

·研究简报·

活化/失活反应对原子转移自由基共聚产物微观结构的影响*

国玉梅 许凤玲 谢美然 贺小华 宋春梅 张以群**

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘 要 提出了一个可以处理原子转移自由基共聚及其产物微结构的模型,采用计算机模拟产生了包括活化/失活反应的 ATRcP 稳态增长反应链,得到了有关链段分布的信息.模拟发现,含有休眠过程的 ATRcP 产物与常规的自由基的相比组成结构和序列结构完全一致,即活化/失活反应不影响 ATRcP 产物的微组成与微序列结构.

关键词 活性自由基共聚,微序列,共聚组成,失活反应

活性自由基聚合(CRP 或 LRP)是近年来高分子合成领域中研究的热点之一^[1,2].采用活性自由基共聚合方法可以得到具有特殊结构和指定功能基的高分子.自原子转移自由基聚合(ATRP)被发现后,Arehart 和 Matyjaszewski^[3]曾经提出这样的疑问,在原子转移自由基共聚合(ATRcP)中活化/失活交换反应对聚合物的平均组成是否有影响.聚合物的组成分布和分子量与催化体系和交换动力学是否有关.它在组成分布上与传统自由基聚合物有何不同.实验研究的结果表明^[3~5]由 ATRcP 方法制得的共聚物与传统的自由基共聚(FRcP)方法制得的产物在组成上几乎无差别,但也有部分观点认为它们之间有差别,但不明显^[6~8].至今对造成这种细微差别的具体原因鲜见合理的解释,并且所有工作均未考虑链段分布的相关信息^[9],而链段分布又是共聚物结构中极为重要的参数之一.即使两个共聚物有相同的组成,它们的链段分布也可能是完全不同的.

本文设计了一种新的模拟活性自由基共聚合过程的方法.通过该方法可以获得稳态条件下 ATRcP 产物的组成结构和序列结构,并与传统自由基共聚产物相比较.

1 计算机模型

在原子转移自由基共聚反应中,除了链的增长反应外,还有链自由基与失活剂生成休眠种的失活反应.若用 A、B 代表共聚单体单元,C、D 分

别表示以 A 和 B 为端基的休眠态,以发生每次反应为事件,由序列事件构成的 ATRcP 增长过程可描述为:

...AABDBACABBDBDBAAAACAAAACABBABDBA-
AACABBBABBDBDBAAACA...

可以看出,这个由序列事件构成的增长过程与实际四元自由基共聚反应可以类比,因此,以四元自由基共聚增长反应为模型,用计算机模拟产生四元共聚链,就可以得到 ATRcP 反应产物微结构上的相关信息.根据 ATRcP 反应的特点,这个四元共聚受到以下条件限制.(1)A 单体的活性端只能和 A、B 单体反应或与失活剂反应成为休眠态,而 B 单元的活性端只能和 A、B 单体反应或与失活剂反应成为休眠态.在实际 ATRcP 反应中,失活剂只有一种,但不同活性端与失活剂反应生成的休眠态物种的结构和性质却是不同的,所以用 C、D 以示区分;(2)A 的休眠态 C 只能复活为 A,B 的休眠态 D 只能复活为 B,C 和 D 不能均聚,两者也不能共聚.

根据以上限定条件可以得到此四元共聚的反应概率矩阵:

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} p_{AA} & p_{AB} & p_{AC} & p_{AD} = 0 \\ p_{BA} & p_{BB} & p_{BC} = 0 & p_{BD} \\ p_{CA} = 1 & p_{CB} = 0 & p_{CC} = 0 & p_{CD} = 0 \\ p_{DA} = 0 & p_{DB} = 1 & p_{DC} = 0 & p_{DD} = 0 \end{pmatrix}$$

