

以 2, 2'-联吡啶与丙二腈为添加剂的苯乙烯 活性自由基聚合的研究*

黄剑莹 林 建 李万利 颜明发 林明华 邹友思**

(厦门大学材料科学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 研究了稳定自由基存在下苯乙烯的活性聚合.发现在 2,2'-联吡啶的存在下,苯乙烯聚合的分子量控制效果提高,分子量可控,分子量分布较窄.在与丙二腈共同作用时,可在 4 h 内达到 85% 的转化率,分子量分布在 1.5 以下,分子量控制误差在 20% 以下.设计分子量在 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$ 的范围内,实测分子量和理论分子量相近.

关键词 稳定自由基, 活性自由基聚合, 丙二腈, 2,2'-联吡啶

近年来,氧氮自由基存在下活性自由基聚合获得了重大进展^[1].氧氮自由基可以使聚苯乙烯增长链封端,从而得到可控分子量和分散性较窄的聚苯乙烯^[2].该聚合体系不需要严格的反应和纯化条件,本体聚合时没有凝胶效应,其主要缺点是体系达到高转化率的反应时间长,反应温度高.在氧氮自由基(TEMPO)存在下,苯乙烯需要在 125℃ 和 69 h 转化率才达到 90%^[2],如此长的反应时间限制了其在工业中的应用.1994 年,Georges 等^[3]报道了在低浓度(≤ 0.02 mol/L)的樟脑磺酸(CSA)存在下,苯乙烯聚合效率显著提高,6 h 转化率可达到 90%,分散性窄($PD < 1.25$),且转化率和分散性均随 CSA 浓度增加而增加.随后,Odell 等^[4]发现加入少量对甲基苯磺酸的 2-氟-1-甲基吡啶盐(FMPTS)较同浓度的 CSA 更能有效地提高转化率.Hawker^[5]等发现加入少量的乙酸酐类添加剂,可以明显加速苯乙烯的活性自由基聚合速率.邹友思等^[6]在聚合体系中加入三氟乙酸酐,乙酰丙酮,丙二酸二乙酯,乙酰乙酸乙酯等加速剂,苯乙烯聚合速率显著提高.最近又发现当加入少量丙二腈时,125℃,1 h 内转化率可达 71%,是已报道的最快的增速剂.但存在产物的理论分子量与实测分子量误差偏大的缺点.本文研究了 2,2'-联吡啶和丙二腈共存时对苯乙烯活性自由基聚合的影响,发现二者共同使用时,既有明显的加速效果,又能实现较好的分子量控制.

1 实验部分

1.1 试剂

2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO),购自 Aldrich 公司,未经纯化直接使用;苯乙烯(St),减压蒸馏;丙二腈(MN),苯重结晶;过氧化苯甲酰(BPO),乙醇重结晶;2,2'-联吡啶(Bpy),化学试剂,未经纯化直接使用;四氢呋喃(THF),蒸馏两次.

1.2 聚苯乙烯的合成

将苯乙烯(St),过氧化苯甲酰(BPO)和 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)(TEMPO/BPO 摩尔比 = 1.2)混合后,再加入添加剂丙二腈和联吡啶,通氮气驱除氧气后熔封安瓶,升温至设定温度聚合,反应结束后空冷至室温.产物在 50℃ 真空干燥去除单体后称重,测得转化率,并进行分子量测定.真空干燥后的产物用四氢呋喃溶解,以石油醚为沉淀剂,纯化后测¹H-NMR.

1.3 聚合物的表征

分子量及其分布用 Waters 410 液相色谱仪测定,采用示差检测器,四氢呋喃(THF)为溶剂,单分散性聚苯乙烯为标样,流速为 1 mL/min.¹H-NMR 表征采用 Varian Unity Plus-500 核磁共振仪,CDCl₃ 溶剂,25℃,TMS 为内标.

1.4 理论分子量及控制误差的计算

理论分子量: $M_n(\text{Theo}) = (\text{单体质量} / \text{引发$

* 2002-09-02 收稿,2002-11-01 修稿;固体表面物理化学国家重点实验室基金(基金号 1130)资助;** 通讯联系人

剂的摩尔数) $\times$ Conv %

控制误差: $\text{Difference} = |M_n(\text{Theo}) - M_n(\text{Exp})| / M_n(\text{Theo})$

$M_n(\text{Theo})$ 为聚合物的理论分子量, $M_n(\text{Exp})$ 为聚合物的实测分子量, Conv % 为转化率.

