

• 研究论文 •

通过自缩合乙烯基氧阴离子聚合制备超支化聚甲基丙烯酸羟丙酯

贾志峰 陈 皞 颜德岳*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 由甲基丙烯酸羟丙酯通过自缩合乙烯基氧阴离子聚合(self-condensing vinyl oxyanionic polymerization)制备了端羟基的超支化聚甲基丙烯酸酯. 以氢化钾(KH)和冠醚的复合物为引发剂时, 可以得到高分子量的聚合物. 用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图证实了聚合物的超支化结构. 由于在聚合过程中存在质子转移反应, 引发剂与单体的摩尔比会影响所得聚合物的结构. 超支化聚合物的玻璃化转变温度在 $58.1\sim 81.4\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 且随着引发剂与单体的比例的减小而降低. 当引发剂与单体等摩尔比时, 所得聚合物的支化度为 0.49.

关键词 超支化聚合物; 自缩合乙烯基聚合; 甲基丙烯酸-2-羟丙酯; 氧阴离子聚合

Synthesis of Hyperbranched Poly(2-hydroxypropyl methacrylate) by Self-condensing Vinyl Oxyanionic Polymerization

JIA, Zhi-Feng CHEN, Hao YAN, De-Yue*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Hyperbranched polymethacrylates with hydroxyl end groups were prepared by means of self-condensing vinyl oxyanionic polymerization of commercially available monomer 2-hydroxypropyl methacrylate. The hyperbranched polymers with high molecular weight were obtained with the complex of potassium hydride and 18-crown-6 as the initiator. The molecular structure of the hyperbranched polymers was confirmed with ^1H and ^{13}C NMR spectra. The amount of initiator used in the polymerization could affect the structure of polymer based on a proton-transfer process. The glass transition temperature of the prepared polymers ranged from 58.1 to $81.4\text{ }^\circ\text{C}$, and decreased with decreasing the initiator to monomer ratio. When the ratio of initiator to monomer equaled 1, the degree of branching of the resulting polymer was calculated to be 0.49.

Keywords hyperbranched polymer; self-condensing vinyl polymerization; 2-hydroxypropyl methacrylate; oxyanionic polymerization

超支化聚合物由于具有独特的结构和物理性质(如良好的溶解性、大量的末端官能团)而成为十多年来高分子科学的一个研究热点^[1,2]. 超支化聚合物通常由 AB_x 型单体通过缩合反应制备. 1995 年, Fréchet 等^[3]报道了一种合成超支化聚合物的新方法, 即自缩合乙烯基聚合(self-condensing vinyl polymerization, SCVP), 将用于合成超支化聚合物的单体扩展到乙烯基单体. 用于 SCVP

聚合的单体被称为引发剂-单体(inimer), 常用 AB^* 表示, 这里 A 代表双键, B^* 代表可引发双键聚合的活性中心. 目前, 多种活性聚合方法已被用于 SCVP 聚合来制备超支化聚合物, 如活性阳离子聚合^[3]、阴离子聚合^[4]、基团转移聚合^[5]、活性自由基聚合^[6,7].

1997 年, Nagasaki 等^[8]报道了室温下乙醇钾引发甲基丙烯酸-2-(二乙氨基)乙酯(DEA) 的活性聚合. 由于氧

* E-mail: dyyan@sjtu.edu.cn

Received March 15, 2005; revised and accepted June 24, 2005.

国家自然科学基金(No. 50233030)和上海市科委基础重点基金(Nos. 03JC14046, 04JC14057)资助项目.

阴离子引发剂的亲核性较低,碱金属的醇盐通常不能引发甲基丙烯酸烷基酯类单体进行阴离子聚合. Nagasaki 认为 DEA 单体 β -酯位上的氮原子在聚合反应中起重要作用,它可与钾金属离子螯合形成配合物,从而增加氧阴离子的亲核性,引发 DEA 的聚合. 这种聚合方法被定义为氧阴离子聚合(oxyanionic polymerization)^[9,10]. 可以用氧阴离子引发聚合的单体通常是 β -酯位碳原子上连有一个供电基团的甲基丙烯酸酯类单体,如甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、甲基丙烯酸-2-(*N*-吗啉)乙酯、甲基丙烯酸-2-(三烷基硅氧基)乙酯等.

