

降冰片烯大分子单体开环易位聚合 制备 PEG 取代的接枝共聚物

董 薇^{1,2}, 张秋平¹, 杜 创¹, 汤 钧¹

(1. 吉林大学 化学学院, 长春 130012; 2. 吉林化工学院 材料工程系, 吉林 吉林 132022)

摘要: 先用酯化的方法合成了含有聚乙二醇(PEG)的降冰片烯大分子单体, 再用开环易位聚合方法使大分子单体聚合, 得到了 PEG 取代的聚降冰片烯接枝共聚物. 并通过凝胶渗透色谱法(GPC)研究合成的接枝共聚物分子量及分子量分布情况. 结果表明: 聚合物的数均分子量为 1.0 万~4.4 万; 分子量分布为 1.11~1.22, 并且聚合物的分子量分布随 $[M]/[I]$ 的增加而变窄.

关键词: 聚乙二醇; 接枝共聚物; 开环易位聚合; 分子量; 分子量分布

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2012)03-0567-04

Graft Copolymers Prepared by Ring-Opening Metathesis Polymerization of Poly(ethylene glycol)-Substituted Norbornene Macromonomers

DONG Wei^{1,2}, ZHANG Qiu-ping¹, DU Chuang¹, TANG Jun¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Department of Materials Engineer, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin Province, China)

Abstract: This work focused on the synthesis of norbornene macromonomers with poly(ethylene glycol) (PEG) and the preparation of graft copolymer by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of these macromonomers. The molecular weight and polydispersity of graft copolymer were studied by gel permeation chromatography (GPC). It was found that the molecular weight of graft copolymer was between 10 000 and 44 000 with polydispersity between 1.11 and 1.22. Moreover, the polydispersity of the polymer became narrowed with the increase of $[M]/[I]$.

Key words: poly(ethylene glycol) (PEG); graft copolymer; ring-opening metathesis polymerization; molecular weight; molecular weight distribution

聚乙二醇(PEG)是一种具有生物医学应用功能的水溶性聚合物, 在生物技术领域应用广泛^[14]. 接枝共聚物具有浓密的接枝密度, 能比相同分子量的线性聚合物在更小体积上提供更大的功能基团, 这些接枝共聚物可以通过嫁接和大分子单体直接聚合两种方法获得^[5].

开环易位聚合(ROMP)是一种新的活性聚合方法^[6], 由于其超强的官能团耐受性, 使得合成带复杂功能基团的聚合物成为可能. 特别是随着结构明确、稳定高效催化剂的合成, ROMP 已经成为一种

收稿日期: 2011-10-21.

作者简介: 董 薇(1972—), 女, 汉族, 硕士, 副教授, 从事功能高分子合成与改性的研究, E-mail: dongwei@jljct.edu.cn.
通讯作者: 汤 钧(1967—), 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 从事活性聚合的研究, E-mail: chemjtang@jlu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21074042).

合成分子量精确可控聚合物的有力工具. 近年来, 人们利用 ROMP 方法合成了多种结构规整、分子量可控及性能优异的新型功能高分子材料, 这些材料在生物医用、光电等领域应用前景广阔^[7-11].

本文通过酯化的方法, 合成一种含有 PEG($M_n = 2\ 000$) 侧链的降冰片烯大分子单体衍生物. 使用活性 ROMP 的方法使该大分子单体聚合, 得到接枝共聚物, 并通过凝胶渗透色谱法(GPC)考察了影响该接枝共聚物分子量及分子量分布的因素, 得到了分子量可控的接枝共聚物.

1 实验

1.1 试剂与仪器

5-降冰片烯-2-羧酸、聚乙二醇单甲醚($M_n = 2\ 000$)、Grubbs^{2nd} 催化剂和乙基乙烯基醚购自美国 Aldrich 公司; 其他试剂均购自北京化工厂, 分析纯. 二氯亚砷、四氢呋喃(THF)和二氯甲烷使用前均经无水无氧处理.

