

双烯化合物为支化单体的原子转移自由基聚合研究^{*}

黄文艳 孙倍佳 薛小强 蒋必彪^{**} 张东亮 陈建海 杨 扬

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 分别以双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯和二乙烯苯为支化单体合成支化聚苯乙烯. 用 GC、¹H-NMR 和三检测体积排除色谱 (TD-SEC) 对聚合反应过程、支化发展和聚合物的支化结构进行了详细的分析表征. 两个聚合反应体系内单体转化速率几乎一样, 相同单体转化率下, 初级链的分子量近似相等. 但是由于双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯与苯乙烯单体之间存在给体-受体 (donor-acceptor) 相互作用, 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯的转化速率比二乙烯苯的要快得多, 其结果是该反应体系表现出更快的支化发展速度, 在相同单体转化率下显示出更高的支化分子含量, 但支化单体结构的不同并未对支化分子的支化结构形态产生明显的影响.

关键词 支化聚合物, 原子转移自由基聚合, 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯, 二乙烯苯

支化聚合物在过去 20 年里一直是聚合物合成化学的研究热点^[1], 由于其新奇的结构、独特的性能备受关注^[2~6]. 1995 年 Fréchet 采用正离子聚合, 由引发剂单体 (inimer) 自缩合乙烯基聚合 (SCVP) 合成了支化聚苯乙烯, 开创了乙烯基支化聚合物的合成方法^[7]. 2002 年 Baskaran 以二乙烯苯 (DVB) 为支化单体“原位”生成 inimer 经负离子聚合合成了支化聚苯乙烯^[8]; 为了克服负离子聚合反应条件苛刻、可聚合单体种类有限的局限, 2004 年 Sherrington 以双甲基丙烯酸二乙二醇酯 (EGDMA) 为支化单体, 采用原子转移自由基聚合 (ATRP) 和基团转移聚合 (GTP) 合成了支化聚甲基丙烯酸甲酯^[9]. 在引发剂与支化单体摩尔比大于 1 的条件下, 以双烯化合物为支化单体和乙烯类单体经原子转移自由基聚合合成支化聚合物已有系列报道^[10~15]. Li^[16,17] 以不对称双烯化合物为支化单体, 通过可逆加成断裂链转移聚合 (RAFT) 法制备了分子量分布较宽以及支化度较高的支化聚合物, Zhao^[18] 通过活性负离子聚合合成异臂星状聚合物, 极大地丰富了支化聚合物结构的研究.

Armes^[19] 以 EGDMA 为支化单体, 与甲基丙烯酸 2-羟基丙酯 (HPMA) 经 ATRP 法合成支化聚合物, 定性地研究了支化的形成与发展. 翟光群^[20] 以 *N*-[4-(α -溴代异丁酰氧基) 苯基] 马来酰亚胺 (BiBPM) 和甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯

(DMAEMA) 制备支化聚合物, 初步研究了聚合物支化结构的形成及演化. 我们课题组^[21] 对双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (*tri*-EGMDA) 为支化单体和苯乙烯的聚合反应体系全程支化发展机理进行了深入研究, 得到了详细和定量的研究结果. 以双烯化合物为支化单体合成支化聚合物, 支化单体的结构对聚合反应进程, 特别是支化结构发展的影响是值得关注的问题. 本文选择带富电子双键的 DVB 和带贫电子双键的 *tri*-EGDMA 为支化单体合成支化聚苯乙烯. 用气相色谱、核磁 (¹H-NMR) 和三检测体积排除色谱 (TD-SEC) 对聚合反应过程、支化发展和最终聚合物的支化结构进行了详细地研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (*tri*-EGDMA), 分析纯; 二乙烯苯 (DVB), α -溴代异丁酸叔丁酯 (*t*-BBiB), 分析纯, 东京化成工业株式会社; 苯乙烯 (St), 分析纯, 上海试剂一厂, 减压蒸馏后冷藏使用; 溴化亚铜 (CuBr), 化学纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司, 经冰醋酸洗 3 次, 再用甲醇清洗 3 次, 真空干燥后使用; 2,2'-联吡啶 (Bpy), 分析纯, 上海试剂一厂; 所有溶剂均为分析纯试剂, 直接使用.

