

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.027

基于可控 / 活性自由基聚合的聚合物刷制备研究进展

赵磊, 谭昊轩, 郑宇飞, 朱琳, 王景红, 李海英, 雷良才

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113000)

摘要: 简要叙述了聚合物刷的结构与特性, 重点介绍了近年来通过原子转移自由基聚合 (ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT)、氮氧稳定自由基聚合 (NMRP)、开环聚合 (ROP) 及多种活性自由基聚合联用技术制备聚合物刷的方法及其在医疗等领域的应用进展情况, 概述了这几种制备方法的原理和特点, 最后对聚合物刷的未来发展方向进行了展望。

关键词: 聚合物刷; 可控 / 活性自由基聚合; 原子转移自由基聚合; 可逆加成-断裂链转移自由基聚合; 氮氧稳定自由基聚合; 开环聚合

中图分类号: O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2019)07-0147-04

Preparation Research Development of Polymer Brushes based on Controlled / Living Radical Polymerization

Zhao Lei, Tan Haoxuan, Zheng Yufei, Zhu Lin, Wang Jinghong, Li Haiying, Lei Liangcai

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Foshun 113000, China)

Abstract: The structure and characteristics of polymer brushes were briefly described, the preparation methods of polymer brushes including atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), nitrogen-oxygen stable radical polymerization (NMRP), ring-opening polymerization (ROP) and combination technology of various living radical polymerization methods, and its application progress in the medical field and so on in recent years were introduced. The principles and characteristics of the several preparation methods were summarized. Finally, the future development direction of polymer brushes was prospected.

Keywords: polymer brush; controlled / living free radical polymerization; atom transfer radical polymerization (ATRP); reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT); nitrogen-oxygen stable radical polymerization (NMRP); ring-opening polymerization (ROP)

聚合物刷是一种在线型大分子主链上接枝一定数量的不同结构大分子链段的超支化接枝共聚物。因为大分子链段之间存在空间位阻, 聚合物刷的侧链会与主链垂直且向外延伸, 这使得整个聚合物形成一种类刷状构型^[1-2]。

聚合物刷具有结晶度低、流体力学体积小、溶解性好等特性, 因此在纳米技术^[3-4]、材料科学^[5-6]、生物医学工程^[7-8]、催化剂制备^[9]等领域有着广阔的应用前景。但是, 对聚合物刷结构的精确调控一直以来都是高分子合成技术上的难题。可控 / 活性自由基聚合是一种可以合成具有复杂结构大分子的新技术^[10-12], 通过该技术, 可以实现对刷状聚合物准确合成, 已经成为了一个研究热点。

1 原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备聚合物刷

ATRP 以有机卤化物为引发剂、过渡金属配合物为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡, 从而实现了有效控制^[13-19]。

蔡湘雯等^[20]首先利用 2-溴异丁基酰溴和聚乙烯醇合成了 ATRP 大分子引发剂, 再以丙烯酸二茂铁甲酰氧基乙酯为单体, 通过 ATRP 制备了刷状聚丙烯酸二茂铁甲酰氧基乙酯。该聚合物刷对阴离子 H_2PO_4^- 有很好的识别吸附能力。

吴蓉等^[21]以苯乙烯 (St) 与 *N*-[4-(2-溴异丁基酰氧基) 苯基] 马来酰亚胺 (BPPM) 合成得到的交替共聚物 [P(St-alt-BPPM)] 为大分子引发剂, 通过 ATRP 在 P(St-alt-BPPM) 主

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21544008)

通讯作者: 雷良才, 博士, 教授, 硕士生导师 E-mail: polymer@lnpu.edu.cn

收稿日期: 2019-04-28

引用格式: 赵磊, 谭昊轩, 郑宇飞, 等. 基于可控 / 活性自由基聚合的聚合物刷制备研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 147-150.

Zhao Lei, Tan Haoxuan, Zheng Yufei, et al. Preparation research development of polymer brushes based on controlled / living radical polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 147-150.