2 结果与讨论

2.1 不同浓度添加剂对苯乙烯聚合速率的影响

改变联吡啶(Bpy)的浓度, 研究其对苯乙烯聚合分子量控制效果的影响. 由表 1 可以看出, 未加联吡啶时, 实测分子量 $M_n(\text{Exp})$ 与理论分子量 $M_n(\text{Theo})$ 的误差较大, 达到 39.73%. 加入联吡啶后误差明显降低, 同样条件下两种分子量的误差可基本控制在 20% 以下, 证明了联吡啶对于苯乙烯聚合起着良好的控制分子量的效果. 综合转化率和控制误差考虑, 在以下实验中均取 Bpy 与 TEMPO 的摩尔比为 2:1.

Table 1 Effect of bpy on the rate of styrene polymerization mediated by TEMPO*

Bpy/TEMPO (mol/mol)	$M_n(\text{Theo})$ $\times 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp})$ $\times 10^{-3}$	Difference (%)	PD	Conv (%)
0	6.89	4.15	39.73	1.32	22.95
0.25	10.30	7.99	22.27	1.09	34.26
0.5	10.10	8.57	15.12	1.12	33.64
1	9.00	7.56	16.00	1.15	30.00
2	10.30	9.05	12.02	1.13	34.28
3	9.60	7.27	24.27	1.12	32.01
4	7.40	8.62	16.43	1.12	24.68

* Styrene (20 mmol) at 135℃ using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.070 mmol) and TEMPO (0.084 mmol), reaction time 2 h

2.2 丙二腈/联吡啶在不同温度下对苯乙烯聚合物分子量的控制

采用丙二腈作为增速剂, 当 MN/TEMPO = 2.5 时, 转化率在 1 h 内就可达 ~ 69%, 加速效应明显^[3], 但理论分子量和实测分子量的误差达到 34.78%. 以丙二腈(MN)和联吡啶同时为添加剂, 在不同温度下, 研究苯乙烯聚合产物的分子量控制, 实验结果列于表 2. 从表中可明显看到在实验所采用的较宽的温度范围内, 分子量控制误差大大降低, 均可控制在 20% 以内; 合适的聚合温度为 130 ~ 140℃, 控制误差在 10% 左右. 并且此混合添加剂也起到了较大的加速作用. 所以丙二腈/联吡啶混合添加剂既提高了苯乙烯的聚合速度, 又较精确地控制了分子量.

Table 2 Effect of MN/bpy on the molecular weight mass control of polystyrene*

Temp (℃)	$M_n(\text{Theo})$ $\times 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp})$ $\times 10^{-3}$	Difference (%)	PD	Conv (%)
120	10.1	8.89	11.60	1.40	33.53
125	11.8	9.69	17.71	1.40	39.25
130	15.0	16.0	6.96	1.37	49.91
135	17.4	19.4	11.32	1.28	57.95
140	20.5	22.9	11.64	1.33	68.39
145	21.4	24.8	15.89	1.30	71.39
150	23.0	27.4	18.97	1.34	76.69

* Styrene (10 mmol) using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.035 mmol) and TEMPO (0.042 mmol) with [Bpy]/[TEMPO] = 2, [MN]/[TEMPO] = 2.5, reaction time 0.5 h

2.3 产物的分子量及分布随反应时间的变化

设计 3×10^4 的分子量, 在聚合过程中不断取样测定聚合产物的转化率和分子量指标, 从图 1 和表 3 可以看到产物实测分子量与转化率同步增长, 多分散性指数保持较小的数值, 体现了活性聚合的特征. 图 2 表明理论分子量和实测分子量达到较好的吻合.

Table 3 Influence of reaction time on molecular weight growth and conversion*

Time (h)	$M_n(\text{Theo})$ $\times 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp})$ $\times 10^{-3}$	Difference (%)	PD	Conv (%)
0.25	9.28	7.05	24.00	1.30	30.90
0.5	11.8	10.5	10.70	1.32	39.30
0.75	14.5	13.4	8.02	1.29	48.40
1	16.6	18.7	12.15	1.35	55.50
2	21.6	21.0	2.75	1.37	72.00
3	24.1	28.4	17.90	1.37	80.20
4	25.3	29.4	16.20	1.37	84.40

* Styrene (10 mmol) at 135℃, using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.035 mmol) and TEMPO (0.042 mmol) with [Bpy]/[TEMPO] = 2/1, [MN]/[TEMPO] = 2.5

