

## 镍体系( $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ )催化的反向原子转移自由基聚合\*

秦东奇 钦曙辉 丘坤元\*\*

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

**摘 要** 以2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS)/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ 为引发体系,首次利用 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^+$ 之间的变价关系,研究了乙烯基单体的反向 ATRP.结果表明,苯乙烯( $\text{St}$ )的聚合具有活性自由基聚合的特征,所得 $\text{PSi}$ 的分子量随转化率的增加而增加,并且制得的 $\text{PSi}$ 可以作为大分子引发剂进行扩链反应.但该引发体系引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合时没有活性自由基聚合特征,PMMA的分子量与转化率基本无关,但分子量分布窄 $M_w/M_n = 1.19$ .

**关键词** 活性自由基聚合,  $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ , 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 苯乙烯( $\text{St}$ )

1995年, Matyjaszewski, Sawamoto 和 Percec 等同时报道了一种过渡金属催化的活性自由基聚合方法,即原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[1-3]</sup>. ATRP是通过过渡金属络合物的一系列的氧化还原反应,使C—X键被可逆地活化-钝化,实现活性聚合. ATRP分为“传统”ATRP、反向 ATRP 和原位 ATRP<sup>[4-6]</sup>. 多种过渡金属化合物被应用于 ATRP 催化体系,如铜、铁、镍、钨和铑等<sup>[7-11]</sup>. 其中,文献中对于铜、铁催化体系的报道比较多,而镍体系的报道仅有几篇.

最常用的镍催化剂是 Sawamoto 提出的  $\text{NiX}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_3$ , 采用溴系的引发剂(如  $\text{CCl}_3\text{Br}$ )可以实现 MMA 的活性自由基聚合,所得聚合物的分子量分布较窄;而采用氯系的引发剂( $\text{CCl}_4$ ),则 GPC 曲线出现双峰<sup>[12]</sup>. Teyssie 等报道的另一种均相的  $[\text{Ni}(\text{o}, \text{o}'-(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ), 缩写为  $(\text{Ni}(\text{NCN}')\text{Br})$  的催化剂,实现了 MMA 和 BMA 的活性自由基聚合,所得聚合物的分子量分布较窄( $M_w/M_n < 1.2$ )<sup>[13]</sup>. 最近, Fraser 等<sup>[14-16]</sup>用  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_3$  或  $\text{NiBr}_2(\text{P}^i\text{Bu})_3$  作为催化剂,制备了含有金属 Ru 核的 PMMA 和 PMA 的活的聚合物.

以上各种镍催化剂均用“传统”ATRP 体系,是通过  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  之间的变价来实现的;而镍催化的反向 ATRP,即用  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^+$  之间的变价,目前鲜见报道. 本文采用  $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  催化体系,热 Iniferter DCDPS 为引发剂进行 MMA 和  $\text{St}$  的反向

ATRP 聚合的研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料处理方法

三苯基膦( $\text{PPh}_3$ )用乙醇重结晶以除去三苯基氧膦. 甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯先用  $\text{CaH}_2$  干燥除水,再减压蒸馏,取中间馏分. 2,3-二腈基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯按文献<sup>[17]</sup>方法制备. 四氢呋喃(THF)用  $\text{CaH}_2$  回流除水. 石油醚和甲醇直接使用.

#### 1.2 聚合方法

典型的聚合过程是:于装有搅拌子、引发剂 DCDPS(3.5 mg,  $9.40 \times 10^{-3}$  mmol)、催化剂  $\text{NiCl}_2$  (2.4 mg,  $18.5 \times 10^{-3}$  mmol)和  $\text{PPh}_3$  (14.5 mg, 55.4 ( $10^{-3}$  mmol)的干燥聚合管中加入单体  $\text{St}$  (1.75 g, 18.3 mmol),进行冷冻-真空抽气-融化三次循环以排除氧气. 真空封管,置于装有恒温装置(温度设置为 120℃)的恒温油浴中. 反应 2 h,取出用冰水淬冷,停止聚合. 然后破管,加入约 35 mL THF 溶解,再用 400 mL 甲醇沉淀;过滤,干燥. 其它聚合过程类似.

