

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.07.011

共轭超交联聚合物用于光电联用原子转移自由基聚合

陈自超, 何 涛, 刘义星, 范子回, 方蔚伟, 夏 磊

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章通过两步法合成四苯基溴化磷共轭超交联聚合物(tetraphenylphosphonium bromide conjugated hypercrosslinked polymer, TPPB-CHCP)。该聚合物具有丰富的磷基活性位点,对丙烯酸甲酯(MA)电化学介导原子转移自由基聚合(electrochemically mediated atom transfer radical polymerization, eATRP)起到良好的促进作用;同时该聚合物对 300~800 nm 波长的光有很好的吸收,可用于可见光光谱的光电子转移原子转移自由基聚合(photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization, PET-ATRP)。结果表明,采用该方法得到的聚合物结构明确,转化率高于 95%,分子量分布低于 1.12,能够实现蓝光与电联用来合成嵌段聚合物。

关键词:共轭超交联聚合物(CHCP);电化学介导原子转移自由基聚合(eATRP);光电子转移原子转移自由基聚合(PET-ATRP);光电联用;嵌段聚合物

中图分类号:O631.5

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2026)07-0934-09

Atom transfer radical polymerization driven by integration of photocatalysis and electrocatalysis using conjugated hypercrosslinked polymers as catalyst

CHEN Zichao, HE Tao, LIU Yixing, FAN Zihui, FANG Weiwei, XIA Lei

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

Abstract: In this paper, tetraphenylphosphonium bromide conjugated hypercrosslinked polymer (TPPB-CHCP) was synthesized by two-step method. The polymer has abundant phosphine-based active sites, which plays a positive role in promoting the electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP) of methyl acrylate (MA). At the same time, the polymer exhibits excellent absorption of light at 300-800 nm. It can be used for photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization (PET-ATRP) in the visible light spectrum. The results show that the structure of the polymer obtained by this method is well-defined, the conversion rate is higher than 95%, and the molecular weight distribution is lower than 1.12. This method can synthesize block polymers by integration of blue light photocatalysis and electrocatalysis.

Key words: conjugated hypercrosslinked polymer (CHCP); electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP); photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization (PET-ATRP); integration of photocatalysis and electrocatalysis; block polymer

原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)可用于合成具有明确结构的聚合物,其控制好、反应条件温和^[1]。在

ATRP 过程中,活化剂与去活化剂构成激活/失活平衡。休眠种 P_n-X 被过渡金属配合物 $[Cu^I L]^+$ (L 表示配体)(通常是铜胺配合物)激

收稿日期:2024-01-18;修回日期:2024-03-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22171067;22101275);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2023GDSK0074)

作者简介:陈自超(1999—),男,安徽六安人,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;

夏 磊(1993—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者, E-mail:lxia@hfut.edu.cn.

活生成自由基活性种 P_n^* , $[Cu^I L]^+$ 失电子被氧化生成 $[Cu^{II} L]^+-X$; 失活过程中 P_n^* 与卤素结合, $[Cu^{II} L]^+-X$ 得电子被还原为 $[Cu^I L]^+$ 。铜配位化合物的氧化还原贯穿整个 ATRP 过程, 氧化还原过程中电子的来源可以是光电子、电流以及还原剂, 相应的 ATRP 可以分为光电子转移 ATRP (photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization, PET-ATRP)^[2]、电化学介导 ATRP (electrochemically mediated atom transfer radical polymerization, eATRP)^[3]、超声 ATRP^[4]、引发剂连续再生活化剂 (initiators for continuous activator regeneration, ICAR) ATRP^[5]、电子转移再生活化剂 (activator regenerated by electron transfer, ARGET) ATRP^[6] 等。PET-ATRP 由于反应条件温和、反应装置简单、反应过程易调控, 且可以用于宽光谱长波长反应、能耗小, 被广泛关注^[7]。eATRP 使用电子代替化学还原剂, 因此可避免产生副产物^[8], 此外, 可以通过调节电化学刺激 (电流或电压) 来调节 $Cu(II)$ 失活剂和 $Cu(I)$ 活化剂的比例, 从而达到精准调节聚合速率与开关的目的^[9]。

因缺陷、元素掺杂或界面等使异相催化剂表面具有丰富的活性位点, 这些位点不仅可以使反应物吸附在周围, 还可以与反应物之间发生电子交换, 加快表界面上电子的传导, 从而降低催化反应能垒, 提升反应活性, 加速催化反应过程^[10]。对于电催化反应来说, 这些位点还可以减少电化学极化现象的产生, 降低能量损耗^[11]。催化剂的使用在 ATRP 中起着至关重要的作用, 文献^[12]设计了一种锆金属-有机骨架 (Zr-MOF) NNU-28, 其中 Zr-MOF 具有增强可见光吸收和光致电荷产生的特性, 可以在室温、520 nm 单色光下进行光聚合。金属半导体、金属有机框架、碳基材料、纳米复合材料和自组装材料等^[13]多种异相催化剂因其高催化效率和易分离的特点在催化剂中脱颖而出。

共轭超交联聚合物 (conjugated hypercross-linked polymer, CHCP) 是一种典型的异相催化剂, 其骨架结构是由共价键紧密连接的, 具有出色的热稳定性和化学稳定性, 并且可以通过改变构建单元以得到不同的超交联聚合物框架, 易于修饰功能化, 有助于开发不同功能的催化剂材料^[14]。文献^[15]以吩噻嗪共轭交联聚合物作为光催化剂参与可见光 PET-ATRP 聚合, 该材料通过芳香基团共轭交联增强了可见光的吸收, 可