$i = A, B, C, D; j = A, B, C, D$

* 2006-06-14 收稿,2006-10-22 修稿 国家自然科学基金项目(基金号 20474018)资助项目;** 通讯联系人,

E-mail: yqzhang@chem.ecnu.edu.cn

此概率矩阵中的各项可由下式计算^[10]：

$$\begin{aligned} p_{AA} &= \frac{v_{AA}}{v_{AA} + v_{AB} + v_{AC}} \\ &= \frac{k_{AA}[A]}{k_{AA}[A] + k_{AB}[B] + k_{AC}[C]} ; \\ p_{AB} &= \frac{v_{AB}}{v_{AA} + v_{AB} + v_{AC}} \\ &= \frac{k_{AB}[B]}{k_{AA}[A] + k_{AB}[B] + k_{AC}[C]} \\ p_{AC} &= \frac{v_{AC}}{v_{AA} + v_{AB} + v_{AC}} \\ &= \frac{k_{AC}[C]}{k_{AA}[A] + k_{AB}[B] + k_{AC}[C]} ; \\ p_{BA} &= \frac{v_{BA}}{v_{BB} + v_{BA} + v_{BD}} \\ &= \frac{k_{BA}[A]}{k_{BB}[B] + k_{BA}[A] + k_{BD}[D]} \\ p_{BB} &= \frac{v_{BB}}{v_{BB} + v_{BA} + v_{BD}} \\ &= \frac{k_{BB}[B]}{k_{BB}[B] + k_{BA}[A] + k_{BD}[D]} ; \\ p_{BD} &= \frac{v_{BD}}{v_{BB} + v_{BA} + v_{BD}} \\ &= \frac{k_{BD}[D]}{k_{BB}[B] + k_{BA}[A] + k_{BD}[D]} \end{aligned}$$

从以上各式可以看出,各增长反应和活化/失活反应概率仅为相应速率常数、单体浓度和失活剂浓度的函数,与其他因素无关.我们以四元共聚过程为模型,设计出计算机程序产生四元 ATRcP 增长反应的分子链,用增长概率矩阵判断增长活性单元及其活化/失活过程,因为休眠态不构成实际链结构,并且其后面的一个活性单元由休眠的

根据概率矩阵产生稳态共聚链 ~ ACCABAACCCABBDDBDBABBDDBACCACCAA ~

过滤休眠态及后一个单元 ~ A BAA BB ABB A A ~

得到实际产物链并统计相关结构量 ~ ABAABBABBA ~

根据典型 ATRcP 反应动力学参数^[11],模拟的相关速率参数设置见表 1.

从表 1 可看出参数设置的情况是体系 1 中,两单体活化速率相等 $v_{CA} = v_{DB}$ 且休眠时间相等 $v_{CC} = v_{DD}$ 体系 2、3 中,两单体活化和休眠时间相差较大 体系 4 中,A 的失活速率远大于 B 的失活速率 $v_{AC} \gg v_{BD}$,活化和休眠时间均相等 体系 5

活性单元复活产生,所以将代表休眠态的单元以及其后一个活性单元滤去,得到 ATRcP 分子链. 概率矩阵一旦给定后,就不再变化,即在这个四元共聚中各个增长反应概率和活化/失活概率处处相等. 将此链与理论稳态自由基共聚链——Markov 链——比较,考察两者在共聚物组成、平均链长、链段分布、三元组浓度上的差异.

稳态的常规自由基共聚 (FRcP) 产物结构量 (平均段长 $\overline{<A>_n}$ 、 $\overline{_n}$, 组成比 F_A/F_B , 段长分布函数 R_1 、 S_m , 三元组浓度 F_{AAA} 、 F_{AAB} 、 F_{BAB} 、 F_{BBB} 、 F_{BBA} 、 F_{ABA}) 的理论值可从相关公式计算得到^[10].

为了考察休眠时间对共聚产物微结构的影响,在实际模拟中也将限定条件 3 设为 C、D 可以均聚,即对 v_{CC} 、 v_{DD} 进行了设定(此时,我们认为 C 和 D 是第三和第四单体单元),C 和 D 的均聚平均段长就直接反映了 A 和 B 休眠时间的长短,由此前述增长反应概率矩阵变为：

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} p_{AA} & p_{AB} & p_{AC} & p_{AD} = 0 \\ p_{BA} & p_{BB} & p_{BC} = 0 & p_{BD} \\ p_{CA} & p_{CB} = 0 & p_{CC} & p_{CD} = 0 \\ p_{DA} = 0 & p_{DB} & p_{DC} = 0 & p_{DD} \end{pmatrix}$$

$i = A, B, C, D ; j = A, B, C, D$

由以下公式可得到概率矩阵中 p_{CA} 、 p_{DB} 、 p_{CC} 、 p_{DD} 的值^[10]：

$$\begin{aligned} p_{CA} &= \frac{v_{CA}}{v_{CA} + v_{CC}}, p_{CC} = \frac{v_{CC}}{v_{CA} + v_{CC}}, \\ p_{DB} &= \frac{v_{DB}}{v_{DB} + v_{DD}}, p_{DD} = \frac{v_{DD}}{v_{DB} + v_{DD}} \end{aligned}$$

整个计算机模拟及处理过程为：

中,A 的失活速率远小于 B 的失活速率 $v_{AC} \ll v_{BD}$,活化和休眠时间均相等 体系 6 中,A 的失活速率远大于 B 的失活速率 $v_{AC} \gg v_{BD}$,A 的活化速率远小于 B 的活化速率 $v_{CA} \ll v_{DB}$,A 休眠态的休眠时间远大于 B 休眠态的休眠时间($v_{CC} \gg v_{DD}$).

