

烘干后的粗产物转移到 150 mL 的单口烧瓶中,搭好简单蒸馏装置,再放入预热到 210℃ 的油浴中.收集蒸馏的无色透明的产物,¹H-NMR 进行表征.

4 苯乙烯的 ATRP 以及转化率的测定

在底部为球形的 5 mL 封管中依次加入 CuCl、bpy、引发剂、苯乙烯和磁搅拌子.液氮冷冻—抽真空—通氮—解冻,重复 3 次后,真空封管.聚合管置于 125℃ 油浴中,反应一段时间后取出,放入冰箱冷却.打开聚合管,取样测¹H-NMR (CDCl₃ 为溶剂)以计算转化率,以四氢呋喃为溶剂,经中性氧化铝层析柱纯化,再用甲醇沉淀获得白色粉末,真空干燥进一步表征.

5 CCMP 引发苯乙烯的 ATRP

CCMP 根据文献合成,产物的¹H-NMR 见图 1,图中 δ = 5.30 以及 4.18 位置出现单峰,这两个峰分别归于 CCMP 的双键上的质子和氯相邻的质子.CCMP 上的双键类似于烯丙基卤中的烯丙基双键,在反应过程中双键不参与聚合^[7].以 CCMP 为引发剂引发苯乙烯进行 ATRP,如果两个活性点同时对称引发,那么链的两端为氯,链的中间为双键,产物的结构参数将会很明确,可以表示为 C=CH₂ (PStCl)₂.

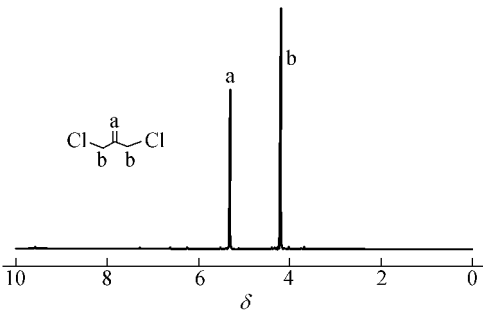


Fig. 1 ¹H-NMR of 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene (CCMP)

因为烯丙基氯的键比烯丙基溴结合更紧密,所以烯丙基氯引发苯乙烯聚合需要较高的温度,通常采用 100 ~ 130℃ 的温度范围,一般情况下氯比溴较难脱去,所以采用含氯的引发剂在较高温度下聚合物末端还能保持较高的官能性^[7].本实验聚合温度在 125℃ 下进行,图 2 是苯乙烯进行 ATRP 7 h 后产物的¹H-NMR 谱图.可以看出,谱图中 δ = 4.18 位置及其附近高场无信号峰,说明引发剂的两个活性点同时发生了引发反应,CCMP 是引发苯乙烯进行 ATRP 的双官能性引发剂.谱图还在 δ = 4.37 ~ 4.41 的范围内出现质子峰,这

归于聚合物中双键的质子以及与氯相邻的质子,两者的化学位移很接近,难以区分开来.本文尝试了用氢碘酸对双键进行加成,加成后峰位置无变化,但是发现 δ = 4.37 ~ 4.41 处峰的面积减少约二分之一,表明了聚合物中双键和末端氯的存在.

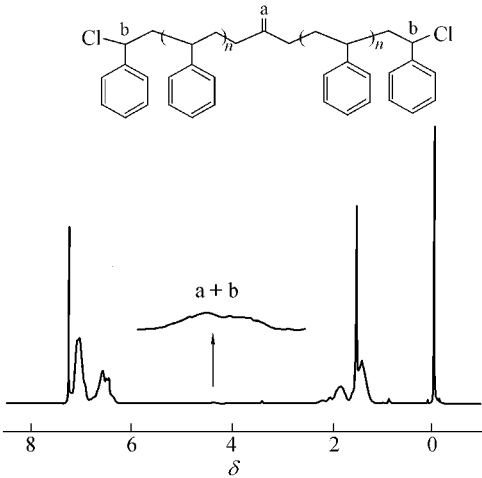


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of polystyrene initiated by 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene

6 反应动力学研究

采用 CCMP 作为引发剂,CuCl/bpy 为催化体系,进行苯乙烯的本体聚合,由于 CuCl/bpy 催化体系在苯乙烯中的溶解度较低,反应为非均相聚合.聚合反应在 125℃ 下进行,每隔一定的时间进行取样,测¹H-NMR 并计算转化率,测得实验结果如表 1 所示.

Table 1 Results of ATRP of styrene (St) initiated by 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene^a

No.	Time (h)	Conversion (%)	M _n (Th) ^b	M _n (GPC)	M _w /M _n
1	2	0.154	2160	1740	1.43
2	3	0.377	5320	4100	1.35
3	4	0.495	7000	6550	1.39
4	7	0.711	9940	9097	1.32

^aPolymerization conditions : St : CCMP : CuCl : bpy = 140 : 1 : 1 : 3 (molar ratio) ^b M_n (Th) = (M_m × conversion × [M] [I] + M_i), where M_m and M_i are the molar mass of monomers and initiator, respectively.

