

遥爪型聚丙烯酸正丁酯的合成及其超分子作用研究

邓其盼, 徐伟箭

(湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082)

摘要: (1) 本文通过 ATRP 活性自由基聚合和点击化学联用合成 α, ω -胸腺嘧啶/2,6-二氨基三嗪功能化的异性遥爪型聚丙烯酸正丁酯 (Thy-PnBA-DAT), 通过 ^1H NMR 谱图证明了该异性遥爪聚合物的互补型识别单元之间的氢键作用, 并对其超分子作用进行初步研究, 说明该材料具有制备基于超分子作用的自修复材料的潜在应用。

关键词: 胸腺嘧啶; 遥爪型聚合物; 原子转移自由基聚合; 点击化学

中图分类号: 0631.5

Synthesis and study on supramolecular action of tele-claw polybutyl acrylate

DENG Qipan, XU Weijian

(College of chemistry and chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410083)

Abstract: In this paper, the synthesis of α, ω -thymidine / 2,6-diaminotriazine functionalized hetero-telechelic poly-n-butyl acrylate (Thy-PnBA-DAT) was synthesized by ATRP living free radical polymerization and click chemistry. The NMR spectrum proved the hydrogen bonding between the complementary recognition units of the hetero-telechelic polymer, and a preliminary study of its supramolecular effect shows that the material has potential application in preparing self-healing materials based on supramolecular action.

Keywords: Thymine; Telechelic polymers; Atom transfer radical polymerization; Click chemistry

0 引言

遥爪型聚合物是分子链两端都是活性基团的聚合物, 活性基团可以继续聚合反应。遥爪型聚合物的研究开始于 1947 年, 到现在已经取得了很显著的发展^[1~2]。当分子链两端活性基团相同时, 称为同性遥爪型; 当活性基不同时, 称为异性遥爪型。点击反应和活性可控自由基聚合方法 (比如 ATRP、RAFT 等) 联用是制备遥爪型聚合物的一种高效方法^[3], 尤其适用于异性遥爪型聚合物。异性遥爪型聚合物链两端的活性基团的多样性, 可使其具有不同的特性。

在大分子两端引入互补型氢键单元, 能更准确地控制超分子自组装, 为制备拥有种类更多性能更高的超分子材料提高了思路。典型的互补型识别单元有核酸碱基和 2,6-二氨基三嗪的识别。本文利用 Bernard Fenet 等人的方法合成了一种胸腺嘧啶功能化的 α -溴代丙酸酯^[4], 作为 ATRP 引发剂, 通过 ATRP 和点击化学联用合成 α, ω -胸腺嘧啶/2,6-二氨基三嗪功能化的异性遥爪型聚丙烯酸正丁酯 (Thy-PnBA-DAT), 并对其超分子作用进行初步研究。文献大

作者简介: 邓其盼(1996-), 女, 硕士, 高分子材料

通信联系人: 徐伟箭(1959-), 男, 教授、博导, 纳米材料, 高分子合成, 高分子复合材料. E-mail: weijxu@hun.edu.cn

多研究的是同性遥爪型聚合物, 结构较为规则。而异性遥爪聚合物通过末端活性基团的相互作用形成的新结构更复杂多样, 与其他聚合物形成性能优异材料的潜在应用也越多。

1 实验部分

1.1 实验原理与试剂

表 1 主要实验原料与试剂

Tab. 1 main raw materials and reagents of experiment

试剂名称	规格	制造商
胸腺嘧啶(Thy)	98%	安耐吉化学
11-溴-1-十一醇	97%	安耐吉化学
2-溴丙酰溴	98%	安耐吉化学
无水碳酸钾(K ₂ CO ₃)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二甲基亚砜(DMSO)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
三乙胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二氯甲烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙烯酸正丁酯(nBA)	99%	安耐吉化学
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	>99.9%	阿拉丁试剂
溴化亚铜(CuBr)	99%	安耐吉化学
N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)	99%	安耐吉化学
N,N-二异丙基乙胺(DIPEA)	98%	安耐吉化学
三[(1-苄基-1H-1,2,3-三唑-4-基)甲基]胺(TBTA)	97%	梯希爱(上海)化成工业发展有限公司
对羟基苯乙腈	98%	安耐吉化学
双氰胺	98%	安耐吉化学
异丙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
溴丙炔	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
叠氮化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 实验仪器

表 2 主要实验设备

Tab. 2 Main instruments of experiment

仪器名称	型号	产地
核磁共振仪	INOVA-400 型	美国 Vairian 公司
凝胶渗透色谱	Waters 1515 型	Waters 公司

1.3 试剂纯化方法

丙烯酸正丁酯(nBA)的纯化: 把购买的纯度为 99% 的 nBA 直接通过一个碱性氧化铝柱子, 所得柱液即已除去阻聚剂的 nBA 单体, 使用前置于 0℃以下保存。

溴化亚铜(CuBr)的纯化: 将购买的纯度为 99% 的 CuBr 用冰醋酸搅拌, 每 6 h 更换冰醋酸溶液, 直至溴化亚铜固体上层的冰醋酸溶液接近无色, 抽滤, 用乙醇和乙醚洗涤沉淀各一次, 得到浅黄色固体, 70℃真空干燥 72 h 后, 氮气保护下保存待用。

