

聚合物分子刷的合成与应用

张 磊 李 文 张阿方*

(郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

摘 要 本文综述了近年来在线形聚合物、树枝状大分子及树枝化聚合物等不同聚合物的每个重复单元上,高密度地、通过不同联接方式接枝上新的聚合物侧链而形成的刷形接枝共聚物,即聚合物分子刷的研究进展。主要介绍聚合物分子刷的三种合成途径,即“大单体聚合法”、“从主链接枝法”及“接枝到主链法”,并对不同路线的特点进行分析,同时对分子刷在制备纳米杂化材料、纳米导线及智能材料等方面的应用进行了综述。

关键词 分子刷 聚合反应 可控自由基聚合 树枝状大分子

中图分类号:O631;TB383 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2006)07/8-0939-11

Synthesis and Applications of Polymer Molecular Brushes

Zhang Lei Li Wen Zhang Afang*

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract This article highlights the recent development of synthesized polymer molecular brushes, which are formed by high-densely attaching polymers via different strategies to linear polymers, dendrimers or dendronized polymers. Three different synthetic methods for molecular brushes, e. g. “grafting through”, “grafting from” and “grafting to” are detailed and compared based on the achievable molar mass and structure perfection of the resulted molecular brushes, together with some conformation dependence. Some reports on the synthesis and conformational study of peptide brushes and thermally switchable polymer brushes were also included. The applications of molecular brushes in different areas, such as nano-materials for surface modification and nano-wires are also introduced briefly.

Key words molecular brushes; polymerization; controlled radical polymerization; dendrimer

1 引言

聚合物刷是指高密度地将聚合物分子链的一端联接于各种界面或聚合物链上而形成的一种特殊均聚或共聚高分子体系^[1-4]。聚合物刷的研究在过去的 10 余年中得到广泛关注,原因一方面在于聚合物刷的结构特性使得这类聚合物可以很好地控制和改变界面或表面的物性,另一方面通过改变聚合物刷的结构或组成可以控制聚合物刷的聚集形态及其形态转换(从球形到圆柱状),因而使得聚合物刷在表面改性或修饰、纳米聚合物材料等领域的应用成为研究热点。

根据聚合物分子链所联接对象的不同,聚合物刷通常分为两类:联接于各种界面上的界面刷,以及联接于各种聚合物分子主链上而形成的聚合物分子刷。在界面刷中分子链所联接的界面包括:固态基体表面、液-液界面、液-气界面等^[5]。其联接方式一般分为两种:物理吸附和化学键合。近些年来,随着研究的不断深入,界面刷已经成功地应用在胶粒的稳定^[6]、制备化学开关^[7-10]及有机/无机杂化材料^[11,12]等方面。有人对该方面的工作作了详细的综述^[13,14]。与界面刷相比,聚合物分子刷^[15]的研究起步较晚,各种可控自由基聚合反应技术的成功发现为聚合物分子刷的研究提供了有效的合成途

径^[16]。所谓聚合物分子刷是指作为侧链的聚合物分子链的一端高密度地化学键合于线型聚合物、树枝化聚合物或树枝状大分子的主链上,从而形成的一种高密度接枝共聚物。这种支链尺寸较规整的接枝聚合物,当支链的接枝密度足够大时,由于空间位阻的原因而使这些支链与聚合物主链垂直向外伸展,以避免支链间的重叠,从而使整个聚合物分子形成类似于刷子的构型。聚合物分子刷主侧链的相对长度对其形态有很大影响。如果主链远长于侧链,分子刷将呈现柱状形态,反之,分子刷将呈现球状形态。这种单分子尺度在纳米级别、结构、体积及形状均可以得到精确、灵活控制的聚合物有望在药物输送、催化、制备纳米导线等领域得到广泛的应用,同时聚合物分子刷的独特结构使其在与不同溶液相互作用时,能够呈现许多独特的分子形态,这也为研究溶液与聚合物的相互作用提供了一个理想的平台。本文主要综述近几年聚合物分子刷的合成和应用领域取得的主要进展,星形聚合物及接枝共聚物^[17,18]不包括在内。

2 聚合物分子刷的合成

聚合物分子刷主要有三种不同合成路线:第一种是由带有聚合物侧链的大单体通过均聚制得,即大单体聚合法(grafting through);第二种是从主链接枝法(grafting from);第三种是接枝到主链法(grafting to)(图1)。大单体聚合法是指首先合成含有相应聚合物的可聚合单体,而后进行相应的聚合反应,直接合成目标聚合物分子刷。该路线的最大优点是能够很好地控制聚合物分子刷的接枝密度和结构完善性。但同时由于侧链聚合物的空间位阻效应及大单体中较低的聚合基元浓度,因此不易制备高分子量的聚合物分子刷,通常所合成聚合物分子刷的主链聚合度并不能远超过侧链聚合度,聚合物分子刷的形态多成球形或星形。从主链接枝法是指首先合成具有引发活性中心的聚合物主链,然后通过主链上的活性中心来引发第二种单体进行聚合,以制备相应的聚合物分子刷。该方法能很好地控制主链分子量分布,而对侧链的分子量分布及接枝密度的控制仍存在一定的不足。由于该路线单体选择性大,结构易于控制及调变,且实现的聚合反应方法多等特点而被广泛采用。而接枝到主链法是指首先合成具有反应性官能团的聚合物主链及侧链,通过两官能团之间的化学反应,将聚合物侧链引入到聚合物主链上。此路线可以很好地控制聚合物的主、侧链

分子量分布。然而在制备聚合物分子刷的过程中,随着接枝密度的增大,支链间的排斥力也越来越大,因而造成了接枝密度小等缺点;同时,在反应过程中由于侧链远远过量,因此反应后产物的提纯也存在一定的困难。

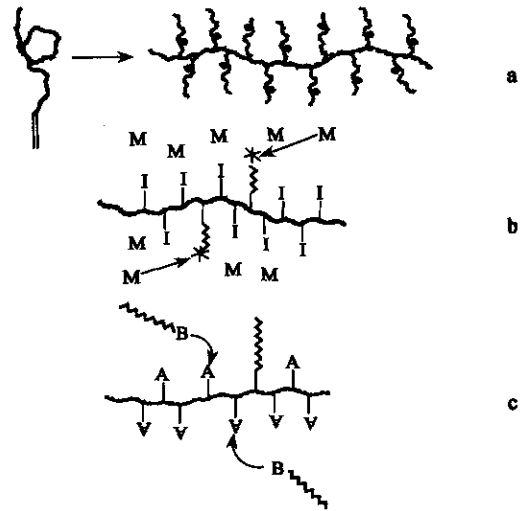


图1 聚合物分子刷的合成方式 (a)大单体聚合法 (b)从主链接枝法 (c)接枝到主链法

Fig.1 Preparation of molecular brushes by: (a) grafting through (b) grafting from (c) grafting to