^{*} 2010-11-09 收稿, 2011-01-19 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20574032)、江苏省自然科学基金 (基金号 BK2007045) 和常州市高分子新材料重点实验室资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn

1.2 聚合反应

将 *t*-BBiB (0.5689 g, 1 equiv), St (10.4186 g, 40 equiv), 支化单体 (*tri*-EGDMA, 0.4801 g 或者 DVB, 0.2925 g, 0.90 equiv), CuBr (0.3584 g, 1.0 equiv), Bpy (0.9542 g, 2.5 equiv) 和甲苯 (5.209 g) 加入干燥的 100 mL 圆底烧瓶中, 抽真空充氩气 6 次后于 90℃ 油浴中反应. 按设定时间取样, 以 GC 测定单体转化率后, 部分样品用丙酮溶解过滤入大量石油醚中沉淀, 真空干燥后, 用 NMR 分析聚合物结构, 其余样品配成约 3% 的四氢呋喃溶液, 用 20 nm 聚四氟乙烯滤头过滤, 用 TD-SEC 测定分子量、分子量分布和特性黏数.

1.3 表征与分析方法

用科晓仪器公司 GC1690 型气相色谱仪测定单体转化率, Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定 ^1H -NMR 谱. 四氢呋喃为流动相, 线性聚苯乙烯为标样, 用美国 Waters 公司 410 型体积排除色谱仪室温下测定聚合物分子量及分子量分布, 同时采用美国 Wyatt TRI STAR miniDAWN 多角激光散射仪 (MALLS) 和黏度检测仪测定聚合物绝对重均分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$) 和特性黏数.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应过程

图 1 是分别以 DVB 和 *tri*-EGDMA 为支化单体时, 两个聚合反应体系内单体苯乙烯转化率和 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合反应时间的关系. 可以看出, 两个反应体系中的单体转化速度相近, 而且半对数曲线均呈现出相同的线性关系. 证明引入不同的支化单体并未对聚合反应速率发生影响.

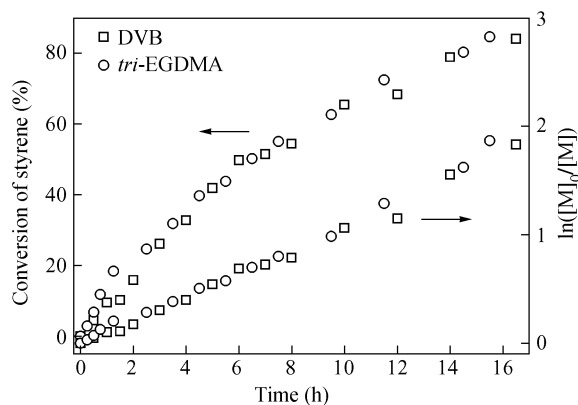


Fig. 1 Kinetics for the polymerization

图 2 是两个反应体系内支化单体 *tri*-EGDMA 和 DVB 转化率随单体苯乙烯转化率的变化情况.

显然, 因为 *tri*-EGDMA 为贫电子的甲基丙烯酸酯型双键, 和富电子单体苯乙烯之间存在给体-受体 (donor-acceptor) 相互作用, 因而比富电子双键的二乙烯苯表现出相对更高的转化速度. 我们在前文研究中曾认为单体和支化单体之间的给体-受体 (donor-acceptor) 相互作用将促进支化单体的转化速率, 图 2 的结果证实了前文的推断^[21].