DMF 的纯化: 氢化钙室温搅拌 24 h 后减压蒸馏, 得到无水 DMF, 现蒸现用。

三乙胺的纯化: 氢化钙搅拌回流 12 h 后常压蒸馏, 得到无水三乙胺, 现蒸现用。

二氯甲烷的纯化: 氢化钙搅拌回流 12 h 后常压蒸馏, 得到无水二氯甲烷, 现蒸现用。

其他试剂：不经过进一步的纯化。

1.4 实验步骤

异性遥爪型聚合物 Thy-PnBA-DAT(7)的路线如图 1 所示。

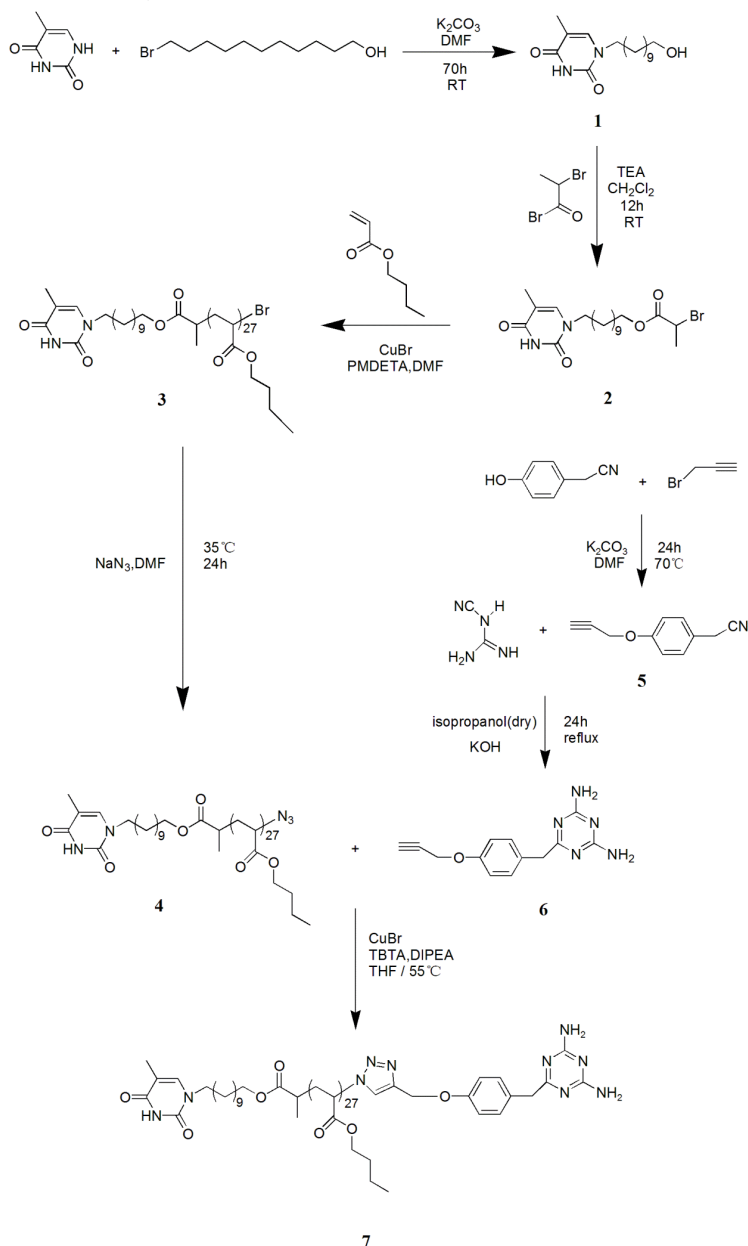


图 1 异性遥爪型聚合物 Thy-PnBA-DAT(7)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of Thy-PnBA-DAT(7)

(1) 化合物 **1** 的合成: 分别称取 20g 胸腺嘧啶, 2g 11-溴-1-十一醇, 2.70g 无水碳酸钾, 200ml DMSO 加入到三口烧瓶中, 室温下搅拌 70 h。反应结束后将反应物倒入冷的去离子水中, 沉淀后抽滤, 用去离子水洗涤沉淀, 50℃真空干燥 2 天, 得到化合物 **1**。该产物不经过进一步提纯直接进行下一步反应。

(2) ATRP 引发剂 **2** 的合成: 分别称取 1g 化合物 **1**, 0.565ml 三乙胺, 400 mL 二氯甲烷, 加入到三口烧瓶中, 室温搅拌 30 min 后放置于冰浴中。用 10mL 的无水 CH_2Cl_2 稀释 0.422mL 的 2-溴丙酰溴, 逐滴加入。滴加完, 反应物移到在室温下搅拌 12 h。反应结束后旋转蒸发除去溶剂, 加入 100 mL 乙酸乙酯, 然后用饱和食盐水、去离子水、饱和碳酸氢钠溶

液依次萃取一次, 加入无水 MgSO_4 干燥过夜, 过滤, 过硅胶柱(TLC: 乙酸乙酯-石油醚=1:1), 得到白色粘稠物后在乙醚和石油醚的混合液中重结晶, 30°C 真空干燥 3 天, 得到高纯度的 ATRP 引发剂 **2**。

(3) Thy-PnBA-Br(**3**)的合成: 分别量取 8.96mL 的 nBA, 0.4170g 引发剂 **2**, 0.202mL 的 PMDETA 以及 2 mL 无水 DMF 加入到一个干燥的史莱克反应管中, 进行三次冷冻抽真空-解冻充氮气循环除去体系中的氧气, 在最后一次充氮气时迅速加入 140.1 mg CuBr, 再进行五次抽真空-通氮气循环, 封管, 70°C 搅拌 80 min, 反应结束后立即将反应管放在冰浴中冷却, 并使反应液暴露在空气中, 反应液用 10 mL THF 稀释, 并通过中性氧化铝柱除去催化剂, 再用 THF 洗脱出聚合物, 浓缩后在甲醇: 水为 3:2 的混合液中沉淀两次, 在 60°C 真空干燥 2 天, 获得了 Thy-PnBA-Br (**3**)。

