

·研究简报·

α, α -二溴甲苯引发的苯乙烯原子转移自由基聚合研究*

石 艳 刘海涛** 沈大娟 付志峰*** 焦书科

(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

关键词 原子转移自由基聚合, 苯乙烯, 引发剂

自从 Matyjaszewski 等^[1,2]发现原子转移自由基聚合(ATRP)以来,寻求新的双官能引发剂是该领域的重要研究方向之一^[3-7].2000年,我们^[8]曾报道了 α, α -二溴乙酸乙酯可作为丙烯酸酯 ATRP 的双官能引发剂,并基于其两端增长的活性聚合性质合成了 PS-*b*-PBA-*b*-PS 和 PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA 两种三嵌段共聚物.与此同时, Hocker 等^[9]通过比较氯化苄与 α, α -二氯甲苯引发的苯乙烯 ATRP 的聚合速度,认为 α, α -二氯甲苯是苯乙烯 ATRP 的双官能引发剂.当我们参照上述结果,用 α, α -二溴甲苯与 1-苯基溴乙烷分别引发苯乙烯的 ATRP 时,却发现二者的聚合速度几乎相同,因此认为仅根据动力学数据不足以证明 α, α -二溴甲苯是苯乙烯 ATRP 的双官能引发剂.本文在研究 1-苯基溴乙烷和 α, α -二溴甲苯分别引发苯乙烯聚合速度的基础上,测定了二者共同引发苯乙烯 ATRP 所得聚合物的分子量和分子量分布,从另一方面证明了 α, α -二溴甲苯是苯乙烯 ATRP 的双官能引发剂.

1 实验

1-苯基溴乙烷(东京化成工业株式会社)、 α, α -二溴甲苯(Acros organics)、溴化铜(北京化工厂)、2,2'-联吡啶(bipy,北京昌平石鹰化工厂)均未精制,直接使用.溴化亚铜(上海振兴试剂厂)用稀醋酸浸泡3次,过滤后用丙酮洗涤,然后在常温下真空干燥.苯乙烯用无水硫酸镁干燥,聚合前减压蒸馏,截取中间馏份使用.

聚合在 100 mL 圆底烧瓶中进行,加入催化剂 CuBr、配位剂 bipy 和磁力搅拌子,密封后,进行真空-充氩气抽排5次,然后用注射器注入预先用氩

气脱氧处理的单体、溶剂及引发剂,在室温下搅拌 5 min 后,置于 110℃ 恒温油浴中反应.聚合过程中,用经氩气置换的注射器定时取样,称重法测定单体转化率.

聚合物的分子量及其分布用 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪测定,淋洗剂为 THF,流速为 1 mL/min,温度为 30℃,用窄分布聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正.

2 α, α -二溴甲苯引发的苯乙烯 ATRP

α, α -二溴甲苯作引发剂时苯乙烯 ATRP 的动力学和所得聚合物的数均分子量与单体转化率之间的关系列在图 1 中.在聚合体系中加入少量溴化铜是为了抑制聚合初期的双基终止反应,提高 α, α -二溴甲苯的引发效率.

从图 1 可以看出, $\ln([M]_0/[M])$ 与反应时间 t 成线性关系,且直线通过原点,这表明在聚合过程中链增长自由基的浓度保持恒定,双基终止反应可以忽略不计;且数均分子量随着转化率的提高线性增大,实测分子量与理论预计值基本吻合,分子量呈单峰分布, M_w/M_n 为 1.2~1.4,显示出该引发剂的活性聚合性质.

由于 CuBr/bipy 催化体系在苯乙烯中的溶解度较低,故参照 Vairon 等^[10]的实验结果,在 α, α -二溴甲苯/CuBr/bipy 体系中加入少量二甲基甲酰胺,以期实现均相聚合,图 2 的实验结果表明,DMF 的加入使催化剂的溶解度增加,聚合速率变慢,同时分子量分布也变窄, $M_w/M_n = 1.10 \sim 1.15$.上述实验结果说明 α, α -二溴甲苯是苯乙烯原子转移自由基聚合的优良引发剂.