2 活化/失活过程的基本影响

考察体系 1,并将模拟结果与稳态自由基共

聚相比较,图 1、2 为链段分布曲线,表 2 为平均链长、共聚物组成比、三元组浓度等相关量的比较. 链理论结果,ATRcP 代表活性自由基共聚合的计算机模拟结果.

所有图中 FRcP 代表常规自由基聚合的稳态马氏

Table 1 Parameters used in the simulation of stationary ATRP										
Pama.	v_{AA}	v_{AB}	v_{AC}	v_{BA}	v_{BB}	v_{BD}	v_{CA}	v_{CC}	v_{DB}	v_{DD}
Sys. 1	400	100	1500	800	100	3100	500	4500	500	4500
Sys. 2	400	100	1500	800	100	3100	4500	500	500	4500
Sys. 3	400	100	1500	800	100	3100	500	4500	4500	500
Sys. 4	400	100	1500	800	100	100	500	4500	500	4500
Sys. 5	400	100	100	800	100	3100	500	4500	500	4500
Sys. 6	400	100	1500	800	100	100	500	4500	4500	500

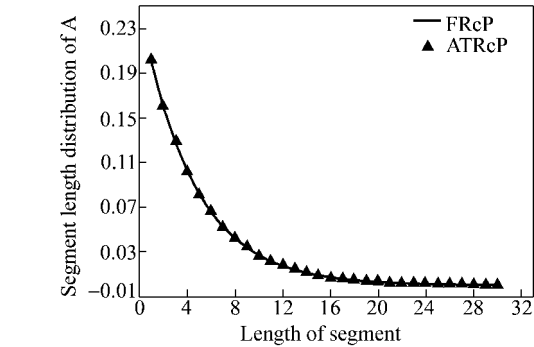


Fig. 1 Comparison of segment length distribution of A in system 1

3 活化的影响

考察体系 2、3,并将模拟结果与稳态自由基共聚相比较,得到的段长分布曲线与体系 1 相同,即在体系 2、3 中 FRcP 与 ATRcP 共聚产物的段长

Table 2 Comparison of average length, composition ratio and triad sequence concentration between ATRcP and FRcP in system 1

Pama.	FRcP	ATRcP (Sys. 1)
F_A	0.817	0.812
F_B	0.183	0.188
F_A/F_B	4.464	4.319
$\langle A \rangle_n$	5.000	5.003
$\langle B \rangle_n$	1.123	1.240
F_{AAA}	0.5225	0.5192
F_{AAB}	0.1306	0.1301
F_{BAA}	0.1306	0.1443
F_{BAB}	0.0327	0.0334
F_{BBB}	0.0022	0.0024
F_{ABB}	0.0180	0.0188
F_{BBA}	0.0180	0.0183
F_{ABA}	0.1453	0.1443

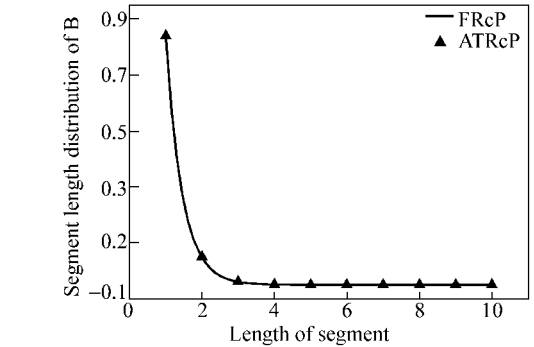


Fig. 2 Comparison of segment length distribution of B in system 1

分布也是一致的. 因分布曲线与体系 1 完全相同, 在此没有将段长分布曲线图列出. 表 3 为平均链长、共聚物组成比、三元组浓度等相关量的比较.

Table 3 Comparison of average length, composition ratio and triad sequence concentration between ATRcP and FRcP in system 2,3

Pama.	FRcP	ATRcP (Sys. 2)	ATRcP (Sys. 3)
F_A	0.817	0.815	0.813
F_B	0.183	0.185	0.187
F_A/F_B	4.464	4.319	4.348
$\langle A \rangle_n$	5.000	4.962	4.872
$\langle B \rangle_n$	1.123	1.233	1.236
F_{AAA}	0.5225	0.5221	0.5196
F_{AAB}	0.1306	0.1309	0.1296
F_{BAA}	0.1306	0.1314	0.1331
F_{BAB}	0.0327	0.0328	0.0338
F_{BBB}	0.0022	0.0022	0.0023
F_{ABB}	0.0180	0.0179	0.0184
F_{BBA}	0.0180	0.0178	0.0180
F_{ABA}	0.1453	0.1447	0.1453

4 活化/失活以及休眠时间的共同影响

考察体系 4、5、6,并将模拟结果与稳态自由基共聚相比较,链段分布曲线与体系 1 相同,平均链长、共聚物组成比、三元组浓度等参数的比较见表 4.

