

·研究简报·

氯化亚铁/ β -丙氨酸席夫碱配合物催化甲基丙烯酸甲酯 原子转移自由基聚合的研究*

李永胜¹ 刘文广¹ 姚康德^{1**} 王国昌² 李贺先²

(¹ 天津大学高分子材料研究所 天津 300072) (² 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 原子转移自由基聚合, β -丙氨酸席夫碱

1995年 Matyjaszewski 等提出的原子转移自由基聚合(ATRP)的概念为活性自由基聚合开辟了一条新的途径^[1]. 近10年来, ATRP 日益得到高分子合成化学家的重视. 典型的 ATRP 反应体系所用催化剂由可变价过渡金属化合物和适当的配体组成. 常用的过渡金属化合物有铜、铁、钕、和铈等^[2-6]. 其中铁催化剂以其低毒性引起人们的重视^[7].

已经研究过的用于 ATRP 反应的铁的配体有三苯基膦、三丁基胺、三丁基膦、等^[7]. 聚合引发剂有 CCl_4 、 CHCl_3 、 COPh 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOOC}_2\text{H}_5$ 等, 但是聚合物分子量分布往往较宽. 丘坤元等^[8,9] 用四乙基二硫化秋兰姆(TD)/ $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ 引发体系与三(二乙基二硫代氨基甲酸)铁 $\text{Fe}(\text{dtc})_3/\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ 引发体系引发甲基丙烯酸甲酯的本体与溶液 ATRP 反应, 分子量近似等于设计值, 分子量分布窄($\text{PDI} \approx 1.1$). Gibson 等^[10] 用铁的水杨醛席夫碱衍生物做催化剂进行苯乙烯的原子转移自由基聚合, 分子量分布低于 1.2. 但是这些催化体系对人体都有一定的毒性, 如果制备应用于人体的生物高分子材料, 显然这些配体都是不安全的.

吡啶-2-甲醛是一种广泛应用的食品添加剂, 它与脂肪胺形成的席夫碱衍生物作为二齿配体, 曾用于铁、铜催化的 ATRP 反应体系^[11-13]. 聚合物分子量分布宽($\text{PDI} = 1.3 \sim 1.5$), 配体仍有毒性.

本文采用 β -丙氨酸、吡啶-2-甲醛与氯化亚铁三者反应形成的对人体安全的配合物 1 (见图 1) 作为催化剂、2-溴代异丁酸乙酯作为引发剂进行甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 聚合, 同时考察各种反应条件对聚合结果的影响. 化合物 1 的制备采用

原位法.

1 试剂及处理方法

甲基丙烯酸甲酯(分析纯, 天津市化学试剂二厂), 使用前先用 CaH_2 干燥除水, 再减压馏, 弃去约 50 mL 前馏份以及 1/3 的后馏份, 得中间馏份. 2-溴代异丁酸乙酯(Sigma), 50 cm Vigor 柱分馏. 吡啶-2-甲醛(Sigma), β -丙氨酸(VAS Lab), 其它试剂皆为分析纯.

2 聚合方法

典型的聚合过程是在装有磁子、氯化亚铁、吡啶-2-甲醛、 β -丙氨酸的干燥聚合管中加入甲基丙烯酸甲酯单体, 液氮冷冻-抽真空-融化循环 3 次, 真空封管, 融化之后常温搅拌 2 h, 然后置于 90℃ 恒温油浴中 8 h, 打碎封管, 将聚合物溶于四氢呋喃中, 过滤除去不溶物后将滤液倾入甲醇中沉淀, 抽滤, 将产物置于真空烘箱中 40℃ 下干燥 24 h.

3 实验所用主要仪器设备

聚合物的转化率用称重法测定. 分子量及分子量分布采用 Waters410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)在 30℃ 测定, 使用串联的 HT2 + HT3 + HT4 - $\mu\text{Styragel}$ 柱, 以单分散聚苯乙烯为标样, 结果未经校正. 四氢呋喃为流动相, 流速为 1.0 mL/min. 试样的 NMR 分析采用 Varian UNITY plus-400 核磁共振谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标.

