

α -溴代丁酸乙酯/CuBr/联吡啶体系引发的 活性自由基聚合反应*

潘才元 楼旭东 王颖莉 吴承佩

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 用 α -溴代丁酸乙酯为引发剂, CuBr 和 2,2'-联吡啶(BPY)为催化剂, 研究了 MMA、St、MA 在 80℃ 下, MMA 在室温下(20℃)的自由基活性聚合机理. 通过转化率与数均分子量, 理论分子量和实测分子量的关系, 以及分子量分布, 证明这些体系均具有活性聚合的特征. 计算了三种聚合体系的动力学数据. 讨论了温度、单体结构对聚合体系自由基活性特征的影响.
关键词 活性自由基聚合, 原子转移聚合, 分子量, 分子量分布, 转化率

与活性离子型聚合相比, 活性自由基聚合可聚合的单体多、反应条件温和、易控制、实现工业化生产容易和具有广泛的应用前景. 所以已成为高分子合成化学的一个热门课题^[1,2].

自由基很活泼, 易发生双基终止. 所以自由基活性聚合不象阴离子活性聚合是没有终止的聚合反应. 而是通过可逆反应来有效地降低体系中的游离自由基浓度, 从而实现自由基活性聚合. 最近几年发展起来的自由基活性聚合方法主要有两类: 1. 用氮氧自由基与链增长自由基的可逆偶合和分解^[3,4]; 2. 用原子转移自由基聚合方法 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 来降低链增长自由基浓度^[5]. 这两种方法都能得到分子量分布较窄的聚合物, 并实现对聚合物结构的有效控制. 但第一种方法反应所需温度高, 速度比较慢 (苯乙烯 130℃ 下反应 72h, 转化率 90%)^[4], 而原子转移自由基聚合反应速度比较快. Matyjaszewski 等采用 CuCl/bpy 络合体系引发苯乙烯, 反应 3h, 转化率大于 95%, 反应温度为 130℃^[5]. 在较低温度下进行自由基活性聚合的研究较少. Sawamoto 等采用 RuCl₂(PPh₃)₃ 络合体系为催化剂, 在 60℃ 引发 MMA 聚合, 取得了较好的结果^[6].

我们采用了 α -溴代丁酸乙酯 (Ethyl α -Bromobutyrate, EBB) 为引发剂, CuBr 和 2,2'-联吡啶(BPY)的络合物为催化剂, 在 80℃ 下进行了 MMA、St、MA 活性聚合研究, 并发现 MMA 在室温下聚合也具有活性聚合的特征.

1 实验部分

1.1 试剂的制备与纯化

苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA)在使用前减压蒸馏. 溴化亚铜根据文献[7]自制. 2,2'-联吡啶(BPY)为分析纯, 上海试剂一厂生产, 没有进行处理.

* 1997-07-18 收稿, 1997-11-30 修稿; 国家自然科学基金资助课题

α -溴代丁酸乙酯(EBB)是在对甲苯磺酸催化作用下,由 α -溴代丁酸与乙醇进行酯化反应得到的.

1.2 聚合物的制备及纯化

采用封管进行本体聚合.典型的操作步骤如下:在烘干的 5mL 封管中按配比依次加入 CuBr(8.0mg, 0.056mmol)、BPY(26.1mg, 0.17mmol).在保干器内放置过夜,发现固体颜色变深.加入磁子.然后用微量注射器加入 α -溴代丁酸乙酯(7.8 μ L, 0.056mmol),用移液管加入苯乙烯(1.16g, 0.112mol),液氮冷冻-抽真空-解冻,重复三次后,在氮气氛下封管.将其置于恒温在 80℃ 的油浴中,反应(加搅拌)一定时间后,取出,立即用冷水冷却,打开封管,取样测¹H-NMR.转化率可利用¹H-NMR 谱,根据体系中饱和氢和不饱和氢的比例计算得到.对于 St,化学位移 $\delta = 1.5$ 为聚合物次甲基和亚甲基氢的吸收峰(积分值以 A_1 表示), $\delta = 5.0 \sim 7.2$ 为苯环及双键氢的吸收峰(积分值以 A_2 表示),由式 1 计算转化率(C_{St}).以 THF 为溶剂,甲醇为沉淀剂,收集聚合物,放在真空烘箱中干燥至恒重,然后进行结构表征.

$$C_{St}(\%) = \frac{A_1 \times 8}{(A_1 + A_2) \times 3} \times 100\% \quad (1)$$