(4) Thy-PnBA- N_3 (**4**)的合成: 方法是采用 Coessens 等人报道的方法^[5]。称取 1.260 g Thy-PnBA-Br (**3**)和 4 mL DMF 加入单口烧瓶中, 溶解后再加入 0.081g NaN_3 , 在 30°C 下搅拌 24 h。反应结束后加入 100 mL CHCl_3 稀释, 然后用饱和 NaCl 溶液洗有机相 1 次, 去离子水洗有机相 2 次。然后加入无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 过滤后 30°C 真空干燥 24 h。得到 Thy-PnBA- N_3 (**4**)。

(5) 化合物 **5** 的合成: 分别称取 3g 对羟基苯乙腈, 6.22g K_2CO_3 , 80 mL DMF 加入到一个单口烧瓶中, 将 5.36 g 溴丙炔溶解在 1.55mL 的甲苯溶液, 溶解后逐滴加入到反应液中, 滴加结束后继续在 70°C 搅拌 24 h。反应结束后, 反应物倒入冷水中, 过滤后滤液用 CHCl_3 萃取 2 次, 沉淀用 CHCl_3 溶解后合并有机层。之后再用饱和 NaCl 溶液洗有机相 1 次, 去离子水洗有机相 2 次。合并有机层, 加入无水 Na_2SO_4 干燥过夜后过滤, 过硅胶柱 (TLC: 乙酸乙酯-石油醚=1:6), 旋转蒸发去除溶剂后, 25°C 真空干燥 24 h, 得到化合物 **5**。

(6) 化合物 **6** (DTA)的合成^[6]: 分别称取 0.950 g 化合物 **5**, 0.933 g 双氰胺, 60.8 mg KOH, 40 mL 无水异丙醇加入到一个干燥三口烧瓶中, 氮气保护下回流反应 24 h, 反应结束后冰浴冷却, 抽滤后滤饼用 50 mL 去离子水搅拌 2 h, 再次抽滤, 然后用 10 mL 冰甲醇和 10 mL 冰乙醚洗涤沉淀各一次。最后, 产物在 30°C 真空干燥 24 h, 得到化合物 **6**。

(7) Thy-PnBA-DAT(**7**)的合成: 称取 0.50 g Thy-PnBA- N_3 (**4**)溶解在 15 mL 无水 THF 中, 加入干燥的史莱克反应管中, 再加入 14.2 mg TBTA, 0.069 mL DIPEA, 66.5 mg 化合物 **6**, 进行三次冷冻抽真空-解冻充氮气循环, 在最后一次充氮气时迅速加入 19.0 mg CuBr, 再重复进行五次抽真空-通氮气循环, 封管, 室温下搅拌 10min 后在 55°C 下搅拌 48 h。然后停止反应让反应液暴露在空气中, 通过中性氧化铝柱除去催化剂, 再加 THF 洗脱出聚合物。蒸馏浓缩后在甲醇: 水为 3:1 的冷溶液中进行沉淀两次, 在 60°C 真空干燥 2 天, 得到产物 **7'** [包含目标产物 Thy-PnBA-DAT (**7**)及未反应的 Thy-PnBA- N_3 (**4**)]。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

105 2.1.1 ATRP 引发剂 2 的 ^1H NMR 结构表征

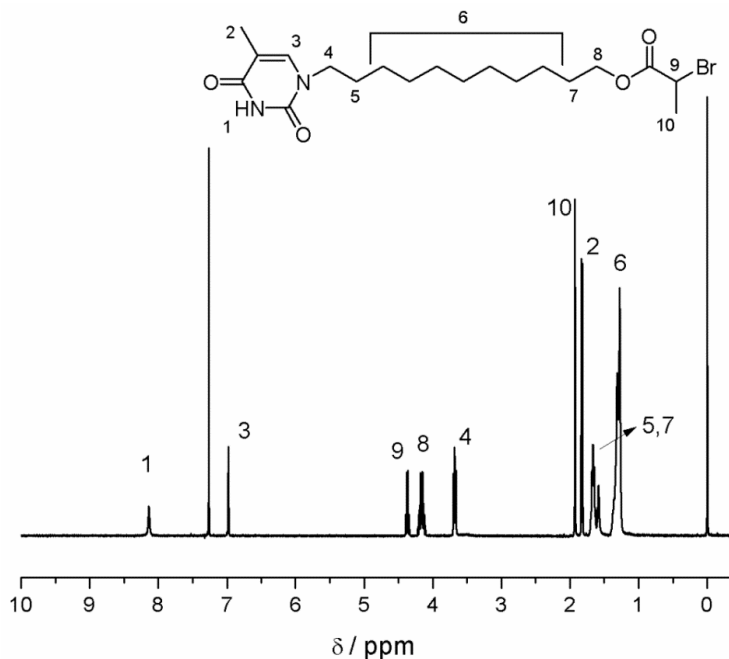


图 2 ATRP 引发剂(2)的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 The ^1H -NMR spectra of ATRP initiator(2)

110 图 2 为胸腺嘧啶功能化的 ATRP 引发剂 2 的 ^1H NMR 谱图，以 CDCl_3 为溶剂，各个 H 质子所对应的化学位移如图所示。 δ 6.98 处对应的是双键上的次甲基特征峰 (H_3)， δ 6.98 以上只有 δ 8.14 处仲胺基 (H_1) 的特征峰，对比积分面积，发现 δ 8.14 处只有 1 个 H，这说明胸腺嘧啶和溴十一醇成功发生亲核取代反应生成了化合物 1。图 2 中有两处甲基特征峰，一处是胸腺嘧啶上的(H_2)，另一处是溴代丙酸酯上的 (H_{10})，说明化合物 1 的末端-OH 成功转化为溴代丙酸酯基团，证明 ATRP 引发剂 2 的成功合成。合成化合物 1 时生成了胸腺嘧啶的另一个仲胺基被取代的副产物，无法分离，且均参加了第二步反应，所以只给出了引发剂 2 的谱图。