用于丙烯酸甲酯 (MA) 在红光下的高效聚合。文献^[16]制备了铁卟啉共轭交联聚合物, 将其用于电催化氧化还原反应中, 表明铁元素的掺杂可以改变周围活性位点电子结构, 加快材料表面电子的传导, 从而提高催化剂的本征催化活性。

本文通过两步法合成四苯基溴化磷共轭超交联聚合物 (tetraphenylphosphonium bromide CHCP, TPPB-CHCP), 将该聚合物应用于光催化与电催化联用的 ATRP 中, 并对光电联用制备嵌段聚合物进行研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

四苯基溴化磷 (TPPB) (纯度 98%)、1,4-二甲氧基苯 (DMB) (纯度 99%)、无水三氯化铁 (纯度 99%)、溴化铜 ($CuBr_2$) (纯度 99%)、三[2-(二甲氨基)乙基]胺 (Me_6TREN) (纯度 98%)、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; 硝基苯 (纯度 99%)、2-溴异丁酸乙酯 (EBiB) (纯度 98%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) (纯度 99%)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (BMIM- PF_6) 均购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 二氯甲烷 (DCM) (分析纯)、甲醇 (分析纯)、四氢呋喃 (THF) (分析纯)、丙酮 (分析纯)、硼氢化钠 ($NaBH_4$) (纯度 98%) 均购于国药集团化学试剂有限公司。上述药品均直接使用, 无需另外纯化。丙烯酸甲酯 (MA) (纯度 99%)、丙烯酸-2-甲氧乙基酯 (MEA) (纯度 98%) 均购于上海麦克林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。

采用安捷伦 VNMR S600 型核磁共振波谱仪测试核磁共振氢谱 (proton nuclear magnetic resonance, 1H NMR) 来分析转化率。聚合物的数均分子量 (M_n) 和分子量分布 (用多分散系数 D 表征) 通过 Waters 1515-2414 凝胶渗透色谱仪 (gel permeation chromatography, GPC) 测试得到, 测试温度为 35 $^{\circ}C$, 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, 用德国耐驰同步热分析仪 STA 449 F5 采集热重分析 (thermogravimetric analysis, TG) 数据。样品形貌及元素分析由德国 Merling 场发射扫描电镜能谱仪 (scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer, SEM-EDS) 测试。紫外-可见光近红外漫反射 (ultraviolet-visible-near-infrared, UV-Vis-NIR) 谱图由安捷伦 Cary 5000 分光

光度计采集。元素组成分析由美国赛默飞 EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试。材料的共轭交联结构通过美国 Micromeritics ASAP 2020 的全自动比表面积与孔隙度分析仪表征。电化学测试及反应数据均由上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型号电化学工作站采集, 玻碳电极、铂环电极、铂网电极、铂片电极、Ag/AgCl 电极均购于上海勒顿实业有限公司。光反应装置的光源灯带由深圳市正邦光电科技有限公司 LED 灯带组装, 光辐照度由台湾泰仕 1333R 太阳能功率计测定。

1.2 实验方法

1.2.1 TPPB-CHCP 的合成

在充满氮气的 50 mL 两口瓶中加入 TPPB (1 mmol, 419.3 mg)、1,4-二甲氧基苯(12 mmol, 1.66 g)、无水三氯化铁(36 mmol, 5.84 g)、20 mL 硝基苯, 随后置于 80 °C 油浴锅中加热 4 h 后, 升温至 120 °C 并加热 20 h 后得到超交联聚合物(hyper-cross-linked polymer, HCP)。粗产物依次用甲醇、四氢呋喃、丙酮洗涤并抽滤, 再依次采用甲醇、THF(24 h)对材料进行索氏提取, 最后置于真空干燥箱中真空干燥 12 h 得到 TPPB-HCP 聚合物。

将 TPPB-HCP 聚合物研磨成粉状, 在 100 mL 两口瓶中称取 400 mg 粉状材料, 加入 50 mL 甲醇作为溶剂, 加入 600 mg 硼氢化钠, 随后置于 80 °C 油浴锅中加热 4 h。反应结束后自然冷却, 依次采用 5 mol/L 氢氧化钠溶液、去离子水、甲醇洗涤离心得到沉淀物, 再置于真空干燥箱中干燥 12 h 得到产物 TPPB-CHCP。TPPB-CHCP 的合成过程如图 1 所示。

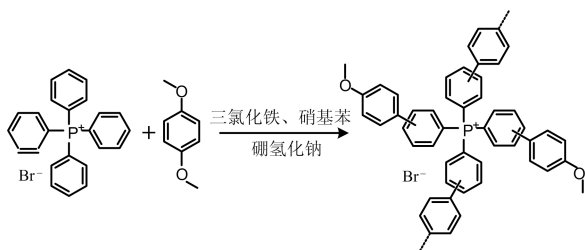


图 1 TPPB-CHCP 的合成过程

硼氢化钠的处理为在 TPPB-CHCP 聚合物中引入钠离子, 离子间电荷作用力使得 TPPB-CHCP 的分散性能更好, 对聚合物的异相催化起到了一定的促进作用。合成原理如下: 以 DMB

为交联剂, 在 FeCl_3 和硝基苯的存在下通过 Friedel-Crafts 反应, 将 DMB 接到 TPPB 的骨架上。DMB 作为与 TPPB 连接的桥梁, 并在 TPPB 中引入 DMB 中的苯环, 扩展了所形成交联网络中的长程共轭结构, 由此可制备出具有高表面积 of 微孔聚合物^[17]。

