMMA, GPC 曲线却出现肩峰,证明有副反应发生;类似 PB-PMMA 在文献^[20,21]中也有报道,但聚合物分布较宽(PDI ≥ 1.45).而本文得到了既无副反应且分子量分布又窄的 SC-(PB-*g*-PMMA).

对合成的星形梳状聚丁二烯-*g*-聚甲基丙烯酸甲酯聚合物 SC-(PB-*g*-PMMA)-a2, SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 和 SC-(PB-*g*-PMMA)-b2 进行了 DSC 测试(图 5), SC-(PB-*g*-PMMA) 的玻璃化转变温度,随聚合物结构的变化有所差异. SPB-Br_n (b) 引发生成的聚合物 SC-(PB-*g*-PMMA)-b2, 侧链分子链长度较小,主链的

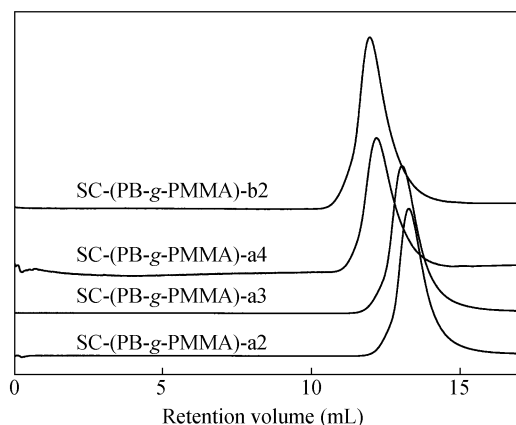


Fig. 4 GPC curves of SC-(PB-*g*-PMMA)-a2, SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 and SC-(PB-*g*-PMMA)-b2

T_g 占有主导作用,此时只有主链 PB 链段的 T_g , 比纯 PB 稍高,这与文献报道相一致^[1]. SPB-Br_n (a) 引发生成的聚合物,如 SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, 侧链较短时,聚合物有 3 个玻璃化转变温度,分别代表 PB 相, PB 与 PMMA 相容相和 PMMA 相.继续增大侧链长度, PB 与 PMMA 相容相的玻璃化转变温度消失,聚合物只出现两个玻璃化转变温度;再继续增大侧链长度,如 SC-(PB-*g*-PMMA)-a4, 聚合物只呈现 PMMA 相玻璃化转变温度.随侧链长短不同,分子形态从星形梳状共聚物 PB-*g*-PMMA 逐渐演变成支化 PMMA, 引发剂只提供了支化增长点,其性质在聚合物中体现不明显.据文献报道^[17]支化聚合物的 T_g 受聚合物的分子量、组成和端基个数的影响,本文合成的聚合物 SC-(PB-*g*-PMMA)-a2, SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 均由同一引发剂引发,接枝点相同,端基个数相同,组成大致相同,同一相区

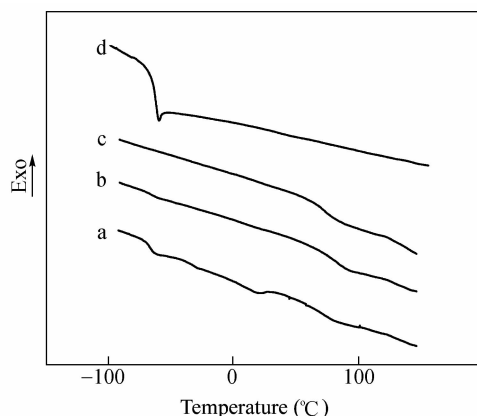


Fig. 5 DSC curves of PB-*g*-PMMA : (a) SC-(PB-*g*-PMMA)-a2, (b) SC-(PB-*g*-PMMA)-a3, (c) SC-(PB-*g*-PMMA)-a4 and (d) SC-(PB-*g*-PMMA)-b2

(PB 相区或 PMMA 相区)的 T_g 基本相同,支化聚合物的侧链长短对其 T_g 影响不大.

