

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.08.010

共轭超交联聚合物催化光致原子转移自由基聚合

杨桂宇, 何涛, 陈自超, 方蔚伟, 范子回

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章通过两步反应合成共轭超交联聚合物(TPP-CHCP)。TPP-CHCP 有较宽的光吸收区间(400~900 nm),可作为光致原子转移自由基聚合(photocatalyzed atom transfer radical polymerization, P-ATRP)的光催化剂。TPP-CHCP 可在 940 nm 近红外光照射下,驱动丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 P-ATRP 反应且单体转化率达到 99%。所得聚合物的结构明确,分子量可控,分子量分布($D_s < 1.18$)窄。在太阳光照射条件下,TPP-CHCP 依然具有优异的光催化活性,可高效制备嵌段共聚物。

关键词:共轭超交联聚合物;光致原子转移自由基聚合(P-ATRP);近红外光;太阳光;嵌段共聚物

中图分类号:O631.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)08-1072-08

Photocatalyzed atom transfer radical polymerization using conjugated hypercrosslinked polymer as photocatalyst

YANG Guiyu, HE Tao, CHEN Zichao, FANG Weiwei, FAN Zihui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, conjugated hypercrosslinked polymer TPP-CHCP was synthesized via two-step reaction. TPP-CHCP possessed broad light absorption range(400-900 nm) and was selected as photocatalyst for photocatalyzed atom transfer radical polymerization(P-ATRP). P-ATRP of methyl acrylate(MA) and methyl methacrylate(MMA) was successfully conducted under 940 nm near-infrared light irradiation using TPP-CHCP, and the monomer conversion reached 99%. The obtained polymer had well-defined structure, controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution ($D_s < 1.18$). TPP-CHCP showed excellent photocatalytic activity and could efficiently prepare block copolymers under sunlight irradiation.

Key words: conjugated hypercrosslinked polymer; photocatalyzed atom transfer radical polymerization (P-ATRP); near-infrared light; sunlight; block copolymer

0 引言

自然界中生物能利用太阳光合成高链末端保真度和序列控制的蛋白质^[1],启发了化学家利用光制备具有明确结构的聚合物,而合适的光催化剂是实现这一目标的关键。尽管已经开发出吩噻嗪及其衍生物^[2]、卟啉及其衍生物^[3]、碳量子点^[4]、共轭微孔聚合物^[5]、共价有机框架^[6]、金属

有机框架^[7]等光催化剂,可应用于无金属光聚合、耐氧光聚合、近红外光聚合等体系,但直接利用太阳光驱动可逆失活聚合存在诸多问题。太阳光中的紫外线穿透深度浅,亦会诱导聚合物链的断裂和单体的自引发等副反应^[8]。此外,长时间的太阳光照射会使得有机染料类光催化剂劣化^[9],限制了其进一步使用。

常见的太阳光催化剂(如氧化锌和二氧化钛)

收稿日期:2023-03-08;修回日期:2023-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22171067)

作者简介:杨桂宇(1997—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

何涛(1975—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: taohe@hfut.edu.cn.

纳米的带隙通常较宽,光子利用效率较低^[10]。金属泄露造成 CdSe 纳米粒子制备的产物可能存在致毒性问题^[11]。碳量子点的太阳光催化聚合转化率较为理想,但是较小的尺寸(通常小于 5 nm)增加分离的复杂度^[4]。磷酸银纳米粒子的太阳光聚合制备的聚合物分散系数($D=1.20$)高于常规催化体系^[8]。强还原性有机光催化剂体系在太阳光照射下的聚合速率远低于实验室光源,且这类光催化剂的成本通常较高^[12]。综上所述,通过太阳光大规模合成聚合物仍需要开发易于制备、稳定、高效且在可见光或近红外区域具有强烈的光吸收特性的光催化剂。

超交联聚合物易于合成,可通过共聚单体的改变来调节材料的物理和化学性质。此外,构建超交联聚合物的单体通常为苯系化合物,易于拓展共轭网络并提高材料的光吸收性质。

原子转移自由基聚合(atomic transfer radical polymerization, ATRP)是应用最广泛的可逆失活自由基聚合方法之一,可以合成具有精确控制的结构、狭窄的分子量分布和高度保留的链端功能的聚合物^[13]。光致原子转移自由基聚合(P-ATRP)因温和的反应条件、优异的光源普适性、简单易行的操作而得到了广泛关注。在光致原子转移自由基聚合中,通过光源的开关与光强的调节,可实现在时间和空间上对聚合反应的精准调控^[14]。