1.2.2 MA 在不同波长光照射下的耐氧光聚合

在 3 mL 小瓶中加入 TPPB-CHCP(1.5 mg)、 CuBr_2 (3.3 μmol , 0.74 mg)、 Me_6TREN (16.5 μmol , 4.23 μL)、MA(16.5 mmol, 1.5 mL)、DMF(1.5 mL), 用微量进样器加入 EBiB(82.5 μmol , 12.1 μL)后迅速拧上瓶盖, 放入蓝色(λ_{max} 为 445 nm, 0.9 mW/cm²)、绿色(λ_{max} 为 510 nm, 0.9 mW/cm²)、红色(λ_{max} 为 660 nm, 2.0 mW/cm²)、白色(λ 为 400~720 nm, 2.0 mW/cm²) LED 灯带组成的光反应器中进行反应。待反应结束后取少量混合物用氘代氯仿溶解, 用 ¹H NMR 表征反应转化率。将反应混合物在甲醇中沉降, 置于真空干燥箱中干燥, 随后用 HPLC 级 THF 溶解聚合物配成 10 mg/mL 的溶液, 再通过 0.22 μm 有机滤膜过滤, 用 GPC 表征聚合物的数均分子量和分子量分布。

1.2.3 MA 耐氧电催化聚合

在 20 mL 电解池中加入 TPPB-CHCP(4 mg)、 CuBr_2 (70.6 μmol , 15.8 mg)、 Me_6TREN (0.35 mmol, 90.5 μL)、MA(70.6 mmol, 6.4 mL)、BMIM-PF₆(1.6 mL), 用玻碳电极作为工作电极、铂环电极作为对电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极, 绘制未加引发剂的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线; 随后加入 EBiB(0.35 mmol, 50.5 μL), 再使用玻碳、铂环电极绘制加入引发剂的 CV 曲线, 并以 $E_{\text{app}} = E_{1/2} - 0.100 \text{ V}$ 作为反应的恒定电压, 用铂网电极作为工作电极、铂片电极作为对电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极进行恒电压聚合反应。反应结束后处理反应物的步骤与 1.2.2 节相同, 取少量混合物进行 ¹H NMR 和 GPC 测试。

1.2.4 MA 耐氧 eATRP 聚合动力学

投料比、实验步骤与 1.2.2 节一致, 在 $E_{\text{app}} = -0.446 \text{ V}$ 恒电压条件下进行聚合反应, 分别在反应进行到 30、60、90、120、150、180 min 时取少量混合物进行 ¹H NMR 和 GPC 测试。

1.2.5 MA 耐氧 eATRP 聚合“开-关”动力学

投料比、实验步骤与 1.2.2 节一致, 每隔 45 min 交替将反应装置的电极恒电压 E_{app} 设置为 -0.446 、 -0.146 V 条件下进行聚合反应, 每次

交替都取少量混合物进行 ^1H NMR 和 GPC 测试。

1.2.6 光电联用嵌段聚合物的合成

第1种嵌段聚合物的合成。在10 mL 聚合管中加入 TPPB-CHCP (4 mg)、 CuBr_2 (4.4 μmol , 0.99 mg)、 Me_6TREN (22 μmol , 5.64 μL)、MA (22 mmol, 2 mL)、DMF (2 mL), 经过4次标准的冷冻—抽气—解冻循环除去氧气后用微量进样器加入 EBiB (0.22 mmol, 31.9 μL), 将聚合管置于蓝色光反应器下反应14 h。待反应结束后, 取少量混合物进行 ^1H NMR 与 GPC 测试, 在氩气氛围的手套箱中将聚合管中的混合物转移到20 mL 电解池中, 随后加入除过氧的 MA (22 mmol, 2 mL)、BMIM- PF_6 (2 mL)、 CuBr_2 (35.3 μmol , 7.9 mg)、 Me_6TREN (0.18 mmol, 45.3 μL), 用铂网电极作为工作电极、铂片电极作为对电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极, 设置恒电压 $E_{\text{app}} = -0.446\text{ V}$ 进行聚合反应; 待反应结束后, 取少量混合物进行 ^1H NMR 和 GPC 测试。

第2种嵌段聚合物的合成。第1段的合成方法与上述第1段合成方法相同; 待反应结束后, 取少量混合物进行 ^1H NMR 与 GPC 测试, 并在氩气氛围的手套箱中将聚合管中的混合物转移到20 mL 电解池中, 再加入除过氧的 MEA (22 mmol, 2.85 mL)、BMIM- PF_6 (2.85 mL)、 CuBr_2 (35.3 μmol , 7.9 mg)、 Me_6TREN (0.18 mmol, 45.3 μL), 设置恒电压 $E_{\text{app}} = -0.400\text{ V}$ 进行聚合反应; 待反应结束后, 取少量混合物进行 ^1H NMR 和 GPC 测试。

2 结果与分析

2.1 催化剂 TPPB-CHCP 的表征

2.1.1 TPPB-CHCP 的 UV-Vis-NIR 谱图

TPPB-CHCP 的紫外-可见光近红外光 (UV-Vis-NIR) 漫反射吸收谱图如图2所示。

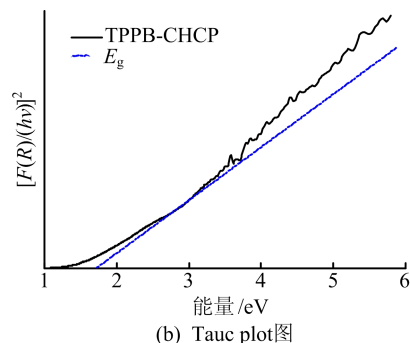
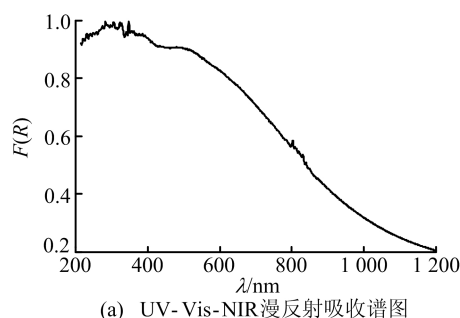