Table 4 Intrinsic Viscosities and Branching Factors of SC-(PB-g-PMMA)

Entry	$[\eta]_{br}^a$ (mL g ⁻¹)	$[\eta]_{lin}^b$ (mL g ⁻¹)	g'^c
SC-(PB-g-PMMA)-a2	8.1	15.4	0.53
SC-(PB-g-PMMA)-a3	9.0	28.0	0.32
SC-(PB-g-PMMA)-a4	9.5	34.7	0.27

^aIn THF (30.0 ± 0.1) °C; ^bCalculated using $[\eta]_{lin} = KM_w^\alpha$; ^c $g' = [\eta]_{br}/[\eta]_{lin}$

本实验对同一引发剂引发得到的星形聚丁二烯-g-聚甲基丙烯酸甲酯聚合物 SC-(PB-g-PMMA)-a2, SC-(PB-g-PMMA)-a3, SC-(PB-g-PMMA)-a4 进行了特性黏数测试,表 4 所示的 $[\eta]_{br}$ 是以 THF 为溶剂, (30.0 ± 0.1) °C 下测得数据. 根据 Mark-Houwink 方程^[22], 计算出相同分子量线性聚合物的 $[\eta]_{lin}$, 公式如下:

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-2} M_w^{0.698} \quad (2)$$

结果表明, SC-(PB-g-PMMA)-a2, SC-(PB-g-PMMA)-a3, SC-(PB-g-PMMA)-a4 支化因子均小于 1, 相同分子量的聚合物, 支化的 SC-(PB-g-PMMA) 的黏度均小于线性分子的黏度, 支化分子的流体力学半径小于线性分子的流体力学半径.

侧链分子链长度越长, 分子支化因子越小. 相同引发剂引发的接枝聚合物, 接枝点相同, 接枝密度相似(即支化度相同), $[\eta]_{br}$ 大致相同, 而 g' 则随侧链分子量增大而减小. 通过聚合物分子支化度的控制, 可以很好地设计和调节聚合物特性黏度, 为今后的聚合物设计提供了很好的思路 and 手段.

3 结论

本文采用活性负离子聚合与原子自由基聚合(ATRP)技术, 通过机理转移合成了一系列分子量可控, 分子量分布窄的 SC-(PB-g-PMMA). 探讨了在 SPB-Br_n 引发 MMA 的 ATRP 反应中, 聚合温度、大分子引发剂链长度以及投料比对聚合反应的影响. 确定了最优反应条件, 即在 60 °C 下采用较低分子量 ($M_n = 7.2 \times 10^3$) 的大分子引发剂在 MMA/Br = 10 ~ 33 范围内可以顺利得到目标产物. 对合成的星形梳状聚合物的组成和结构进行了表征; 并研究了星形梳状聚合物热力学性质与溶液性质. 随聚合物 PMMA 侧链增长, 聚合物依次表现出三相、两相、一相区的热力学相分离行为; 相同引发剂引发的接枝聚合物, 接枝点相同, 接枝密度相似(即支化度相同), $[\eta]_{br}$ 大致相同, 而 g' 则随侧链分子量增大而减小.