2.1 大单体聚合法

到目前为止,通过大单体聚合法合成聚合物分子刷的主要聚合方法有常规自由基聚合、可控自由基聚合和过渡金属催化等。

2.1.1 常规自由基聚合

与小单体聚合相比,大单体进行自由基聚合时有以下特点(1)聚合体系通常有较大的黏度,致使凝胶效应伴随整个聚合过程(2)体系中较低的聚合基元浓度(3)链增长是通过聚合物与聚合物间的反应来实现的(4)活性中心周围较高的侧链密度。这些特点表明扩散控制对聚合反应有显著的影响。因此到目前为止,只有在高浓度的单体介质中才能得到较高聚合度的聚合物分子刷。

Tsukahara等^[19,20]通过聚合末端含有聚苯乙烯的甲基丙烯酸酯大单体,成功地合成了主链聚合度超过1 000的聚合物分子刷。研究表明,聚合物的Kuhn统计链段长为100—200 nm^[21,22],表明聚合物有较高的刚性,整个分子呈现出柱状分子刷形态。Schmidt等^[23]利用该体系以末端含有聚乙烯基吡啶的甲基丙烯酸酯作为大单体,在较高的单体浓度中,合成了柱状分子刷(重均聚合度 $DP_w \approx 890$),具体合

成路线如图 2。这种强极性的分子刷可以很容易地转化为聚电解质刷,也可以与多种金属离子实现络合。

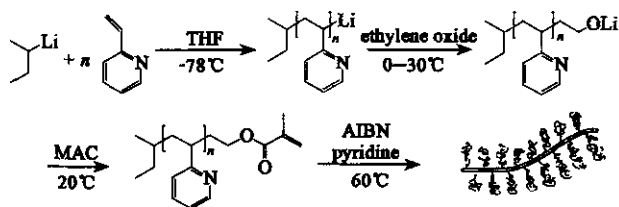


图 2 大单体聚合法制备 PVP 为侧链的分子刷^[23]

Fig.2 Synthesis of molecular brushes with PVP side chains by "grafting through"^[23]

Schmidt 等^[24]还以末端含有聚苯乙烯和聚乙烯基吡啶嵌段的甲基丙烯酸大单体在较高的浓度下进行自由基聚合,制备一种双亲性的嵌段聚合物分子刷(合成路线如图 3)。在该体系中,鉴于聚乙烯基吡啶链段靠近主链,因此这种聚合物分子刷能够形成以聚乙烯基吡啶为核,聚苯乙烯为壳的单分子双层柱状刷,并能通过调解两链段长度的比例来控制这种柱状刷的形态在各种溶剂中的稳定性。

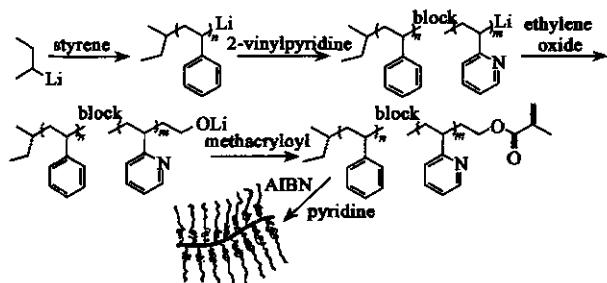


图 3 双亲性壳-核柱状聚合物刷的合成^[24]

Fig.3 Synthesis of amphipolar core-shell cylindrical brushes^[24]

Tsubaki 等^[25,26]合成了末端含有聚苯乙烯和聚己戊二烯嵌段的甲基苯乙烯大单体,通过对该单体进行聚合发现,由于自由基向聚己戊二烯上的双键发生了链转移,因此所合成的聚合物分子刷主链的聚合度并不是太高。鉴于这种情况,该研究小组又合成了末端含有聚苯乙烯和聚乙烯基吡啶为嵌段的甲基苯乙烯大单体,通过自由基聚合,合成了不同聚合度的分子刷,加入 1,4-二碘丁烷与聚乙烯基吡啶发生交联,制备了交联的聚合物分子刷。利用动、静态光散射,小角度 X 射线衍射等方法对这两种不同性质的聚合物分子刷分别进行了分析。

2.1.2 可控自由基聚合

鉴于常规自由基聚合对聚合物分子刷结构控制较差的缘故,不同研究小组开始尝试利用可控自由

基聚合来控制主链的聚合度,并取得了一定的成功。Yamada 等^[27]用活性阳离子聚合法合成末端含有聚异丁基乙烯基醚的甲基丙烯酸酯大单体(MA-PIBVE),利用原子转移自由基聚合(ATRP)技术使大单体聚合而合成聚合物分子刷。通过活性阳离子聚合与"ATRP"的结合,他们获得了主链和侧链都可控且分散度较小的聚合物分子刷(合成路线如图 4)。该体系在一定的催化条件下,单体的转化率可以达到 90% 以上。但该催化体系只能应用在单体与引发剂的比率小于 200 的情况,这就使得主链的聚合度不能超过 200。

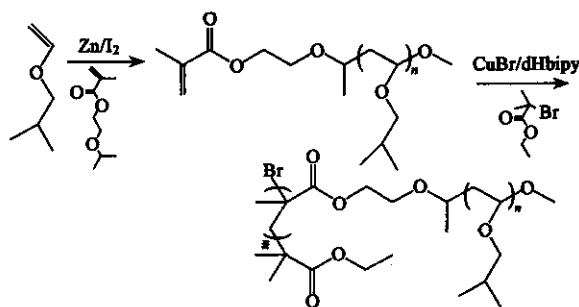


图 4 由大单体 MA-PIBVE 合成分子刷^[27]

Fig.4 Synthesis of molecular brushes by "grafting through" of macromonomer MA-PIBVE^[27]

Neugebauer 等^[28]利用原子转移自由基聚合的手段对末端含有聚环氧乙烷的丙烯酸酯大单体的聚合进行了研究。发现引发剂、溶剂、配体的选择对主链的聚合度、分子量分布有显著的影响。通过选择合适的聚合体系,能够得到较大聚合度、结构可控的聚合物分子刷。然而,对该单体利用可逆-加成断裂链转移自由基(RAFT)聚合时发现其聚合速率较大,体系中很快有凝胶出现。表明该技术不是这种单体的有效聚合方法^[29]。

2.1.3 过渡金属催化

均相茂金属引发剂以其较高的活性、单一的活性中心、较强的立构规整能力,在实现聚合物结构设计和性能控制方面有独特的优势。利用茂金属催化可以制备主链聚合度较高、分散度较低的立构规整性聚合物。然而,利用茂金属催化大单体聚合制备聚合物分子刷时,主链聚合度通常很难超过 100。最近,Neiser 等^[30,31]首次报道了利用钪系金属引发末端含有聚苯乙烯的丙烯酸酯大单体聚合,合成了较高聚合度(数均聚合度 $DP_n > 500$)的聚合物分子刷(合成路线如图 5)。鉴于聚合物分子量分布(PDI)较宽(PDI > 2)及不同体系之间引发效率的巨大差别,表明整个聚合过程并没有体现可控的性质。

作者认为主要原因有两方面:其一,聚合体系的黏度较大;其二,体系中混有一定的杂质。该研究小组对此体系作进一步的研究,在大单体聚合进行一段时间后向该体系中加入另外一种单体——甲基丙烯酸叔丁酯,首次合成了含有刚性聚合物刷和柔性聚合物的共聚物。原子力显微镜对共聚物研究表明:较亮部分应该是聚甲基丙烯酸叔丁酯柔性链。对此共聚物进行水解、中和,形成的双亲性共聚物在四氢呋喃中能够自组装成巨大的球形超分子结构。合成路线如图 6。