图2 催化剂的 UV-Vis-NIR 漫反射吸收谱图和 Tauc plot 图

图2a中 $F(R)$ 为 Kubelka-Munk 反射率函数, 可以看出, TPPB-CHCP 对 300~800 nm 波长的光都有很好的吸收, 说明 TPPB-CHCP 在可见光宽光谱都可以作为光催化剂进行催化聚合反应。由 Tauc plot 图可知 TPPB-CHCP 的带隙 $E_g = 1.76\text{ eV}$, 对应波长为 700 nm。

2.1.2 TPPB-CHCP 的 SEM 图

TPPB-CHCP 的 SEM 图如图3所示, 可以看出, 该聚合物表面粗糙、相互堆积, 具有许多的孔状结构, 这种结构使其具有丰富的活性位点, 这些位点不仅可以使反应物吸附在周围, 还可以与反应物之间发生电子交换, 加快表界面上电子的传导, 从而加速催化反应进程。

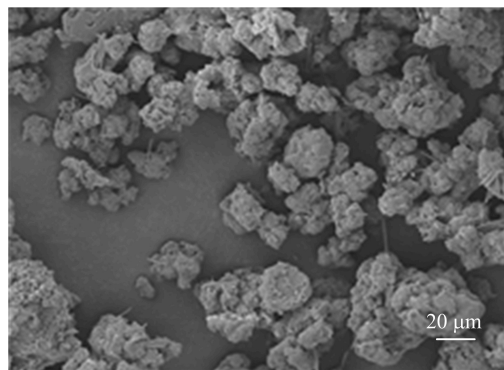


图3 TPPB-CHCP 的 SEM 图

2.1.3 TPPB-CHCP 的 SEM-EDS 能谱图

TPPB-CHCP 的 SEM-EDS 能谱图如图4所示。

从图4可以看出, 元素分布与形貌相吻合, 表明 TPPB-CHCP 聚合物中除了含有 C、O、P、Br 等构建单元中的元素, 还有 Cl 和 Na 元素。在构建交联网络过程中的傅克反应使 Cl 元素进入到共轭交联骨架中; 在用 NaBH_4 处理后会有少量残留 Na^+ 离子分布于材料的空隙之中, 这与 XPS 谱图结果一致。

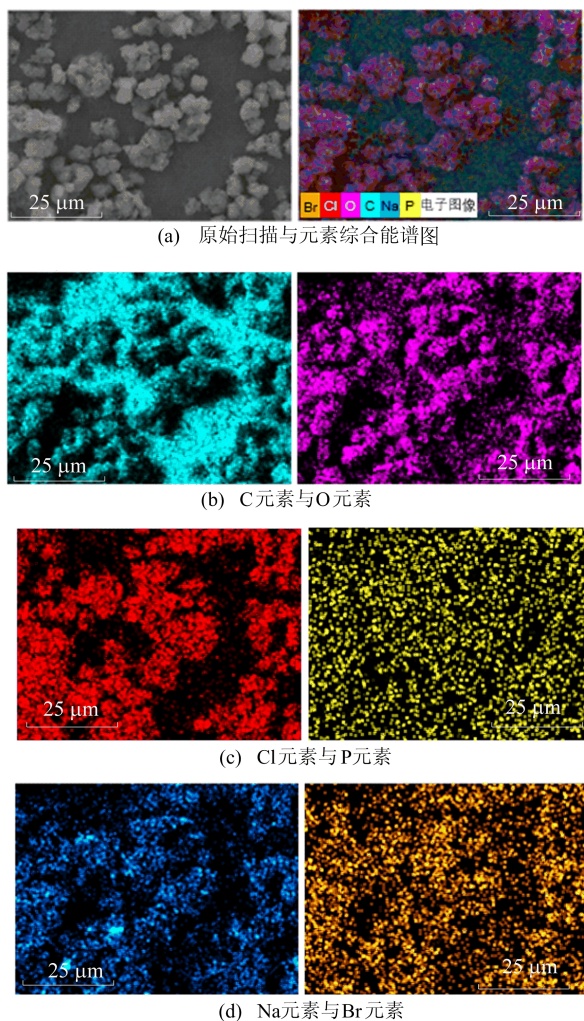
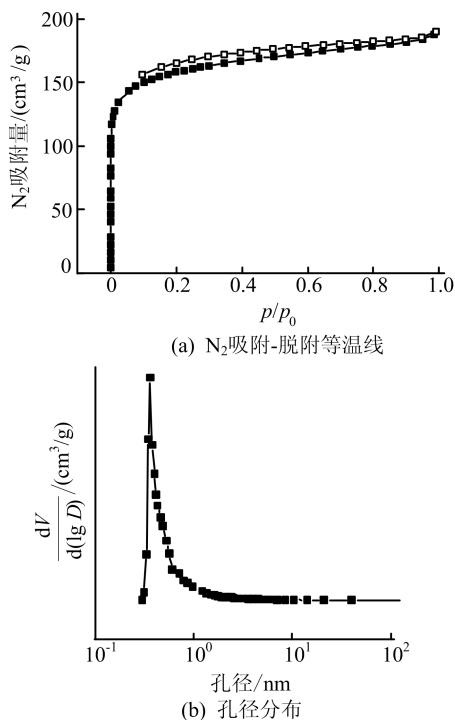