目前,用于制备超支化聚合物的大多数单体需要研究者自己合成,且合成过程繁琐. 因此,应用商品化的原料来制备超支化聚合物将具有很现实的意义. 本文选用商品化的乙烯基单体甲基丙烯酸-2-羟基丙酯(HPMA)作为原料,通过自缩合乙烯基氧阴离子聚合方法来合成端羟基的超支化聚合物,并利用核磁共振、凝胶渗透色谱、差示扫描量热仪对超支化聚合物的结构和性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 材料及试剂

甲基丙烯酸-2-羟基丙酯(HPMA, 98%, Acros)经氢化钙干燥,减压蒸馏后使用. 氢化钾(悬浮在矿物油中, 30%的固含量), Acros 公司生产. 18-冠-6 (99%, Acros)在乙腈中重结晶后真空干燥. 四氢呋喃(THF)在金属钠-二苯甲酮中回流至紫色,使用前蒸出. 苯甲酰氯(A.R.)、三乙胺(A.R.)、三氯甲烷(A.R.)等从上海试剂公司购买,直接使用.

1.2 测试方法

样品的核磁采用 Varian Mercury Plus-400 MHz 核磁共振仪(NMR)测定, d_6 -DMSO 和 $CDCl_3$ 为溶剂. 聚合物的分子量和分子量分布用带有折光指数和多角激光光散射(MALLS)双检测器的 Waters 515 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定. 色谱柱为 Waters 公司 styragel 柱(HR3, HR4, HR5). THF 为流动相,流速 1 mL/min,柱温 30 °C. 玻璃化转变温度用 Perkin-Elmer Pyris-1 差示扫描量热仪(DSC)测定, N_2 保护,升温速率为 20 °C/min.

1.3 超支化聚合物的合成

所有的玻璃仪器在使用前放入 120 °C 的烘箱内烘干过夜. 在氩气保护下,将 KH(悬浮在矿物油中)放入已知重量的 100 mL 带有支口的圆底烧瓶中,迅速用空心塞封口. 用注射器注入 5 mL 干燥的 THF,洗涤 KH,待 KH 固体沉入瓶底后,用注射器吸出瓶内的 THF,重复洗涤 3~4 次以除去矿物油. 然后减压干燥除掉四氢呋

喃,待 KH 固体粉末干燥后称重,计算出烧瓶内 KH 的质量. 将溶有 18-冠-6 的 THF 加入反应瓶后,放入冰盐浴中搅拌 30 min. 用注射器将单体加入到反应瓶中,在 -20 °C 下反应至所需时间,加入甲醇终止反应. 溶液通过 H^+ 型阳离子交换树脂,提浓后,用无水乙醚沉淀. 少量样品在沉淀前用 1H NMR 测定其双键转化率. 聚合物在 40 °C 下真空干燥 24 h.

1.4 苯甲酰氯封端反应

在 100 mL 葡萄糖瓶中,加入 0.3 g 超支化聚合物、10 mL $CHCl_3$, 3 mL 三乙胺,用翻口橡皮塞密封. 冲氩气 30 min 后放入冰水浴中冷却. 用注射器加入 1 mL 苯甲酰氯,常温下继续反应 36 h. 反应液用 HCl, NaOH 水溶液和去离子水各洗两次后用无水 $MgSO_4$ 干燥,提干氯仿后,在正己烷中沉淀. 产物在 50 °C 下真空干燥 24 h.