* 2002-07-08 收稿, 2002-10-10 修稿;教育部骨干教师基金资助项目(基金号 2000-12); ** 现在北京化工研究院工作; *** 通讯联系人

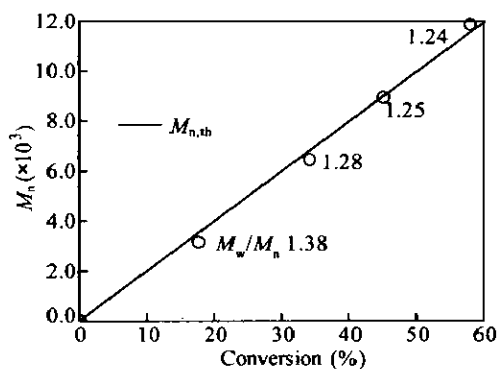
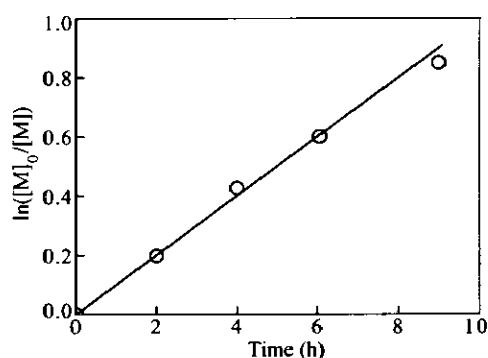


Fig. 1 Results of bulk polymerization of styrene initiated by α, α -dibromotoluene at 110°C
[initiator]/[CuBr]/[CuBr₂]/[bipy]/[St] = 1/0.9/0.1/2/192

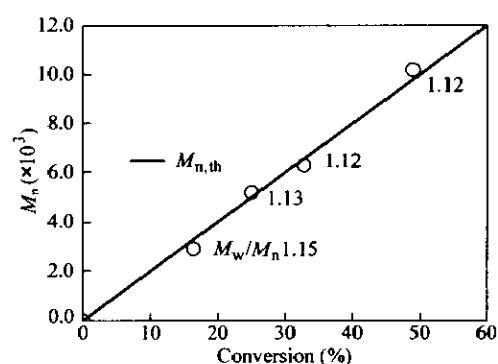
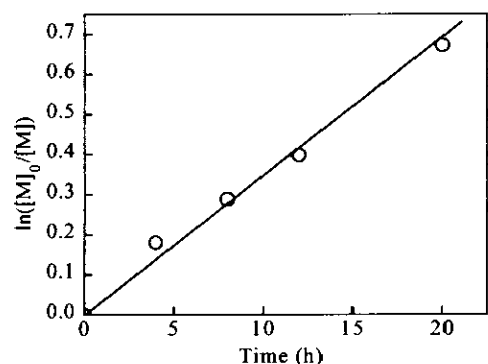
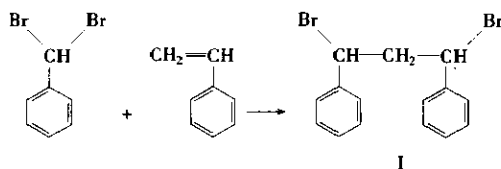


Fig. 2 Results of solution polymerization of styrene initiated by α, α -dibromotoluene at 110°C
[initiator]/[CuBr]/[CuBr₂]/[bipy]/[St] = 1/0.9/0.1/3/192, DMF/St = 1/10 (V/V)

3 α, α -二溴甲苯和 1-苯基溴乙烷分别引发苯乙烯 ATRP 的聚合速度比较

从下面的反应式可以看出,当 α, α -二溴甲苯上的一个溴原子在 CuBr/bipy 催化体系的催化下发生溴原子转移,并与苯乙烯加成后,所生成加成物对应的休眠种 I 中两个溴原子的化学环境完全相同.因此,可以预计,只要 α, α -二溴甲苯可以引发苯乙烯的 ATRP,所得聚合物就必然从分子链两端以同等机会增长,换言之, α, α -二溴甲苯是苯乙烯 ATRP 的双官能引发剂.