图 4 TPPB-CHCP 的 SEM-EDS 能谱图

2.1.4 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

TPPB-CHCP 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 5 所示,其中吸附-脱附等温曲线表现为 I 型吸附-脱附等温线。从图 5a 可以看出:在低组分分压时,吸附量随组分分压增加而快速上升,表明聚合物中存在大量微孔;吸附-脱附等温线在中间段出现很小的吸附回滞环,表明该聚合物中存在少量的介孔,这与孔径分布(图 5b)表明的结果一致。

查阅文献[17-18]可知,材料中的大量微孔是预成型聚合物链的分子间和分子内交联的结果。通过 Friedel-Crafts 反应,用交联剂“编织”刚性构建块的策略,将交联剂与芳香族化合物相结合,制备出具有高表面积的微孔聚合物。DMB 作为与其他苯衍生物连接的桥梁,在芳烃中引入 DMB 中的苯环以扩展所形成交联网络中的长程共轭结构。综上所述, N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布结果证明了 TPPB-CHCP 聚合物具有共轭超交联结构。

图 5 TPPB-CHCP 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

2.1.5 TPPB-CHCP 的 XPS 谱图

TPPB-CHCP 的 XPS 谱图如图 6 所示。

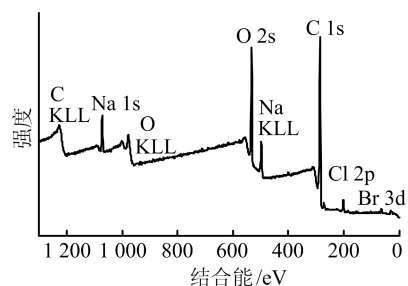


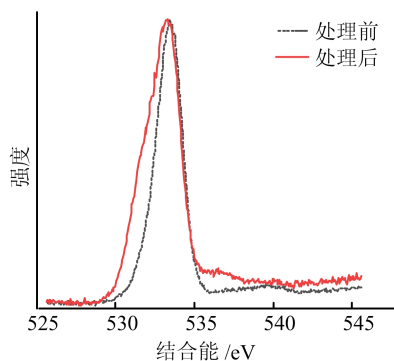
图 6 TPPB-CHCP 的 XPS 谱图

从图 6 可以看出,除了聚合物本身所含的元素 C、O、Br 之外,傅克反应过程中会有 Cl 元素进入聚合物的芳环骨架中,并且用 $NaBH_4$ 处理后会有少量 Na^+ 分布于聚合物的空隙之中无法洗出,从而起到增强材料分散性的作用^[19]。

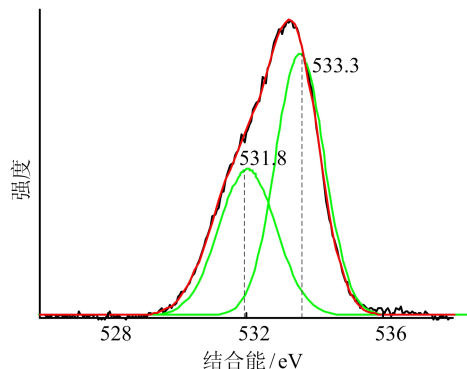
2.1.6 氧元素及分峰 XPS 谱图

$NaBH_4$ 处理前、后的聚合物中 O 的 XPS 谱图如图 7a 所示;使用 XPS 分峰软件对处理后聚合物的 O 进行分峰,如图 7b 所示。由图 7a 可知, $NaBH_4$ 处理后的聚合物中 O 的能谱图峰明显变宽,说明 TPPB-CHCP 中存在含氧元素的物质。由图 7b 可知,在 531.8、533.3 eV 处有峰,根据文献[20]可知 531.8 eV 处的峰是材料表面 OH^- 对应的峰,可能是在聚合物制备过程中使用

NaOH 溶液洗涤,少量 Na^+ 分布于材料的空隙之中, OH^- 因电荷平衡产生的吸附作用滞留在材料的表面,而 533.3 eV 处的峰则是 TPPB-CHCP 骨架中的对二甲氧基苯中氧元素的峰。



(a) TPPB-HCP与TPPB-CHCP的氧元素XPS谱图



(b) TPPB-CHCP的氧元素分峰图

图 7 TPPB-HCP 与 TPPB-CHCP 的氧元素及分峰 XPS 谱图

2.1.7 TPPB-CHCP 的 TG 分析

TPPB-CHCP 的 TG 曲线如图 8 所示,由图 8 可知,催化剂在温度低于 350 $^{\circ}\text{C}$ 时只有部分分解,高于 350 $^{\circ}\text{C}$ 后则会快速分解,并且在 500 $^{\circ}\text{C}$ 之后会有部分物质未分解,结合 XPS 与 SEM-EDS 能谱分析可知,该物质是残留的 Na^+ 离子。

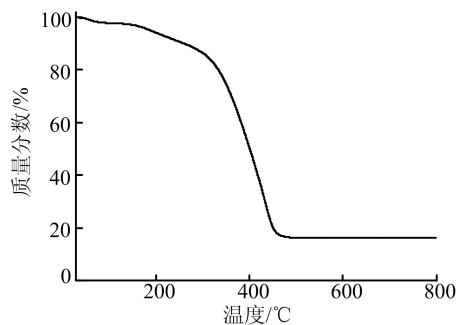


图 8 TPPB-CHCP 的 TG 曲线

2.2 催化剂介导的 ATRP 反应

2.2.1 MA 在不同波长光下的耐氧 PET-ATRP

MA 的耐氧 PET-ATRP 反应条件如下:
 $[\text{MA}] : [\text{EBiB}] : [\text{CuBr}_2] : [\text{Me}_6\text{TREN}] = 200 : 1 : 0.04 : 0.2$, 单体与溶剂体积比为 1 : 1。在该条件下反应参数及结果见表 1 所列。表 1 中:组别 a~d 为 MA 在不同波长光下加入不同质量浓度催化剂的耐氧光聚合反应;组别 e 为不加催化剂的空白对照组。