#### 1.3 表征

聚合反应的转化率用称重法测定. 相对分子量及分子量分布用凝胶液相色谱仪 Waters 515 测定,温度 35℃,采用交联聚苯乙烯( $10 + 10^2 + 10^3$  nm  $\mu$ -Styragel)柱,单分散的  $\text{PSi}$  为测量标准,淋洗

\* 2001-06-20 收稿, 2001-07-23 修稿; \*\* 通讯联系人

液为 THF, 流量 1.0 mL/min.  $^1\text{H-NMR}$  测定用 Brucker ARX400(400 MHz)核磁共振谱仪,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标.

2 结果与讨论

2.1 DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  引发体系引发 St 活性自由基聚合

DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  体系在 120℃ 引发 St 聚合, 结果见图 1 和图 2. 图 1 的动力学曲线是一条通过原点的直线, 表明该聚合过程是一级动力学反应, 在聚合过程中活性种中心的浓度保持不变. 从图 2 所示的实验分子量和分子量分布与单体转化率之间的关系可以看出, PSt 的实验分子量随转化率的增加而线性增加, 从 57100 增加到 126000, 分子量分布在 1.5 左右. 如果按一个 DCDPS 引发剂分子分解产生两个引发剂碎片, 都引发单体聚合, 用

公式  $M_{n,th} = ([\text{St}]_0/2 [\text{DCDPS}]_0) \times \text{MW}_s \times \text{Conversion}$  计算得到的理论分子量低于用 GPC 测得的实验分子量, 即引发效率小于 1. 以上结果表明, 用 DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  引发 St 聚合具有活性自由基聚合的特征.

图 3 是用该引发体系在 120℃ 引发 St 在甲苯溶液中聚合的动力学结果. 可以看出,  $\ln[M]_0/[M]$  对反应时间  $t$  作图是一条通过原点的直线, 具有一级动力学的特征, 且反应没有诱导期, 说明在溶液聚合过程中活性种的浓度是常数. 制得的 PSt 的分子量随转化率的增加而增加, 分子量分布依然较宽, 见图 4 所示. 因此, 该引发体系在甲苯溶液中引发 St 聚合也有活性自由基聚合的特征.

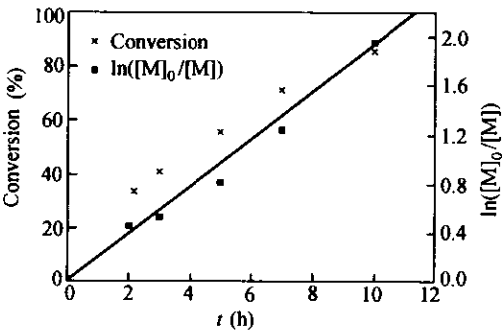


Fig. 1 Time dependence of  $\ln[M]_0/[M]$  and conversion at 120℃ in the bulk polymerization of styrene  
Conditions:  $[\text{St}]_0 = 8.75 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]_0 = 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PPh}_3]_0 = 26.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{DCDPS}]_0 = 4.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

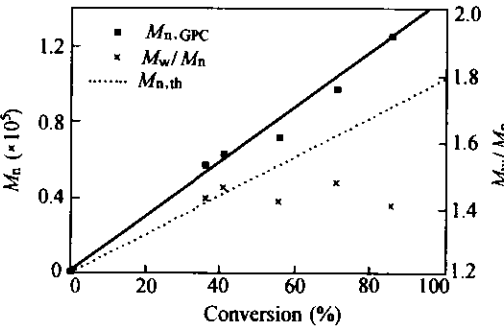


Fig. 2 Dependence of number-average molecular weight and molecular weight distribution of PSt on conversion at 120℃ in the bulk polymerization of styrene  
Same conditions as Fig. 1