由于 1-苯基溴乙烷是苯乙烯 ATRP 的优良引发剂,且其结构与所得聚苯乙烯末端结构完全相同,因此, α, α -二溴甲苯和 1-苯基溴乙烷在相同条件下分别引发苯乙烯的 ATRP 时二者的聚合速度应相差一倍.但图 3 的实验结果却显示二者的

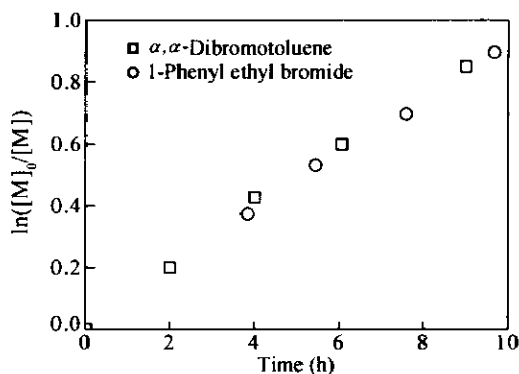


Fig. 3 Comparison of the first-order kinetic plots for the bulk polymerization of styrene at 110°C using 1-phenyl ethyl bromide and α, α -dibromotoluene initiators
See Fig. 1 for conditions

聚合速度基本上相同,造成这一现象的原因尚不清楚,有待进一步研究.

4 1-苯基溴乙烷和 α, α -二溴甲苯混合物作引发剂进行的苯乙烯 ATRP

前面已经指出,如果 α, α -二溴甲苯是苯乙烯

原子转移自由基聚合的双官能引发剂,那么,所得聚苯乙烯大分子链应是从两端以同等机会增长.因此,若在聚合体系中再同时加入与聚苯乙烯末端结构相同的单官能引发剂 1-苯基溴乙烷,应能得到分子量正好相差一倍的两种聚苯乙烯大分子链.反映在 GPC 谱图上,即呈双峰分布,且两峰位对应的分子量相差一倍.图 4(a) 是 1-苯基溴乙烷和 α, α -二溴甲苯的摩尔比为 2/1 时所得聚合物的 GPC 谱图.

从图 4 可以看出, GPC 谱图的确呈双峰分布,且两峰位所对应的峰面积基本相等,而分子量则

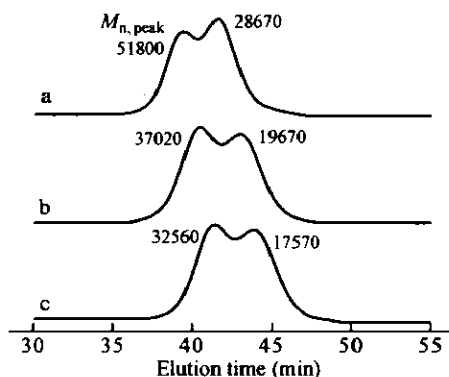


Fig. 4 GPC traces of polystyrenes obtained at different molar ratios of monomer to bromide atom with constant molar ratio of 1-phenylethyl bromide to α, α -dibromotoluene to be 2.0

$$[\text{Bromide atom}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{bipy}]/[\text{St}] = 1/0.9/0.1/3$$

a) $[\text{Bromide atom}]/[\text{St}] = 1/384$, Conversion = 68.5%; b) $[\text{Bromide atom}]/[\text{St}] = 1/288$, Conversion = 64.4%; c) $[\text{Bromide atom}]/[\text{St}] = 1/192$, Conversion = 75.6%