115 2.1.2 Thy-PnBA-Br (3) 的结构表征

120 图 3 为 Thy-PnBA-Br (3) 的 ^1H NMR 谱图，以 CDCl_3 为溶剂，H 质子所对应的化学位移如图所示。对比图 2 和图 3，化合物 2 在 δ 4.36 有一个强特征峰，这是与 $-\text{COO}-$ 相邻的次甲基 (图 2 H_9) 的特征峰，由于 Br 原子和 $-\text{COO}-$ 基的诱导效应而使其向低场迁移。而图 3 中 δ 4.36 处无特征峰，在 δ 2.64 处出现了一个次甲基特征峰，这是因为聚合反应后该次甲基 (图 3 H_7) 不再受 Br 原子的诱导作用影响，减弱了低场迁移行为。同时， δ 4.03 处出现了积分面积较大的多重宽峰，这是聚丙烯酸丁酯重复单元中 $\text{H}_{11,16,17}$ 的特征峰。 δ 1.92-1.26 的多重宽峰为 $\text{H}_{2,5,9,12,13,15,18,19}$ 的特征峰。由此证实了 Thy-PnBA-Br (3) 的成功合成。谱图各特征峰

125

位置清晰，无杂峰，表明了所合成的 Thy-PnBA-Br (3) 是高纯度的。根据 δ 4.03 处 ($H_{11,17}$) 和 6.97 (H_3) 的峰面积比，可以推算出 $M_{n,NMR}=3900$ ，聚合度为 27。

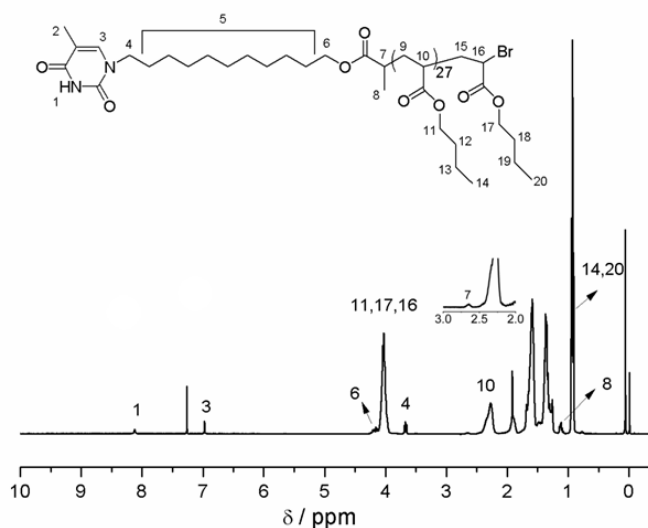


图 3 Thy-PnBA-Br (3) 的 1H NMR 谱图

Fig. 3 The 1H -NMR spectra of Thy-PnBA-Br (3)

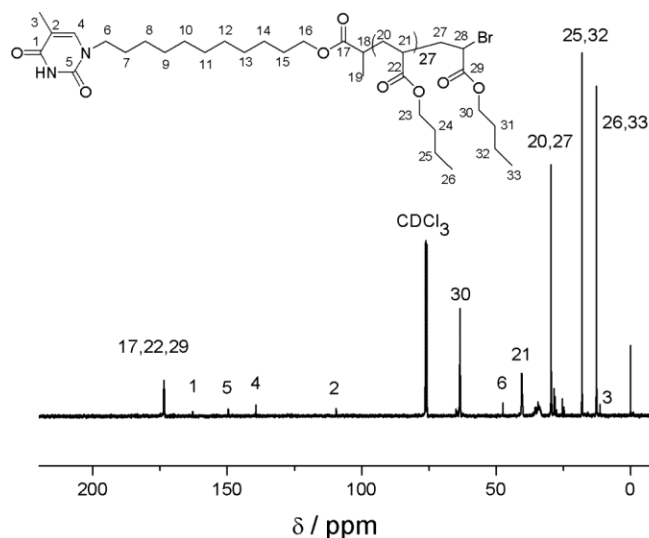


图 4 Thy-PnBA-Br (3) 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 4 The ^{13}C -NMR spectra of Thy-PnBA-Br (3)

Thy-PnBA-Br(3) 在 $CDCl_3$ 中的 ^{13}C NMR 谱图如图 4 所示，以 $CDCl_3$ 为溶剂，C 原子所对应的化学位移如图所示。 δ 64.9, 63.4, 36.4 分别为 C_{16} , C_{23} , C_{18} 的特征峰； δ 35.3-33.8, 29.4, 28.4, 28.2-28.1 分别为 $C_{24,31,28}$, $C_{10,11,12}$, $C_{9,13}$, C_{15} 的特征峰； δ 27.6-27.5, 25.4, 24.8-24.7, 15.9 分别为 C_7 , C_8 , C_{14} , C_{19} 的特征峰，进一步证实了高纯度的 Thy-PnBA-Br(3) 的成功合成。