表 1 MA 在不同波长光下的耐氧 PET-ATRP 聚合反应参数及结果

组别	$\rho(\text{催化剂})/(\text{mg/mL})$	光源	波长/nm	辐照度/ (mW/cm^2)	时间/h	转化率/%	$M_n/(\text{g/mol})$		M_w/M_n
							GPC 测试值	理论值	
a	0.5	蓝	445	1.0	14	96	16 800	16 700	1.05
b	1.0	绿	510	1.0	16	95	16 800	16 500	1.06
c	2.0	红	660	1.0	36	95	15 900	16 500	1.06
d	1.0	白	400~720	1.0	20	96	17 000	16 700	1.05
e	0	蓝	445	1.0	16				

从表 1 可以看出,随着光源波长的增加,达到高转化率所需的时间也随之增加,这与 TPPB-CHCP 的紫外吸收谱图是相对应的,随着波长增加,吸收强度减弱,同样的时间内由光产生的电子数减少,导致体系中活化剂 $\text{Cu}(\text{I})$ 的数量减少,达到相同的转化率需要更长的时间。因此通过增加光催化剂的质量浓度和提高辐照度对于不同波长下的光聚都作了适当的调整,在保证高转化率和窄分子量分布的前提下具有更快的聚合速率。实验结果表明,在不同波长光照下 MA 耐氧聚合

都具有高转化率($>95\%$)和窄分子量分布 $D < 1.06$ 。组别 e 在其他条件相同的情况下聚合无法进行,表明 TPPB-CHCP 作为催化剂在光聚中起着至关重要的作用。

2.2.2 不同辐照度下的耐氧 PET-ATRP

MA 在催化剂质量浓度为 1.0 mg/mL 、绿光波长为 510 nm、反应 12 h 时不同辐照度下的耐氧 PET-ATRP 聚合反应结果见表 2 所列,可以看出,在相同的时间内,随着辐照度的减弱,转化率逐渐降低。当辐照度为 1.5 mW/cm^2 时,虽然

转化率最高,但是聚合物的分子量分布较宽;而辐照度为 0.5 mW/cm^2 时的转化率太低。综合考虑光强为 1.0 mW/cm^2 时聚合条件最佳,可以在较短的时间内达到较高的转化率,同时具有窄分子量分布。

表 2 MA 在不同辐照度下的耐氧 PET-ATRP 反应结果

辐照度/ (mW/cm^2)	转化率/%	M_n /(g/mol)		M_w/M_n
		GPC 测试值	理论值	
1.5	95	17 100	16 500	1.11
1.0	85	15 700	14 800	1.06
0.5	44	8 400	7 700	1.09

2.2.3 MA 的耐氧 eATRP 聚合反应

MA 的耐氧 eATRP 聚合反应条件为: $[\text{MA}] : [\text{EBiB}] : [\text{CuBr}_2] : [\text{Me}_6\text{TREN}] = 200 : 1 : 0.1 : 0.5$, 单体与离子液体体积比为 $4 : 1$, 电压为 -0.446 V , 反应 3 h 。该条件下聚合反应转化率和分子量见表 3 所列。由表 3 可知, 相同时间内加入 TPPB-CHCP 后的转化率达到 98% , 而不加催化剂的转化率只有 65% , 说明 TPPB-CHCP 的加入可以有效地促进 eATRP 聚合, 反应速率加快, 并且得到的聚合物分子量分布较窄 ($\mathcal{D}=1.11$)。

表 3 MA 的耐氧 eATRP 聚合反应转化率和分子量

ρ (催化剂)/ (mg/mL)	转化率/%	M_n /(g/mol)		M_w/M_n
		GPC 测试值	理论值	
0.5	98	18 300	17 200	1.11
0	65	11 600	11 400	1.08

加引发剂前、后的循环伏安(CV)曲线如图 9 所示。

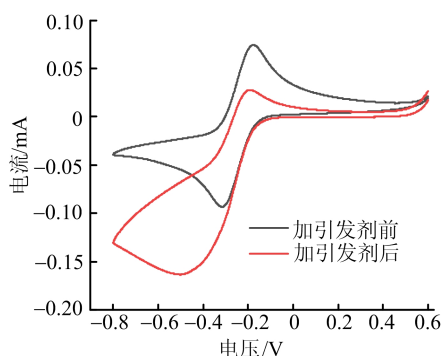


图 9 加引发剂前、后的循环伏安曲线

从图 9 可以看出: 在加入引发剂前, 阳极峰与

阴极峰大小基本相同, 表明体系中 $[\text{Cu}^{\text{I}} \text{L}]^+$ 与 $[\text{Cu}^{\text{II}} \text{L}]^+$ 氧化还原对处于平衡状态; 在加入引发剂后, $[\text{Cu}^{\text{I}} \text{L}]^+$ 夺取引发剂中的卤素被氧化成 $[\text{Cu}^{\text{II}} \text{L}]^+$, 同时生成初始自由基, 聚合开始, 体系中原有的平衡被打破, 平衡不断朝着生成 $[\text{Cu}^{\text{I}} \text{L}]^+$ 方向移动, 阴极峰增强阳极峰减弱。