本文通过两步反应制备共轭超交联聚合物(TPP-CHCP),并将其作为光催化剂催化丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 P-ATRP 聚合,验证其光 ATRP 催化性能。通过使用 TPP-CHCP 在太阳光照射下催化制备嵌段聚合物,以考察 TPP-CHCP 催化体系的泛用性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四苯基卟啉(TPP)(纯度 99%)、1,4-二甲氧基苯(纯度 99%)、无水三氯化铁(纯度 99%)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;硝基苯(纯度 99%)、硼氢化钠(纯度 98%)、2-溴异丁酸乙酯(EBiB)(纯度 98%)、 α -溴苯乙酸乙酯(EBPA)(纯度 98%)、三[2-(二甲氨基)乙基]胺(Me_6TREN)(纯度 95%)、丙烯酸-2-甲氧乙基酯(MEA)(纯度 98%)、二甲基亚砜(DMSO)(纯度 99%)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)(纯度 99%)、溴化铜(CuBr_2)(纯度 99%)、三(2-吡啶甲基)胺

(TPMA)(纯度 98%)、三乙醇胺(TEOA)(纯度 99%)、四氢呋喃(THF)(HPLC 级)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。二氯甲烷(DCM)、甲醇、THF、丙酮,均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司。以上药品均直接使用,无需另外纯化。丙烯酸甲酯(MA)(纯度 99%)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)(纯度 99%)、丙烯酸正丁酯(nBA)(纯度 99%)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,在中性氧化铝柱中过滤除去阻聚剂后使用。

核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)通过 VNMR S600 型核磁共振仪(安捷伦公司)采集。聚合物样品的数均分子量和分子量分布采用配备了 Waters 1515 等度泵和 Waters 2414 示差折光检测器的凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC)测定,样品制备过程为:待测聚合物样品用 HPLC 级 THF 溶解,然后使用 0.22 μm 滤膜过滤;测试方法:柱温为 35 $^\circ\text{C}$,流动相为 THF,流速为 1.0 mL/min,窄分布聚苯乙烯作为标准物质校正结果。热重分析(thermo-gravimetry, TG)采用 STA 449 F5 同步热分析仪(德国耐驰公司)进行。样品形貌及元素分析采用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表征。紫外可见光近红外吸收(UV-visible-near infrared spectrophotometer, UV-Vis-NIR)谱图由 Cary 5000 分光光度计(安捷伦公司)采集。光反应装置的光源装置由市面上购买的 LED 灯带组装,光强由 1333R 太阳能功率计(台湾泰仕公司)测定。颗粒粒径大小由 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测得。Zeta 电位由 ZS 90 型 Zeta 电位分析仪(英国马尔文仪器有限公司)测得,测试环境为去离子水相。

1.2 实验过程

1.2.1 TPP-CHCP 制备

将 614 mg (1 mmol) 四苯基卟啉、1.658 g (12 mmol) 1,4-二甲氧基苯和 5.84 g (36 mmol) 无水三氯化铁加入圆底烧瓶中,随后在干燥氮气气氛下加入 20 mL 硝基苯。反应装置置于 80 $^\circ\text{C}$ 油浴锅中加热 4 h 后,再将反应温度升高至 120 $^\circ\text{C}$,维持 20 h 以确保交联网络的构建完成。反应结束后,反应混合物分别在布氏漏斗中依次用甲醇、四氢呋喃和丙酮洗涤抽滤。滤渣在索氏提取器中使用甲醇索氏提取 24 h 后再用四氢呋喃索氏提取 24 h 以确保可溶性杂质被充分洗净,最后在真空下干燥至恒重。

称取上述产物 300 mg 于圆底烧瓶中,使用 50 mL 甲醇均匀分散,在干燥的氮气气氛下缓慢加入硼氢化钠 150 mg。反应装置置于 80 °C 油浴锅中冷凝回流 4 h 后停止加热,待温度降低至室温,固体混合物依次用 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液、去离子水、甲醇洗涤,在真空下干燥至恒重,得到目标产物 TPP-CHCP。合成反应式如图 1 所示。

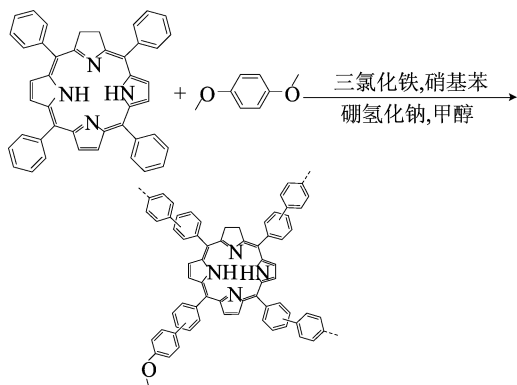


图 1 TPP-CHCP 的合成示意图

1.2.2 MA 在不同波长光照射下的 ATRP

将 0.8 mg TPP-CHCP、0.4 mg (1.80 μmol) CuBr_2 、0.810 mL (9.00 mmol) MA、0.810 mL DMSO、2.4 μL (9.00 μmol) Me_6TREN 加入到 10 mL 的反应管中。经过 4 次标准冷冻、抽气、解冻循环除去氧气后,用微量进样器将 6.7 μL (45.0 μmol) EBiB 加入至反应装置中。反应装置分别置于蓝色 ($\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$, 0.9 mW/cm^2)、绿色 ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, 1.5 mW/cm^2) 和近红外 (940 nm, 30 mW/cm^2) 的 LED 灯下进行反应。反应结束时,反应混合物用氘代氯仿稀释并采用 $^1\text{H NMR}$ 表征反应转化率。反应的混合物用 DCM 稀释并过滤,滤液浓缩后缓慢加入甲醇中沉淀,在真空下干燥至恒重,得到纯净的聚合物。聚合物的数均分子量及分子量分布通过 GPC 测试表征。