4 讨论

由于 α -氨基酸与醛类易发生转胺反应、脱羧反应等副反应, 所以这里用 β -丙氨酸而不用 α -氨基酸作配体. 它们构成的配合物 1 的结构式如图 1 所示.

以 β -丙氨酸席夫碱衍生物为配体的 $\text{Fe}(\text{II})$

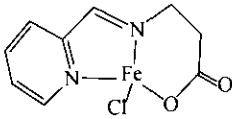


Fig. 1 Structure of catalyst 1

催化剂的甲基丙烯酸甲酯本体聚合反应实验结果如图 2 所示. 可以看出, $\ln[M]_0/[M]$ -时间线性关系良好, 说明聚合速率对单体浓度为一级反应, 自由基的浓度在反应过程中保持不变.

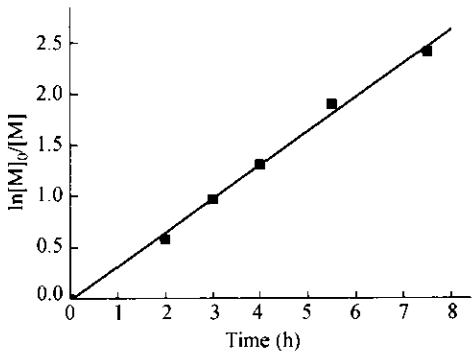


Fig. 2 Plot of $\ln[M]_0/[M]$ versus polymerization time of MMA at 90°C
[MMA]:[I]:[FeCl₂]:[Picoline]:[β -Ala] = 100:1:1:1:1

图 3 为分子量(分子量分布)随单体转化率的变化情况, 可以看到, 分子量随转化率也基本呈线性增长. 理论分子量与实测分子量非常接近, 如反应 4 h 之后所得的产品根据称重法所得的理论分子量为 7300, GPC 测试结果为 7270, 用¹H-NMR 测试结果为 7300, 这说明引发效率接近 100%. 但分子量分布指数较宽, 在 1.5 ~ 1.7 之间. 这些结果表明, 在上述条件下, 氯化亚铁/ β -丙氨酸席夫碱配合物催化甲基丙烯酸甲酯的本体聚合反应具有一定的可控特征.

为了考察上述聚合反应所得的聚合物端基的反应活性, 本文进行了扩链实验. 以 $M_n = 6100$, PDI = 1.65 的 PMMA 聚合物做为大分子引发剂, 在上述同样反应条件下, 加入 MMA 单体继续反应 7 h, 收率 82%, 扩链产物 GPC 测试结果为 $M_n = 16300$, PDI = 1.81 (图 4). 扩链实验表明, 在以本文提出的新催化体系作用下所得聚合物具有继续引发新加入单体聚合的能力, 即仍然保持着一定的聚合可控性.

为了进一步探索新催化体系的详细作用机理, 本文进行了一系列对比试验, 结果如表 1 所

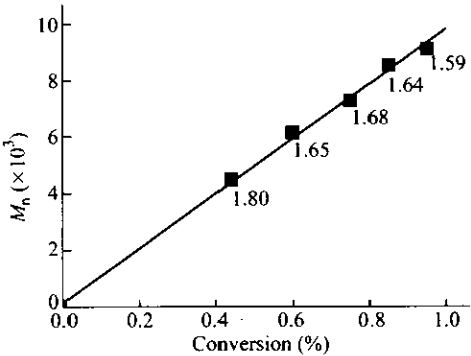


Fig. 3 Dependence of molecular weight and polydispersity on conversion at 90°C
[MMA]:[I]:[FeCl₂]:[Picoline]:[β -Ala] = 100:1:1:1:1

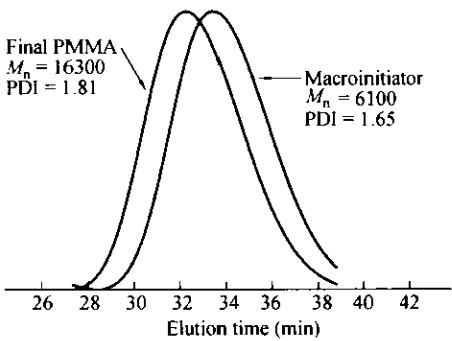


Fig. 4 GPC curves of PMMA before and after chain extension reaction at 90°C

示.