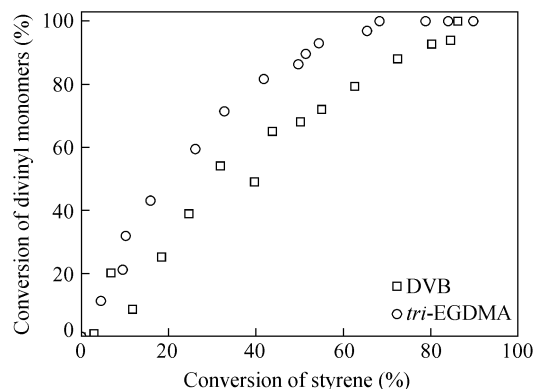


Fig. 2 Conversion of the divinyl comonomer with styrene conversion

图 3 是聚合物典型的 ^1H -NMR 谱图, 其中化学位移 $\delta = 5.5$ 和 6.1 的峰对应于 *tri*-EGDMA 聚合后悬垂双键上的氢 (曲线 A), 化学位移 $\delta = 5.3$ 和 5.8 的峰则对应于 DVB 聚合后悬垂双键上 3 个氢中的 2 个的氢, 悬垂双键上另一个氢在 $\delta = 6.7$ 处与苯环氢重叠 (曲线 B); 而化学位移 $\delta = 4.5$ 处的峰则对应于聚合物碳-卤末端碳原子上氢. ^1H -NMR 分析表明在相同的苯乙烯单体转化率下, *tri*-EGDMA 体系内悬垂双键具有比 DVB 体系更高的转化率.

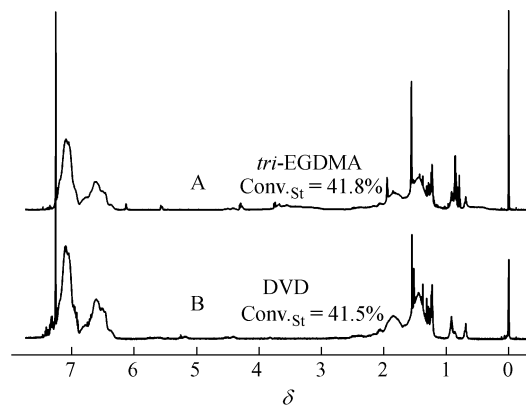


Fig. 3 Typical ^1H -NMR curves of the copolymers with differential branch agents

2.2 支化发展进程

从聚合物分子量分布曲线 (图 4) 可以定性判

断支化发展的过程^[19]. 显然,在相近的单体转化率下,以 *tri*-EGDMA 为支化单体的聚合反应体系中存在更高的分子量组份,因此可以判断该体系相对于以 DVB 为支化单体的聚合反应体系表现出相对较早和较快的由悬垂双键参与聚合而导致的支化发生与发展.

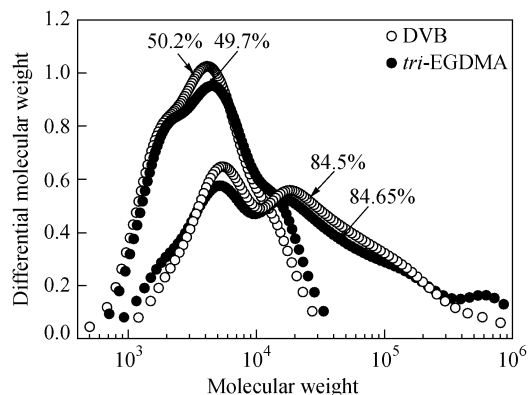


Fig. 4 Typical curves of the differential molecular weight distributions at different styrene conversions