¹H NMR 谱由德国 Bruker 公司 Advance 500 M 核磁共振波谱仪测定, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, CDCl₃ 为溶剂; 分子量及分子量分布由日本岛津公司生产的 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 以 THF 为洗提液, 流速为 1.0 mL/min, PS 作为标准样; 飞行时间质谱由日本岛津公司生产的 Maldi-TOF 质谱仪测定, 以 2,4-二羟基苯甲酸为基底, 反离子为 Na.

1.2 大分子单体的合成

将 690 mg(5 mmol)5-降冰片烯-2-羧酸和 3 mL(40 mmol)SOCl₂ 加入到 10 mL 配有冷凝管的单口圆底烧瓶中, 在氮气氛围下 70 °C 搅拌回流 12 h, 减压蒸出多余的 SOCl₂, 得到明亮的橙黄色酰氯液体. 称量 2.0 g(0.5 mmol)聚乙二醇($M_n \approx 2\ 000$)薄片放入配有冷凝管的 25 mL 单口圆底烧瓶中, 加入 10 mL THF 溶解, 再加入过量的金属钠丝, 在氮气氛围下 70 °C 搅拌回流 12 h, 用注射器将得到的聚乙二醇钠溶液抽出, 滴加到得到的酰氯中, 在氮气氛围下 70 °C 搅拌回流 12 h. 将最后得到的溶液滴入冷乙醚中沉淀, 过滤, 再用 THF/冷乙醚溶解、沉淀纯化 2 次, 室温真空干燥至恒重, 得到带有酯香味的淡黄色固体粉末, 计算得出转化率约为 90.4%.

1.3 大分子单体的聚合

所有液体试剂均经液氮冷冻-融化循环 3 次, 所用容器经喷灯严格烘烤. 将 5 μmol Grubbs 2nd 催化剂放入反应器中, 抽真空, 充高纯氮气, 反复 3 次, 移入 1 mL 脱气的 CH₂Cl₂ 溶剂中, 搅拌 15 min 使催化剂溶解, 再移入含大分子单体的 CH₂Cl₂ 溶液中(大分子单体的浓度为 0.1 mmol/mL, $[M]/[I] = 10 \sim 40$), 室温下剧烈搅拌 4 h, 移入 287 μL 乙基乙烯基醚终止 1 h, 滴入到冷乙醚中沉淀, 过滤. 将得到的聚合物在 CH₂Cl₂/冷乙醚中再重复沉淀净化两次. 最后将沉淀过滤, 用冷乙醚洗 2 次(10 mL/次), 室温真空干燥至恒重.

2 结果与讨论

2.1 大分子单体的表征

大分子单体的结构和¹H NMR 谱如图 1 所示. 由图 1 可见, 聚乙二醇和降冰片烯的特征峰均较好地体现在相应的位置. 在 $\delta = 6.0$ 附近有两组降冰片烯双键峰, 这是因为所购买的降冰片烯羧酸衍生物是 exo- 和 endo- 两种单体的混合物, 两种单体的物质的量比为 4. 在大分子单体的¹H NMR 谱中, 这两种双键的比仍为 4. 该结果充分证明了大分子单体被合成.

大分子单体的飞行时间质谱如图 2 所示. 由图 2 可见, 大分子单体的分子量是 2 114. 聚乙二醇中含有 44 个乙二醇重复单元, 降冰片烯羧酸衍生物的分子量是 138, 计算: $m/z = 44 \times 44 + 15 + 17 + 138 - 18 + 23 = 2\ 111$, 进一步确定了该大分子单体被合成.

2.2 接枝共聚物的表征

接枝共聚物的结构和¹H NMR 谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 大分子单体中烯烃双键的化学位移峰在 $\delta = 6.0$ 附近, 聚合物中烯烃双键的化学位移峰在 $\delta = 5.3$ 附近, 通过烯烃双键化学位移峰位置的迁移, 可以确定大分子单体进行了 ROMP 反应^[8,12].