130

135

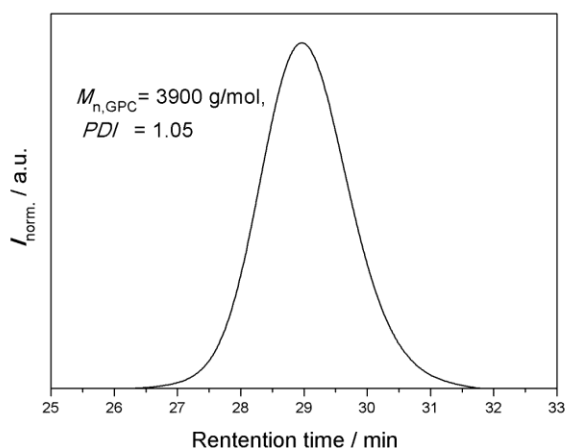


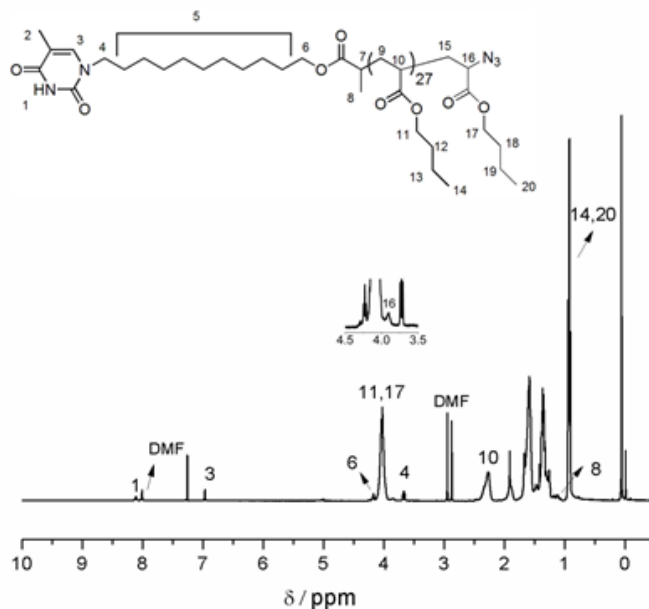
图5 Thy-PnBA-Br (3)的GPC谱图

Fig. 5 GPC spectra of Thy-PnBA-Br (3)

Thy-PnBA-Br(3)的 GPC 曲线如图 5 所示, 其显示为正态分布, 相对数均分子量 3900 Da (分子量以聚苯乙烯为基准), 这个结果与 2.4.2 节 Thy-PnBA-Br(3)的 ^1H NMR 的分析结果是一致的。分子量分布指数 PDI (M_w/M_n) 为 1.05, 可以认为得到的 Thy-PnBA-Br(3)是均一规整的。

2.1.3 Thy-PnBA- N_3 (4)的 ^1H NMR 结构表征

图 6 为 Thy-PnBA- N_3 (4)在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱图。对比图 3 和图 6, 图 6 在 δ 3.84 处有一特征峰, 这是与 -N_3 基团相邻的次甲基 (H_{16}) 的特征峰。由此证实了 Thy-PnBA- N_3 (4)的成功合成。

图6 Thy-PnBA- N_3 (4)的 ^1H NMR 谱图Fig. 6 The ^1H -NMR spectra of Thy-PnBA- N_3 (4)

2.1.4 化合物 5 的 ^1H NMR 结构表征

图 7 为化合物 5 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱图, 各 H 质子对应的特征峰如图所示, 证实了化合物 5 的成功合成。

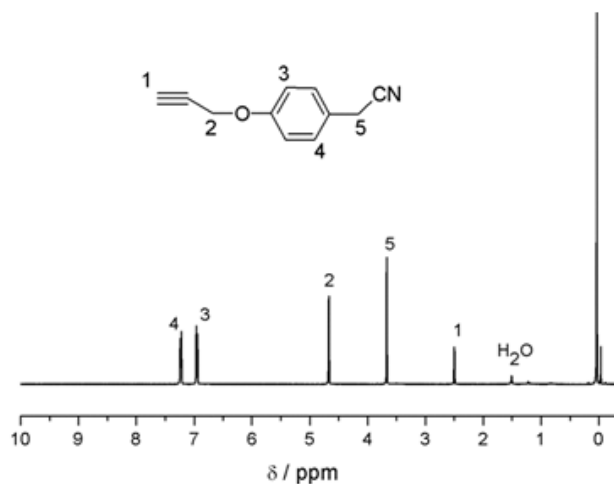


图 7 化合物 5 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 7 The ^1H -NMR spectra of compound 5

2.1.5 化合物 6 的 ^1H NMR 结构表征

图 8 为化合物 6 在 $\text{DMSO}-d_6$ 中的 ^1H NMR 谱图, 其中在 δ 6.67-6.59 出现的宽峰为该化合物上 $-\text{NH}_2$ 的特征峰, 证明生成了具有二氨基三嗪官能团的化合物 6。

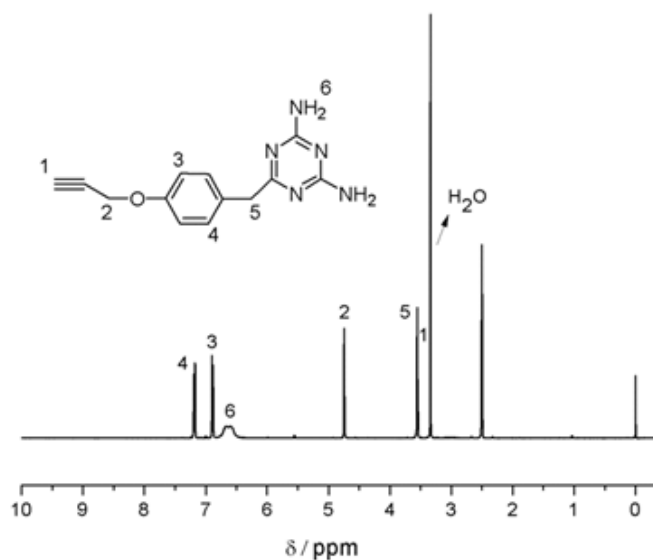


图 8 化合物 6 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 8 The ^1H -NMR spectra of compound 6