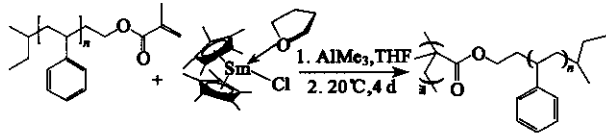


图 5 镧系金属引发大单体制备柱状分子刷^[30]

Fig.5 Polymerization of macromonomers to cylindrical brushes initiated by lanthanides^[30]

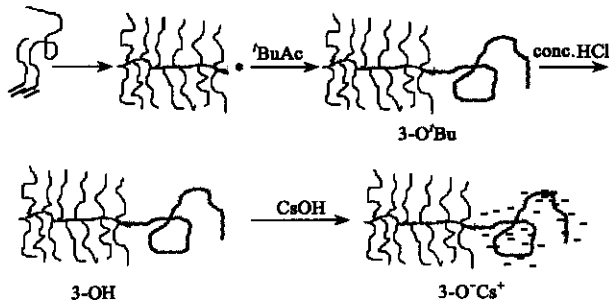


图 6 柱状聚合物刷-无规线团共聚物的合成^[31]

Fig.6 Synthesis of a cylindrical brush-coil block copolymer $3-O^-Cs^+$ ^[31]

2.2 从主链接枝法

从主链接枝法是目前为止合成聚合物分子刷的一种最为常用的方法。采用的聚合反应通常是原子转移自由基聚合、可逆-加成断裂链转移自由基聚合等。

2.2.1 可控自由基聚合

原子转移自由基聚合以温和的反应条件、聚合物结构易于控制、引发效率高、对单体的适应性强等优点在聚合物分子刷的合成中体现出了巨大的优势。

Beers 等^[32]首次应用该体系成功地合成了结构规整的聚合物分子刷。通过原子转移自由基聚合、酯化反应(溴代异丁酰溴)合成结构规整的大分子引发剂,该引发剂通过原子转移自由基聚合来引发苯乙烯或丙烯酸叔丁酯聚合生成聚合物分子刷,合成

路线如图 7。

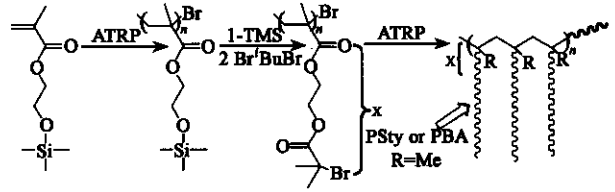


图 7 利用原子转移自由基聚合合成分子刷^[32]

Fig.7 Synthesis of molecular brushes by atom transfer radical polymerization^[32]

Neugebauer 等^[28]利用原子转移自由基聚合引发末端含有聚环氧乙烷的丙烯酸酯大单体聚合合成分子刷,合成路线如图 8。作者研究了 $CuCl/CuCl_2/dNbpy$ [二-(2-丁基)戊基]联吡啶与 $CuBr/CuBr_2/dNbpy$ 两种催化体系对聚合反应的影响。两种催化体系在反应时间较短、转化率较低的情形下对分子刷结构控制较好,反应时间过长容易产生凝胶,对聚合物结构控制较差。同时,大单体中环氧乙烷的聚合度对聚合反应有较大的影响,环氧乙烷聚合度较大的大单体在很短的时间内就有凝胶出现。

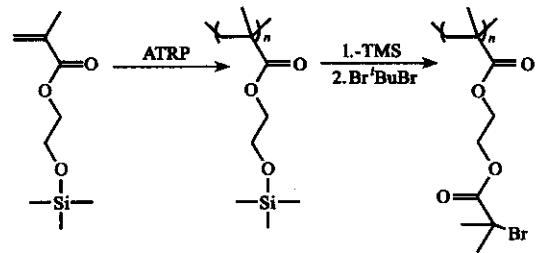


图 8 含有聚环氧乙烷的双重分子刷的合成^[28]

Fig.8 Synthesis of double-grafted PEO brushes via atom transfer radical polymerization^[28]

Matyjaszewski 等^[33]用引发剂 $3Br^tBu$ 和 $4Br^tBu$, 同样以 HEMA-TMS 为合成主链聚合物的单体,再通过 ATRP 的手段、“grafting from”的方式引发丙烯酸

正丁酯聚合分别合成了具有三枝和四枝的非线形聚合物分子刷,合成路线如图 9。研究表明:CuBr/dNbpy 对于该聚合体系而言并不是理想的催化剂,容易产生双基终止,使聚合物分子刷分子量分布加宽,而 CuCl/CuCl₂/dNbpy 体系是该聚合反应较理想的催化体系,所合成的聚合物分子刷分子量高且分散度较小。原子力显微镜测定显示这些分子刷呈蠕虫状形态吸附在云母上,由于 tBuAc 中的极性部分和云母底物的强烈相互作用力,它的几个小刷子均呈伸展状。

Schmidt 等^[34]利用原子转移自由基聚合合成了以甲基丙烯酸羟乙酯为主链的大分子引发剂,并以 CuBr/Me₄cyclam 为催化体系成功地合成了以异丙基丙烯酰胺(PNiPAAm)为侧链的温敏性分子刷。因为聚异丙基丙烯酰胺(PNiPAAm)随温度的变化十分明显,最低临界溶解温度(LCST)为 32℃。在 LCST 以下,PNiPAAm 的酰胺基与水分子形成氢键,使侧链处于伸展状态;在 LCST 以上,该氢键断裂,PNiPAAm 中烷基的疏水性增加,侧链处于收缩状态。因此这种分子刷可以根据外界温度的变化自动改变自身的形态,实现了分子刷由柱状到球状形态的转化。这为设计、实现分子机器提供了一种模型,这种分子机器的不同行为可以通过温度变化来控制。

You 等^[35]也以树枝状聚合物为引发剂,通过 NiPAAm 的 ATRP 成功制备了球形、温敏性聚合物分子刷。

Börner 等^[36]首先利用原子转移自由基聚合引

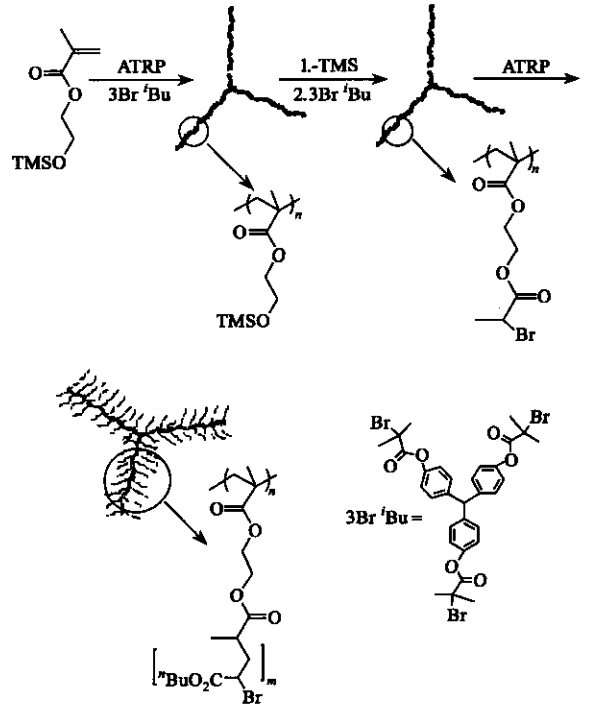


图 9 非线性分子刷的合成^[33]