2.2.4 MA 的耐氧 eATRP 聚合动力学分析

MA 的耐氧聚合动力学分析如图 10 所示。

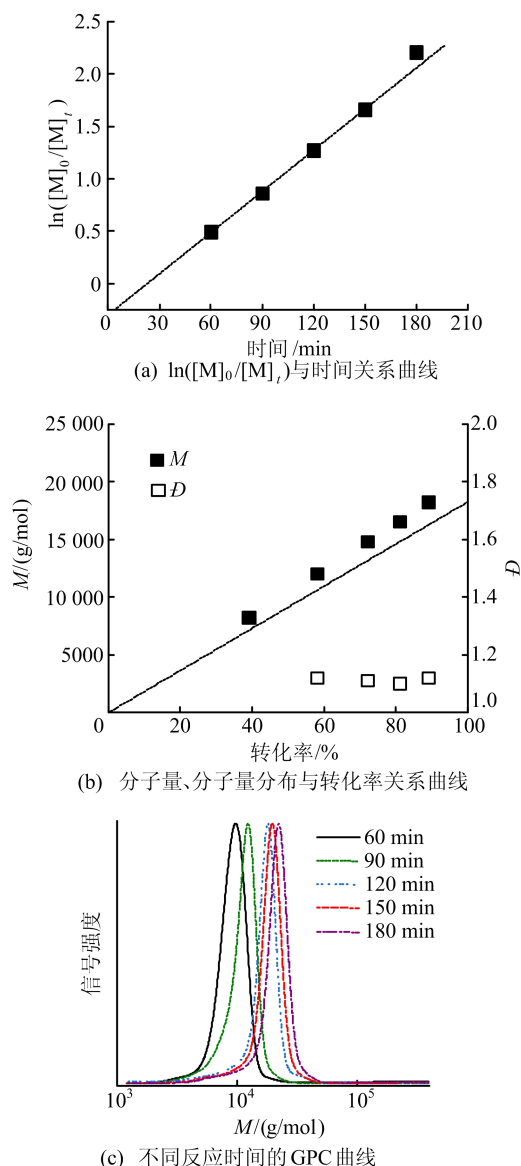


图 10 MA 的耐氧 eATRP 聚合动力学分析

由图 10a 可知, 随着反应时间的延长, $\ln([M]_0/[M]_t)$ 随之而增长, 与时间呈线性关系, 符合一级反应动力学。从图 10b 和 10c 可以看出, PMA 转化率与分子量呈线性关系, 聚合物分子量分布窄, 控制好, 但是实际分子量略高于理论分子量, 这是由于整个反应过程没有除氧, 可能

会有极少数引发剂失活,导致整体分子量偏高,与文献[21]报道的结果一致。不同转化率下的分子量分布都可以控制在 $\bar{D} < 1.12$,表明 TPPB-CHCP 用于 MA 的耐氧 eATRP 聚合符合可逆活性聚合特征。

2.2.5 MA 的耐氧 eATRP“开关”聚合动力学

MA 的耐氧“开关”聚合动力学数据如图 11 所示。图 11 中:“开”表示设置反应恒电压 $E_{\text{app}} = -0.446 \text{ V}$;“关”表示设置反应恒电压 $E_{\text{app}} = -0.146 \text{ V}$;每隔 45 min 交替进行“开”与“关”。从图 11a 可看出,MA 的耐氧 eATRP 具有良好的开关控制性能,在“开”时反应启动,转化率随着反应时间延长而增长,而在“关”时,转化率不随时间延长而增加,反应停止。从图 11b 可以看出,转化率与分子量近似在一条直线上,且分子量分布均控制在 $\bar{D} < 1.12$,表明 TPPB-CHCP 用于 MA 的耐氧 eATRP 聚合符合可逆活性聚合特征,实际分子量较理论分子量偏大的原因与 2.2.3 节中相同。

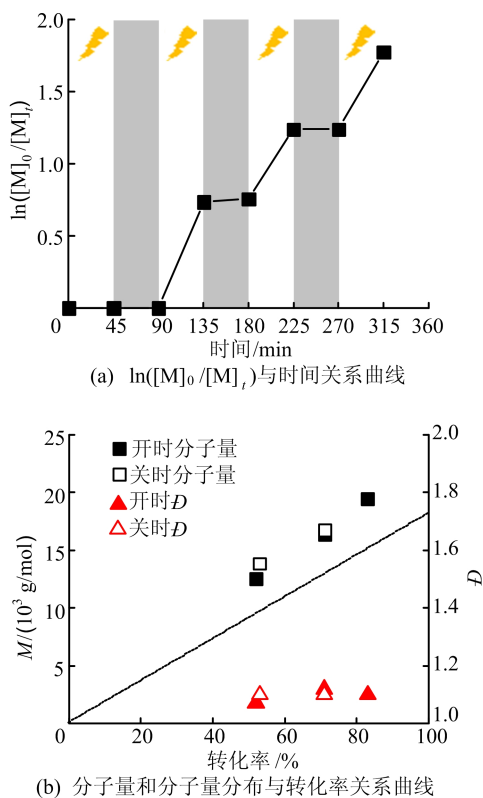


图 11 MA 的耐氧 eATRP“开关”聚合动力学分析

2.2.6 光电联用嵌段聚合物的合成分析

光电联用合成嵌段聚合物的反应式如图 12 所示。PMA-*b*-PMA 嵌段聚合物的 GPC 曲线如图 13a 所示。由图 13a 可知,第 1 段 PMA 转化率为

为 99%,数均分子量为 8 500 g/mol,分子量分布 $\bar{D}=1.05$,之后原位加入第 2 段单体 MA,并进行电聚合得到嵌段聚合物 PMA-*b*-PMA,转化率为 98%,数均分子量为 17 200 g/mol,分子量分布 $\bar{D}=1.08$ 。PMA-*b*-PMEA 嵌段聚合物的 GPC 曲线如图 13b 所示,可以看出,第 1 段 PMA 转化率为 93%,数均分子量为 9 000 g/mol,分子量分布 $\bar{D}=1.06$,之后原位加入第 2 段单体 MEA,并进行电聚合得到嵌段聚合物 PMA-*b*-PMEA,转化率为 90%,数均分子量为 18 500 g/mol,分子量分布 $\bar{D}=1.07$ 。上述 2 个嵌段聚合物均在第 1 段高转化率的前提下加入第 2 段,表明制备的聚合物链端具有高保真度。该方法第 1 段为光聚,第 2 段为电聚,成功地将光与电联用来合成嵌段聚合物,对于研究太阳光光电联用以及连续生产具有一定的指导意义。