链上接枝了聚苯乙烯,制备了聚合物刷 P(St-alt-BPPM)-g-PSt。实验发现,该聚合物可以在反应温度较低时获得较高的接枝率和较低的多分散指数(PDI)。

K. Mukumoto 等^[22]通过 ATRP 法合成了以聚三甲硅基氧乙基丙烯酸酯为主链,以带有香豆素结构端基的聚丙烯酸正丁酯(PBA)作侧链的聚合物刷。对该聚合物刷进行细胞毒性测试,证明模量储能更低的聚合物更易于细胞对其进行有效地粘附,具备更强的生物相容性。

J. R. Góis 等^[23]采用 ATRP 技术制备了低聚(环氧乙烷)甲基丙烯酸酯与聚甲基丙酸二甲氨基乙醇的嵌段共聚物。该共聚物能够与 DNA 有效络合,根据共聚物的分子量和使用的浓度,可产生尺寸范围为 200~700 nm 的刷型络合物。同时发现其对细胞没有毒性作用,该聚合物刷的独特结构和有效的 DNA 包封作用可以为开发高效的基因传递系统开辟新的途径。

通过 ATRP 技术可以方便地制备结构明确、分子量分布窄的聚合物刷。侧链上含有较多 ATRP 引发位点的聚合物可以作为 ATRP 的大分子引发剂,通过 ATRP 法进行接枝聚合,得到侧链长度基本均一的聚合物刷。

2 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)制备聚合物刷

在传统自由基聚合中,链转移反应会导致自由基失活,链增长反应的进行程度不均一,聚合物的 PDI 较高。而在 RAFT 中,链转移反应是一个可逆的过程,自由基与链转移剂之间可以建立可逆的动态平衡,也抑制了双基终止反应,使得每一链段的链增长程度相同,从而实现对自由基聚合的控制。该方法提供了一种合成低 PDI 和复杂结构聚合物的途径^[24-26]。

L. V. Kayser 等^[27]探索了 RAFT 技术在合成生物相容型导电弹性材料中的应用,采用 RAFT 法合成了含聚[聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯](PPEGMEA)和聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的聚合物刷。得到的聚合物刷具有导电性,同时具备 128% 的断裂伸长率和 10.1 MJ/m² 的冲击强度。而 PPEGMEA 和 PEDOT:PSS 物理共混物的断裂伸长率仅为 38%,冲击强度仅为 4.9 MJ/m²。此外,该聚合物刷还表现出了一定的自愈性。

C. Weber 等^[28]使用 2-氰基丙基二硫代苯甲酸酯(CPDB)为链转移剂,甲基丙烯酸聚(2-乙基恶唑啉)酯(EtOxMA)和甲基丙烯酸聚(2-壬基恶唑啉)酯(ONOxMA)作为单体,通过 RAFT 法制备了刷型无规共聚物 PEtOxMA-co-PONOxMA,实验发现该共聚物具有很强的水溶性。

A. B. Cook 等^[29]以 S-丁基-S'-(α -甲基- α' -乙酸)三硫代碳酸酯为链转移剂,通过 RAFT 法制备聚溴乙基丙烯酸酯(PBEA)、聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯(PEGA)和聚乙

二醇二丙烯酸酯(PDEGDA)三元共聚物刷,然后用三甲基磷对聚合物改性处理。对改性后的聚合物刷进行细胞毒性和 DNA 转染能力评估。结果表明,改性后的含磷聚合物刷具有较高的生物相容性和转染效率,而且其毒性较低,有望用于基因的传递。

Wen Yanning 等^[30]以 2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯(MEO2MA)、寡聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)等为原料,通过 RAFT 技术制备了两亲性热敏型聚合物刷 P(MEO2MA-co-OEGMA)-b-聚 ϵ -己内酯(PCL)-g-P(MEO2MA-co-OEGMA)。合成的聚合物刷在水溶液中的低临界溶解温度(LCST)随 OEGMA 含量的增加而增大。通过控制 MEO2MA 和 OEGMA 共聚单体的进料比,可以在 35($\pm$ 1) $^{\circ}$ C 范围内调节合成聚合物刷的 LCST。随着 P(MEO2MA-co-OEGMA)链长的增加,该聚合物刷胶束的临界胶束浓度(CMC)值增大。另外,在人体生理条件(pH=7.4)下,该聚合物刷胶束在水溶液中的自组装率较低。动态光散射结果表明,该聚合物刷胶束尺寸明显增大,说明胶束中已成功加载了茴香醇,且药物与聚合物刷有很强的相互作用。体外释药结果表明,载药量较低的胶束比高载药量的胶束具有更快的释药速度。因此,该聚合物刷也可以作为疏水药物的载体,具有良好的生物相容性和良好的可控性。