Fig.9 Synthesis of three-arm star molecular brushes by ATRP^[33]

发甲基丙烯酸甲酯聚合,并向该聚合体系中周期性地加入经过保护的甲基丙烯酸羟己酯单体,制备梯度共聚物,该共聚物与溴代异丁酰溴发生酯化反应,生成大分子引发剂,CuBr/CuBr₂/dNbpy 催化体系下,引发丙烯酸正丁酯聚合,生成梯度分子刷,合成路线如图 10。原子力显微镜研究表明,该单分子刷有一

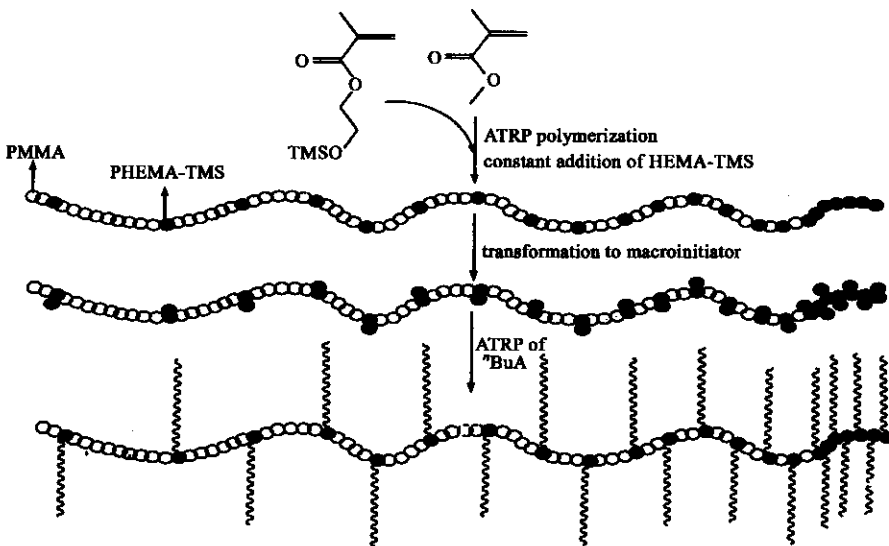


图 10 梯度聚合物刷的可控合成^[36]

Fig.10 Synthesis of molecular brushes with gradient in grafting density via ATRP^[36]

个巨大的“头部”和一个细小的“尾巴”。

Qin 等^[37]合成了主链分别是两嵌段和三嵌段的聚合物分子刷。合成步骤包括 (1) 利用 ATRP 分别引发甲基丙烯酸十八烷酯(ODMA) 甲基丙烯酸羟己酯以制备单官能团、双官能团的大分子引发剂; (2) 这两种大分子引发剂分别引发甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸十八烷酯聚合, 制备两、三嵌段共聚物 (3) 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。合成路线如图 11。在合成的聚合物分子刷中, 由于十八烷基之间的范德华力及其易于结晶的特性, 这些聚合物分子刷多以二聚体、多聚体、球形聚合体的形式存在。

张阿方和 Schlüter 等^[38]在二代的树枝化聚合物单分子表面引入引发活性中心, 通过引发甲基丙烯酸甲酯进行原子转移自由基聚合, 合成了分子尺寸更大、接枝密度更高(每个主链重复单元含有 4 个支链)的聚合物分子刷, 合成路线如图 12。研究表明, 利用 CuBr/PMDETA(五甲基二乙三胺)催化体系, 以 DMF 为溶剂进行聚合反应时, 溶剂的用量对聚合反应过程中的分子内或分子间的活性自由基偶联反应影响较大, 能够直接影响聚合物的溶解性及结构完善性。用原子力显微镜观测发现这类超大型聚合物分子刷在不同极性的基体表面可以表现出完全不同的形态。

由于对环境友好及在生化方面的巨大的潜在应用价值, 具有较高水溶性的导电聚合物成为了研究热点^[39]。Balamurugan 等^[40]利用原子转移自由基聚合合成了以聚噻吩为主链, 异丙基丙烯酰胺为侧链的分子刷。以 FeCl₃ 为氧化-偶联剂, 使含有活性中心的噻吩单体进行氧化-偶联聚合反应^[41], 生成大分子引发剂, 在 CuBr/PMDETA 催化体系下, 引发 NiPAAm 聚合合成聚合物刷, 合成路线如图 13。作者研究了这种较高水溶性(11g/L)的温敏型聚合物在水溶液的温度发生变化时, 由于侧链构型的变化而导致聚合物主链电子跃迁的变化。这种独特的光电转换使聚合物在生物传感器、荧光热致型材料及超分子材料方面有潜在的应用价值。

Börner 等^[42]利用原子转移自由基聚合手段合成了侧链是嵌段聚合物的分子刷。合成的大分子引发剂在 CuBr/CuBr₂/dNbpy、CuBr/dNbpy 催化体系下, 合成了以聚丙烯酸正丁酯为核、聚苯乙烯为壳的聚合物分子刷, 合成线路如图 14。因为聚苯乙烯与聚丙烯酸正丁酯的玻璃化转变温度差别较大, 因此, 在室温下两者体现出不同的刚、柔性。这种侧链大大提