2 结果与讨论

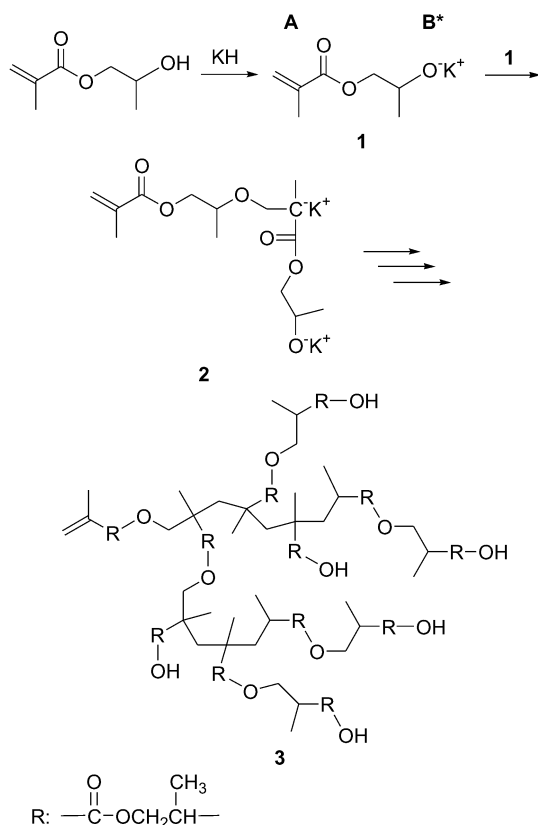
2.1 超支化聚甲基丙烯酸羟丙酯的合成

氧阴离子聚合用醇钾作引发剂,单体为 β -酯位碳原子连有一个供电子基团(如氧、氮)的甲基丙烯酸酯. 氧阴离子聚合的特点使我们可用带有羟基的甲基丙烯酸酯类单体来合成超支化聚合物. 本文用商品化单体 HPMA 作原料来合成超支化聚合物. HPMA 的 β -酯位上连有一个供电子基团(氧原子),符合氧阴离子聚合对单体的要求. 我们利用单体 HPMA 自身的羟基与氢化钾(KH)反应,生成氧阴离子(O^-K^+),以其作为引发中心,引发单体聚合. Scheme 1 给出了 HPMA 的聚合机理. HPMA 的羟基与 KH 反应后形成引发剂-单体 **1**,它含有一个双键、一个氧阴离子引发中心. **1** 的氧阴离子可引发另一个引发剂单体的双键聚合,生成二聚体 **2**. 二聚体 **2** 相当于一个 AB_2 型单体,含有一个双键,一个碳阴离子活性中心,一个氧阴离子活性中心. 碳阴离子活性中心和氧阴离子活性中心都具有活性,可进一步缩合,最终形成超支化聚合物.

聚合反应用四氢呋喃作溶剂,在 -20 °C 下反应. 反应一定时间后,加入甲醇终止,然后通过 H^+ 型阳离子交换树脂除掉钾离子,得到端羟基的超支化聚甲基丙烯酸羟丙酯 **3**. HPMA 的聚合条件及结果如表 1 所示.

2.2 分子量的测定

聚合物的分子量及其分布采用连有多角激光光散射的凝胶渗透色谱仪(GPC-MALLS)来测定. 如 Scheme 1 所示,由甲基丙烯酸羟丙酯制备的超支化聚合物含有大量的羟基. 为了避免聚合物的羟基和 GPC 柱子内填料间的缔合作用而影响分子量的测定,我们用苯甲酰氯



Scheme 1

对聚合物上的羟基进行了酯化封端. 封端后聚合物的分子量如表 1 所示. 结合酯化封端后样品的 ^1H NMR 谱图 [图 1(b)], 可以计算出封端后样品的苯甲酰基含量. 在扣除苯甲酰基的分子量后, 可得到聚合物的真实分子量 (表 1).

从表 1 中可以看出, 当以 KH 为引发剂时, 得到的聚合物分子量较小(P1~P3). 这是由于反应生成的产物中含有钾离子, 不溶于 THF 而沉淀析出, 影响反应的继续进行, 使得分子量无法进一步增加. 为了提高产物的分子量, 在聚合体系中加入与 KH 等摩尔量的冠醚(18-冠-6). 18-冠-6 与钾离子的配位作用可以增加聚合物在

有机溶剂中的溶解性以提高分子量. 另外, 由于冠醚与钾的配位作用增加了氧阴离子的亲核性, 也有利于阴离子聚合反应的进行. 通过比较表 1 中所列数据可知, 以 KH 和冠醚的复合物为引发剂制备的聚合物(P4~P6)的分子量明显高于由 KH 引发聚合制备的聚合物的分子量 (P1~P3).

由甲基丙烯酸羟丙酯制备的超支化聚合物 3 含有大量的端羟基, 聚合物可溶解于 DMSO, DMF 等极性溶剂中, 不溶于 THF 和 CHCl_3 . 酯化封端后得到的聚合物可溶于 DMSO, DMF, THF, CHCl_3 , 不溶于甲醇.