2.1.6 Thy-PnBA-DAT(7)的 ^1H NMR 结构表征

遥爪型聚合物 Thy-PnBA-DAT(7)的结构示意图如图 9 所示。Thy-PnBA- N_3 (4)和化合物 6 发生叠氮/炔基“点击”反应后得到聚合物 7'。由于产率较低, 且目标产物 Thy-PnBA-DAT

和未发生的原料 Thy-PnBA-N₃ (4) 极性相近难以分离, 所以直接对产物 7' 作 ¹H NMR 分析, 以 CDCl₃ 为溶剂, H 质子所对应的化学位移如图 10 所示。由图 10 可知, δ 7.78 处为生成的三唑环上的 -CH= 基团质子 (H₂₁) 的特征峰, 证实了点击反应的成功发生。δ 3.77, 5.15, 5.35, 6.92-6.90, 7.29 分别对应的是产物 Thy-PnBA-DAT 的 ω 端官能团质子 H₂₅, H₂₂, H₂₆, H₂₃, H₂₄ 的特征峰。其中, δ 5.35 处的宽峰是 DAT 官能团的 NH₂ 质子 (H₂₆) 的特征峰, 与文献中报道的 α-DAT 单官能化 PnBA-DAT 的伯胺活泼氢 (δ 5.34) 类似^[6]。这些结果证实了目标产物 Thy-PnBA-DAT 的成功合成。通过计算聚合物 7' 的 Thy 官能团上的 NH 质子 (H₁) 和 DAT 官能团的 NH₂ 质子 (H₂₆) 以及 1, 4-三唑官能团 -CH= 质子 (H₂₁) 的 ¹H NMR 谱图峰积分面积比, 可以计算反应后产物 7' 中 n(Thy): n(DAT) ≈ 5:1, 说明只有小部分 Thy-PnBA-N₃ (4) 转化为 Thy-PnBA-DAT, 其中 Thy-PnBA-DAT 摩尔分数约为 20%。

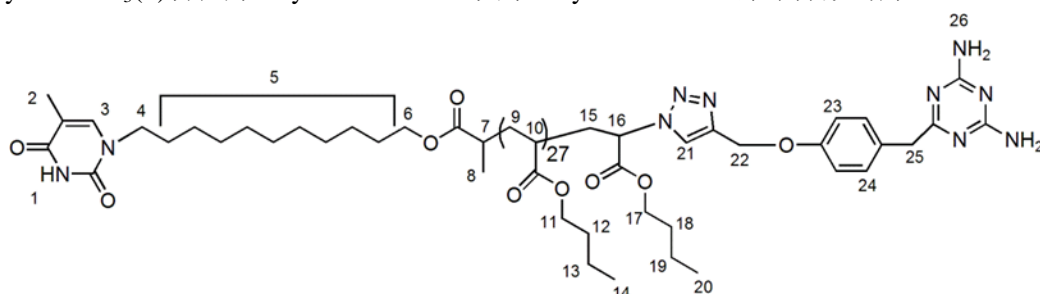


图 9 Thy-PnBA-DAT(7)的结构示意图

Fig. 9 Schematic diagram of Thy-PnBA-DAT (7)

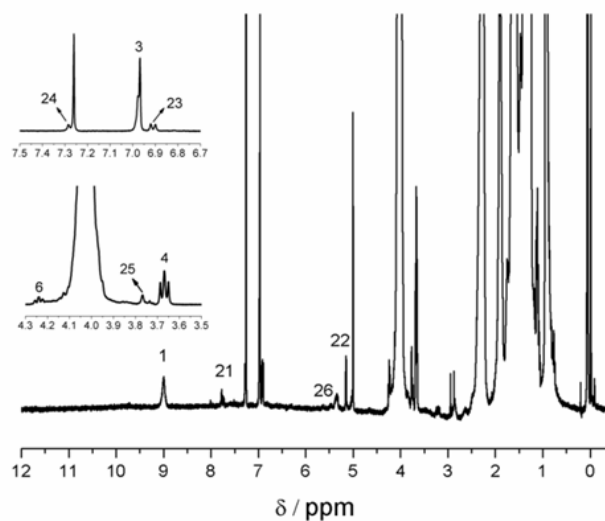


图 10 Thy-PnBA-DAT(7)的 ¹H NMR 谱图

Fig. 10 The ¹H-NMR spectra of Thy-PnBA-DAT (7)

2.2 Thy-PnBA-DAT (7)在溶液中的超分子作用研究

如图 11 所示, 胸腺嘧啶(Thy)和核碱基-2,6 二氨基三嗪(DAT)具有氢键识别能力, 以这两种基团修饰的聚合物能够形成超分子聚合物。

Wolfgang H. Binder 等人通过核磁共振滴定实验判定溶液中的热力学缔合常数, 测量值证明了在溶液中胸腺嘧啶-三嗪的特殊相互作用要比官能团的自聚集作用强的多^[7]。这些作用形成氢键络合物时, 聚合物 Thy 官能团上的 NH 质子所对应的特征峰的化学位移会发生向