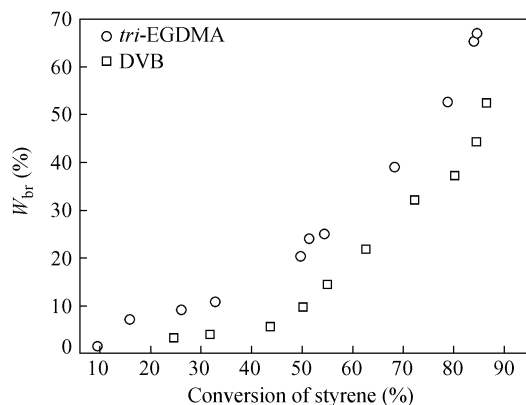


Fig. 5 Variation of W_{br} with styrene conversion

前文研究已经证实,以双烯化合物为支化单体的 ATRP 体系内初级链和支化分子共存. 在反应前期,体系内的支化分子以初级链偶联生成的轻度支化分子为主,而高度支化分子则主要在反应后期形成^[21]. 对三检测 SEC 图谱进行高斯分解得到支化分子和初级链的重量分率,由此可以对支化的发生与发展进行定量的评估^[21]. 图 5 是聚合反应体系内支化分子重量分率 (W_{br}) 随单体转化率的变化情况. 与双烯化合物转化率随苯乙烯转化率关系相同,以 *tri*-EGDMA 作为支化单体时的支化发展进程比以 DVB 作为支化单体要快得多. 在相同单体转化率下,*tri*-EGDMA 体系的支化分子重量分率高出 15% ~ 20% 左右,表明 *tri*-

EGDMA 聚合后的悬垂双键比 DVB 聚合后形成的悬垂双键具有更高的反应活性,因而更早更快地参与聚合使支化发生和发展. 体系内支化分子和初级链分子量随转化率的变化关系(图 6)也与图 5 的结果完全吻合:在相同的单体转化率下,初级链的分子量近似相等,但支化部分的分子量则因为 *tri*-EGDMA 的悬垂双键更易于参与聚合反应,使得分子间的偶合更易于发生而生成分子量更高的支化分子,因而表现出相对更高的分子量.

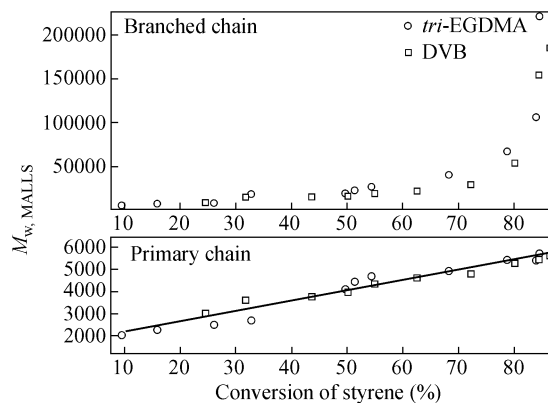


Fig. 6 $M_{w, MALLS}$ of the branched and primary chain with styrene conversion

2.3 支化聚合物的性能

图 7 是两个聚合反应体系内支化分子 Zimm 支化因子 g' 与分子量关系曲线. $g' = [\eta]_{branching} / [\eta]_{linear}$, 是同分子量支化聚合物和线型聚合物的特性黏数之比^[21]. 线型聚合物 g' 等于 1, 支化聚合物 g' 小于 1, 且随支化度增加 g' 逐渐减小. 显然,在相同分子量下的聚合物表现出几乎一样的 Zimm 支化因子,即具有相近的支化程度. 但是由于在相同单体转化率下支化部分的分子量并不相同(图 6),所以在相同单体转化率下,支化部分的支化程度也并不完全一样(图 7).

图 8 是聚合反应最终样品不同分子量级份 Zimm 支化因子 g' 随分子量的关系曲线,其结果与图 7(a) 相似:相同分子量的聚合物级份具有相近的支化程度.