MMA 的转化率(C_{MMA})由式 2 求得,其中 B_1 和 B_2 分别为 $\delta = 1.9 \sim 0.9$ (聚合物上亚甲基和与碳相连的甲基氢)和 $\delta = 3.6$ (酯甲基氢)吸收峰的积分值.MA 的转化率(C_{MA})由式 3 求得,其中 C_1 和 C_2 分别为 $\delta = 2.3 \sim 1.7$ (聚合物亚甲基和次甲基氢)和 $\delta = 3.6$ (酯甲基氢)吸收峰的积分值.

$$C_{MMA}(\%) = \frac{(B_1 - B_2) \times 3}{B_2 \times 3} \times 100\% \quad (2)$$

$$C_{MA}(\%) = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% \quad (3)$$

1.3 聚合物的结构表征及所用仪器

样品的¹H 和¹³C-NMR 谱是在 Bruker DMX-500 型核磁共振仪测定的.聚合物的数均分子量是在 QX-08 型气相渗透仪上测定的.用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪测定聚合物的相对于聚苯乙烯的分子量及分子量分布.

2 结果及讨论

2.1 α -溴代丁酸乙酯/CuBr/BPY 引发 MMA 本体聚合

2.1.1 引发和链增长机理 通常认为 ATRP 反应是按照图 1 所示的方式进行的.因此生成的聚合物 I,其链两端分别为丁酸乙酯基和溴.分析其¹H-NMR 谱图 2,可以发现,在 $\delta = 4.2$ 处有与酯基相连的亚甲基 H_a 的吸收峰, $\delta = 3.6$ 处有与酯基相连的甲基 H_b 的特征峰.根据 H_a 和 H_b 的比例,我们计算出聚合物的数均分子量为 1.16×10^5 ,根据转化率求得的理论分子量为 1.3×10^5 ,两者符合得较好,说明了确实存在图 1 所示的引发和链增长机理.

2.1.2 活性特征的确证 图 3 是 α -溴代丁酸乙酯/CuBr/BPY 在 80℃ 下引发 MMA 本

体聚合的数均分子量和转化率的关系曲线. 反应 4h, 转化率即已达到 78%. 从图 3 可以看出, 聚合物的实测分子量随转化率的增加而线性增加. 理论分子量 $(M_n)_{th}$ 由公式 4 求得:

$$(M_n)_{th} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]} M_0 \quad (4)$$

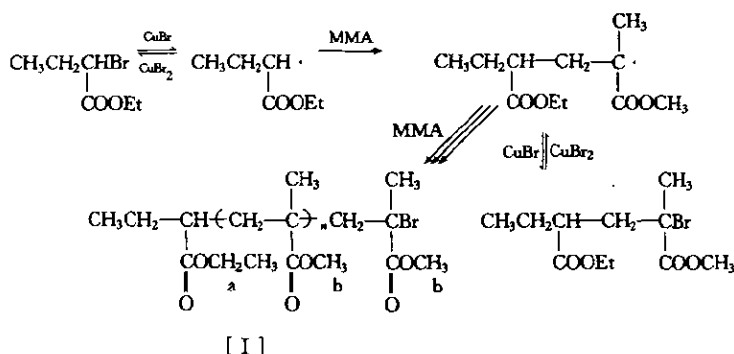


Fig. 1 Mechanism of ATRP of MMA

其中 $[M]_0$ 、 $[M]_t$ 分别为单体的初始和时间为 t 时的浓度, $[I]$ 为引发剂浓度, M_0 为单体的分子量. 它和实验值 $(M_n)_{exp}$ 符合较好 (见图 3), 说明该聚合反应具有活性聚合的特征.

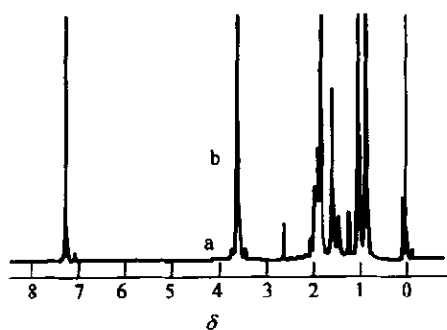


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PMMA with CDCl_3 as solvent

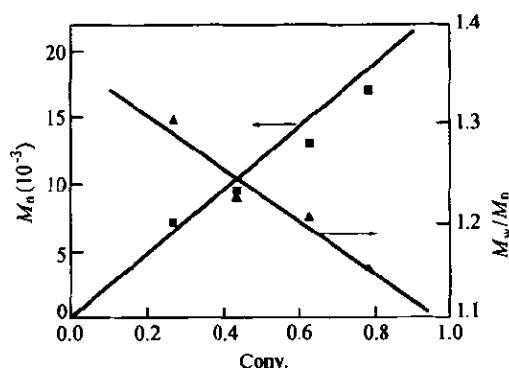


Fig. 3 Dependence of M_n and M_w/M_n on conversion in bulk polymerization of MMA at 80°C with $[\text{MMA}]_0 : [\text{EBB}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{BPY}]_0 = 200 : 1 : 1 : 3$ (mol ratio)
 ■ M_{nexp} ; — M_{nth}