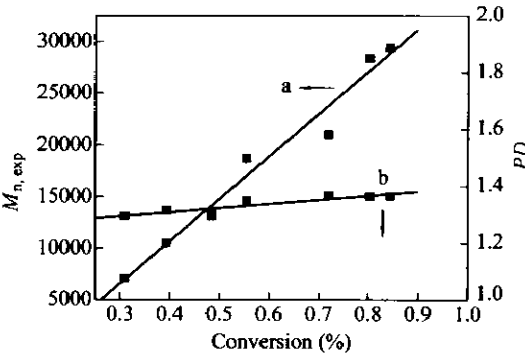


Fig. 1 Effect of conversion on M_n and PD
a) M_n -Conv; b) PD-Conv

2.4 丙二腈/联吡啶对分子量控制范围影响

设计不同的分子量, 按照一定的比例投料进

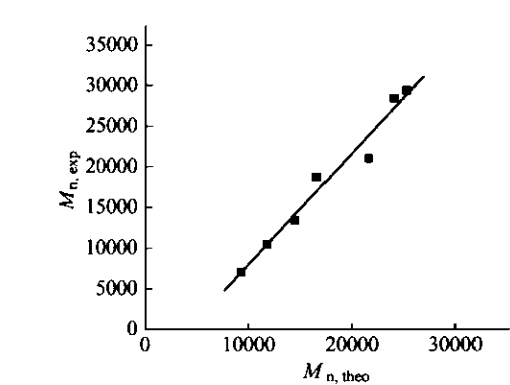


Fig. 2 Correlation of $M_n(\text{Exp})$ versus $M_n(\text{Theo})$

行聚合反应,结果列于表 4.当设计分子量在 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$ 分子量范围内(实验 2~5),实测分子量与理论分子量相近.当理论分子量大于 10×10^4 时(实验 6,7),理论分子量和实测分子量的误差增大,达到高转化率所用的时间加长.原因是设计较大分子量时,引发剂的用量极少,受杂质和副反应的影响特别明显.同时由于体系粘度增大,链增长自由基扩散缓慢,容易引起偶合或歧化终止,影响大分子量产物生成.因此丙二腈/联吡啶对聚苯乙烯的分子量控制范围为 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$.

Table 4 Effect of MN/bpy on the control range of molecular weight [*]							
Entry	$M_n(\text{Desn}) \times 10^{-3}$	Time(h)	$M_n(\text{Theo}) \times 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp}) \times 10^{-3}$	Difference (%)	PD	Conv(%)
1	3.0	1	1.98	5.8	192.61	1.03	66.12
2	10.0	1.5	5.73	6.02	5.14	1.06	57.28
3	30.0	2	17.4	19.0	9.08	1.28	57.95
4	60.0	2	33.3	35.2	5.47	1.15	55.56
5	90.0	2	47.1	40.4	14.36	1.06	52.37
6	120	4	72.9	43.3	40.61	1.13	60.78
7	150	4	90.1	44.0	51.15	1.10	60.05

^{*} Styrene (10 mmol) at 135℃, using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.035 mmol) and TEMPO (0.042 mmol) with [Bpy]/[TEMPO] = 2/1, [MN]/[TEMPO] = 2.5

2.5 聚合物结构的表征

为了表征聚合物结构,取苯乙烯 3 mL,过氧化苯甲酰 0.214 g,TEMPO 0.185 g,联吡啶 0.342 g [$n(\text{Bpy}):n(\text{TEMPO}) = 2$],在 135℃下,加热 4 h,转化率为 89%,得到低分子量的 PSt-TEMPO 模型聚合物,用¹H-NMR 对聚合产物的精细结构进行研究,其谱图见图 3.与在相同聚合条件下,但未加添加剂所得的聚苯乙烯谱图基本相同^[7],化学位移及归属为 $\delta 1.4 \sim 2.2(\text{m}, 3\text{H}, \text{主链 H})$, $\delta 3 \sim 4$ (聚合物末端与 TEMPO 上的氧相连的碳上的 H), $\delta 6.4 \sim 7.2(\text{m}, 5\text{H}, \text{ArH})$, $\delta 7.4 \sim 8.2(12\text{H}, \text{BPO 引发剂碎片的 ArH})$.谱图经放大后可以看出, $\delta \sim 0.9$ 处呈现出末端的氧氮稳定自由基 TEMPO 上 4 个甲基的谱峰,证明了联吡啶的加入没有破坏分子链结构,聚苯乙烯的生成仍然按照稳定自由基存在下的活性自由基聚合机理,高分子链末端始终带有稳定自由基.经过对放大谱图进行仔细地积分比较,发现聚苯乙烯的苯甲酰氧基和 TEMPO 的氧氮自由基的比例近似为 1:1.而课题组通过实验发现单以丙二腈为添加剂的聚苯乙烯的苯甲酰氧基和 TEMPO 的氧氮自由基的比例近似为 10:1.通过比较可以看出单以丙二腈为添加剂的聚苯乙烯分子链上 TEMPO 的氧氮自由基的比例下降,这说明部分主链上末端的 TEMPO 已脱