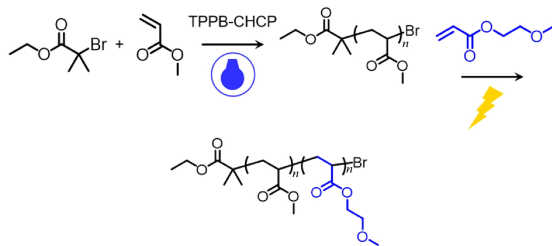


图 12 蓝光与电联用合成嵌段聚合物示意图

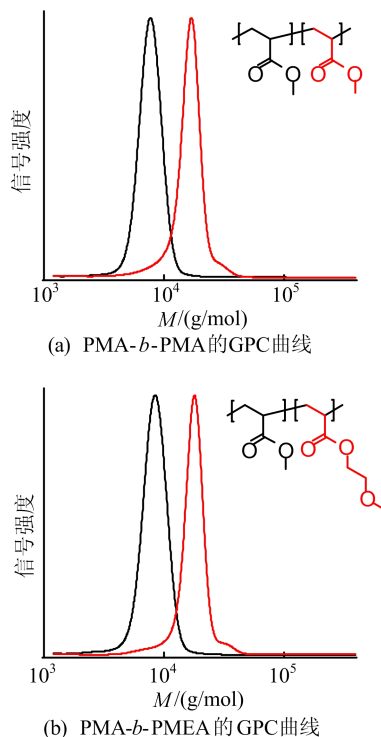


图 13 光电联用合成的嵌段聚合物的 GPC 曲线

3 结 论

本文通过两步法合成了共轭超交联聚合物催化剂 TPPB-CHCP,该方法反应简单、高效,无需复杂的后处理。具有共轭交联结构的 TPPB-CHCP 聚合物对可见光范围内的光有良好的吸收,可以作为光催化剂用于宽光谱 PET-ATRP 反应。同时该聚合物对 eATRP 也有很好的促进作用,可以实现蓝光与电联用合成嵌段聚合物,聚合反应具有良好的控制性,得到的聚合物分子量分布窄、链端保真度高。TPPB-CHCP 聚合物在太阳光下的光电联用大规模可控自由基聚合用于连续生产具有进一步探索价值。

[参 考 文 献]

- [1] Lorandi F, Fantin M, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization: a mechanistic perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(34): 15413-15430.
- [2] Pan X C, Malhotra N, Simakova A, et al. Photoinduced atom transfer radical polymerization with ppm-level Cu catalyst by visible light in aqueous media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(49): 15430-15433.
- [3] Magenau A J D, Steandwitz N C, Gennaro A, et al. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization[J]. *Science*, 2011, 332: 81-84.
- [4] Mohapatra H, Kleiman M, Esser-Kahn A P. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 135-139.
- [5] Konkolewicz D, Magenau A J D, Averick S E, et al. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11): 4461-4468.
- [6] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 39-45.
- [7] Ribelli T G, Konkolewicz D, Bernhard S, et al. How are radicals (re)generated in photochemical ATRP? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13303-13312.
- [8] Bon F D, Fantin M, Isse A A, et al. Electrochemically mediated ATRP in ionic liquids: controlled polymerization of methyl acrylate in [BMIm][OTf][J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(5): 646-655.
- [9] Bon F D, Isse A A, Gennaro A. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate: the importance of catalytic halogen exchange [J]. *Chemelectrochem*, 2019, 6(16): 4257-4265.
- [10] 颜磊. 基于表界面调控的过渡金属基纳米电催化剂的设计与性能研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2022: 15-40.
- [11] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(1): 0003.
- [12] Xing H Z, Chen D S, Li X Y, et al. A visible-light responsive zirconium metal-organic framework for living photopolymerization of methacrylates [J]. *Royal Society of Advances*, 2016, 6(71): 66444-66450.
- [13] An Z X, Zhu S L, An Z S. Heterogeneous photocatalytic reversible deactivation radical polymerization [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(16): 2357-2373.
- [14] 尤冰心. 三芳基膦多孔芳香骨架材料的制备及其催化性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2022: 22-25.
- [15] Dadashi-Silab S, Lorandi F, Dittucci 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.
- [16] 唐成. Fe 基超交联聚合物材料的制备及其催化应用[D]. 南充: 西华师范大学, 2020: 46-62.
- [17] Jiang X W, Liu Y F, Liu J, et al. Hypercrosslinked conjugated microporous polymers for carbon capture and energy storage [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(10): 3915-3919.
- [18] Li B Y, Gong R N, 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.
- [19] Fang W W, Yang G Y, Fan Z H, et al. Conjugated cross-linked phosphine as broadband light or sunlight-driven photocatalyst for large-scale atom transfer radical polymerization [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2891.
- [20] Zemlyanov D Y, Savinova E, Scheybal A, et al. XPS observation of OH groups incorporated in an Ag(111) electrode [J]. *Surface Science*, 1998, 418: 441-456.
- [21] Bon F D, Fonsvca R G, Lorandi F, et al. The scale-up of electrochemically mediated atom transfer radical polymerization without deoxygenation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136690.

(责任编辑 闫杏丽)