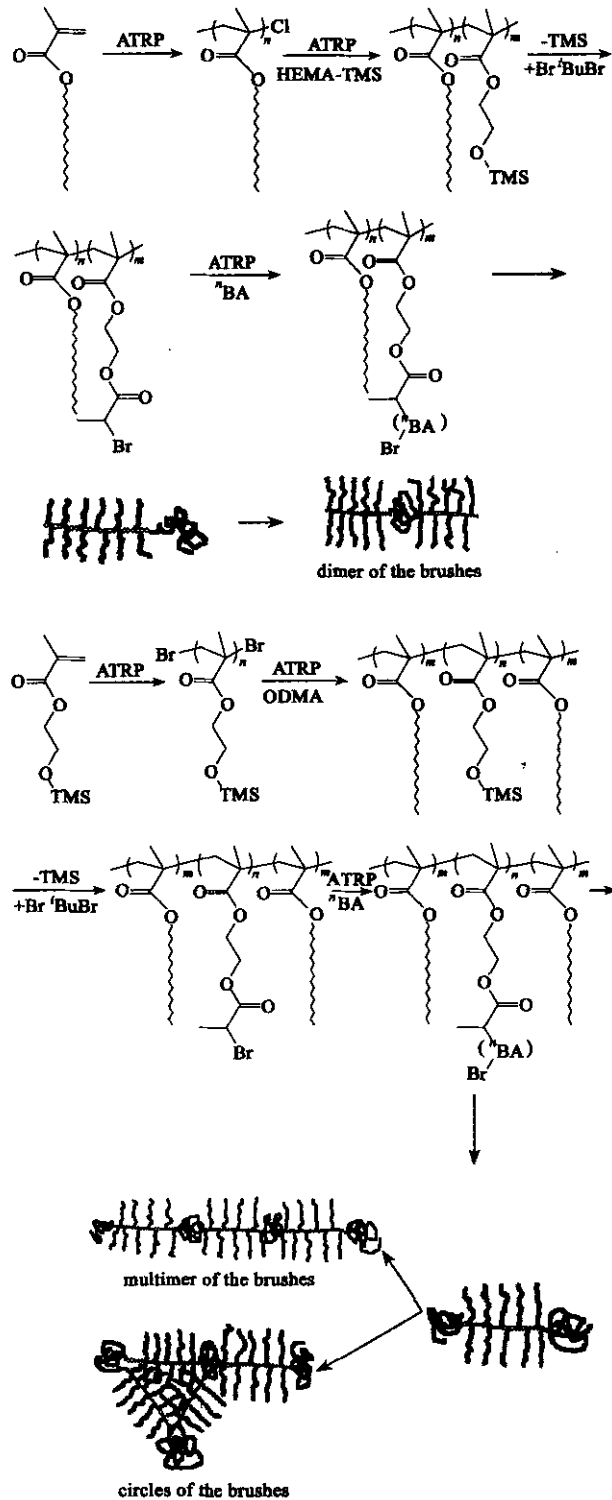


图 11 主链含有聚甲基丙烯酸十八烷酯分子刷的合成及其在云母表面的聚集形态^[37]

Fig.11 Synthesis of molecular brushes with poly(octadecyl methacrylate) block segment and aggregation of molecular brushes on mica surface^[37]

高了主链的刚性。研究表明, 主链上每个聚合单元

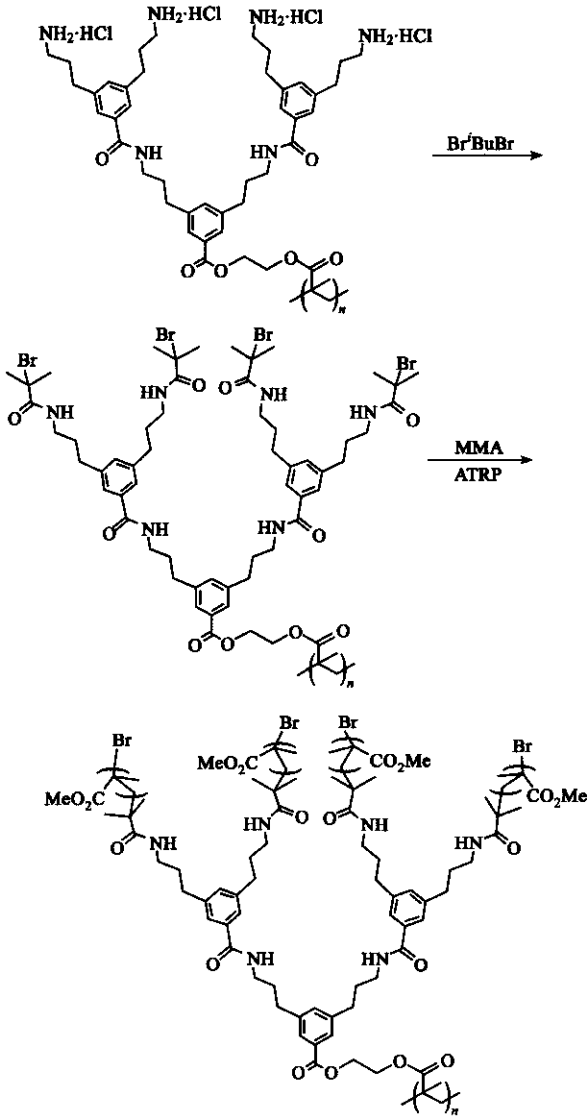


图 12 基于树枝化聚合物的聚合物刷的可控合成^[38]

Fig.12 Synthesis of hairy dendronized polymers via atom transfer radical polymerization^[38]

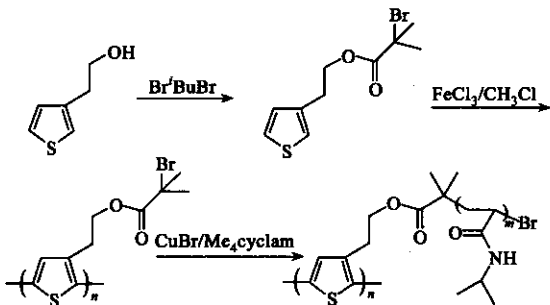


图 13 较高水溶性的热致型聚合物刷的可控合成^[40]

Fig.13 Synthesis of highly water-soluble thermo-chromic polymer brushes via ATRP^[40]

的长度 L_m 为 0.22 nm ($L_{max} = 0.25$ nm),使刷子主链几乎完全伸展开来。用原子力显微镜(AFM)观察到

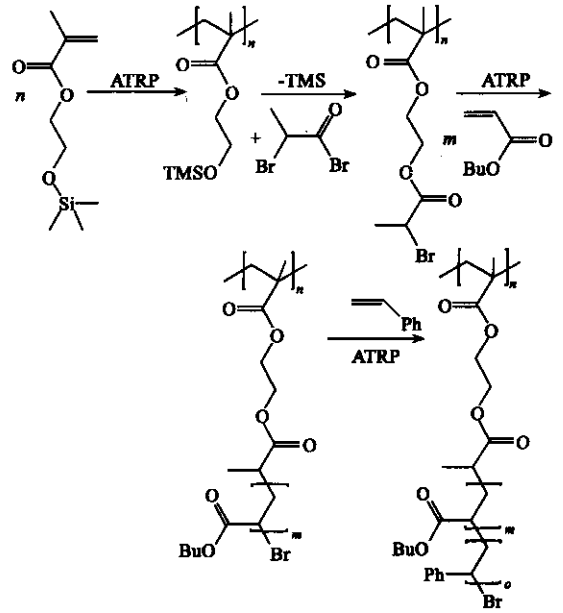


图 14 侧链是嵌段的分子刷的可控合成^[42]

Fig.14 Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains via ATRP^[42]

它呈现蠕虫状形态。

Müller 研究小组^[43,44]应用该体系制备了多种双亲性的壳-核聚合物分子刷,这些刷子的壳-核分别是聚苯乙烯与聚丙烯酸、聚丙烯酸与聚苯乙烯、聚丙烯酸正丁酯与聚丙烯酸、聚丙烯酸与聚丙烯酸正丁酯。合成路线如图 15。合成步骤包括(1)利用阴离子聚合合成聚甲基丙烯酸羟乙酯主链,并与溴代异丁酰溴发生酯化反应生成大分子引发剂(2)该大分子引发剂在 $CuBr/PMDETA$ 催化体系下,引发第一种单体聚合(3)加入第二种单体形成嵌段聚合物刷(4)该聚合物分子刷进行水解,使聚丙烯酸叔丁