由于 RAFT 方法适用单体种类广泛、反应条件温和、良好的多分散指数等优点,目前已被广泛用于聚合物刷的制备。但由于在制备过程中要用到链转移剂作为调节剂,使得材料带有一定的颜色和气味,况且链转移剂本身制备繁琐,使得 RAFT 法用于聚合物刷的制备时受到一定限制。

3 氮氧稳定自由基聚合(NMRP)制备聚合物刷

NMRP 也是一种主要的聚合物刷制备方法^[31-32]。该方法实质上是将单体接枝到含有氮氧稳定自由基的聚合物主链上,由于氮氧稳定自由基的存在,聚合反应的链终止反应具备可逆性。

O. Garcia-Valdez 等^[33]利用 NMRP 制备了分别接枝有聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)(PDMAEMA)、聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(PDEAEMA)和聚 N,N-二甲基甲基丙烯酸酰胺(PDMAPMAm)的纤维素纳米粒子(CNC)聚合物刷材料 CNC-g-PDMAEMA, CNC-g-PDEAEMA 和 CNC-g-PDMAPMAm。通过改变反应时间可以方便地控制表面聚合物层厚度。此类材料可以通过季铵化来提高水分散体亲水性,因此具有可逆的疏水-亲水转变特性。此外,该材料表现出较好的二氧化碳吸附响应性。该材料可以吸附有机染料、重金属、药物等,在废水处理和生物医学领域等具有广泛的应用前景。

Zhao Yulai 等^[34]先通过乙烯与烷氧胺和丁烯的共聚反

应,得到了具有氮氧稳定自由基基团的聚乙烯主链。随后再和乙烯单体通过 NMRP 反应得到聚合物刷,该聚合物刷有较强的粘附性能。

王剑等^[35]将 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO)引入到聚合物链中,通过 NMRP 技术制备了一种聚合物刷材料——聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)-g-[聚丙烯酸(PAA)-g-TEMPO]-b-聚丙烯酸甲酯(PMA)。利用电子顺磁共振(EPR)方法探究了含 TEMPO 聚合物刷在不同环境条件下(温度、浓度)的 EPR 谱图。研究表明,该聚合物溶液的浓度主要对 EPR 谱图的信号强弱产生影响,而温度则对 EPR 谱图的形状起控制作用,两者均是由于 TEMPO 自由基活性的变化而引起的。

NMRP 法可以在没有外部自由基和金属催化剂的情况下通过热引发进行聚合,但该方法只适用于少数单体,尚有聚合温度高、氮氧自由基较贵等缺点。

4 开环聚合(ROP)制备聚合物刷

开环聚合(ROP)是指环状化合物单体经过开环加成转变为线型聚合物的反应。通过热催化剂、阴离子催化剂和过渡金属催化剂可以实现 ROP 的引发,目前,热诱导 ROP 是最常用的聚合方法。该方法较为适合制备新颖结构聚合物^[36-37]。

N. Kashiwa 等^[38]先通过乙烯与十一烯醇的共聚反应制得 ROP 大分子引发剂,然后通过 ROP 法使环氧丙烷在聚合过程中消耗了所有的羟基,制备了刷型共聚物聚乙烯接枝聚(丙二醇)。该刷型共聚物有望用作涂料和液压油中的防泡剂和黏度改善剂。

赵天靓等^[39]以氨基封端的聚乙二醇单甲醚为引发剂,利用 ROP 技术制备得到聚氨基酸聚乙二醇共聚物。然后采用点击化学技术制备带有二硫键标记的可降解两亲性聚合物刷。研究发现,产物在水溶液中自主装形成可降解的两亲敏感性胶束。这种带有敏感性的胶束可以用于抗癌药物的包覆以及运输和适时的释放。

Chang Ruixue 等^[40]利用 ROP 和点击化学技术制备了刷型共聚物 PCL-g-[PCL-co-聚环氧乙烷(PEO)]。研究了不同 PEO/PCL 配比聚合物刷的自组装,发现当 PEO 组分占比为 40% 时,聚合物刷具有较高的阿霉素(DOX)负载效率和控释剖面。

