

异丙醇铝改进的原子转移自由基聚合催化体系*

郭建华 罗贤安 吴平平 韩哲文

(华东理工大学高分子材料科学与工程系 上海 200237)

摘 要 以 α -溴代异丁酸乙酯[2-(EtB)-Br]为引发剂, 溴化亚铜(CuBr)/联二吡啶(bpy)/异丙醇铝[Al(OiPr)₃]为复合催化剂, 在环己酮溶液中进行甲基丙烯酸正丁酯(BMA)的原子转移自由基聚合(ATRP). 研究了异丙醇铝对聚合速率及产物分子量分布的影响. 异丙醇铝可与引发剂和聚合物中的羰基配位, 使相邻的 C—Br 键活化, ATRP 反应可以在较低温度下进行. 适量溴化铜的加入, 可调节 ATRP 活性, 可得到分子量可控且分子量分布窄的 PBMA (MWD=1.3~1.5).

关键词 原子转移自由基聚合, “活性”自由基聚合, 异丙醇铝, 甲基丙烯酸正丁酯

“活性”自由基聚合方法很多, 其中, 原子转移自由基聚合^[1]由于适用单体广泛, 可合成多种结构种类的活性聚合物^[1], 受到高分子化学家的广泛重视.

原子转移自由基聚合(ATRP)可称为一种催化聚合, 以 Cu(I)^[2~6]、Fe(II)^[7]、Ni(II)^[8]、Ru(II)^[9~12]等低价态的过渡金属化合物为催化剂. Matyjaszewski 首先报道了以卤化亚铜为催化剂, 联二吡啶及其衍生物为配位体的原子转移自由基聚合^[2~4]. 由于 CuX 催化活性低, 通常需在较高温度(80~140℃)下进行活性聚合反应. 但有些单体在此温度下会发生明显的热聚合, 沸点低和聚合上限温度低的单体也难以在此条件下进行“活性”自由基聚合. Sawamoto 等报道了以三氯化三(三苯基膦)合钨(II)为催化剂, 异丙醇铝或(2,6-二特丁基苯氧基)甲基铝[MeAl(ODBP)₂]为助催化剂, 甲基丙烯酸酯类单体的原子转移自由基聚合^[9~12]. 在 60~80℃ 范围内, RuCl₂(PPh₃)₃ 单独作用不能催化单体聚合, 与有机铝化合物协同作用则可以使多种单体聚合, 得到窄分布的聚合物.

由于 CuX 的催化活性高于 RuCl₂(PPh₃)₃, 如采用 CuX/Al(OiPr)₃/bpy 三元复合催化剂应具有更高的催化活性, 可使多种单体在更低的温度下进行有效的活性聚合. 本文研究了以 CuBr/Al(OiPr)₃/bpy 为三元催化体系, α -溴代异丁酸乙酯为引发剂, BMA 在环己酮溶液中的原子转移自由基聚合, 探讨了 Al(OiPr)₃ 对反应动力学的影响, 并研究了适量 CuBr₂ 的加入, 对该体系的聚合活性产生的影响. 曾以甲基丙烯酸甲酯为单体, 系统研究过 CuBr₂ 对聚合反应的影响, 证明它的确在反应过程中起重要作用^[13].

1 试验部分

1.1 试剂的纯化

环己酮加入活性碳吸附脱色, 搅拌一昼夜, 减压蒸馏纯化后备用. 单体(BMA)经过减

* 1998-09-10 收稿, 1998-12-06 修稿

压蒸馏纯化, 再过中性氧化铝柱以除去阻聚剂, 低温保存. 溴化亚铜经冰醋酸、甲醇反复洗涤, 真空烘干后密封避光保存^[14]. 溴化铜真空干燥后密封保存备用. 联二吡啶用丙酮重结晶法提纯. α -溴代异丁酸乙酯(SIGMA 公司提供, 纯度 99%) 和异丙醇铝(上海试剂一厂生产, 纯度 98%) 均不经纯化直接使用.