3 结论

以 *tri*-EGDMA 和 DVB 为支化单体进行原子转移自由基聚合反应合成支化聚苯乙烯. 因为 *tri*-EGDMA 为典型的贫电子结构双键,而苯乙烯和二乙烯苯则是典型的富电子结构双键. 当以 *tri*-EGDMA 为支化单体时,反应体系内 *tri*-EGDMA

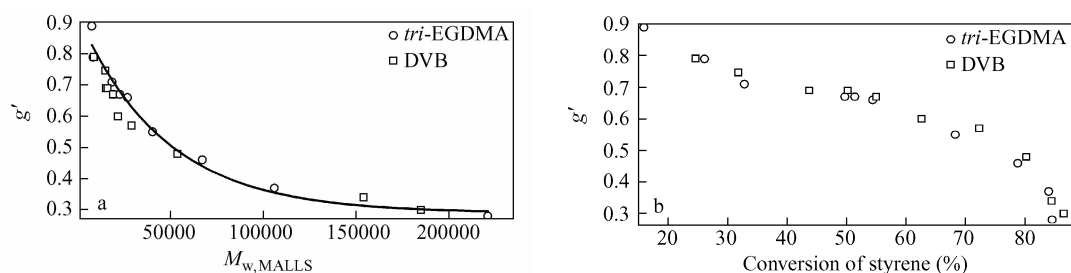


Fig. 7 Variation of the g' of the branched chain with styrene conversion

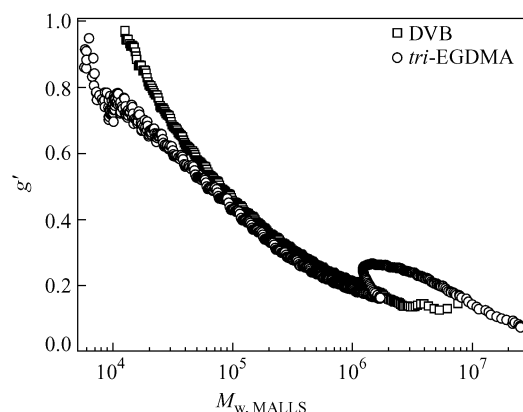


Fig. 8 Variation of g' with molecular weight across the full molecular weight range of the final products

和苯乙烯之间因为贫富电子效应存在给体-受体相互作用;而以二乙烯苯为支化单体时,DVB 和苯乙烯均为富电子结构双键,因此反应体系内不存在给体-受体相互作用.因此相对于 DVB 而言,*tri*-EGDMA 与苯乙烯之间的给体-受体相互作用使得其在反应中更快地消耗.同时形成的 *tri*-EGDMA 悬垂双键也同样具有比 DVB 悬垂双键更高的反应活性,从而更早和更快地参与聚合反应使支化发生和发展.其结果是,在相同的苯乙烯单体转化率下,以 *tri*-EGDMA 为支化单体的体系内支化分子含量和支化分子的分子量相对更高.但是分子量相同的支化分子具有相近的 Zimm 支化因子,支化单体结构对聚合物的支化结构形态并不产生明显的影响.

REFERENCES

- Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29 (3) : 183 ~ 275
- Li Aixiang (李爱香), Lu Zaijun (鲁在君). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (3) : 203 ~ 208
- Zhong Ling (钟玲), He Xiaohua (贺小华), Zhou Yongfeng (周永丰), Yan Deyue (颜德岳), Pan Caiyuan (潘才元). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (10) : 986 ~ 992
- Zou Peng (邹鹏), Pan Caiyuan (潘才元). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (10) : 974 ~ 978
- Gao H F, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2008, 41 (4) : 1118 ~ 1125
- Deng G H, Chen Y M. Macromolecules, 2004, 37 (1) : 18 ~ 26
- Fréchet. Science, 1995, 269 : 1080 ~ 1083
- Baskaran D. Polymer, 2003, 44 : 2213 ~ 2220
- Isaaur F, Cormack P A G, Graham S, Sherrington D C, Arms S P, Büttin V. Chem Comm, 2004, 9 : 1138 ~ 1139
- Wang A R, Zhu S. Polym Eng Sci, 2005, 45 (5) : 720 ~ 727
- Gong F H, Tang H L, Liu C L, Jiang B B, Ren Q, Yang Y. J Appl Polym Sci, 2006, 101 (2) : 850 ~ 856
- Tang Honglan (汤红兰), Gong Fanghong (龚方红), Ren Qiang (任强), Jiang Bibiao (蒋必彪). Polym Mater Sci Eng (高分子材料科学与工程), 2006, 22 (6) : 83 ~ 86
- Lu Aiqing (卢爱青), Gong Haidan (龚海丹), Ren Qiang (任强), Zhang Kaiyong (张开勇), Jiang Bibiao (蒋必彪). J Chem Eng Chin Univ (高校化学工程学报), 2007, 21 (6) : 1034 ~ 1037
- Yang Hongjun (杨宏军), Shi Xiaoxiao (时晓晓), Gong Fanghong (龚方红), Zhang Dongliang (张东亮), Ren Qiang (任强), Jiang Bibiao (蒋必彪). Polym Mater Sci Eng (高分子材料科学与工程), 2009, 25 (4) : 1 ~ 3
- Gong H D, Huang W Y, Zhang D L, Gong F H, Liu C L, Yang Y, Chen J H, Jiang B B. Polymer, 2008, 49 (19) : 4101 ~ 4108
- Dong Z M, Liu X H, Li Y S. Chinese J Polym Sci, 2009, 27 (2) : 285 ~ 291
- Dong Z M, Liu X H, Tang X L, Li Y S. Macromolecules, 2009, 42 (13) : 4596 ~ 4603