落,削落了分子量控制效果,所得聚合物的分散性较宽.实验证明了联吡啶的加入在不影响分子链结构的情况下,提高了分子量控制效果,能得到了结构明确的聚苯乙烯.

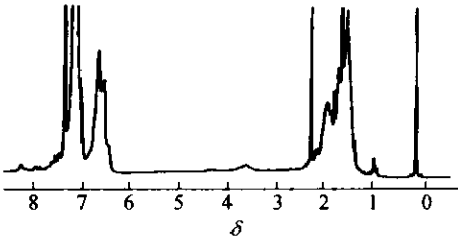


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PSt-TEMPO, bpy as additives

2.6 对丙二腈和联吡啶加速效果的探讨

由于丙二腈上两个腈基的强吸电子效应,丙二腈亚甲基上的氢酸性较强,易和聚合物末端的 TEMPO 自由基上的氧原子形成氢键,削弱了氧和碳之间的共价键,有利于聚合物末端 TEMPO 的离解,裸露出的末端链自由基再引发新的单体聚合.而联吡啶由于氮原子存在未共用电子,显示弱碱性,与丙二腈亚甲基上的氢部分形成氢键,减少了丙二腈亚甲基上的氢和 TEMPO 自由基上的氧原子之间氢键的形成,减缓了聚合物末端 TEMPO 的大量脱落,达到较好的分子量控制效果.

综上所述,把丙二腈和联吡啶结合起来一起使用,集二者之长,达到了较好的加速效应和分子量控制效果,可在 4 h 内达到 85% 的转化率,分子量分布在 1.5 以下,分子量控制误差在 20% 以下。

REFERENCES

- 1 Benoit D, Chaplinski V, Braslau R. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3904 ~ 3920
- 2 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamber G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 ~ 2988
- 3 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamber G K, Saban M. *Macromolecules*, 1994, 27: 7228 ~ 7229
- 4 Odell P G, Veregin R P N, Michalak L M, Brousmiche D, Georges M K. *Macromolecules*, 1995, 28: 8453 ~ 8455
- 5 Malmstrom E, Miller R D, Hawker C J. *Tetrahedron*, 1997, 53: 15225 ~ 15236
- 6 Lin Jian (林建), Li Wanli (李万利), Zou Yousi (邹友思). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2002, 23: 318 ~ 320
- 7 Zou Y S, Lin J, Zhuang R C. *Macromolecules*, 2000, 33: 4745 ~ 4749

THE RESEARCH OF 2,2'-BIPYRIDINE AND MALONONITRILE AS ADDITIVES FOR STYRENE LIVING RADICAL POLYMERIZATION

HUANG Jianying, LIN Jian, LI Wanli, YAN Mingfa, LIN Minghua, ZOU Yousi

(Department of Material Science and State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The living free radical polymerization of styrene was studied with benzoyl peroxide as the initiator in the presence of TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy). It was found that styrene polymerization was distinctly accelerated by means of using malononitrile (MN) as additive. The purpose of this paper is to explore the effect of MN/bpy on the control of molecular weight. These mixture additives were able to control the polymerization of styrene to high conversion (85%) in 4 hours, and samples of molecular weight from 1×10^4 to 9×10^4 and with polydispersities of 1.15 to 1.4 were readily obtained. In comparison with the polymerization without any additives, these systems represented a dramatic improvement in the ability to control the molecular weight. The molecular weight of the polymer gradually increased with time, while the narrow molecular weight distribution remained unchanged. The molecular weight evolved in a nearly linear fashion with increasing conversion. Using a 1:1.2 molar mixture of BPO and TEMPO with $[Bpy]/[TEMPO] = 2/1$, $[MN]/[TEMPO] = 2.5$, the conversion of the polymerization at 135°C reached 85% in 4 hours, and the polydispersity was below 1.5, and the difference between the theoretical molecular weight and the experimental molecular weight was controlled below 20%.

Key words Living free radical polymerization, TEMPO, Malononitrile (MN), 2,2'-Bipyridine (Bpy)