1.2.3 MMA 在不同波长光照射下的 ATRP

将 0.9 mg TPP-CHCP、0.4 mg (1.80 μmol) CuBr_2 、2.6 mg (9.00 μmol) TPMA、0.955 mL (9.00 mmol) MMA、0.955 mL DMSO、8.1 mg (54.00 μmol) TEOA 加入到 10 mL 反应管中。经过 4 次标准冷冻、抽气、解冻循环除去氧气后,用微量进样器将 7.9 μL (45.00 μmol) EBPA 加入至反应装置中。反应装置分别置于蓝色、绿色和近红外的 LED 灯下进行反应。处理反应混合物的方法与 1.2.2 中相同,并进行 $^1\text{H NMR}$ 和

GPC 表征测试。

1.2.4 MA 在蓝光照射下的 ATRP 聚合动力学

投料比例和准备步骤与 1.2.2 一致。反应装置置于蓝色 LED 灯下进行聚合,分别在反应进行到 30、60、90、120、150、180 min 时,取少许反应混合物用于 $^1\text{H NMR}$ 和 GPC 表征测试。

1.2.5 MA 的 ATRP“开-关”聚合动力学

投料比例与 1.2.2 一致,每隔 30 min 交替将密闭的反应管置于蓝色的 LED 灯下和黑暗环境中,同时每次交替时取少许反应混合物用于 $^1\text{H NMR}$ 和 GPC 表征测试。

1.2.6 太阳光照射下的嵌段聚合

第 1 组嵌段程序为:在氩气气氛手套箱中,将 1.6 mg TPP-CHCP、0.8 mg (3.60 μmol) CuBr_2 、1.62 mL (18.00 mmol) MA、1.62 mL DMSO、5.4 μL (18.00 μmol) Me_6TREN 和 13.4 μL (90.00 μmol) EBiB 加入到 5 mL 透明玻璃瓶,反应装置置于太阳光照射 6 h,取少许反应混合物用于 $^1\text{H NMR}$ 和 GPC 表征测试;随后在氩气气氛中向玻璃瓶中加入 1.2 mg TPP-CHCP、1.16 mL (9.00 mmol) MEA、1.16 mL DMSO、0.4 mg (1.80 μmol) CuBr_2 、2.4 μL (9.00 μmol) Me_6TREN 后置于绿色的 LED 灯下继续反应 16 h。

第 2 组嵌段程序为:在氩气氛围手套箱中,将 1.7 mg TPP-CHCP、0.6 mg (2.70 μmol) CuBr_2 、1.74 mL (13.50 mmol) MEA、1.74 mL DMSO、3.6 μL (13.50 μmol) Me_6TREN 、10.1 μL (67.50 μmol) EBiB 加入到 5 mL 透明玻璃瓶,反应装置置于太阳光照射 6 h 后,取少许反应混合物用于 $^1\text{H NMR}$ 和 GPC 表征测试;随后在氩气气氛中向玻璃瓶中加入 1.3 mg TPP-CHCP、1.28 mL (9.00 mmol) nBA、1.28 mL DMSO、0.4 mg (1.80 μmol) CuBr_2 、2.40 μL (9.00 μmol) Me_6TREN 后置于绿色的 LED 灯下继续反应 16 h。

2 组反应结束后,处理反应混合物的方法和表征测试与 1.2.3 中相同。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂 TPP-CHCP 的表征

2.1.1 TPP-CHCP 的 UV-Vis-NIR 谱图

TPP-CHCP 的 UV-Vis-NIR 漫反射吸收谱图如图 2 所示。

图 2a 中 $f(R_\infty)$ 为 Kubelka-Munk 反射率函数,TPP-CHCP 在 400~900 nm 均有较为明显的

光吸收。利用 Tauc Plot 法,可确定 TPP-CHCP 的带隙 E_g 为 1.64 eV,对应吸收波长 760 nm,表明 TPP-CHCP 在长波长区域具有较为优秀的光吸收能力,可作为近红外光催化聚合的光敏剂使用。