2.3 聚合物的结构分析

我们采用 ^1H NMR, ^{13}C NMR 对超支化聚甲基丙烯酸羟丙酯的结构进行了表征. 图 1 给出了样品 P5 的 ^1H NMR 谱图及各峰的归属. 图中 δ 3.2~3.5 处的峰 c 是 $-\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 的质子吸收峰, 峰 c 是氧阴离子引发双键加成时产生的, 说明醇钾引发了乙烯基聚合. 位于 δ 1.6~2.1 的峰 b 归属于聚合物主链上亚甲基的质子吸收峰 $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-]$, 峰 b 是碳阴离子引发双键加成时产生的. 碳阴离子和氧阴离子都能引发双键聚合, 这表明生成的聚合物具有超支化结构. 另外, 羟丙酯上的亚甲基、次甲基 $[-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}]$ 的质子吸收峰出现在 δ 3.5~4.0 (峰 d). 甲基质子的吸收峰在 δ 0.7~1.4 (峰 a), 端羟基的质子的吸收峰出现在 δ 4.8.

用 ^{13}C NMR 谱图和 ^{13}C DEPT135 NMR 谱图(图 2)进一步确认聚合物的超支化结构. 峰 c 和 d 是聚合物主链 $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]$ 的特征峰. 峰 h 是氧阴离子引发双键聚合产生的. 峰 b 和 e 是 $[-\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$ 和 $[-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$ 上次甲基碳原子的特征峰. 峰 g 和 f 归属于羟丙酯上亚甲基和次甲基 $[-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]$ 碳原子的吸收峰, 峰 a 是甲基的吸收峰. 各峰的归属如图所示.

支化度(Degree of branching, DB)是表征超支化聚合物最重要的结构参数. 虽然 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的谱

表 1 超支化聚甲基丙烯酸羟丙酯的聚合条件和结果

Table 1 Polymerization condition and results of hyperbranched poly(HPMA)

Entry	Molar ratio (KH/HPMA)	Time/h	Yield/%	$M_n^c \times 10^{-4}$	M_w/M_n^c	B^*^d	$M_n^e \times 10^{-4}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
P1 ^a	1/1	12	24	0.42	2.03	0.52	0.30	
P2 ^a	1/2	24	17	0.61	1.94	0.44	0.46	
P3 ^a	1/3	96	16	0.79	2.72	0.40	0.61	
P4 ^b	1/1	15	71	4.14	2.68	0.53	2.98	81.4
P5 ^b	1/2	30	53	3.56	2.29	0.44	2.70	74.2
P6 ^b	1/3	48	60	5.51	2.08	0.41	4.24	58.1

^a 引发剂为 KH; ^b 引发剂为 KH/crown 的复合物; ^c 用 GPC-MALLS 测定苯甲酰氯封端后超支化聚合物的分子量; ^d 由封端后样品的 ^1H NMR 谱图计算得出;

^e 封端前聚合物的分子量. 计算方法: $144 \times M_n / (144 + 105B^*)$, 其中 144 是 HPMA 的分子量, 105 是 $\text{PhC}=\text{O}$ 的分子量.