1.2 聚合和聚合物后处理

100mL 三口烧瓶中加入 20mL 环己酮、10mL BMA、18.8mg CuBr_2 、82.5mg α -溴代异丁酸乙酯, 按比例加入 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 和 bpy, 搅拌 1h 使固体均匀分散, 再加入 60.3mg CuBr , 在冷冻条件下反复通氮、抽真空以除氧. 装置放于恒温油浴中, 在氮气保护下搅拌加热反应. 经一定时间后, 冷却通空气使反应终止.

聚合产物中加入 1mL 浓盐酸分解 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, 以甲醇/水(4:1)混合液沉淀. 沉淀物用少量 THF 溶解, 二次沉淀. 产物经离心分离后, 在 40℃ 下真空干燥至恒重.

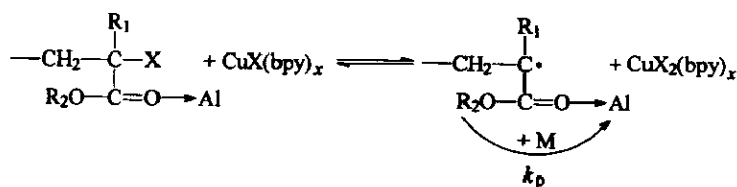
1.3 分析测试

用重量法测定转化率. 分子量及分子量分布用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, THF 为流动相, 柱温 30℃, 聚苯乙烯为标样进行普适校正.

2 结果与讨论

2.1 异丙醇铝加快原子转移自由基聚合的原理

在原子转移自由基聚合过程中, 通过铜等金属的氧化还原平衡实现卤原子的可逆转移, 增长链在可逆转移中仍保持可持续增长的活性. 链终止和链转移反应在很大程度上受到抑制, 达到“活性”聚合的目的. $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 等有机铝化合物为路易斯酸, 能与引发剂和聚合物中富电子的羰基配位, 使相邻的 C—X 键减弱, 引发和增长反应速率加快, (甲基)丙烯酸酯类等多种单体在较低温度下也能发生可控性好的原子转移自由基聚合^[9~12]. 其反应机理可表示为:



(X = Cl, Br; R_1 = H, CH_3 ; R_2 = (取代)烷基; Al = $\text{Al}(\text{OiPr})_3$; OiPr = $\text{---OCH}(\text{CH}_3)_2$)

Scheme 1

而不加 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 时, 以 CuX 为催化剂的原子转移自由基聚合往往需要在较高温度(80~140℃)下进行. 如在较低温度下, 则聚合速率较慢, 且反应不是典型的活性聚合.

在体系中加入 CuBr_2 , 可使 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 的氧化还原平衡向左移动, 自由基浓度降低, 终止反应发生几率更小, 链增长速率将有明显降低, 而分子量分布变窄, 聚合可控程度提高.

2.2 不加 CuBr_2 时 BMA 的 ATRP 反应

由表 1 可以看出, 在 28℃ 下, 不加 CuBr_2 , 以 $\text{CuBr}/\text{Al}(\text{OiPr})_3/\text{bpy}$ 为三元复合催化

剂, BMA 的原子转移自由基聚合的产物分子量分布较宽 ($MWD > 3$). 这说明加入了 $Al(OiPr)_3$ 作助催化剂, 不加入 $CuBr_2$, 产生的自由基浓度较高, 体系中反应产生的 $Cu(II)$ 化合物浓度极低, 不足以使自由基迅速失活变成休眠种, 连续链增长时间较长. 由于自由基浓度较高, 聚合速率变快, 然而终止反应也明显, 使聚合非活性程度增加. 产物分子量分布较宽, 其平均分子量比忽略链终止计算的理论值小得多. 显然此条件下的原子转移自由基聚合不是理想的“活性”聚合.

Table 1 The ATRP of BMA in the absence of $CuBr_2$ ^a

Reaction time(h)	Conversion (%)	$M_{n,th}^b \times 10^{-3}$	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	MWD
4	54.6	11.8	5.00	3.35
5	65.2	14.1	6.72	3.30
6	68.2	14.7	7.01	3.27
8	84.7	18.3	7.76	3.29

a) cyclohexanone/BMA = 2:1 (V/V), [BMA] = 2.09mol/L, [2-(EiB)-Br] = 0.0139mol/L, [2-(EiB)-Br]/[CuBr]/[bpy]/[Al(OiPr)₃] = 1:1:3:1, T = 28℃; b) $M_{n,th} = M_{BMA} \Delta[M]/[2-(EiB)-Br]$; c) $MWD = M_w/M_n$.