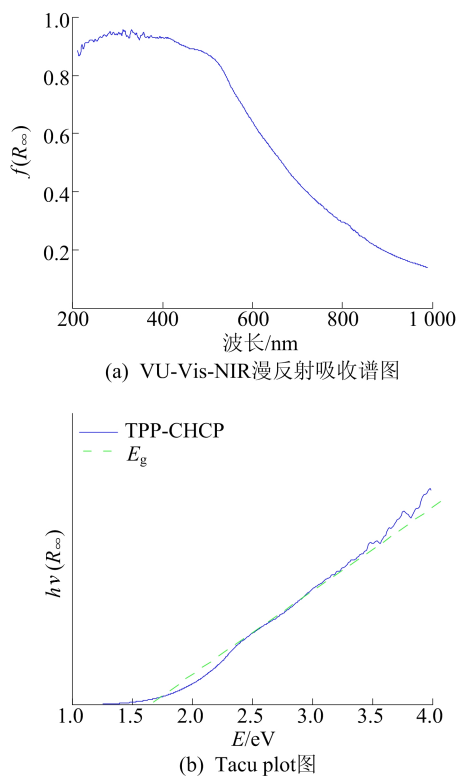


图 2 UV-Vis-NIR 漫反射吸收谱图和 Tauc plot 图

2.1.2 TPP-CHCP 的 SEM 图像

TPP-CHCP 的 SEM 图像如图 3 所示。由图 3 可知,TPP-CHCP 由纳米颗粒堆积而成,表面形貌粗糙。这可能是由于在 TPP-CHCP 制备过程中硼氢化钠在溶剂中产生气泡冲击材料表面所致。

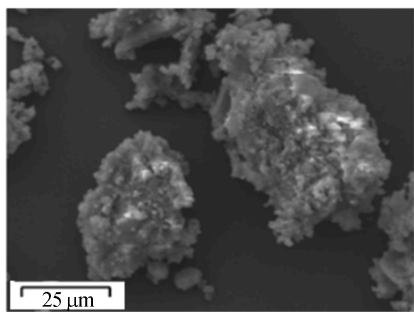


图 3 TPP-CHCP 的 SEM 图像

2.1.3 TPP-CHCP 的 N_2 吸附脱附和孔径分布

TPP-CHCP 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径

分布图如图 4 所示,表现为 IV 型吸附-脱附等温线。在低组分分压时,吸附量随组分分压增加而快速上升,表明材料中存在微孔,与孔径分布图表明结果相对应。

吸附-脱附等温线在中间段出现吸附回滞环,结合 TPP-CHCP 的 SEM 图像可知,这是由于小纳米颗粒的不规整堆积,颗粒与颗粒之间存在间隙造成。根据文献[15],交联剂(1,4-二甲氧基苯)与交联单体(四苯基卟啉)的比例越高,比表面积越高,有利于活性位点的分布。但是大孔数量随之增长的幅度远高于微孔,也就是微孔部分占总孔体积的比例会减小,由于铜催化剂一般分布在微孔部分,相邻的铜催化剂之间的距离会变远,不利于反应底物的扩散。交联单体与交联剂的比例选择对共轭超交联聚合物催化剂的催化性能影响很大。结合文献[2]中交联单体与交联剂质量比为 1:8 和文献[16]中交联单体与交联剂质量比为 1:15,最终确定交联单体与交联剂质量比为 1:12。

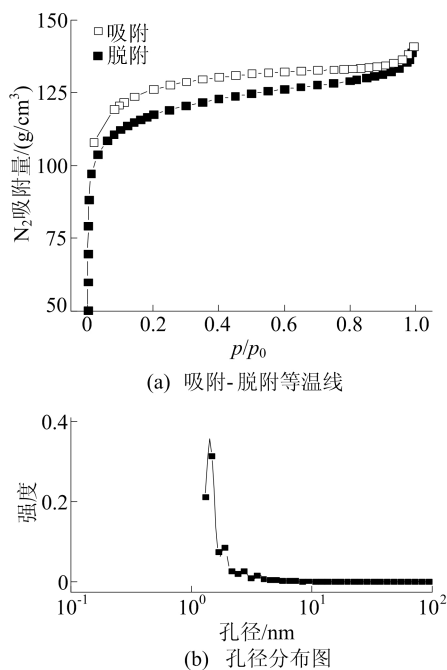
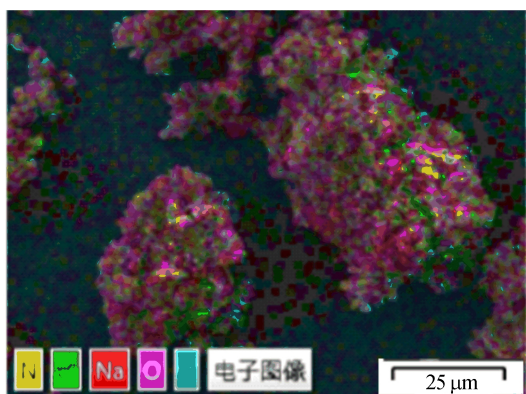


图 4 TPP-CHCP 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

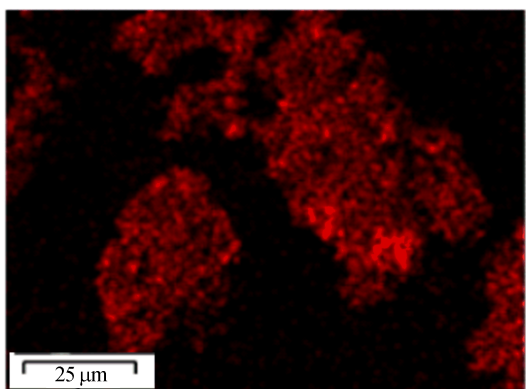
2.1.4 TPP-CHCP 的电子能谱图像

采用电子能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析 TPP-CHCP 的元素分布,如图 5 所示。