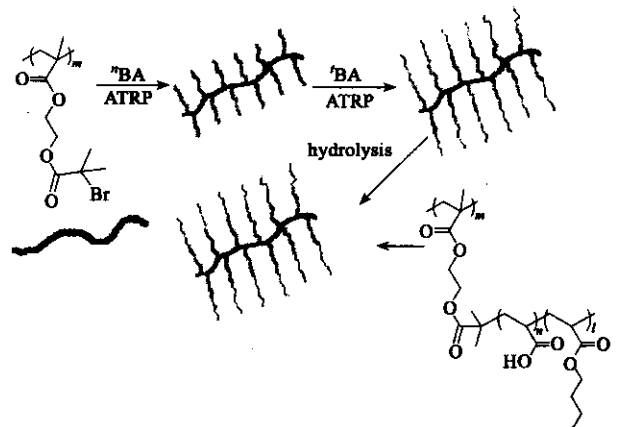


图 15 双亲性壳-核聚合物刷的可控合成^[43,44]

Fig.15 Synthetic procedure for amphiphilic core-shell cylindrical brushes via ATRP^[43,44]

酯水解生成聚丙烯酸。这类聚合物能通过改变溶剂 (CDCl_3 或 $\text{CDCl}_3/\text{CDOD}$) 而呈现出各向异性型。此聚合物分子刷能集结成嵌段共聚物胶束, 形成类似蠕虫状分子胶团, 与纯粹的嵌段共聚物胶束相比, 因侧链以共价键连于主链上, 致使分子刷对环境很稳定, 而且主、侧链的长度可以精确控制。这种亲水性的核可以和不同的金属离子进行络合、配位, 以制备多种结构新奇的有机/无机杂化材料。

Vosloo 等^[45]研究了利用可逆-加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)技术制备聚合物分子刷。首先通过 RAFT 技术, 使丙烯酸正丁酯与含有活性酯的丙烯酸酯进行无规共聚(两者的竞聚率大致相同), 合成聚合物刷主链。通过亲核取代反应, 使活性酯转化为 RAFT, 以引发丙烯酸正丁酯聚合, 制备聚合物分子刷。合成路线如图 16。在整个聚合过程中, RAFT 体现出了对聚合物分子量分布良好的可控性。

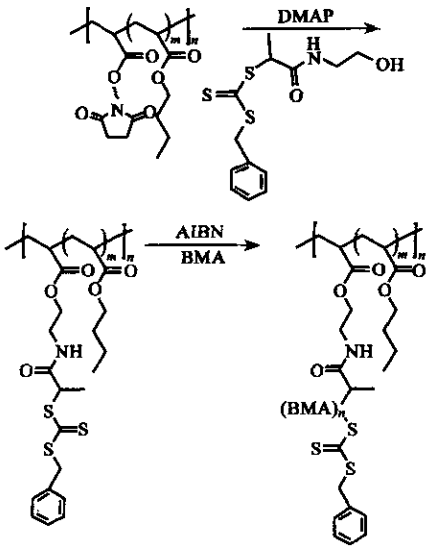


图 16 利用可逆-加成断裂链转移技术与活性酯合成分子刷^[45]

Fig.16 Synthesis of comblike poly (butyl methacrylate) via RAFT and an activated ester^[45]

2.2.2 其他聚合方法

Schmidt 等^[46]和 Deming 等^[47]研究了利用胺引发酸酐聚合机理制备多肽聚合物分子刷。Schmidt 研究小组利用传统自由基聚合制备含有保护胺基的聚合物主链, 并通过水解, 生成大分子引发剂引发相应氨基酸酸酐聚合制备多肽分子刷。合成路线如图 17。研究表明, 该多肽分子刷的接枝密度较低, 同时侧链的聚合度较小 ($\text{DP}_n < 5$), 主要原因可能是该聚合体系中存在胺-胺盐的动态平衡, 使引发效率较低^[48]。

Higashi 等^[49, 50]采用树枝状大分子的端胺基引

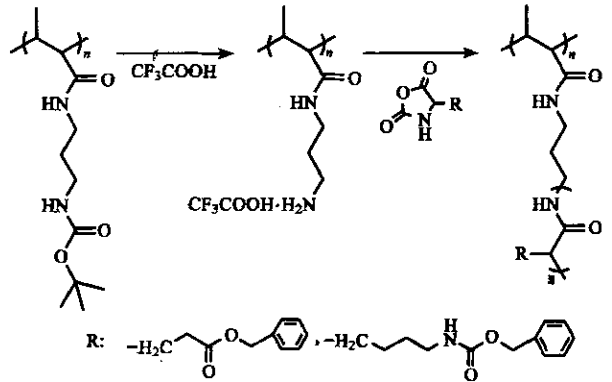


图 17 利用开环聚合合成柱状多肽刷^[46]

Fig.17 Synthesis of cylindrical polypeptide brushes by ring opening polymerization^[46]

发苯酯保护的谷氨酸酸酐聚合, 合成了球状的多肽分子刷, 合成线路如图 18 所示。核磁共振与圆二色谱研究表明, 树状大分子表面的接枝效率较高并且超过 90% 的多肽呈现 α 螺旋构型, 并且这种构型在有机溶剂、水、固体表面有较高的稳定性。这种分子刷将为人工合成蛋白提供很好的模板。

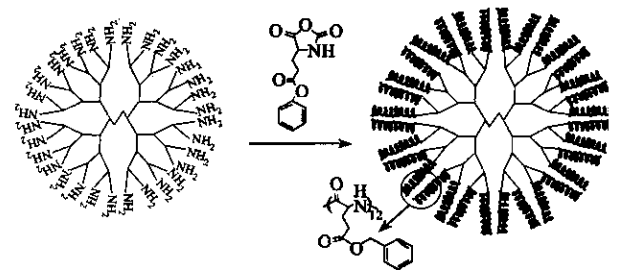


图 18 由树状大分子合成球状分子刷^[49, 50]

Fig.18 Synthesis of spherical molecular brushes by attachment of peptides to dendrimer^[49, 50]

张阿方等^[51]研究了利用开环移位聚合(ROMP)技术在二代的树枝化聚合物分子表面制备高密度分子刷。首先通过活性酯法在脱保护的树枝化聚合物表面引入降冰片烯, 在 Grubbs 催化体系下进一步进行降冰片烯的开环聚合, 合成高接枝密度的分子刷。合成路线如图 19。

2.3 接枝到主链法

如前所述, 应用该技术制备聚合物分子刷时, 由于空间位阻导致的接枝效率较低及后处理较困难等缘故, 该技术到目前为止并没有得到广泛应用。Alain 等^[52, 53]用接枝到主链法, 以氯乙基乙烯基醚 (CEVE) 的低聚物为主链、聚苯乙烯 (PS) 为侧链, 合成了以 4 个梳形聚苯乙烯刷作为支链的星形聚合物。合成路线如图 20。氯乙基乙烯基醚聚合物和