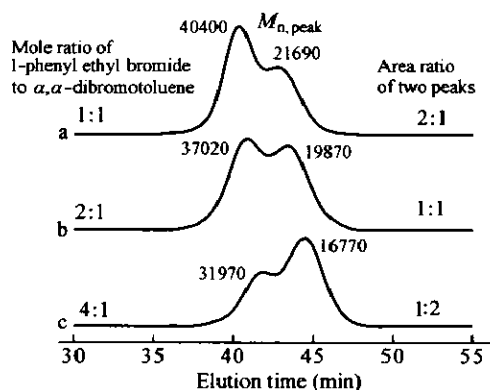


Fig. 5 GPC traces of polystyrene obtained using different molar ratios of 1-phenylethyl bromide to α, α -dibromotoluene at the same molar ratio of monomer to bromide atom

$$[\text{Bromide atom}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{bipy}]/[\text{St}] = 1/0.9/0.1/3/388$$

a) Conversion = 71%; b) Conversion = 60%; c) Conversion = 56%

相差一倍,这些数据说明 α, α -二溴甲苯引发苯乙烯聚合时所得聚苯乙烯大分子链是从两端同时增长的.当改变 1-苯基溴乙烷与 α, α -二溴甲苯的摩尔比后,尽管两峰位所对应的分子量仍相差一倍,但所覆盖的面积应发生相应的变化.图 5 是 1-苯基溴乙烷与 α, α -二溴甲苯的摩尔比分别为 1/1、2/1、4/1 时所得聚合物的 GPC 谱图.可以看出,两峰位的面积之比与理论值 1/2、1/1、2/1 是比较接近的.图 4 和图 5 的实测数据均表明 α, α -二溴甲苯确是引发苯乙烯 ATRP 的双官能引发剂.

REFERENCES

- Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Hagashimura T. Macromolecules, 1995, 28(5): 1721 ~ 1723
- Ji S M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1996, 37(2): 272 ~ 273
- Muhlebach A, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1998, 31(18): 6046 ~ 6052
- Moineau G, Minet M, Dubois P, Teyssie P, Senninger T, Jerome R. Macromolecules, 1999, 32(1): 27 ~ 35
- Qin Dongqi(秦东奇), Qiu Kunyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 281 ~ 287
- Qin Dongqi(秦东奇), Qin Shuhui(钦曙辉), Qiu Kunyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 108 ~ 112
- Fu Zhifeng(付志峰), Liu Haitao(刘海涛), Shi Yan(石艳), Huang Mingzhi(黄明智). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(6): 980 ~ 982
- Neumann A, Keul H, Hocker H. Macromol Chem Phys, 2000, 201(9): 980 ~ 984
- Pascual S, Coutin B, Tardi M, Polton A, Vairon J P. Macromolecules, 1999, 32(5): 1432 ~ 1437

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE INITIATED BY α, α -DIBROMOTOLUENE

SHI Yan, LIU Haitao, SHEN Dawa, FU Zhifeng, JIAO Shuke

(Key Laboratory of Controlled Chemical Reactions of Education Ministry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by α, α -dibromotoluene and catalyzed by copper (I) bromide/2,2'-bipyridine was carried out. The produced polymers had narrow molecular weight distributions and controlled molecular weights that were proportional to monomer conversion. In order to show that α, α -dibromotoluene is a bifunctional initiator for atom transfer radical polymerization of styrene, polymerization of styrene using a mixture of 1-phenyl ethyl bromide and α, α -dibromotoluene initiators was also carried out. The GPC trace of obtained polystyrene exhibited bimodal distribution. The peak appearing at lower elution time corresponds to polymer from α, α -dibromotoluene and the other one corresponds to polymer from 1-phenyl ethyl bromide. The ratio of peak molecular weight of the polymer from α, α -dibromotoluene to that from 1-phenyl ethyl bromide was found to be close to two, confirming that the polymer from α, α -dibromotoluene grows from both ends of the polymer chain. Furthermore, the ratio of the two peak surface area changed with the molar ratio of α, α -dibromotoluene to 1-phenyl ethyl bromide.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Styrene, Initiator