从图 5 可以看出,TPP-CHCP 中存在 Na 元素,这些 Na 元素来自硼氢化钠处理步骤,故以 Na^+ 形式存在。 Na^+ 对 TPP-CHCP 催化作用影响的机理还需要进一步研究。



(a) C,N,O,Na,Cl元素分布



(b) Na元素分布

图 5 TPP-CHCP 的 EDS 谱图

2.1.5 TPP-CHCP 的 TG 曲线

TPP-CHCP 的 TG 曲线如图 6 所示。

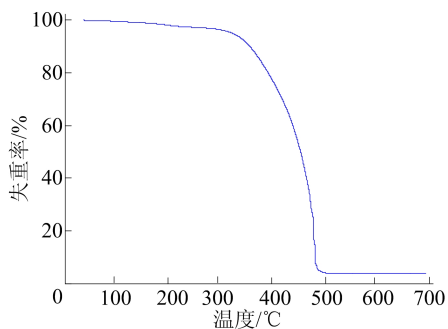


图 6 TPP-CHCP 的 TG 曲线

从图 6 可以看出,光催化剂具有良好的高温耐受性,温度升高至 300 °C 前 TPP-CHCP 只会轻微分解;温度升高至 700 °C 仍然有部分残留,结合

SEM 图像和 EDS 谱图可知,TPP-CHCP 表面有 Na^+ 离子残余。

2.1.6 TPP-CHCP 的粒度与 Zeta 电位

TPP-CHCP 在使用硼氢化钠处理前、后的粒度分布如图 7 所示,使用硼氢化钠处理前的催化剂颗粒粒径大小为 81.6 μm ,处理后为 49.7 μm 。TPP-CHCP 在使用硼氢化钠处理前、后的 Zeta 电位分布如图 8 所示,用硼氢化钠处理前的催化剂 Zeta 电位为 -16.6 mV,处理后为 -23.9 mV。根据文献[17]的结论,纳米颗粒的尺寸越小,其分散在溶液中能呈现出更强的电负性,稳定性更好。用硼氢化钠处理步骤可以有效提升 TPP-CHCP 的分散性和稳定性。

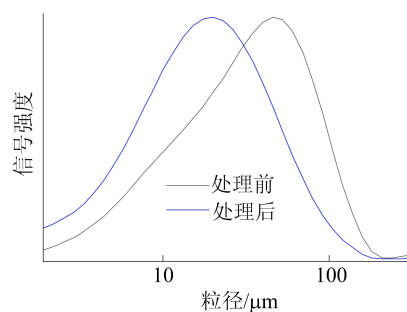


图 7 TPP-CHCP 用硼氢化钠处理前、后的粒度分布图

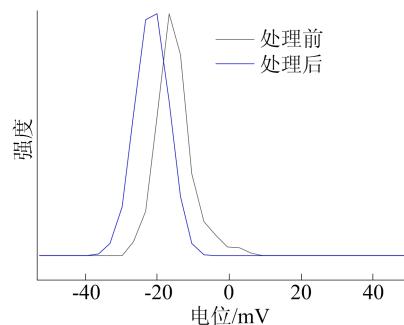


图 8 TPP-CHCP 用硼氢化钠处理前、后的 Zeta 电位分布

2.2 TPP-CHCP 用于 ATRP 聚合反应

2.2.1 不同波长光照射下的 ATRP

在不同反应条件下进行 MA 的 ATRP,单体 and 溶剂的体积比为 1:1,其他具体反应条件及结果见表 1 所列。

表 1 MA 和 MMA 在不同波长光照射下的 ATRP 条件及结果

反应	单体	光源	光波长/nm	ρ (催化剂)/(mg/mL)	时间/h	转化率/%	M_n (理论)/(g/mol)	M_n (测量)/(g/mol)	M_w/M_n
1	MA	蓝	445	0.5	4	97	16 900	17 000	1.07
2	MA	绿	510	0.5	10	91	15 900	17 400	1.07
3	MA	近红外	940	1.0	20	99	17 200	17 200	1.07
4	MMA	蓝	445	0.5	4	99	20 000	21 200	1.17
5	MMA	绿	510	0.5	8	99	20 000	22 000	1.12
6	MMA	近红外	940	1.0	24	99	20 000	22 600	1.10
7	MA	绿	510	0	10	0			