反应动力学曲线见图 3.根据 ATRP 的聚合速率方程^[9]:

R_p = k_p [M] [P·] = k^{app} [M]

其中 R_p 为聚合速率,k_p 为增长速率常数,k^{app} 为表观增长速率常数,[M] 为单体浓度,[P·] 为活性自由基浓度.可见,ATRP 聚合反应速率与单体浓度成正比.ln([M]₀/[M]) - t 关系曲线中,反应初期

稍微有点偏离,整体上呈线性关系.表明聚合速率和单体浓度成正比关系,链增长自由基浓度保持不变,符合活性聚合的特征.反应初期有点偏离的原因是烯丙基氯类的引发剂是一类效率比较低的引发剂^[7].

图 4 显示不同单体转化率对聚合物的数均分子量 M_n (GPC 测定)和分子量分布 (M_w/M_n) 的影

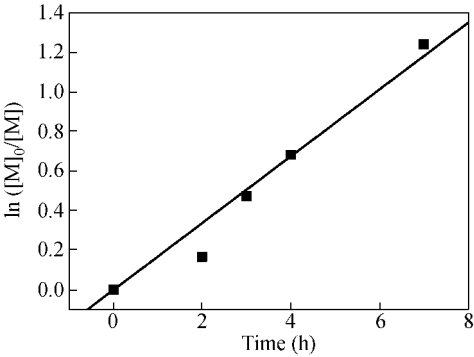


Fig. 3 plot of $\ln([M]_0/[M])$ versus time for the ATRP of styrene initiated by CCMP

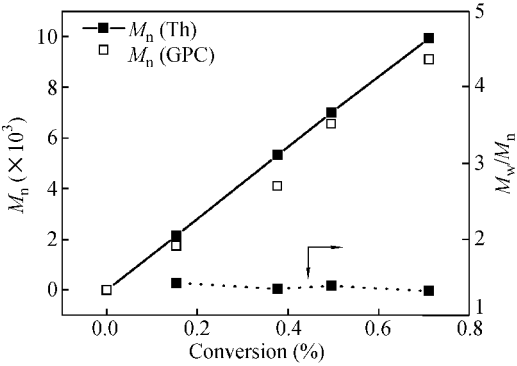


Fig. 4 plots of M_n and M_w/M_n versus conversion for the ATRP of styrene initiated by CCMP

响.图中直线为理论分子量的变化情况,可以看出实测分子量与理论预计值基本吻合,数均分子量随着转化率的增大呈线性增长趋势.且在反应过程中产物的分子量分布处于 1.3 和 1.5 之间,均小于 1.5,符合活性聚合的特征.以上结果表明,在上述反应条件下该反应是一个活性自由基聚合过程.

REFERENCES

1 Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2001, 26 337 ~ 377
2 Zhang Jie(张洁), Yu Yan(余燕), Wan Xihua(宛新华), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polym Sinica, 2005, (2) 305 ~ 308
3 Hild G. Prog Polym Sci, 1998, 23 1019 ~ 1149
4 Liu Q F, Zhang P, Qin A X, Lan Y X, Shi J B, Lu M G. Polymer, 2006, 47 6963 ~ 6969
5 Shi Yan(石艳), Liu Haitao(刘海涛), Shen Dawa(沈大娟), Fu Zhifeng(付志峰), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2003, (2) 302 ~ 305
6 Liu Qunfeng(刘群峰), He Weidong(何卫东), Ye Fangmao(叶芳茂). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2) 171 ~ 176
7 Nakajawa Y, Matyjaszewski K. Polym J, 2001, 30 138 ~ 141
8 Lynch K W, Dailey W P. J Org Chem, 1995, 60 4666 ~ 4668
9 Wang J S, Matyjaszewski K. Maromol, 1995, 28 7901 ~ 7910

ATRP OF STYRENE INITIATED BY 3-CHLORO-2-(CHLOROMETHYL)-1-PROPENE

LIU Qunfeng¹, LI Sidong¹, HE Weidong²

(¹ College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088)

(² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

Abstract 3-Chloro-2-(chloromethyl)-1-propene (CCMP) was synthesized and used to initiate atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene catalyzed by copper (I) chloride/2,2'-bipyridine at 125°C. As a difunctional initiator, CCMP can initiate ATRP of styrene with two living end sites at the same time. The structure of the obtained α, ω -chloropolystyrene was confirmed by ¹H-NMR spectra. The living character of the ATRP process is indicated by narrow molecular weight distributions of the obtained polystyrene ($M_w/M_n < 1.5$), a linear $\ln([M]_0/[M])$ versus time profile and predictable molecular weights proportional to monomer conversion.

Key words Living polymerization, Difunctional initiator, Allyl group