ROP 可在温和条件下进行,副反应较少,在开环时释放的能量较少,易于工业化。然而,催化剂的活性对聚合单体中的极性基团很敏感,影响聚合反应。

5 多种活性自由基聚合方法联用制备聚合物刷

Du Jinzhi 等^[41]以 2-溴异丁酸乙酯为引发剂,五甲基二乙烯三胺为配体,甲基丙烯酸-2-羟乙酯为单体,通过 ATRP 法合成了聚(甲基丙烯酸-2-羟乙酯)(PHEMA)主链,随后

采用 ROP 法和耦合反应接枝(ϵ -己内酯)(ϵ -CL)和聚乙二醇(PEG),制备了刷型共聚物 PHEMA-g-(PCL-b-PEG)。该刷型共聚物可作为药物递送载体,载有阿霉素的该型聚合物胶束可以作为药物缓释分子,对肺癌细胞进行抑制。

Jia Yanyu 等^[42]先将新型含螺吡喃单体(MA-SP-Br)与丙烯酸正丁酯(BA)通过 RAFT 技术共聚,然后以 PBA-SP-Br 作为引发剂,将 St 通过 ATRP 技术接枝到 PBA 主链上。得到的聚合物刷中含有 0.15%~0.34% 的螺吡喃,且具有热塑性弹性体的特点。在单轴拉伸下,材料表现出良好的力学响应性,并且在应变率低至 14% 时改变颜色。

G. Conzatti 等^[43]以甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA), *N*-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺(HPMA)和 *N*-(叔丁基羰基)-*N*-(甲基丙烯酰)肼(BHMAGG)为单体,通过 ATRP 和 RAFT 联用技术制备了不同主链/侧链长度的三元刷型共聚物 P(HEMA-Br-co-BHMAGG)-g-PPHMA。DOX 与 BHMAGG 结合,可实现 pH 响应的药物释放,研究人员探究了该聚合物结构因素对细胞的药物摄取、血液循环和肿瘤积聚等生物学特性的影响。通过控制 PBHMAGG-DOX 结构的梳数、长度和位置,可以更有效地疏通血液和减少肿瘤积聚的发生,在放射治疗方面具有很大的应用前景。

Huang Xin 等^[44]使用介孔二氧化硅纳米粒子(MSN)表面结合多功能引发剂,使用两种不同功能性单体甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(DEAEMA)和 HPMA,通过 RAFT 和 ATRP 成功地将两种大分子链段 PDEAEMA 和 PHPMA 锚定在介孔二氧化硅纳米粒子表面。使用 DOX 作为模型,证明了 PDEAEMA 的 pH 控释行为。使用细胞进行初步毒性研究,发现 MSN-聚合物具有良好的生物相容性和良好的浓度耐受范围,优于纯 PDEAEMA, PHPMA 链在聚合物中单独作用。

多种可控/“活性”自由基聚合方法联用制备聚合物刷的技术使得适用单体大大增加,分子设计性显著增强,为制备具有复杂结构和特殊功能性的聚合物刷材料提供了新的思路。

6 总结与展望

聚合物刷的结构特性使得其含有极其特殊的刺激相应行为。通过可控聚合技术精确调控相应的结构参数,制备具有特殊功能的聚合物刷是一个充满希望的研究方向,从而使其在纳米技术、生物医学工程、催化剂制备^[45]等领域有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Chen W L, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(13):4867-4886.
- [2] Xiao S, et al. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2018, 19:86-93.