表 1 中的反应 1、2 分别是 MA 在蓝光和绿光驱动下的聚合反应, 在绿光下的聚合时间要长于在蓝光下的聚合时间。根据 TPP-CHCP 的漫反射 UV-Vis-NIR 吸收谱图可知随着波长的增加催化剂吸收能力会降低, 光激发产生的电子数量不足, 导致在 ATRP 平衡中用于活化休眠种的 Cu(I) 供给速度下降, 因此在反应条件相同的情况下, 要达到相同的转化率需要更长时间。故反应 3 在近红外光下聚合时, 适当增大光强并提高光催化剂用量来保证光催化剂提供的电子充足, 从而使得聚合反应能达到较高的转化率。结果表明, 在不同波长光照射下通过优化反应条件, 聚合反应能在达到高转化率的同时, 所得聚合物也能保持窄的分子量分布宽度 ($D < 1.08$)。

反应 4~反应 6 分别 MMA 在蓝光、绿光和近红外光激发下的聚合反应, 其结果与反应优化方案与 MA 的聚合物反应相近。低活性的甲基丙烯酸酯单体在不同波长光的照射下也能获得高转化率, 制备的 PMMA 分子量分布窄 ($D < 1.18$)。这些特征表明 TPP-CHCP 光催化聚合体系具有良好的单体适用性。反应 7 是不添加催化剂的空白对照组, 其他条件与反应 2 相同的情况下, 聚合无法进行。反应 1~反应 6 通过 GPC 测定的实际分子量与通过计算得到的理论分子量大小相近, 这是可控聚合反应的特征之一, 其中理论分子量 M_n (理论) 计算公式为:

$$M_n(\text{理论}) = \frac{n_{\text{单体}}}{n_{\text{引发剂}}} M_{\text{单体}} \alpha + M_{\text{引发剂}}$$

其中, α 为转化率。

聚合完成时反应混合物的核磁共振氢谱图如图 9 所示。由图 9 可知, MMA 单体双键上氢的化学位移分别为 5.35×10^{-6} 、 5.83×10^{-6} , 在对应区域观察不到残余单体双键的信号峰, 且 a、b、c 的 3 个峰强度积分比约为 2 : 3 : 3, 表明转化率达到 99%。

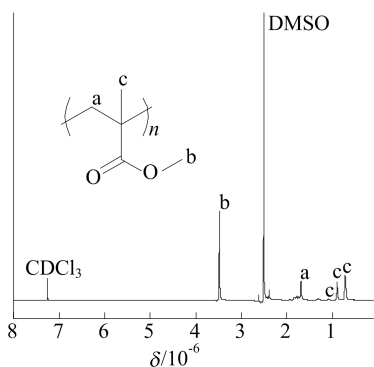


图 9 PMMA 的 ¹H NMR 谱图

TPP-CHCP 参与的光致 ATRP 聚合机理示意图如图 10 所示。

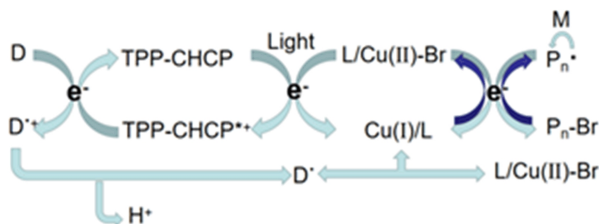


图 10 TPP-CHCP 参与的光致 ATRP 聚合机理示意图

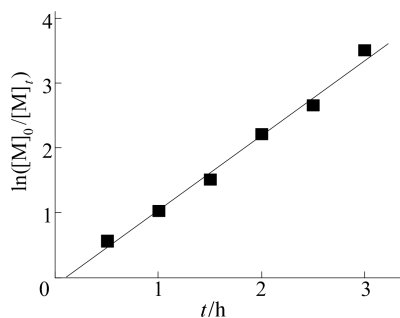
TPP-CHCP 在光照下进入激发态 (TPP-CHCP*), 提供电子将 Cu(II) 还原为 Cu(I), 自身被氧化淬灭成为 TPP-CHCP⁺, Cu(I) 进一步活化 EBiB 或 EBPA, 产生的烷基自由基与单体反应启动聚合, 同时形成常见的 ATRP 循环。

同时 MA 聚合体系中过量的 Me₆TREN 和 MMA 聚合体系中的电子牺牲剂 TEOA 会将 TPP-CHCP⁺ 还原为 TPP-CHCP 再生催化剂, 这与文献[2]中所报道的机理相似。

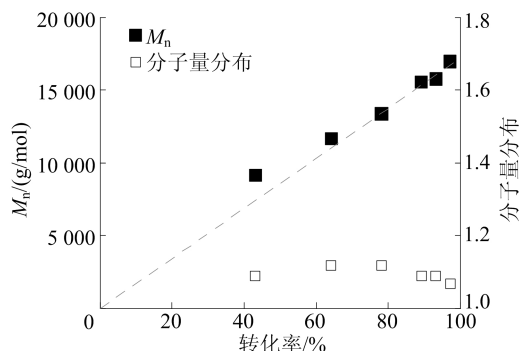
2.2.2 蓝光下 MA 的 ATRP 聚合动力学分析

选择与反应 1 相同的反应条件进行动力学分析, 结果如图 11 所示。

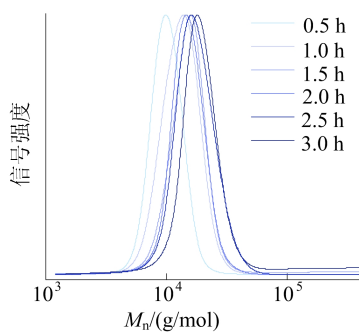
由图 11a 可知, 反应时间从 0.5 增至 3.0 h, $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随着光照时间线性增长, MA 的聚合反应呈一级动力学关系, 表明聚合反应过程中活性自由基的浓度基本保持不变。