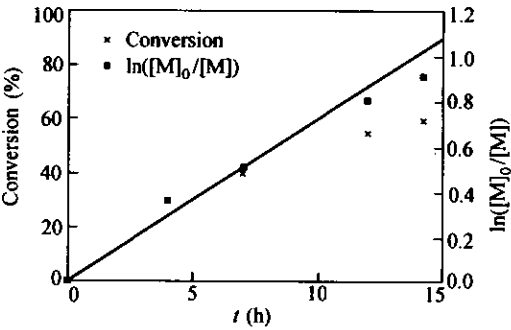


Fig. 3 Time dependence of  $\ln[M]_0/[M]$  and conversion at 120℃ in the solution polymerization of styrene  
Conditions:  $[\text{St}]_0 = 5.38 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]_0 = 5.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PPh}_3]_0 = 17.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{DCDPS}]_0 = 2.69 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

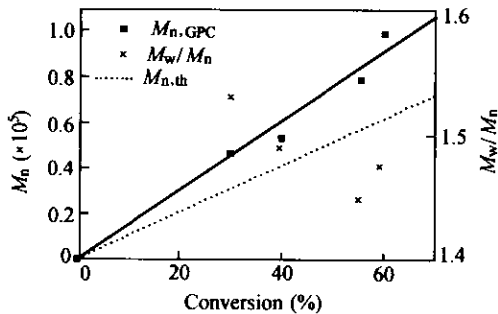


Fig. 4 Dependence of number-average molecular weight and molecular weight distribution of PSt on conversion in the solution polymerization of styrene  
Same conditions as Fig. 3

2.2 端基分析和扩链反应

对采用 DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  引发体系制备的 PSt 用  $^1\text{H-NMR}$  进行端基分析, 如图 5 所示. 在  $\delta = 4.0 \sim 4.25$  处有一个宽的吸收, 归属于  $\omega$  端的



$= 9.38 \text{ mol L}^{-1}$ , 在不同转化率下终止反应. 对应的转化率和分子量数据见表 1, 可以看到, 单体转化率随反应时间的增加而增加, 但实验分子量随转化率的增加基本没有增加, 理论分子量( $M_{n,th}$ )与实验分子量( $M_{n,GPC}$ )相差甚远, 同时分子量分布都很窄, 在 1.15 到 1.19 之间. 图 7 是不同反应时间和转化率下的 GPC 谱图. 从以上获得的  $M_{n,GPC}$  数据看, 用 DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  引发体系引发 MMA 聚合不具有活性自由基聚合特征, 但对所得聚合物的分子量分布控制得很好. 同样, 在甲苯溶液中的聚合也得到了类似的结果, 即转化率随时间的增加而增加, 但是分子量随转化率却没有明显的增加, 同时制得的 PMMA 的分子量分布都很窄. 具体的原因正在探索中.

**Table 1** Bulk polymerization of MMA using DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  initiating system<sup>a</sup>

| <i>t</i> (h) | Conversion (%) | $\ln[M]_0/[M]$ | $M_{n,th}^b$ | $M_{n,GPC}^c$ | $M_w/M_n$ |
|--------------|----------------|----------------|--------------|---------------|-----------|
| 2            | 13.1           | 0.14           | 13600        | 93700         | 1.19      |
| 5            | 38.4           | 0.485          | 39900        | 99800         | 1.18      |
| 7            | 60.5           | 0.929          | 62900        | 101700        | 1.15      |
| 12           | 81.3           | 1.670          | 84600        | 109100        | 1.16      |

<sup>a</sup>Conditions:  $[MMA]_0 = 9.38 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]_0 = 9.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PPh}_3]_0 = 28.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{DCDPS}]_0 = 4.69 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

<sup>b</sup> $M_{n,th} = ([MMA]_0/2[\text{DCDPS}]_0) \times MW_{MMA} \times \text{Conversion}$