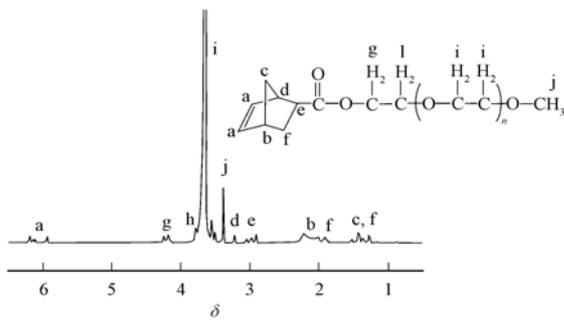
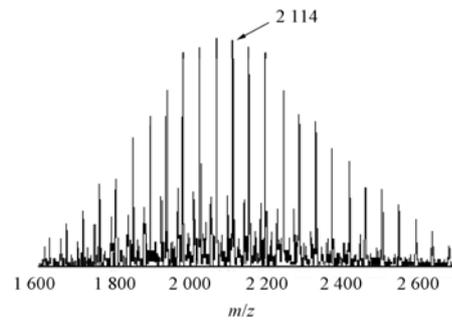


图 1 大分子单体的结构与¹H NMR 光谱

Fig. 1 Structure and ¹H NMR spectrum of macromonomer



基质: 2,4-二羟基苯甲酸; 反离子: Na.

图 2 大分子单体的飞行时间质谱

Fig. 2 Maldi-TOF spectrum of macromonomer

2.3 接枝共聚物分子量及分子量分布

不同 $[M]/[I]$ 接枝共聚物的 GPC 数据列于表 1. 由表 1 可见, 接枝共聚物的分子量分布(PDI)很窄, 在 1.11 ~ 1.22 之间, 而且 PDI 的数值随 $[M]/[I]$ 的增加而减小. 根据 ROMP 反应机理^[7], 并分析大分子单体的结构特征认为产生上述现象的原因为:

1) 催化剂脱掉磷配体生成缺电子的活性 14 电子中间体, 而聚乙二醇中含有丰富的氧基团, 是给电子体, 能使活性 14 电子中间体稳定, 使脱磷的反应向正反应方向进行, 即使催化剂最大程度的参与引发, 提高引发效率;

2) 大分子单体的空间位阻效应导致大分子单体与催化剂增长活性种的接触困难, 从而使大分子单体的增长速率降低, 导致聚合过程中 K_p/K_t 降低, 因此使分子量分布变窄^[9].

表 1 Grubbs 2nd引发的大分子单体开环易位聚合分子量及分子量分布

Table 1 M_n and PDI of ROMP of macromonomer by Grubbs 2nd

$[M]/[I]$	产率/%	理论分子量*	数均分子量**	重均分子量	PDI
10	91	21 140	10 081	12 299	1.22
15	93	31 710	16 020	19 224	1.20
20	89	42 280	21 576	25 675	1.19
25	91	52 850	27 083	31 416	1.16
30	92	63 420	31 798	36 250	1.14
40	88	84 560	44 265	49 134	1.11

* 理论相对分子质量; ** 通过 GPC 测定的相对分子质量.

M_n 和 $[M]/[I]$ 之间的线性关系曲线如图 4 所示. 由图 4 可见, M_n 和 $[M]/[I]$ 之间存在较好的线性关系, 是预期的活性聚合^[10]. 因此, 可以通过改变 $[M]/[I]$ 的比值控制得到接枝共聚物的分子量, 以得到符合实际应用的不同分子量的接枝共聚物.