聚苯乙烯都可通过活性聚合获得,其分散度都很小,分子刷结构比较规整。且两者又有高效的耦合反应,因此合成的聚合物分

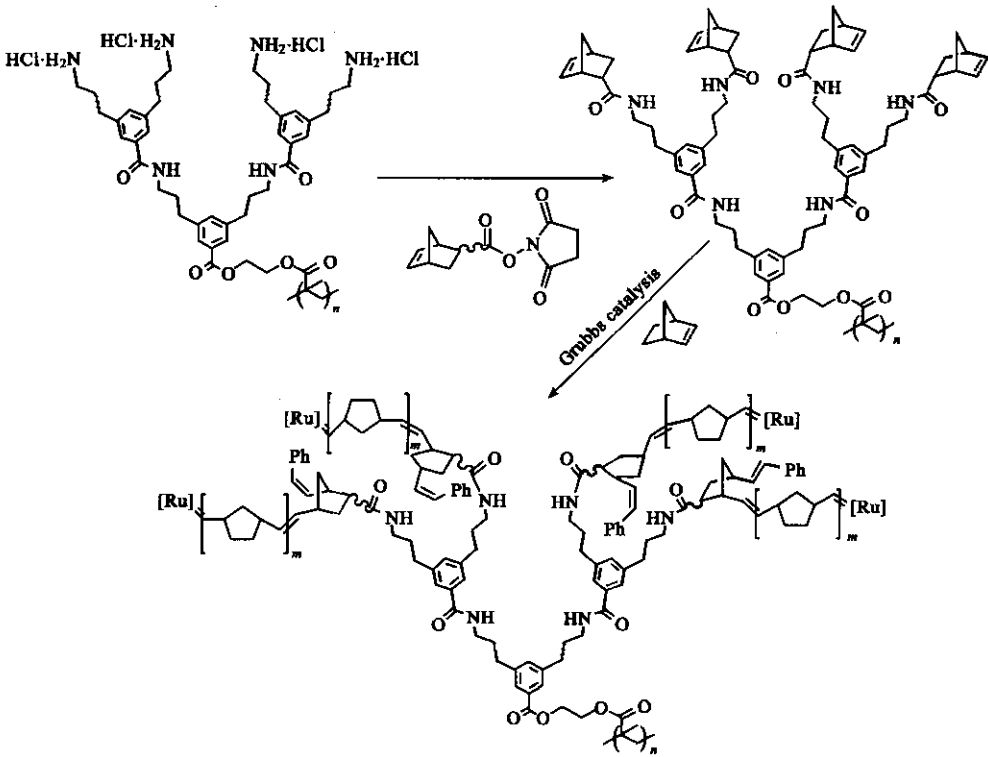


图 19 开环移位聚合法合成高密度分子刷^[51]

Fig.19 Synthesis of hairy dendronized polymers via ROMP^[51]

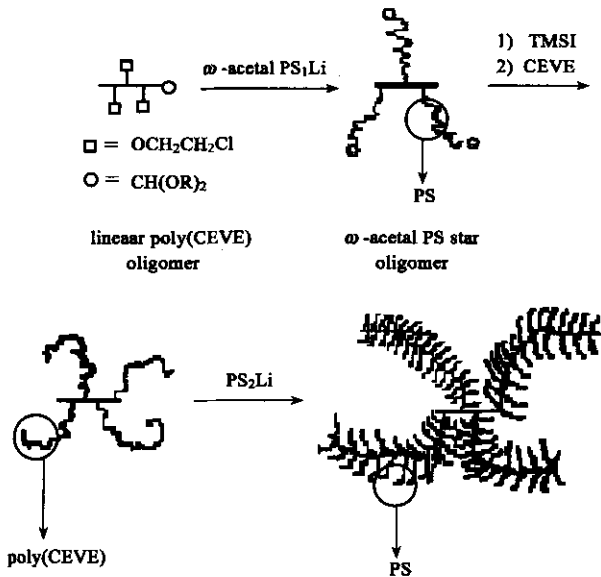


图 20 利用接枝到主链法合成星型分子刷^[52, 53]

Fig.20 Synthesis of star molecular brushes by "grafting to"^[52, 53]

2.4 其他合成方法

Neugebauer 等^[54]通过“大单体聚合”与“从主

链接枝法”的混合应用,合成了侧链为不同聚合物的分子刷。合成路线如图 21。在该聚合体系中,作者首先利用大单体路线使甲基丙烯酸羟乙酯与末端含有聚环氧乙烷的丙烯酸酯大单体进行共聚,将共聚

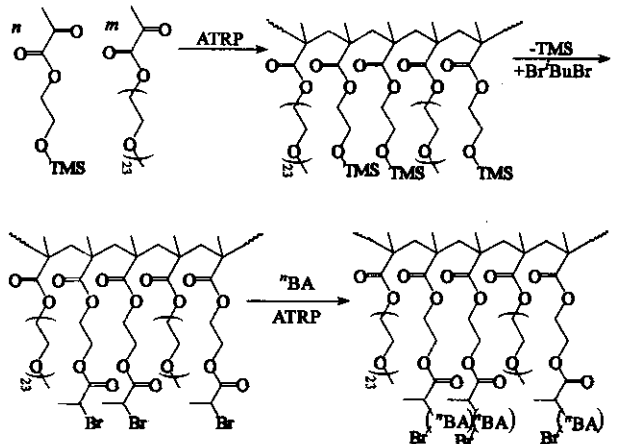


图 21 侧链含有聚环氧乙烷与聚丙烯酸正丁酯的分子刷的可控合成^[54]

Fig.21 Synthesis of heterografted PEO-PⁿBA brushes by "grafting from" and "grafting through"^[54]

物转化为大分子引发剂,以 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{dNbpy}$ 引发丙烯酸正丁酯聚合,生成聚合物分子刷。研究表明,由于甲基丙烯酸羟己酯与大单体的竞聚率存在差异,因此分子刷主链倾向于形成梯度聚合物,同时,大单体在聚合时的含量一般不能超过 30%(摩尔比),否则聚环氧乙烷将对活性中心形成包埋,降低引发效率。

3 聚合物分子刷的应用

3.1 纳米导线

Schmidt 等^[55]通过大单体路线合成了长径比较大的双亲性聚合物分子刷。这种分子刷在甲苯溶剂中形成以聚 2-乙烯基吡啶为核、聚苯乙烯为壳的柱状刷。在甲苯溶剂中将 HAuCl_4 沉积到聚合物分子刷上,由于聚 2-乙烯基吡啶与这种无机盐的强烈的相互作用,这种无机盐在聚合物分子刷的核上形成沉积,利用电流、紫外光或化学还原试剂将无机盐还原为金属离子,根据核所负载的无机盐的多少及还原条件,可以形成金属簇及纳米导线。所形成的纳米导线中,金属粒子在聚合物壳内,而聚合物的壳则是纳米导线的绝缘层。

Müller 等^[56,57]报道了以聚丙烯酸为核的双亲性柱状聚合物分子刷与金属离子螯合以形成螯合分子刷,制备纳米导线。这种以 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 与聚丙烯酸相互作用而形成的螯合分子刷,结构和长度可以利用可控聚合进行精确的控制,因此可以制备预定长度和结构的纳米导线。

3.2 纳米材料

张阿方等^[38,51]采用 ATRP 和 ROMP 可控/活性聚合反应技术,从脱保护的树枝化聚合物表面通过形成相应聚合引发中心,进一步通过聚合反应,在原来的树枝化聚合物表面引入新的聚合物链,从而合成分子尺寸更大、接枝密度更高(每个主链重复单元中含有两个以上支链)的聚合物分子刷。采用 SFM 对由 ATRP 合成的树枝化聚合物刷单分子测定表明,其中最亮的线是树枝化聚合物主链,而连接在主链上短细并且高度较低(亮度较低)的是由 ATRP 形成的聚合物(PMMA)侧链。聚合物分子刷的最大长度超过 1 000 nm,直径达 30 nm,这可能是迄今为止合成的最大尺寸聚合物单分子。