Table 4 Comparison of average length, composition ratio and triad sequence concentration between ATRcP and FRcP in system 4, 5, 6

Parma.	FRcP	ATRcP (Sys. 4)	ATRcP (Sys. 5)	ATRcP (Sys. 6)
F_A	0.817	0.813	0.815	0.815
F_B	0.183	0.187	0.185	0.185
F_A/F_B	4.464	4.346	4.405	4.346
$<A>_n$	5.000	4.985	4.893	4.992
$_n$	1.123	1.237	1.240	1.240
F_{AAA}	0.5225	0.5194	0.5268	0.5210
F_{AAB}	0.1306	0.1298	0.1304	0.1304
F_{BAA}	0.1306	0.1334	0.1305	0.1314
F_{BAB}	0.0327	0.0333	0.0327	0.0331
F_{BBB}	0.0022	0.0023	0.0023	0.0024
F_{ABB}	0.0180	0.0185	0.0182	0.0184
F_{BBA}	0.0180	0.0181	0.0182	0.0182
F_{ABA}	0.1453	0.1452	0.1437	0.1452

由以上图表可见,采用此模型模拟得到的结果是,活性自由基共聚产物与无活化/失活过程的共聚产物相比,各组分的平均链长不变,组成比不变,链段分布也不变.也就是说,休眠过程的介入并未影响产物的组成及序列结构,与休眠相关的各反应参数(活化/失活的速率、两单体活化/失活速率的差异以及休眠时间长短)对序列结构无效.因此,我们可以结论,在稳态条件下,即单体给料比恒定时,活化/失活过程不影响组成及序列.

一个真实的活性自由基聚合,不是一个稳态 Markov 链,在聚合中随着单体组成的迁移,转移概率不再是常数,它们是转化的函数,但在各转化下所形成的微组成(链上某处一个微单元内的组成)和微序列(链上某处一个微元内的统计序列)可以看作是在一个不变的单体给料比下形成,在这个微元内,链是一个稳态的链,因此活化/失活的存在不影响活性自由基聚合物的微组成和微序列.

REFERENCES

1 Yu Tao(于涛), Wang Yun(王筠), Lu Dairen(鲁代仁), Bai Ruke(白如科), Lu Weiqi(陆伟琪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(4) 597 ~ 602

2 Shi J, Jiang Z W, Zhang L, Cao S K. Chinese Journal of Polymer Science,2005,23(1) 5 ~ 9

3 Arehart S V, Matyjaszewski K. Macromolecules,1999,32(7) 2221 ~ 2231

4 Matyjaszewski K. Macromolecules,1998,31(15) 4710 ~ 4717

5 Ziegle M J, Matyjaszewski K. Macromolecules,2001,34(3) 415 ~ 424

6 Matyjaszewski K. Macromolecules,2002,35(18) 6773 ~ 6781

7 Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules,1998,31(17) 5582 ~ 5587

8 Haddleton D M, Crossman M C, Hunt K H, Topping C, Waterson C, Suddaby K G. Macromolecules,1997,30(14) 3992 ~ 3998

9 He J P, Zhang H D, Chen J M, Yang Y L. Macromolecules,1997,30(25) 8010 ~ 8018

10 Tang Aouqing(唐敖庆). Statistical Theory of Macromolecule Reactions(高分子反应统计理论). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1985. 311 ~ 324

11 Shipp D A, Matyjaszewski K. Macromolecules,1999,32(9) 2948 ~ 2955

EFFECT OF ACTIVATION-DEACTIVATION ON MICROSTRUCTURE OF THE PRODUCT OF ATOM TRANSFER RADICAL COPOLYMERIZATION

GUO Yumei, XU Fengling, Xie Meiran, HE Xiaohua, SONG Chunmei, ZHANG Yiqun

(*Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062*)

Abstract A new tetra polymerization model was proposed to handling the atom transfer copolymerization as well as the microstructure of its products. According to this model, computer simulation has been carried on to produce this ATRcP propagation including activation-deactivation process. After filtering two “monomers” which represent the dormant state of activate units, the chains' microstructure was found to be the same as that of the stationary FRcP, and all the values of structure parameters had nothing to do with the dormancy and reactivation probabilities. This conclusion can be supported by the existing experimental results. It is concluded that under stationary conditions, the copolymer's microstructure of the ATRcP is the same as that of the FRcP product, this structure includes the average segment length, composition, triad sequence concentration and segment length distribution.

Key words ATRP, Micro-sequence, Copolymers composition, Deactivate reactions