低场迁移的现象^[8]。

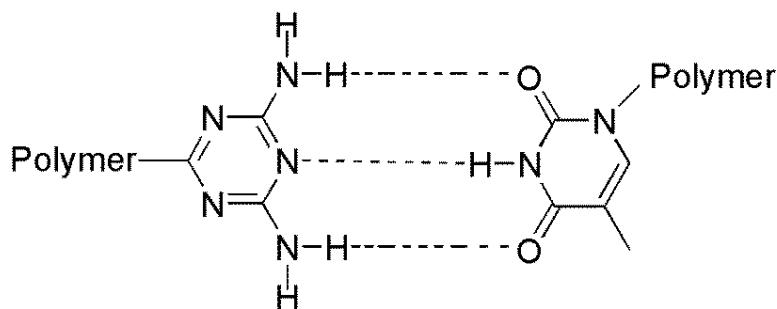


图 11 胸腺嘧啶(Thy)和 2,6-二氨基三嗪(DAT)的氢键识别示意图

Fig. 11 Schematic diagram of hydrogen bond recognition of thymine (Thy) and 2,6-diaminotriazine (DAT)

2.2.1 Thy-PnBA-DAT(7)的 ^1H NMR 结构表征

在讨论 Thy-PnBA-DAT(7)的超分子作用前, 需要考虑直接混合的化合物 **6** 和 Thy-PnBA-Br(3)在 CDCl_3 中的分子间相互作用。

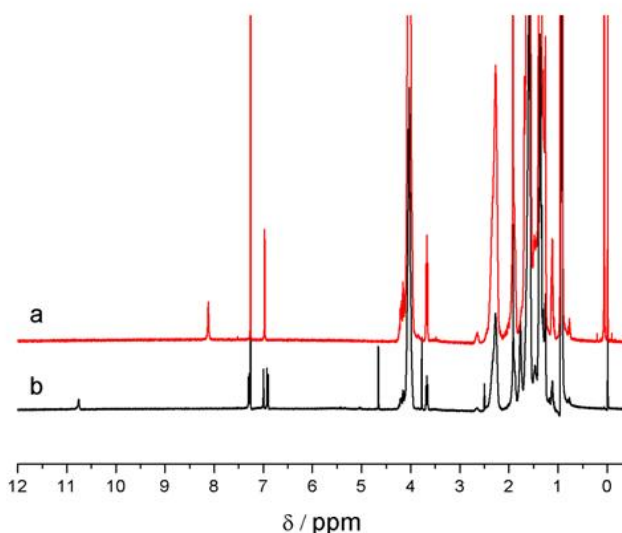


图 12 (a) Thy-PnBA-Br(3) (6 mM)的 ^1H NMR 谱图 (b) 化合物 **6** (1.2 mM) 和 Thy-PnBA-Br(3) (6 mM)的 ^1H NMR 谱图

Fig. 12 (a) The ^1H -NMR spectra of Thy-PnBA-Br(3) (b) The ^1H -NMR spectra of Thy-PnBA-Br(3) and compound **6**

由图 10 知聚合物 **7'** 中 $n(\text{Thy}):n(\text{DAT})\approx 5:1$ 。因此, 我们将化合物 **6** 和 Thy-PnBA-Br(3) 按 1:5 的摩尔比用 4 mL CDCl_3 溶解, 然后取 1 mL 加入到核磁管中, 室温静置 12 h 后进行核磁氢谱分析。

如图 12 所示, 图 a 中化学位移 8.12 ppm 处的特征峰是 Thy-PnBA-Br(3)的 α 端 Thy 的 NH 质子的特征峰, 对比图 b 可知, 当 Thy-PnBA-Br(3)和化合物 **6** 以 5:1 在 CDCl_3 中混合时, Thy-PnBA-Br(3)的 α 端 Thy 官能团上的 NH 质子所对应的特征峰的化学位移向低场发生了显著迁移 (8.12 到 10.76 ppm)。这种核磁共振波谱变化是一部分 Thy-PnBA-Br(3)的 THy 官能团和小分子化合物 **6** 的 DAT 官能团发生氢键作用并形成三重氢键络合物造成的。该结果与 kowolik 等人的报道^[12]一致。

210 2.2.2 Thy-PnBA-DAT(7)的 ^1H NMR 结构表征

因为 Thy-PnBA-Br(3)的链间存在 α 端 Thy/Thy 相互作用, 所以考虑 Thy-PnBA-Br(3) / Thy-PnBA-Br(3)在 CDCl_3 中的分子间相互作用。

分别配制 12mM、6mM、3mM 的 Thy-PnBA-Br(3)的 CDCl_3 溶液加入到 3 支核磁管中, 室温静置 12 h 后分别进行核磁氢谱分析。

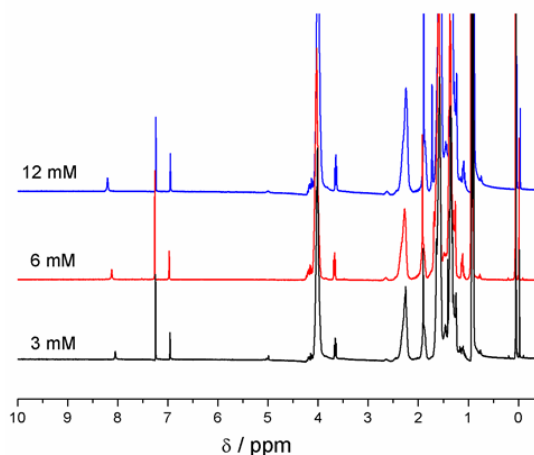


图 13 不同浓度的 Thy-PnBA-Br(3)的 ^1H NMR 谱图

Fig. 13 The ^1H -NMR spectra of Thy-PnBA-Br(3) at different concentrations

Thy-PnBA-Br(3)/Thy-PnBA-Br(3)在 CDCl_3 中的分子间相互作用如图 13 所示。随着浓度增大, 其 Thy 官能团的 NH 质子特征峰往低场略有迁移。这种现象是分子间的 Thy/Thy 氢键自补作用造成的。另外, 由于 Thy/Thy 缔合作用较弱, 导致这种迁移现象并不显著。