(a) $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与时间关系



(b) 分子量和分子量分布与转化率关系



(c) 不同反应时间的 GPC 曲线

图 11 MA 在蓝光照射下的 ATRP 聚合动力学分析

由图 11b 及图 11c 可知,拟合直线未明确聚合反应所得 PMA 的分子量与转化率呈线性关系,分子量分布较窄,聚合反应可控。MA 在蓝光驱动下的聚合反应具有明显的活性聚合特征。

2.2.3 MA 的 ATRP“开-关”聚合动力学分析

MA 在蓝光照射下的 ATRP“开-关”聚合动力学分析结果如图 12 所示。

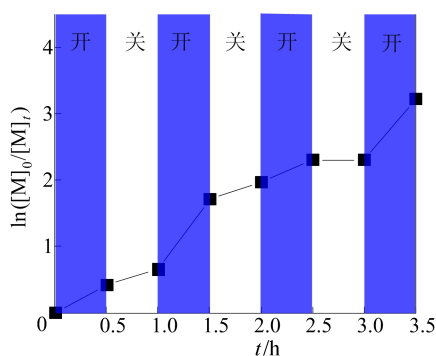


图 12 MA 在蓝光照射下的 ATRP“开-关”聚合动力学分析

图 12 中,“开”表示将聚合管置于蓝光灯照射下,“关”表示将聚合管置于黑暗环境中,每隔 0.5 h 依次“开”或“关”,根据结果可以看出聚合反应具有一定的光控性。在“关”时,聚合速度减慢,但是没有停止;在切换至“关”的一小段时间内,“开”时产生并残留的小部分 $L/Cu(I)$ 会继续活化聚合物链从而推动反应进行,这与文献[18]中所报道的一致。

2.2.4 太阳光照射下的嵌段聚合分析

聚合产物的链端保真度可以用嵌段聚合反应的结果来说明。太阳光照射下嵌段聚合的 GPC 曲线如图 13 所示。

由图 13a 可知,以分子量可控和窄分子量分布的 PMA ($M_n = 18\ 000\ \text{g/mol}$, $D = 1.08$) 为大分子引发剂,加入单体 MEA 作为大分子链第 2 段,聚合后得 PMA-*b*-PMEA ($M_n = 28\ 900\ \text{g/mol}$,

$D = 1.11$)。由图 13b 可知,以分子量可控和窄分子量分布的 PMEa ($M_n = 29\ 000\ \text{g/mol}$, $D = 1.16$) 为大分子引发剂,加入单体 nBA 作为大分子链的 2 段,聚合后得到 PMEa-*b*-PnBA ($M_n = 45\ 400\ \text{g/mol}$, $D = 1.14$)。上述嵌段聚合表明聚合物链末端具有高保真度。同时,上述嵌段聚合反应均在太阳光照射下进行,表明 TPP-CHCP 在太阳光照射条件下依然具有优异的光催化活性。

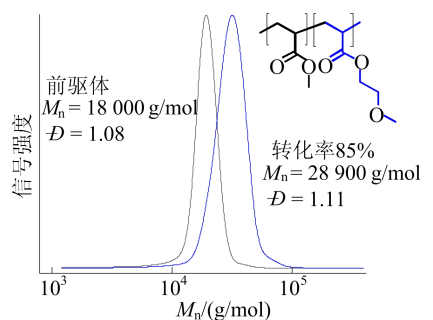
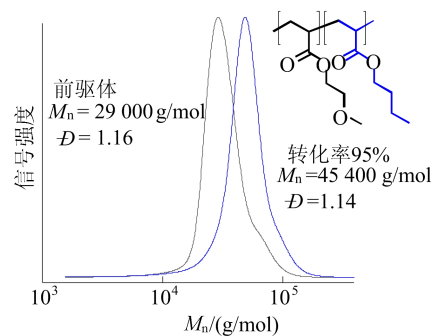
(a) PMA-*b*-PMEA(b) PMEa-*b*-PnBA

图 13 太阳光照射下嵌段聚合的 GPC 曲线

3 结 论

本文通过两步反应合成了共轭超交联聚合物光催化剂 TPP-CHCP,反应简单、成本低、产率高。具有交联网络结构的 TPP-CHCP 在长波长的近红外区仍有很强的吸收能力、热稳定高。TPP-CHCP 作为光催化剂可在不同波长的光照下催化 MA 和 MMA 单体的 ATRP,聚合表现出了很好的控制性,聚合动力学发现反应过程呈一级反应动力学,符合活性聚合特征。聚合体系呈现出一定程度上的光控制性。通过使用 TPP-CHCP 为光催化剂参与太阳光照射下的嵌段聚合物制备,高光子能量利用效率保证了聚合反应可以在太阳光照射下很好地进行,并且得到具有高链端保真度的聚合物链。综上所述,TPP-CHCP 作为太阳光可逆失活聚合催化剂具有进一步研究价值和应用价值。