2.3 加入 $CuBr_2$ 时 BMA 的 ATRP 反应

为了解决上述问题, 上述反应体系中加入适量 $CuBr_2$, 使上式 (Scheme 1) 反应平衡向左移动, 使很多链自由基可迅速失活变成休眠种, 减少了体系中活性自由基的含量, 终止反应发生几率变小. 但由于链增长速率降低, 需要提高聚合反应温度以保证有效的聚合速率. 聚合反应结果如表 2 所示, 可以看出产物的分子量分布比不加 $CuBr_2$ 时窄了很多.

Table 2 ATRP of BMA in the presence of $CuBr_2$ at 52℃^a

Al(OiPr) ₃ /[2-(EiB)-Br]	Reaction time (h)	Conversion (%)	$M_{n,th}^b \times 10^{-3}$	$M_{n,GPC}$	MWD
0	12	80.5	17.2	17.0	2.69
0.5	9	76.8	16.4	15.2	1.30
1.0	7	87.3	18.6	16.9	1.29
2.0	5	86.3	18.4	16.2	1.46
4.0	3	79.0	16.9	15.5	1.54

a) cyclohexanone/BMA = 2:1 (V/V), [BMA] = 2.09mol/L, [2-(EiB)-Br] = 0.0139mol/L, [2-[EiB]-Br]/[CuBr]/[CuBr₂]/[bpy]/[Al(OiPr)₃] = 1:1:0.2:3.6:1, T = 52℃; b) $M_{n,th} = M_{BMA} \Delta[M]/[2-(EiB)-Br]$; c) $MWD = M_w/M_n$.

结合表 1 和表 2 的结果可以看出, $CuBr_2$ 在原子转移自由基聚合中起着重要的作用. 加适量 $CuBr_2$, 能使很多链自由基可逆变成具有可持续增长能力的休眠种, 使稳态自由基浓度大为降低, 终止反应发生几率变小. $Al(OiPr)_3$ 与链末端羰基的配位, 能活化邻位的 C—X 键, 增加稳态自由基浓度, 提高聚合反应速率. 同时, 可以认为在链末端具有 $Al(OiPr)_3$ 配位的链自由基的链终止速率常数又大大降低, 抑制了链终止反应, 使分子量分布进一步变窄. 归纳以上结果可知, 在常规的 ATRP 体系中加入 $Al(OiPr)_3$ 作助催化剂, 而没有加入 $CuBr_2$, 可明显提高反应活性, 加快反应速率, 降低反应温度. 但产物分子量分布变宽, 高转化率 (85% 左右) 下 PBMA 的 MWD 为 3.30 左右. 加入 $CuBr_2$, 而没有 $Al(OiPr)_3$ 的存在, 则其高转化率 (85% 左右) 下的 MWD 为 2.70 左右. 唯有当 $CuBr_2$ 和 $Al(OiPr)_3$ 同时存在时, 则同样转化率下其 MWD 可达 1.40 左右.

显然, CuBr_2 的作用仅使稳态自由基浓度降低, 抑制终止反应, 使分子量分布变窄, 而以降低聚合速率为代价. $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 的作用, 首先是增加稳态自由基浓度, 结果是在提高聚合速率的同时, 也部分增加了链终止的几率. 但 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 存在时链终止反应速率常数降低, 因此, 随着 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 含量的提高, 聚合速率提高明显, 而链终止几率的增加被部分抵消, 聚合产物的分子量分布略有加宽.

图 1 是 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 含量不同时 BMA 浓度的对数与反应时间的关系曲线. 可以看出, 不加 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, 反应速率较慢, 而且单体浓度与反应时间不呈一级动力学关系. 随着转化率的提高, 聚合速率逐渐减慢, 说明终止反应几率较高. 而 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 存在时, 单体浓度的对数与反应时间呈线性关系, 这说明反应进程中自由基浓度是常数, 此条件下的聚合是“活性”聚合. 当 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 与引发剂的摩尔比为 0.5 时曲线 b), 与不加 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 时相比, 聚合速率并没有明显加快, 但产物的分子量分布窄. 随着 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 含量的提高, 反应速率明显加快.