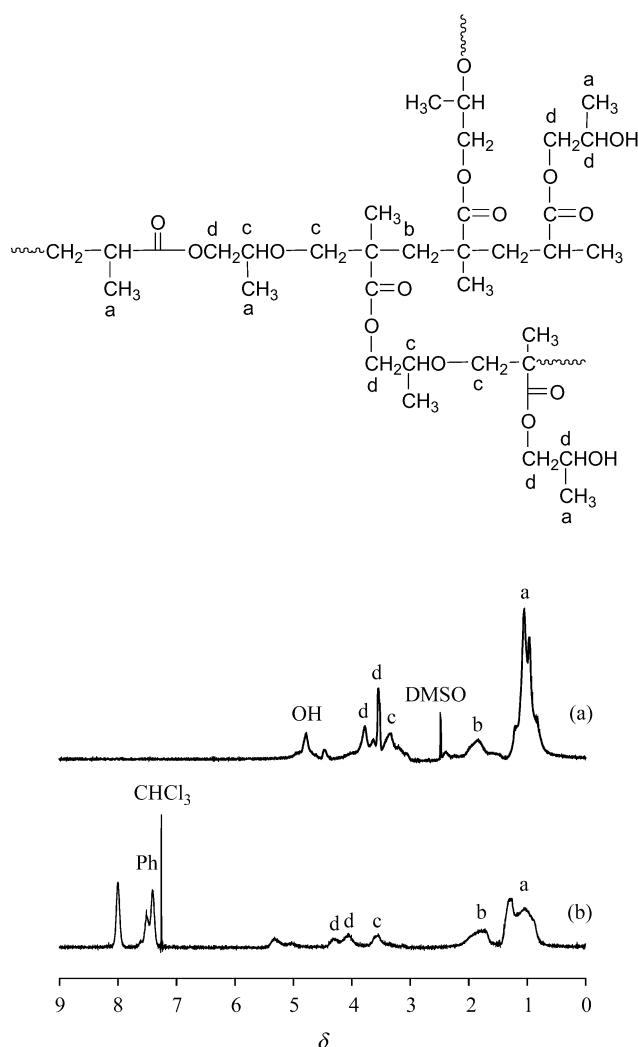


图1 P5 封端前(a)和封端后(b)的 ^1H NMR 图谱
Figure 1 ^1H NMR spectra of hyperbranched poly(HPMA) sample P5 (a) and benzoylated end-capping sample (b)

图都表明了反应得到的聚合物具有超支化结构,但是无法确定其DB. 根据对 SCVP 的理论分析,其DB可用以下公式计算^[11]:

$$\text{DB} = \frac{2(x-1+B^*)(1-B^*)}{1-(1-x)(2-B^*)} \quad (1)$$

其中 B^* 是引发点 B^* 的摩尔分数, x 是双键的转化率. 如 Scheme 1 所示, B^* (O^-K^+) 在反应终止后转变成羟基,而羟基的含量可以用苯甲酰氯封端样品的 ^1H NMR 谱图中苯基与甲基的积分面积来确定. 如图 1(b)所示,苯甲酰氯封端后苯环上氢质子的吸收峰出现在 δ 7.3~8.1,羟基的质子吸收峰完全消失,表明羟基被完全酯化. ^1H NMR 测得 P4 的双键转化率为 98%,由公式得出其DB为0.49.

Fréchet 等^[12]报道了在 4-乙烯基苄氯的 SCVP 聚合中,当催化剂用量比较小时,得到几乎线性的聚合物;

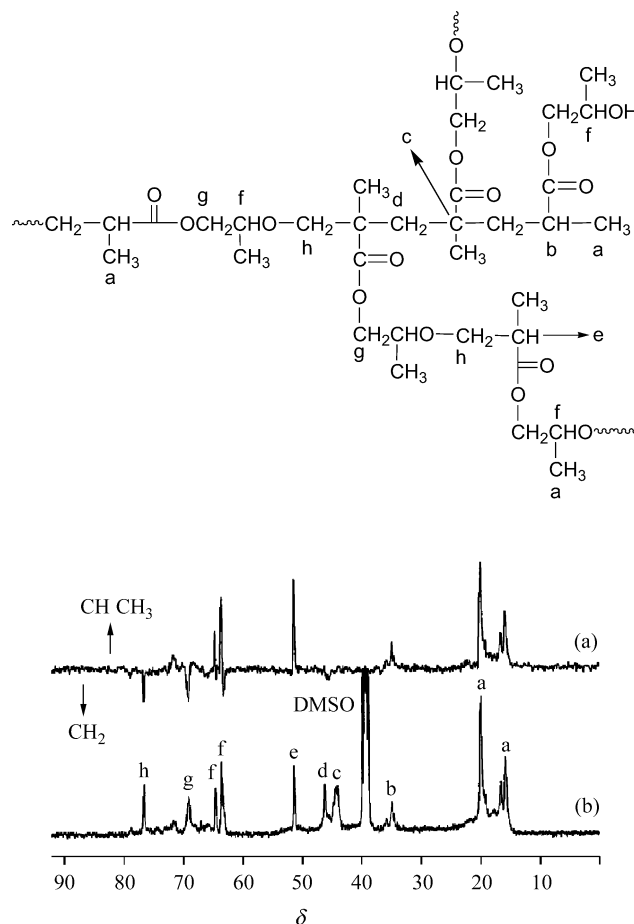
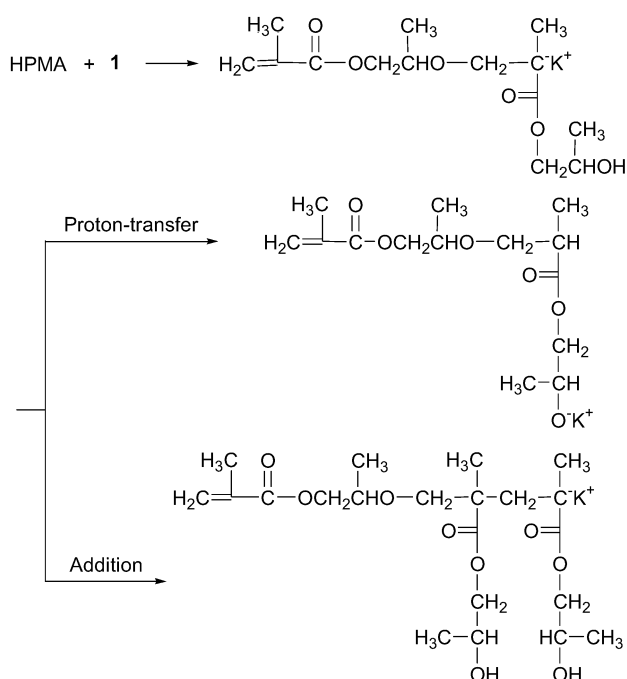