Table 1 Polymerization results of MMA at 90°C					
No	Ligand	Solvent (10%)	Conversion (%)	M_n	PDI
1	1	-	21	6800	3.52
2	2	-	15	3200	2.07
3	1 + 2	-	60	6200	1.63
4	1 + 2	-	72	7400	1.65
5	1 + 2	Pydriene	45	4400	1.46
6	1 + 2	DMF	75	7400	1.13

Ligand 1: picoline, [FeCl₂]:[Lig.] = 1:1; Ligand 2: β -Ala, [FeCl₂]:[Lig.] = 1:1; Ligand 1 + 2: Picoline + β -Ala, [FeCl₂]:[Picoline]:[β -Ala] = 1:1:1

由表 1 可以看出, 当仅用吡啶甲醛 (No. 1) 或 β -丙氨酸 (No. 2) 作为配体时, 所得聚合物的 PDI 分别为 3.52 和 2.07, 表明它们是非常差的配体. No. 3 和 No. 4 的聚合物的 PDI 分别为 1.63 与 1.65, 说明当二者联合使用作为配体时, 聚合过程具有一定的“可控”特征, 但聚合物分布仍显宽.

当向反应体系中加入少量合适的溶剂时, 对

聚合结果影响非常大.例如,加入 10% 的吡啶(No.5),所得的聚合物分子量为 4400,分布为 1.46.加入 10% 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(No.6),聚合结果为 $M_n = 7400$, $PDI = 1.13$.这与以前的报道

相符合^[14,15].其原因可能是由于合适溶剂的加入能够增加配体及其与铁形成的催化剂在聚合体系中的溶解度,使聚合体系在反应过程保持均相,从而使聚合过程显示较好的可控性.

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- 2 Woodworth B E, Metzner Z, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 7999 ~ 8004
- 3 Teodorescu M, Katuni Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 2335 ~ 2339
- 4 Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C, Zhao M Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 3665 ~ 3668
- 5 Senoo M, Katuni Y, Kamitaigo M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 8005 ~ 8009
- 6 Zhu S M, Yan D Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 8233 ~ 8238
- 7 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 8 Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 233 ~ 234
- 9 Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 1403 ~ 1404
- 10 O'Reilly R K, Gibson V C, White A J P, Williams D J. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(28): 8450 ~ 8451
- 11 Haddleton D M, Clark A J, Crossman M C, Duncalf D J, Heming A M, Morsley S R, Shooter A J. *Chem Commun*, 1997, 1173 ~ 1174
- 12 Gibson V C, O'Reilly R K, Wass D F, White A J P, Williams D J. *Dalton Trans*, 2003, 2824 ~ 2830
- 13 Zhang H, Linde R D. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40: 3549 ~ 3561
- 14 Davis K A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 4039 ~ 4047
- 15 Atten T E, Xia J H, Abernathy T, Matyjaszewski K. *Science*, 1996, 272: 866 ~ 868

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE CATALYZED BY IRON^{II} CHLORIDE/ β -ALA SCHIFF BASE SYSTEM

LI Yongsheng¹, LIU Wenguang¹, YAO Kangde¹, WANG Guochang², LI Hexian²

(¹ Research Institute of Polymeric Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A new catalyst, iron(II) chelate of the schiff base derived from β -Ala and picoline, was successfully used for atom transfer radical polymerization. The reaction was carried out at 90°C in bulk with ethyl 2-bromo-2-ethylpropionate as the initiator. The molecular weight of the resulting polymer increases with increasing monomer conversion. The molecular weight distribution is not narrow ($PDI = 1.5 \sim 1.7$), and the value of molecular weight detected is in good accordance with the calculated. The molecular weight distribution is 1.13 with the addition of 10% DMF.

Key words Methyl methacrylate, Atom transfer radical polymerization, β -Ala Schiff Base