图 2 表示了聚合产物的分子量和分子量分布随单体转化率的变化, 可以看出, 分子量与转化率成正比, 并随着转化率的提高, 分子量分布逐渐变窄 ($\text{MWD} = 1.3 \sim 1.5$). GPC 方法测得的分子量接近于根据转化率计算的理论分子量.

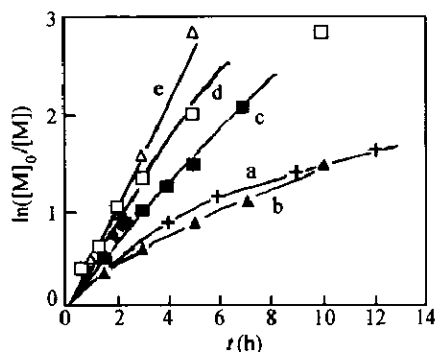


Fig. 1 Kinetics of the polymerization of BMA at 52°C

Cyclohexanone/BMA = 2:1 (V/V), $[\text{BMA}] = 2.09 \text{ mol/L}$, $[\text{2-(EtB)-Br}] = 0.0139 \text{ mol/L}$, $[\text{2-(EtB)-Br}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{bpy}] = 1:1:0.2:3.6$;

a) $[\text{Al}(\text{OiPr})_3] = 0$; b) 0.00694; c) 0.0139;

d) 0.0278; e) 0.0556 mol/L.

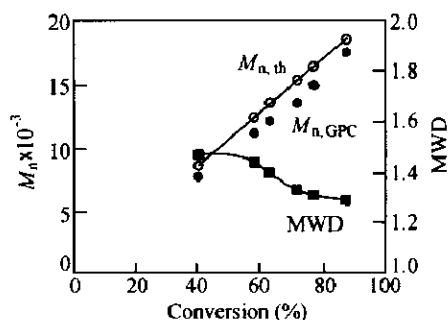


Fig. 2 $M_{n,th}$, $M_{n,GPC}$ and MWD dependence on monomer conversion for ATRP of BMA at 52°C

Cyclohexanone/BMA = 2:1 (V/V), $[\text{BMA}] = 2.09 \text{ mol/L}$, $[\text{2-(EtB)-Br}] = 0.0139 \text{ mol/L}$, $[\text{2-(EtB)-Br}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{bpy}]/[\text{AlCoiPr}_3] = 1:1:0.2:3.6:1$

由图 1 中直线的斜率可求得 BMA 的表观增长速率常数 k_p^{app} , 且自由基浓度可由表观增长速率常数 k_p^{app} 和自由基增长速率常数 k_p 的比值得到, 如以下方程所示:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[p^\cdot][M] = k_p^{app}[M] \quad (1)$$

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p^{app}t \quad (2)$$

$$[p^\cdot] = k_p^{app}/k_p \quad (3)$$

$$\ln k_p = \ln A_p - E_p/RT = 14.01 - 2454/T^{[15]} \quad (4)$$

表 3 列出了最后计算所得的动力学数据.可以看出,自由基浓度远小于引发剂的浓度,而且随 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 含量的提高,自由基浓度有所提高,所以反应速率明显加快.

Table 3 Kinetic data and estimated concentration of propagating radicals, $[P^\cdot]$, for ATRP of BMA at 52°C

$\text{Al}(\text{OiPr})_3/2\text{-(EtB)}\cdot\text{Br}$	$k_p (10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_p^{\text{app}} (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	$[P^\cdot] (10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$
0.5	0.632	0.54	0.86
1	0.632	0.88	1.39
2	0.632	1.25	1.97
4	0.632	1.78	2.82

cyclohexanone/BMA = 2:1 (V/V), $[\text{BMA}] = 2.09 \text{ mol/L}$, $[2\text{-(EtB)}\cdot\text{Br}] = 0.0139 \text{ mol/L}$, $[2\text{-(EtB)}\cdot\text{Br}]/[\text{CuBr}]$
 $[\text{CuBr}_2]/[\text{bpy}] = 1:1:0.2:3.6$