将聚合物的分子量分布和转化率的关系作出图 3. 结果说明, 聚合物的分子量分布在 1.35 到 1.15 之间, 进一步地证明了本聚合体系确实是活性聚合体系. 另外, 分子量分布随转化率增加有变小的趋势, 说明长的高分子链与 CuBr_2 进行可逆反应的几率变小, 使聚合物的分子量随转化率增加有均一化的趋势.

2.1.3 在 20°C 下的聚合反应 我们研究了在室温 (20°C) 下, 该引发体系引发 MMA 的聚合反应. 如果在该温度下也具有活性聚合特征, 链自由基浓度 $[P]$ 应在很宽的转化率范围内是一常数. 假设链增长反应是按图 1 所示的历程进行, 单体的消失速率应如式 5 所示,

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[M][P^*] \quad (5)$$

达到稳态, 因此 $[P^*]$ 是一常数. 式 5 可写成式 6, k_p^{app} 为表观链增长速率常数,

$$-d[M]/dt = k_p^{app}[M] \quad (6)$$

积分得式 7

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p^{app} \cdot t \quad (7)$$

由式 7 可知, 将 $\ln([M]_0/[M])$ 对 t 作图应为一直线. 图 4 为该引发体系引发 MMA 的聚合反应. 由该结果可以看出, 当转化率达到 60%, $\ln([M]_0/[M])$ 对 t 作图仍为一直线. 测定聚合物的分子量分布为 1.36 (见图 5). 证明在 20℃ 下也具有活性聚合的特征.

2.1.4 温度与活性聚合特征的关系 我们研究了在不同温度下, 相同的引发体系引发 MMA 的聚合反应. 图 5 为不同温度下进行聚合反应得到聚合物的 GPC 图, 该结果说明聚合物分子量分布由 20℃ 的 1.36 降低到 110℃ 的 1.19. 说明温度较高时, 氧化还原可逆反应加快, 使活性链趋向于同时增长.

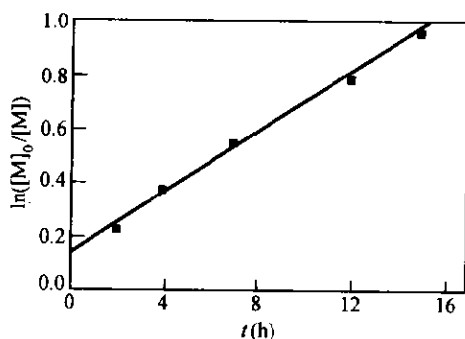


Fig. 4 The relationship of $\ln([M]_0/[M])$ with polymerization time in the bulk polymerization of methyl methacrylate at 20℃ with $[MMA]_0:[EBB]_0:[CuBr]_0:[BPY]_0 = 200:1:1:3$ (mol ratio)

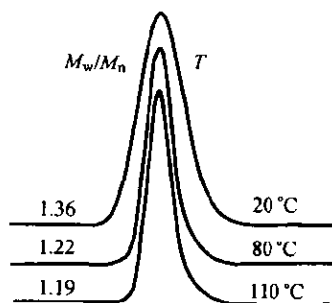


Fig. 5 GPC curves of PMMA at different temperature and same conversion with $[MMA]_0:[EBB]_0:[CuBr]_0:[BPY]_0 = 200:1:1:3$ (mol ratio)

2.2 不同单体的活性自由基聚合的特征

图 6 是 MMA、St、MA 在 80℃ 下, 由 EBB/CuBr/BPY 引发的本体聚合的动力学曲线. 原料的配比均为 200:1:1:3 (摩尔比). 不同单体的 $\ln([M]_0/[M])$ 对 t 作图均为一直线, 说明了这三种单体均进行了活性自由基聚合. 图 7 为三种单体在转化率大于 90% 时所得聚合物的 GPC 曲线, 三种聚合物的分子量分布均小于 1.35, 进一步说明这三种单体所具有的活性聚合特征.

根据图 6 中曲线斜率可以计算出聚合反应的表观链增长速率常数 k_p^{app} , 而 k_p 值可以由文献[8, 9]得到, 根据式 8 可估算出稳态时的自由基浓度 $[P^*]$

$$[P^*] = k_p^{app}/k_p \quad (8)$$

由图 6 求得的动力学数据列于表 1.