图2 P5 的 ^{13}C DEPT135 NMR (a) 和 ^{13}C NMR (b) 图谱
Figure 2 ^{13}C DEPT135 spectrum (a) and ^{13}C NMR spectrum (b) of hyperbranched poly(HPMA) sample P5

当催化剂用量比较大时,则生成超支化聚合物. HPMA 的 SCVP 聚合产物的结构也取决于引发剂的用量. 当引发剂与单体的摩尔比小于 1 时,将发生质子转移(proton transfer)过程^[13,14]. Scheme 2 为可能的聚合机理. 作为增长中心的碳阴离子有两种反应的可能性,一种是双键的加成,而另外一种是通过质子转移形成氧阴离子活性中心. 在质子转移过程中,碳阴离子将失去它的活性,新形成一个氧阴离子. 由于氧阴离子比碳阴离子更稳定,在羟基存在时,质子转移过程会比加成反应更容易进行. 聚合过程中的质子转移会导致聚合物中醚键含量增加,羟基的含量减少. 聚合物的羟基含量如表 1 所示,由于质子转移,聚合物的羟基的含量随着 KH 用量的减小而降低. 由于 P5, P6 的聚合过程存在质子转移,因此不能由公式(1)计算其支化度.

2.4 热性能

差示扫描量热仪(DSC)测定超支化聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 58.1~81.4 $^{\circ}\text{C}$,低于线性聚甲基丙烯酸羟丙酯的 T_g (95.3 $^{\circ}\text{C}$),且 T_g 随着 KH 用量的减少而降低



Scheme 2

(表 1 所示). 一般认为, 柔性的醚键会降低聚合物的 T_g . 前面已提到 KH 的用量会影响聚合物的结构, KH 的用量越少, 聚合物中醚键的含量越大. 再者, KH 的用量减少导致聚合物羟基的含量降低, 从而使聚合物中氢键减少. 因此, 聚合物的 T_g 随着 KH 用量的减少而降低.

3 结论

本文将氧阴离子聚合方法应用于自缩合乙烯基聚合, 由商品化单体甲基丙烯酸羟丙酯制备了端羟基的超

支化聚合物. 以 KH 作引发剂制备的超支化聚合物的分子量较小; 当以 KH 和冠醚的复合物为引发剂时, 可以得到高分子量的聚合物. 超支化聚合物的玻璃化转变温度和端羟基含量随着引发剂与单体的比例的减小而降低.

References

- 1 Jikei, M.; Kakimoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1233.
- 2 Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183.
- 3 Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B. *Science* **1995**, 269, 1080.
- 4 Baskaran, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1569.
- 5 Simon, P. F. W.; Radke, W.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 865.
- 6 Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10763.
- 7 Gaynor, S. G.; Edelman, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 1079.
- 8 Nagasaki, Y.; Sato, Y.; Kato, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 827.
- 9 Lijima, M.; Nagasaki, Y.; Kato, M.; Kataoka, K. *Polymer* **1997**, 38, 1197.
- 10 Lascelles, S. F.; Malet, F.; Mayada, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Macromolecules* **1999**, 32, 2462.
- 11 Yan, D.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, 30, 7024.
- 12 Weimer, M. W.; Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 955.
- 13 Chang, H. T.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2313.
- 14 Kadokawa, J.; Kaneko, Y.; Yamada, S.; Ikuma, K.; Tagaya, H.; Chiba, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 362.

(A0503154 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)