一系列的研究结果表明,在普通的 ATRP 反应体系中加入助催化剂异丙醇铝可以加快反应速度.以 α -溴代异丁酸乙酯 $[2\text{-(EtB)}\cdot\text{Br}]$ 为引发剂,溴化亚铜 (CuBr)/联二吡啶 (bpy)/异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OiPr})_3]$ 为复合催化剂,并加入适量 CuBr_2 , BMA 在较低的温度下进行的原子转移自由基聚合反应是“活性”聚合.此种方法也适用于其它(甲基)丙烯酸酯类单体,具有广泛的应用前景.

REFERENCES

- Guo Jianhua(郭建华), Han Zhewen(韩哲文), Wu Pingping(吴平平). Polym Bulletin(高分子通报), 1998, (3): 30~36
- Wang Jinshan, Matyjaszewski K. Macromol, 1995, 28(23): 7901~7910
- Patten E T, Xia Jianhui, Teresa A. Polym Prep, 1996, 37(1): 575~576
- Coca S, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1997, 38(1): 691~692
- Zhang Wenhua(张文华), Zuo Yajun(左亚君), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). J Functional Polym(功能高分子学报), 1997, 10(1): 1~7
- Wang Xiaosong(王晓松), Luo Ning(罗宁), Ying Shengkang(应圣康). J Functional Polym(功能高分子学报), 1998, 11(1): 1~8
- Wei Mingli, Xia Jianhui, Mcdermott E N, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1997, 38(2): 231~234
- Granel C, Moineau G, Lecomte P, Dubois Jerome R, Tevssie P. Polym Prep, 1997, 38(1): 450~451
- Sawamoto M, Kato M, Kamigaito M, Higashimura T. Polym Prep, 1995, 36(1): 539~540
- Kotani Y, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromol, 1996, 29(22): 6979~6982
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromol, 1995, 28(5): 1721~1723
- Ando T, Kato M, Kamigaito, Sawamoto M. Macromol, 1996, 29(3): 1070~1072
- Guo Jianhua(郭建华), Han Zhewen(韩哲文), Wu Pingping(吴平平). Chem J of Chinese University(高等学校化学学报), 1999, 20(18): 1303~1306
- Keller N R, Wycoff D H. Inorg Synth, 1946, 2: 1~3
- Brundrup J, Immergut H E. Polymer Handbook. New York: Wiley Interscience, 1989. 1, 336

A CATALYTIC SYSTEM INCLUDING $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ AS A PROMOTER FOR ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

GUO Jianhua, LUO Xianan, WU Pingping, HAN Zhewen

(*Department of Polymer Science and Engineering, East China*

University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Atom transfer radical polymerization (ATRP) of *n*-butyl methacrylates (BMA) has been achieved with ethyl 2-bromoisobutyrate [$(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$] as an initiator and CuBr , 2,2'-bipyridine(bpy) and aluminum triisopropoxide [$\text{Al}(\text{OiPr})_3$] as a ternary catalyst system in cyclohexanone. The kinetics and mechanism of polymerization were discussed in detail. $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, a bulky Lewis acid, which is used as a catalytic promoter, may coordinate the ester carbonyl of the initiator and polymer and activate the carbon-bromine bond. Therefore, BMA can be polymerized at a lower temperature. The influence of $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ on polymerization rate and molecular weight distributions were also studied. The polymerization of BMA became slower and more controlled with CuBr_2 than without CuBr_2 . In the absence of CuBr_2 , the polymerization of BMA were the rapider and less controlled at 28°C . In the presence of CuBr_2 , the polymers produced at 52°C had narrow molecular weight distributions ($\text{MWD} = 1.2 \sim 1.5$) and designed molecular weights which were nearly proportional to monomer conversion. The logarithmic conversion data plotted against time ($\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ versus time) followed a current first order kinetics.

Key words Atom transfer radical polymerization, "Living" radical polymerization, *n*-Butyl methacrylate, Aluminum triisopropoxide