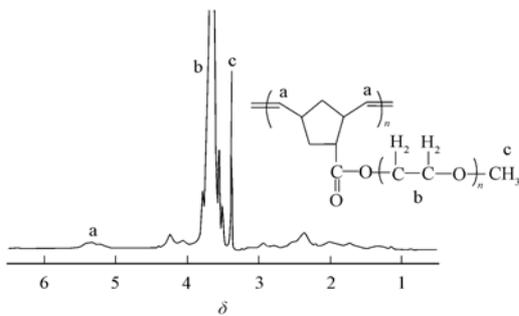


图 3 梳形接枝聚合物的结构和¹H NMR 光谱

Fig. 3 Structure and ¹H NMR spectrum of graft copolymer

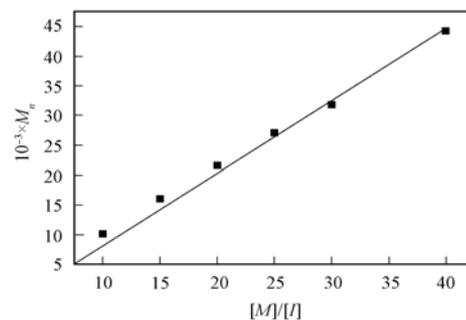


图 4 接枝聚合物的 M_n 与 $[M]/[I]$ 的关系

Fig. 4 Dependence of the M_n of graft copolymers on $[M]/[I]$ ratio

综上所述,本文合成了含有 PEG 侧链的降冰片烯衍生物,即大分子单体,并使用 ROMP 方法合成了含有 PEG 侧链且分子量可控的接枝共聚物.结果表明,聚合物的分子量分布随 $[M]/[I]$ 的增加而变窄,这是由于大分子单体自身的电子效应和其大的空间位阻所致.

参 考 文 献

- [1] Prime K L, Whitesides G M. Self-Assembled Organic Monolayers: Model Systems for Studying Adsorption of Proteins at Surfaces [J]. *Science*, 1991, 252: 1164-1167.
- [2] Ravi N, Mitra A, Hamilton P, et al. Characterization of the Network Properties of Poly(ethylene glycol)-acrylate Hydrogels Prepared by Variations in the Ethanol-Water Solvent Composition during Crosslinking Copolymerization [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 2677-2684.
- [3] XIE Hong-quan, XIE Dong. Molecular Design, Synthesis and Properties of Block and Graft Copolymers Containing Polyoxyethylene Segments [J]. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(2): 275-313.
- [4] Venkatesh R, Yajjou L, Koning C E, et al. Novel Brush Copolymers via Controlled Radical Polymerization [J]. *Chem Phys*, 2004, 205(16): 2161-2168.
- [5] Chemtob A, Héroguez V, Gnanou Y. Dispersion Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Using PEO-Based Stabilizers [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9262-9269.
- [6] Buchmeiser M R. Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group IV and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials [J]. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1565-1604.
- [7] Smith D, Pentzer E B, Nguyen S T. Bioactive and Therapeutic ROMP Polymers [J]. *Polymer Reviews*, 2007, 47(3): 419-459.
- [8] DU Chuang, WANG Chun-yu, ZHANG Guo, et al. Molecular Weight and Molecular Weight Distribution Control of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene [J]. *Chem J Chinese Universities*, 2007, 28(10): 2018-2020. (杜创,王春雨,张国,等.降冰片烯开环易位聚合反应的分子量及分子量分布控制[J].高等学校化学学报,2007,28(10):2018-2020.)
- [9] Christopher W, Bielawski R, Grubbs H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization [J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 1-29.
- [10] XIE Mei-ran, DANG Jing-ya, HAN Hui-jing, et al. Well-Defined Brush Copolymers with High Grafting Density of Amphiphilic Side Chains by Combination of ROP, ROMP and ATRP [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 9004-9010.
- [11] SONG Zhi-qian, SU Xue-feng, TANG Jun, et al. Epoxidation of Surface-Bound Polynorbornene Films on Silicon: Preventing Degradation via Solvent Effect [J]. *Polymer*, 2011, 52: 4456-4462.
- [12] DU Chuang, ZHANG Guo, WANG Zhi, et al. Application of Ring-Opening Metathesis Polymerization in Study of Polymer Molecular Weight-Mediated Catalytic Properties of Immobilized Lipase [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(3): 382-386.

(责任编辑:单凝)