220 2.2.3 Thy-PnBA-DAT(7)的 ^1H NMR 结构表征

由于本论文无法获得较纯的 Thy-PnBA-DAT(7), 所以通过对不同浓度的聚合物 7' 的 ^1H NMR 谱图来间接研究 Thy-PnBA-DAT(7)的在溶液中的超分子作用。分别配制 12mM、6mM、3mM 的聚合物 7' 加入到 3 支核磁管中, 室温静置 12 h 后分别进行核磁氢谱分析。

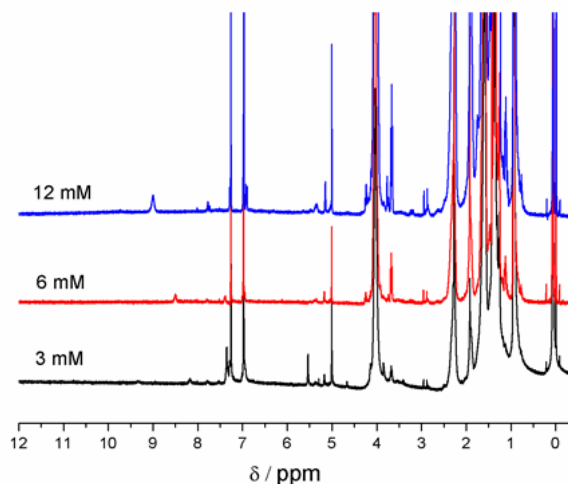


图 14 不同浓度的聚合物 7' 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 14 The ^1H -NMR spectra of Polymer 7' at different concentrations

不同浓度的聚合物 **7'** 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱图如图 14 所示。随着浓度增大, 其 Thy 官能团的 NH 质子特征峰往低场迁移, 证明了聚合物 **7'** 在 CDCl_3 中存在氢键络合作用。与图 12 对比, 聚合物 **7'** 的亚酰胺质子特征峰的化学位移比预期的要小, 这是因为聚合物链的存在影响了链端 Thy 和 DAT 单元的相互作用^[9]。另外, 与图 13 相比, 质子特征峰的化学位移比 Thy-PnBA-Br(**3**)明显得多, 说明聚合物 **7'** 在溶液中形成了比 Thy/Thy 或 DAT/DAT 作用更强的氢键作用, 即 Thy/DAT 三重氢键作用。综上可知, 聚合物 **7'** 中的 Thy-PnBA-DAT(**7**) 在溶液中具有明显的超分子作用。

3 结论

本文给出了分布较窄的 α , ω -功能化异性遥爪型聚丙烯酸正丁酯 (Thy-PnBA-DAT) 的合成过程, 即通过 ATRP 活性自由基聚合和叠氮/炔基“点击”反应联用的方法合成了遥爪型聚丙烯酸正丁酯。虽然因为极性相近无法分离 Thy-PnBA-DAT 和 Thy-PnBA-Br(**3**), 得到的 Thy-PnBA-DAT 纯度不高, 但对聚合物 **7'** 末端的 Thy/DAT 官能团的氢键作用进行了研究, 通过不同浓度的聚合物 **7'** 在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 谱图表明了其在溶液中具有明显的氢键作用, 这可能包括分子内和分子间的氢键缔合作用, 由此可以间接证实 Thy-PnBA-DAT(**7**) 在 CDCl_3 具有明显的超分子作用, 并且可以通过该作用形成超分子聚合物。因为 PnBA 属于低 T_g 聚合物 ($-40\text{ }^\circ\text{C}$)^[10], 低 T_g 的聚合物具有较高的链段移动性, 可促进材料的自修复^[10], 本章制备的新材料 Thy-PnBA-DAT(**7**) 综合了聚合物链本身的低 T_g 性质和遥爪末端官能团的氢键作用, 具有制备基于超分子作用的自修复材料的潜在应用, 为设计超分子自修复材料提供了可能性。

[参考文献] (References)

- [1] Bayer O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1947, 59(9): 257-272.
- [2] Uraneck C A, Hsieh H L, Buck O G. Telechelic polymers[J]. Journal of Polymer Science, 1960, 46(148): 535-539.
- [3] Iha R K, Wooley K L, Hawker C J, et al. Applications of Orthogonal "Click" Chemistries in the Synthesis of Functional Soft Materials[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5620-5686.
- [4] Bernard J, Lortie F, Fenet B. Design of heterocomplementary H-bonding RAFT agents-towards the generation of supramolecular star polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(2): 83-88.
- [5] Coessens V, Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Synthesis of azido end-functionalized polyacrylates via atom transfer radical polymerization[J]. polymer bulletin, 1998, 40(2): 135-142.
- [6] Herbst F, Binder W H. Comparing solution and melt-state association of hydrogen bonds in supramolecular polymers[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(12): 3602-3609.
- [7] Herbst F, Schröter K, Binder W H. Aggregation and chain dynamics in supramolecular polymers by dynamic rheology: cluster formation and self-aggregation[J]. Macromolecules, 2010, 43(23): 10006-10016.
- [8] Binder W H, Kunz M J, Ingolic E. Supramolecular poly(ether ketone)-polyisobutylene pseudo-block copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2004, 42(1): 162-172.
- [9] Altintas O, Rudolph T, Barner-kowollik C. Single chain self-assembly of well-defined heterotelechelic polymers generated by ATRP and click chemistry revisited[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(12): 2566-2576.
- [10] Yang Y, Urban M W. Self-healing polymeric materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17): 7446-7467.