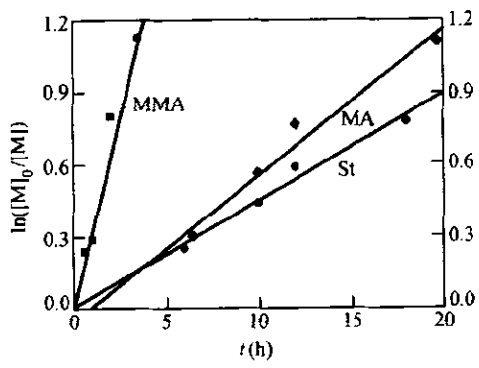


Fig. 6 The relationship of $\ln ([M]_0/[M])$ with polymerization time in the bulk polymerization of MA, St, and MMA at 80℃, with $[Monomer]_0 : [EBB]_0 : [CuBr]_0 : [BPY]_0 = 200 : 1 : 1 : 3$ (mole ratio)

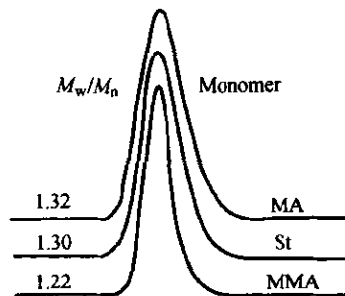


Fig. 7 GPC curves of PSt, PMA, and PMMA at 80℃

Table 1 Kinetic data of living polymerization of Monomers St, MA, and MMA

Monomers	MMA	MA	St	MMA
Temperature	80℃	80℃	80℃	20℃
$k_p, 10^3 \text{ mol/L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.24 ^b	4.01 ^c	0.64 ^d	0.39 ^b
$k_p^{40^\circ}, 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	8.96	1.66	1.22	1.46
$[P], 10^{-7} \text{ mol/L}$	0.72	0.024	0.19	0.37

a: Initiator system; EBB/CuBr/BPY = 1/1/3 (mole ratio), bulk polymerization;
b: $\ln(k_{p, \text{MMA}}) = 14.685 - 2669/T^{[9]}$; c: $\ln(k_{p, \text{MA}}) = 18.42 - 3574/T^{[8]}$; d: from 9

从表 1 可以看到, 在 80℃ 下, 不同单体的自由基浓度的顺序如下: MMA > St > MA. 比较单体结构可以发现, MMA 自由基取代基的位阻大, 使得 I 不够稳定, 易于进行还原反应生成链自由基, 而逆反应由于位阻效应相对比较困难, 因此 MMA 自由基浓度最高. 事实上, 在 20℃ MMA 就具有较高的自由基浓度. 所以 MMA 聚合反应的速度仍较快.

而 St 的自由基浓度比 MA 大, 是因为苯环的共轭效应使其自由基比 MA 稳定. 但其增长反应速率比 MA 慢, 所以总的反应速率, MA 比 St 略大.

从以上的实验结果可以看出, 本反应体系可以在较低的温度下对 MMA、St 和 MA 进行活性自由基聚合. 引发剂和单体的结构对活性聚合特征是有影响的, 提高温度, 有利于提高自由基聚合反应的活性聚合特征.

REFERENCES

- 1 Greszta D, Mardadre D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27: 638 ~ 644
- 2 Greszta D, Mardadre D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27: 645 ~ 649
- 3 Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 11314 ~ 11315
- 4 Hawker C J, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1995, 28: 2993 ~ 2995
- 5 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 6 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 7 каряжинов, Translated by Ding Z. *Handbook of Inorganic Reagent*, Chemical Industry Publisher, 1958, 254
- 8 Odian G. *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York: 1981, 258
- 9 Hutchinson A, Arnoson M T, Richards J R. *Macromolecules*, 1993, 26: 6410 ~ 6415

**LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATION USING ETHYL
 α -BROMOBUTYRATE/CuBr/BIPYRIDINE AS INITIATOR SYSTEM**

PAN Caiyuan, LOU Xudong, WANG Yingli, WU Chengpei

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

Abstract It was reported that living radical polymerization of styrene, methyl methacrylate, methyl acrylate was initiated at lower temperature using ethyl α -bromobutyrate as an initiator and CuBr/2, 2'-bipyridine as a catalyst. MMA could undergo living free radical polymerization at 20°C. The "living" characteristics of the polymerization were studied. Low M_w/M_n of the polymers (1.15 ~ 1.45) was obtained. The kinetic data of the three systems were calculated and the factors affecting the "living" characteristic of the polymerization were discussed.

Key words Living radical polymerization, Atom transfer radical polymerization, Molecular weight, Molecular weight polydispersity, Conversion