近些年来,将聚合物分子刷作为模板以陈化无机纳米晶体,制备结构新颖的无机/有机纳米杂化材料也取得了一定的进展^[58]。

4 结论与展望

综上所述,聚合物分子刷作为一种独特的高分子体系,其研究已经取得了可喜的进展。目前聚合物分子刷的结构设计主要从两个方面进行:一是主链结构的聚合度及分散性,二是侧链结构的规整性及接枝密度。目前,高分子量的聚合物分子刷不但可以通过传统自由基聚合来实现,也可以通过可控自由基聚合来实现。分子刷已经在光电、智能材料等领域得到一定的应用。相信不久的将来这类结构独特的高聚物将在生物医药、催化、光电材料等行业得到进一步的发展。

参 考 文 献

- [1] Milner S T. *Science*, 1991, 251: 905—914
- [2] Leduc M R, Hawker C J, Dao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 11111—11118
- [3] Inoue K. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25: 453—571
- [4] Schlüter A D. *Top. Curr. Chem.*, 1998, 197: 165—191
- [5] Halperin A, Terrell M. *Adv. Polym. Sci.*, 1992, 100: 31—69
- [6] Clayfield E J, Lumb E C. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 22: 269—284
- [7] Ito Y, Ochiai Y, Park Y S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 1619—1623
- [8] Ito Y, Park Y S, Imanishi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 2739—2740
- [9] Ito Y, Nishi S, Park Y S, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 5856—5859
- [10] Ito Y, Park Y S, Imanishi Y. *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, 18: 221—224
- [11] Velten U, Shelden R A, Caseri W R, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 3590—3597
- [12] Velten U, Tossati S, Shelden R A, et al. *Langmuir*, 1999, 15: 6940—6945
- [13] Pyun J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, 24: 1043—1059
- [14] Zhao B, Brittain W J. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25: 677—710
- [15] Zhang M, Müller A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2005, 43: 3461—3481
- [16] Pyun J, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, 24: 1043—1059
- [17] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 2921—2970
- [18] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 3689—3746
- [19] Tsukahara Y, Mizuno K, Segawa A, et al. *Macromolecules*, 1989, 22: 1546—1552
- [20] Tsukahara Y, Tsutsumi K, Yamashita Y, et al. *Macromolecules*, 1990, 23: 5201—5208
- [21] Wintermantle M, Fischer K, Gerle M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34: 1472—1474

- [22] Wintermantle M , Schmidt M. *Macromol. Rapid Commun.* , 1994 , 15 : 279—284
- [23] Dziezok P , Sheiko S S , Fischer K , et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 1997 , 36 : 2812—2815
- [24] Djalali R , Hugenberg N , Fischer K , et al. *Macromol. Rapid Commun.* , 1999 , 20 : 444—449
- [25] Ishizu K , Tsubaki K , Ono T. *Polymer* , 1997 , 39 : 2935—2939
- [26] Tsubaki K , Ishizu K. *Polymer* , 2001 , 42 : 8387—8393
- [27] Yamada K , Miyazaki M , Ohno K , et al. *Macromolecules* , 1999 , 32 : 290—293
- [28] Neugebauer D , Zhang Y , Pakula T , et al. *Macromolecules* , 2003 , 36 : 6746—6755
- [29] Chiefari J , Rizzardo E. *Handbook of Radical Polymerization*. New York : Wiley , 2002
- [30] Neiser M W , Okuda J , Schmidt M. *Macromolecules* , 2003 , 36 : 5437—5439
- [31] Neiser M W , Muth S , Kolb U , et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2004 , 43 : 3192—3195
- [32] Beers L K , Gaynor S G , Matyjaszewski K , et al. *Macromolecules* , 1998 , 31 : 9413—9415
- [33] Matyjaszewski K , Qin S , Boyce J R , et al. *Macromolecules* , 2003 , 36 : 1843—1849
- [34] Li C M , Gunari N , Fischer K , et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2004 , 43 : 1101—1104
- [35] You Y Z , Hong C Y , Pan C Y , et al. *Adv. Mater.* , 2004 , 16 : 1953—1957
- [36] Börner H G , Duran D , Matyjaszewski K , et al. *Macromolecules* , 2002 , 35 : 3387—3394
- [37] Qin S H , Matyjaszewski K , Xu H , et al. *Macromolecules* , 2003 , 36 : 605—612
- [38] Zhang A F , Barner J , Gössel J , et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2004 , 43 : 5185—5188
- [39] Grodzinski J J. *Polym. Adv. Technol.* , 2002 , 13 : 615—625
- [40] Balamurugan S S , Bantchev G B , Yang Y M , et al. *Angew. Chem.* , 2005 , 117 : 2—5
- [41] Leclerc M , Martinez F , Wegner G. *Macromol. Chem.* , 1989 , 190 : 3105—3116
- [42] Börner H G , Beers K , Matyjaszewski K , et al. *Macromolecules* , 2001 , 34 : 4375—4383
- [43] Cheng G L , Böker A , Zhang M F , et al. *Macromolecules* , 2001 , 34 : 6883—6888
- [44] Zhang M F , Breiner T , Mori H , et al. *Polymer* , 2003 , 44 : 1449—1458
- [45] Vosloo J , Tonge M P , Fellows C M , et al. *Macromolecules* , 2004 , 37 : 2371—2382
- [46] Zhang B , Fischer K , Schmidt M. *Macromol. Chem. Phys.* , 2005 , 206 : 157—162
- [47] Deming T J. *Adv. Mater.* , 1997 , 9 : 299—311
- [48] Dimitrov I , Schlaad H. *Chem. Commun.* , 2003 , 2944—2945
- [49] Higashi N , Koga T , Niwa N , et al. *Chem. Commun.* , 2000 , 361—362
- [50] Higashi N , Koga T , Niwa N , et al. *Adv. Mater.* , 2000 , 12 : 1373—1375
- [51] Zhang A , Schlüter A D. *Polym. Prepr.* , 2003 , 44 : 524—525
- [52] Deffieux A , Schappacher M. *Macromolecules* , 1999 , 32 : 1797—1802
- [53] Schappacher M , Deffieux A. *Macromolecules* , 2000 , 34 : 4712—4723
- [54] Neugebauer D , Zhang Y , Pakula T , et al. *Polymer* , 2003 , 44 : 6863—6871
- [55] Djalali R , Li S Y , Schmidt M. *Macromolecules* , 2002 , 35 : 4282—4288
- [56] Mori H , Müller A H E. *Prog. Polym. Sci.* , 2003 , 28 : 1403—1439
- [57] Zhang M , Estournès C , Bietsch W , et al. *Adv. Mater.* , 2004 , 14 : 871—882
- [58] Kim H C , Wilds J B , Kreller C R , et al. *Adv. Mater.* , 2002 , 14 : 1637—1639