<sup>c</sup>GPC calibrated with PSt standards

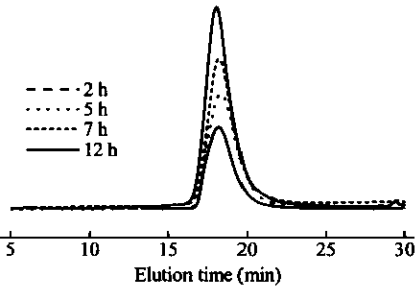


**Fig. 7** GPC curves of PMMA polymerized at 85°C using DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  initiating system

Conditions:  $[MMA]_0 = 9.38 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{NiCl}_2]_0 = 9.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{PPh}_3]_0 = 28.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{DCDPS}]_0 = 4.69 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

综上所述, 用 DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  引发体系分别进行了 St 和 MMA 的自由基聚合的研究. 结果表明, St 的聚合则具有活性自由基聚合特征, 动力学是一级反应, 实验分子量随转化率的增加而增加, 分子量分布在 1.5 左右. 端基分析结果表明, 制备的 PSt 是被 DCDPS 碎片和氯原子功能化的. 含有  $\omega\text{-Cl}$  的 PSt 可以进行扩链反应. 聚合机理属于反向 ATRP. 而 MMA 的聚合不具有活性自由基聚合的特征, PMMA 的分子量不随反应转化率的增加而增加, 但聚合物分子量分布窄.

REFERENCES

1 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723  
2 Percec V, Barboiu B. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970 ~ 7972  
3 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901 ~ 7910  
4 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7692 ~ 7696  
5 Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, (3): 233 ~ 234  
6 Qin Dongqi(秦东奇), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 281 ~ 287  
7 Woodworth B E, Metzner Z, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 7999 ~ 8004  
8 Teodorescu M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 2335 ~ 2339  
9 Zhu S M, Yan D Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 8233 ~ 8238  
10 Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C, Zhao M Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 3665 ~ 3668  
11 Senoo M, Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 8005 ~ 8009  
12 Uegaki H, Kamigaito M, Sawamoto M. *J Polym Sci Polym Chem*, 1999, 37: 3003 ~ 3009  
13 Granel C, Dubois P, Jerome R, Teyssie P. *Macromolecules*, 1996, 29: 8576 ~ 8582  
14 Wu X F, Fraser C L. *Macromolecules*, 2000, 33: 4053 ~ 4060  
15 Johnson R M, Corbin P S, Ng C, Fraser C L. *Macromolecules*, 2000, 33: 7404 ~ 7412  
16 Wu X F, Fraser C L. *Macromolecules*, 2000, 33: 7776 ~ 7785  
17 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Westmoreland D G, Wu S. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1999, 37: 4610 ~ 4615

## A REVERSE ATRP PROCESS CATALYZED BY NICKEL-BASED ( $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ ) SYSTEM

QIN Dongqi, QIN Shuhui, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Radical polymerization of styrene and methyl methacrylate was investigated using a nickel-based initiating system, *i. e.* DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ , in which diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenyl-succinate (DCDPS) is a hexa-substituted ethane thermal iniferter and the nickel based catalyst reacted from  $\text{Ni}^{2+}$  to  $\text{Ni}^{1+}$ . The polymerization of styrene (St) was successfully controlled in bulk at 120°C. The kinetics studies showed that the kinetics is first order in monomer. The number average molecular weight  $M_n$  increased linearly with conversion from 57100 to 126000, and the molecular weight distributions ( $M_w/M_n$ ) were around 1.5 as the monomer conversion was increased from 38% to 86%. Well defined polystyrene with  $\alpha$ -(carbethoxycyanophenyl)methyl- $\omega$ -chlorine end groups was obtained from the polymerization of St with DCDPS/ $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$  initiating system, and the polymerization proceeded via reverse ATRP. While the polymerization behavior of methyl methacrylate (MMA) initiated with the same system was absolutely different. The molecular weights of so-obtained PMMA did not increase with the monomer conversions and at the same time the molecular weight distributions kept narrow ( $M_w/M_n = 1.19$ ) during the polymerization.

**Key words** Living radical polymerization, Nickel-based catalyst ( $\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3$ ), Diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenylsuccinate, Styrene, Methyl methacrylate