REFERENCES

- Zhang H X, Li Y, Zhang C Q, Li Z S, Li X, Wang Y R. *Macromolecules*, 2009, 42: 5073 ~ 5079
- Zhang Q M, Chen C, Zhang H X, Zhang C Q, Li Y, Jian X G. *Chinese Chem Lett*, 2010, 21: 1370 ~ 1737
- Andrea M, Pugh C. *Macromolecules*, 2006, 39: 6800 ~ 6810
- Song Tianxi (宋天喜), Li Yang (李杨), Zhang Chunqing (张春庆), Zhang Ailing (张爱玲), Wang Xinghong (王新红), Wang Yurong (王玉荣). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (2): 143 ~ 148
- Mendrek B, Trzebicka B. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1979 ~ 1993
- Lapienis G. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 852 ~ 892
- Yu X F, Zhang G. *Polymer*, 2007, 48: 2489 ~ 2495
- Li A X (李爱香), Lu Z J (鲁在君). *Science China Press (中国科学)*, 2007, 37: 31 ~ 35
- Cai Y L, Tang Y Q. *Macromolecules*, 2004, 37: 9728 ~ 9737
- Yu X F, Shi T F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 147 ~ 156
- Zuchowska D. *Polymer* 1980, 21: 514 ~ 520
- Gregorio J R, Gerbase A E, Mendes A N, Marcico P D, Rigo A. *React Funct Polym*, 2005, 64: 83 ~ 91
- Venkateswarlu P. *Anal Chem*, 1982, 54: 1132 ~ 1139
- Biswas A, Sharma B K, Willett J L, Advaryu A, Erhan S Z, Chen H N. *J Agri Food Chem*, 2008, 56: 5611 ~ 5616
- Xia J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7697 ~ 7700
- Morandi G, Pascual S, Montebault V, Legoupys S, Delorm N, Fontaine L. *Macromolecules*, 2009, 42: 6927 ~ 6931
- Gauthier M, Li W, Tichagwa L. *Polymer*, 1997, 38: 6363 ~ 6370
- Luo X L, Wang G W, Pang X C. *Macromolecules*, 2008, 41: 2315 ~ 2317
- Zetterlund P B, Kagawa Y, Okubo M. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3747 ~ 3794

20 Cheng C, Khoshdel E, Wooley K L. *NanoLett*, 2006, 6:1741 ~ 1746

21 Charvet R, Novak B M. *Macromolecules*, 2004, 37:8808 ~ 8811

22 Hirao A, Watanabe T. *Macromolecules*, 2009, 42:682 ~ 693

SYNTHESIS OF STAR-COMB COPOLYMER PB-*g*-PMMA BY MECHANISM TRANSFORMATION

Yu Zhang^{1,2}, Kai-hua Shen^{1,2}, Yan-shai Wang^{1,2}, Yu-rong Wang^{1,2}, Can Li^{1,2}, Yang Li^{1,2}

(¹Department of Polymer Science and Engineering School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(²Liaoning key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian 116024)

Abstract A series of star comb polybutadiene-*g*-poly(methyl methacrylate) graft copolymers (SC-(PB-*g*-PMMA)) with various chain lengths were synthesized with the combination of living anionic polymerization and atom transfer radical polymerization (ATRP) in sequence. First, star-shaped polybutadiene with predetermined molecular weight and microstructure was synthesized by anionic polymerization of butadiene with *n*-butyllithium initiator in the solvent of cyclohexane at 50°C for 3 h. Then the in-chain living functionalized star-shaped initiator containing bromine (SPB-Br_{*n*})s was obtained after epoxidated with performic acid *in situ* from hydrogen peroxide and formic acid, and esterification reaction with *in situ* 2-bromoisobutyrate. Finally, SC-(PB-*g*-PMMA)s were prepared from the polymerization of methyl methacrylate (MMA) and SPB-Br_{*n*} with SPB-Br_{*n*} as initiator and CuCl/CuCl₂/*N, N, N', N'', N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as catalyst and ligand by atom transfer radical polymerization in the solvent of CHCl₃ at 60°C for 8 h. A series of star comb polybutadiene-*g*-poly(methyl methacrylate) graft copolymers (SC-(PB-*g*-PMMA)) with various chain lengths were synthesized by changing the monomer ratio. The properties of the SPB-Br_{*n*} and the series of star-comb graft copolymers polybutadiene-*g*-poly(methyl methacrylate) were characterized by ¹H-NMR, FTIR, GPC and DSC. The SC-(PB-*g*-PMMA)s in solution were also examined and their thermotropic behavior were discussed. All in all, the results show that well-defined target products with controlled molecular weight and low dispersity were obtained. The phase separation and branching parameters of the copolymers varied with chain lengths.

Keywords Living anionic polymerization, ATRP, Mechanism transformation, Star-comb polymers