- 18 Liu Q A, Huang Y K, Zhou X D, Zhao Y L. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(5): 819 ~ 828
- 19 Bannister I, Bellingham N C, Armes S P, Rannard S P, Findlay P. Macromolecules, 2006, 39(22): 7483 ~ 7492
- 20 Lin Liyi(林丽毅), Li Chun(李春), Cao Yun(曹赟), Kong Lizhi(孔立智), Zhai Guangqun(翟光群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (7): 827 ~ 834
- 21 Yang H J, Jiang B B, Huang W Y, Zhang D L, Kong L Z, Chen J H, Liu C L, Gong F H, Yu Q, Yang Y. Macromolecules, 2009, 42(16): 5976 ~ 5982

STUDIES ON THE BRANCHING ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION USING DIFFERENT DIVINYL MONOMERS AS THE BRANCHING AGENT

HUANG Wenyan, SUN Peijia, XUE Xiaoqiang, JIANG Bibiao,
ZHANG Dongliang, CHEN Jianhai, YANG Yang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract The branching atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene has been studied using different divinyl monomers as the branching agent. The divinyl monomers used are triethylene glycol dimethacrylate (*tri*-EGDMA) with electron-poor double bonds and divinyl benzene (DVB) with electron-rich double bonds. The polymerization kinetics was studied using gas chromatography (GC). The consumption of the pendent double bond was analyzed using proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR). The changes in molecular weight and polydispersity of the resulting copolymers, the development of branching and the formation mechanism of branched copolymers throughout the copolymerization and the characteristics of the resulting copolymers were analyzed using triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC). As expected, the conversion of styrene (St) is almost the same in the two reaction systems. However, the conversion of *tri*-EGDMA is increased much faster than that of DVB at the same conversion of styrene, which is due to the interaction of the donor and the acceptor between St and *tri*-EGDMA. Since St and *tri*-EGDMA are typical monomers with electron-rich and electron-poor double bonds, respectively, while St and DVB are both monomers of electron-rich double bonds. The interactions of the donor and the acceptor between St and *tri*-EGDMA lead to high *tri*-EGDMA consumption rate, high reactivity of the *tri*-EGDMA pendent double bond, hence high development rate of the branched chain in the St and *tri*-EGDMA reaction system, high weight content of the branched chain and high molecular weight of the branched chain at the same styrene conversion. The Zimm branching factors of the branched chains at the same molecular weight from two reaction systems are almost the same, suggesting the branching agents do not affect the branch architecture of the obtained copolymers seriously.

Keywords Branched polymer, Atom transfer radical polymerization, Triethylene glycol dimethacrylate, Divinyl benzene