- [3] Quan X, et al. *Soft Matter*, 2016, 12(14):3 352–3 359.
- [4] Chu C W, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(15):2 309–2 316.
- [5] Higaki Y, et al. *Polymer Journal*, 2017, 50(1):101–108.
- [6] Krishnamoorthy M, et al. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21):10 976–11 026.
- [7] Jiang H, et al. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(8):3 394–3 426.
- [8] Stern L A, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7):6 253–6 261.
- [9] Gody G, et al. *Nature Communications*, 2013, 4(9):2 505–2 514.
- [10] Dadashi S, et al. *Macromolecules*, 2018, 51(11):4 250–4 258.
- [11] Aguiar L G, et al. *Current Organic Chemistry*, 2018, 22(13): 1 255.
- [12] Benetti E M, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(15):5 711–5 718.
- [13] Perveen T, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(5):297–306.
- [14] Liu Y, et al. *Dalton Transactions*, 2017, 46(18):6 117–6 127.
- [15] Yue L, et al. *Polymer*, 2018, 135:25–29.
- [16] 刘新华. *精细化工*, 2018, 35(10):1 724–1 730.
Liu Xinhua, et al. *Fine Chemicals*, 2018, 35(10):1 724–1 730.
- [17] Ye L, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(9):1–8.
- [18] 王雅珍, 等. *工程塑料应用*, 2017, 45(2):22–26.
Wang Yazhen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(2):22–26.
- [19] 肖成龙, 等. *工程塑料应用*, 2009, 37(12):80–83.
Xiao Chenglong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(12):80–83.
- [20] 蔡湘雯, 等. *湖南文理学院学报: 自然科学版*, 2014(3):20–24.
Cai Xiangwen, et al. *Journal of Hunan University of Arts and Science: Natural Science Edition*, 2014(3):20–24.
- [21] 吴蓉, 等. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(1):13–18.
Wu Rong, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(1):13–18.
- [22] Mukumoto K, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(22):7 852–7 857.
- [23] Góis J R, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 169:107–117.
- [24] 宋燕, 等. *工程塑料应用*, 2016, 44(2):1–6.
Song Yan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(2): 1–6.
- [25] Nagase K, et al. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018, 16:9–23.
- [26] Kerr A, Hartlieb M, et al. *Chemical Communications*, 2017, 53(87):11 901–11 904.
- [27] Kayser L V, et al. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13):4 459–4 468.
- [28] Weber C, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(13):5 107–5 116.
- [29] Cook A B, et al. *Journal of Interdisciplinary Nanomedicine*, 2018, 3(4):164–174.
- [30] Wen Yanning, et al. *Polymers*, 2018, 10(2):214–232.
- [31] Danke V, et al. *European Polymer Journal*, 2018, 103:116–123.
- [32] Zhang S, et al. *Polymer*, 2018, 146:304–311.
- [33] Garcia-Valdez O, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 1(3):1–9.
- [34] Zhao Yulai, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1 195–1 216.
- [35] 王剑, 等. 含稳定氮氧自由基的梳形聚合物的合成与表征 [C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 A: 高分子化学 (2). 北京: 中国化学会, 2017:25–26.
Wang Jian, et al. Synthesis and characterization of comb-type polymers containing stabilized nitroxide radicals[C]//Abstract summary of the 2017 national polymer academic thesis conference of CCS—Topic A: polymer chemistry (2). Beijing: Chinese Chemical Society, 2017:25–26.
- [36] Yeo J S. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2017, 78:89–94.
- [37] 程进, 等. *塑料工业*, 2017, 45(7):11–13.
Cheng Jin, et al. *China Plastics Industry*, 2017, 45(7):11–13.
- [38] Kashiwa N, et al. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2003, 41(22):3 657–3 666.
- [39] 赵天靓, 等. *长春理工大学学报: 自然科学版*, 2015(2):90–94.
Zhao Tianliang, et al. *Journal of Changchun University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2015(2):90–94.
- [40] Chang Ruixue, et al. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(2): 31–39.
- [41] Du Jinzhi, et al. *Biomacromolecules*, 2009, 10(8):2 169–2 174.
- [42] Jia Yanyu, et al. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2018, 303(9):1–11.
- [43] Conzatti G, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151:143–155.
- [44] Huang Xin, et al. *Small*, 2012, 8(23):3 579–3 583.
- [45] 马立群, 等. *工程塑料应用*, 2018, 46(10):141–144, 154.
Ma Liqun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(10):141–144, 154.

(上接第 140 页)

- [54] Recycled carbon fiber opens the door to expanded applications [EB / OL]. (2018-3-26)[2019-04-01]. <https://www.rdmag.com/article/2018/03/recycled-carbon-fiber-opens-door-expanded-applications>.
- [55] 刘建叶, 等. *化工新型材料*, 2014(8):216–218.
Liu Jianye, et al. *New Chemical Materials*, 2014(8):216–218.
- [56] 李燕杰, 等. 取向度可控的短切碳纤维取向毡的水压法制备及其结构与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Li Yanjie, et al. Preparation, structure and properties of short-cut carbon fiber oriented felt with controllable degree of orientation by hydraulic method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.