(下转第 1138 页)

- 究[J]. 工程力学, 2022, 39(10): 131-139.
- [3] 王鑫, 李慧峰, 都来盼. 基于设置黏滞阻尼器的钢筋混凝土框架结构耗能减震分析[J]. 建筑技术开发, 2022, 49(21): 7-9.
- [4] 胡尚韬, 李新, 杨孟刚, 等. 黏滞软钢阻尼器组合系统的协同减震性能研究[J]. 土木工程学报, 2023, 56(4): 51-60.
- [5] 中国建筑科学研究院. 建筑抗震设计规范: GB 50011—2010 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- [6] 王扬帆, 陈道政. VDW 在框架结构中的减震性能分析及工程应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2022, 45(2): 259-266.
- [7] 周长东, 李亚鹏, 阿斯哈, 等. 多维地震作用下大型摄影棚混合结构减震控制[J]. 北京交通大学学报, 2022, 46(1): 123-131.
- [8] 叶丽影, 刘云华, 戴国强. 高烈度区医疗类建筑的消能减震技术应用研究[J]. 建筑结构, 2023, 53(6): 100-105, 130.
- [9] 邹胜利, 王红群, 唐旭阳, 等. 渭南市中心西片区档案馆混合减震设计分析[J]. 建筑结构, 2022, 52(11): 105-110.

(责任编辑 吴亮)

(上接第 1078 页)

[参 考 文 献]

- [1] OLDROYD G E D, LEYSER O. A plant's diet, surviving in a variable nutrient environment[J]. *Science*, 2020, 368(6486): ea-ba0196.
- [2] DADASHI-SILAB S, LORANDI F, DITUCCI M J, et al. Conjugated cross-linked phenothiazines as green or red light heterogeneous photocatalysts for copper-catalyzed atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(25): 9630-9638.
- [3] YANG H, LU Z, FU X, et al. Visible light-triggered PET-RAFT polymerization by heterogeneous 2D porphyrin-based COF photocatalyst under aqueous condition[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 173: 111306.
- [4] QIAO L, ZHOU M, SHI G, et al. Ultrafast visible-light-induced ATRP in aqueous media with carbon quantum dots as the catalyst and its application for 3D printing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(22): 9817-9826.
- [5] HE J, WANG Y, YUAN J, et al. Ferrocene-integrated conjugated microporous polymer nanosheets: active and regenerative catalysts for photomediated controlled radical polymerization [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100507.
- [6] LU Z, YANG H, FU X, et al. Fully- π conjugated covalent organic frameworks as catalyst for photo-induced atom transfer radical polymerization with ppm-level copper concentration under LED irradiation [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 157: 110670.
- [7] ZHANG Y, CHEN D, GUO Z, et al. Visible-light-induced controlled radical polymerization of methacrylates mediated by zirconium-porphyrinic metal-organic frameworks [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(14): 5235-5242.
- [8] JIANG J, YE G, LORANDI F, et al. Localized surface plasmon resonance meets controlled/living radical polymerization: an adaptable strategy for broadband light-regulated macromolecular synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12096-12101.
- [9] WOO S W, KIM J Y, HWANG T G, et al. Effect of weakly coordinating anions on photo-stability enhancement of basic dyes in organic solvents[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 160: 765-771.
- [10] LIU B, FANG Y, LI Z, et al. Visible-light nanostructured photocatalysts—a review [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(2): 889-920.
- [11] TRUNG N N, LUU Q P, SON B T, et al. Preparation and characterization of silicone resin nanocomposite containing CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Polymer Composites*, 2012, 33(10): 1785-1791.
- [12] THERIOT J C, LIM C H, YANG H, et al. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light [J]. *Science*, 2016, 352(6289): 1082-1086.
- [13] SZCZEPANIAK G, TAGODZIŃSKA M, DADASHI-SILAB S, et al. Fully oxygen-tolerant atom transfer radical polymerization triggered by sodium pyruvate[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(33): 8809-8816.
- [14] CHEN M, ZHONG M, JOHNSON J A, et al. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(17): 10167-10211.
- [15] LI B, GONG R, WANG W, et al. A new strategy to microporous polymers: knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2410-2414.
- [16] JIANG X, LIU Y, LIU J, et al. Hypercrosslinked conjugated microporous polymers for carbon capture and energy storage [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(10): 3915-3919.
- [17] 方华, 章婷婷, 王镭葶, 等. 水中氧化石墨烯稳定性研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 157-161.
- [18] DADASHI-SILAB S, LEE I H, ANASTASAKI A, et al. Investigating temporal control in photoinduced atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(13): 5280-5288.

(责任编辑 吴亮)