

甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯的原子转移自由基共聚*

邹友思 邱志平 庄荣传 林东海 戴李宗

(厦门大学化学化工学院材料科学系 厦门 361005)

摘 要 研究了甲基丙烯酸丁酯(BMA)和苯乙烯(S)这两种不同极性单体的原子转移自由基嵌段共聚和无规共聚,得到了实测分子量与理论分子量相近,分子量分布较窄的嵌段共聚物和无规共聚物.聚合过程中分子量和单体转化率成比例增加,多分散性指数变化不大.用 $^1\text{H-NMR}$ 法测定共聚组成,Kelen-Tudos法计算竞聚率.得到 $r_{\text{St}} = 0.91$, $r_{\text{BMA}} = 0.32$.

关键词 原子转移自由基聚合,嵌段共聚,无规共聚

活性聚合以其无链转移,无链终止,引发速度远大于增长速率的特点已应用于合成单分散聚合物,预定序列结构的嵌段共聚物等.常用的活性聚合方法如阴离子聚合,阳离子聚合及基团转移聚合对反应条件要求苛刻,与其他类型聚合反应相比,自由基聚合适用单体多,反应条件温和易控制,易实现工业化生产.但由于自由基聚合过程中存在的增长自由基通过偶合和歧化进行的迅速和不可逆的终止反应,使传统的自由基聚合难以进行活性聚合.近年来,自由基活性聚合研究有了明显突破.原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)的发现就是一个典型的例子.王锦山与 Matyjaszewski 等^[1]报道了在氯代烷(R-Cl)、氯化亚铜(CuCl)和联二吡啶(Dpy)共同存在下进行的苯乙烯活性聚合,聚合物分子量分布为1.3~1.45,分子量随时间与转化率增加.这一发现引起广泛的关注^[2~4].

本文报道甲基丙烯酸丁酯(BMA)和苯乙烯(S)这两种不同极性单体的原子转移自由基嵌段共聚和无规共聚,得到了实测分子量与理论分子量相近,分子量分布较窄的嵌段共聚物和无规共聚物.

1 实验部分

1.1 试剂

引发剂1-苯基乙基氯(1-PECl)按文献[5]方法由苯乙烯和HCl反应而得,经 $^1\text{H-NMR}$ 确证. $\delta = 1.92$,双峰,3H— CH_3 ; $\delta = 5.19$,四重峰,1H,—CH; $\delta = 7.3 \sim 7.6$,多重峰,5H,芳香质子.催化剂CuCl和联吡啶Dpy均为试剂(Aldrich),未加纯化,单体苯乙烯和甲基丙烯酸丁酯按常规方法去除阻聚剂.

1.2 聚合

聚合在三角烧瓶中进行,油浴温度120~130℃.嵌段共聚是在第一单体聚合后,减压除去残存单体,再加入第二单体至设定时间后于真空烘箱中60℃过夜,各步聚合转化率

* 1997-12-08 收稿,1998-02-16 修稿

由称重法测定.为防止因纯化使分子量分布减小,均直接进行 GPC 测定.无规共聚是在约 0.05mol 的混合单体加入计量的引发剂和催化剂,在转化率达约 10% 时取样于石油醚中沉淀纯化,真空干燥后用¹H-NMR 法测定共聚组成.分别以 δ=6.4~7.2 和 δ=3.8~4.0 处的谱峰代表苯乙烯单元的芳香质子和甲基丙烯酸丁酯单元酯基上和氧相连的亚甲基质子.

1.3 测定仪器及条件

¹H-NMR 测定采用 Varian Unity Plus 500 核磁共振仪,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标. GPC 测定为 Varian 5000 液相色谱仪,PS 为标准,THF 为淋洗剂.

2 结果与讨论

2.1 甲基丙烯酸丁酯为第一单体的嵌段共聚

甲基丙烯酸丁酯用 1-PECl/CuCl/Dpy 体系引发聚合,聚合速度较快,120℃ 下约 2h 可达到>95% 的高转化率,聚合产物的理论分子量依下式得到:

$$M_n, calc = (\text{单体重量, g} / \text{引发剂摩尔数}) \times \text{单体转化率}$$

嵌段共聚结果见表 1.

Table 1 Sequential radical copolymerization of styrene initiated with PBMA Macroradicals*						
No	M/I	Time/(h) BMA/S	Conv(%) BMA/S	M _n , calc 1st/block	M _n , exp 1st/block	M _w /M _n 1st/block
1	90	0.5/3	74/41	11000/16780	12870/15120	1.45/1.41
2	97	1.7/4	93/59	13800/17600	13780/23510	1.37/1.26
3	117	2/5	97/81	15080/35800	16680/32780	1.18/1.25
4	183	2/5	98/84	24060/49070	26010/46150	1.21/1.19
5	276	2/5	97/85	37450/76430	39160/65790	1.47/1.44

* [1-PECl]:[CuCl]:[Bpy] = 1:1:2, bulk polymerization, 120℃. M/I: the mole ratio of monomer and initiator

如表 1 所示,第一单体(1st)聚合后,实测分子量和理论分子量相近,显示了较好的对分子量的控制性.加入第二单体苯乙烯聚合后得到嵌段共聚物(block),分子量明显增大,分散性仍保持在较小的水平上,充分显示了活性聚合特征.测定实验 1 的聚甲基丙烯酸丁酯均聚物的¹H-NMR,从位于 3.8~4.0 的酯基质子积分高度和位于 6.4~7.2 的芳环质子积分高度之比得到的分子量数值为 12460,和 GPC 法测得的分子量 12870 相近,也证明了引发剂 C₆H₅—CH(Cl)—CH₃ 的碎片在高分子链末端的存在.实验 3、4 和 5 为聚合时间相同时,改变单体和引发剂的比例(M/I)而进行的控制聚合,得到了单体转化较完全的嵌段共聚物.

2.2 苯乙烯为第一单体的嵌段共聚

从表 2 可看出,苯乙烯为第一单体时,用同样的引发-催化体系,在较高的聚合温度下(130℃),达到高转化率所需的时间仍较长,一般均需 5h 以上,加入第二单体甲基丙烯酸丁酯进行共聚后,实测分子量和理论分子量的趋近和较窄的分子量分布均显示了嵌段共聚的较好结果.

Table 2 Sequential radical copolymerization of BMA initiated with PS macroradicals^{*}

No	M/I	Time/(h) S/BMA	Conv(%) S/BMA	M_n , calc 1st/block	M_n , exp 1st/block	M_w/M_n 1st/block
1	58	4/4	91/76	5640/9780	6070/10170	1.17/1.21
2	90	5/4	94/81	9870/14980	9390/15670	1.35/1.27
3	203	6/4	96/79	23760/34590	21200/32660	1.29/1.24
4	443	7/4	97/84	42160/58710	46060/62780	1.51/1.46
5	752	7/4	93/71	61300/110700	78240/93410	2.02/2.74

^{*} [1-PECL]:[CuCl]:[Dpy] = 1:1:3, bulk polymerization, 130°C

由于产物的分子量分布较窄, GPC 谱图均为单峰, 证明聚合产物以嵌段共聚物为主, 可省去通常的均聚物分离步骤. 同时因原子转移自由基聚合的引发速度较快, 由热引发的聚合小于 1%^[2], 故可排除热聚合的干扰.

以上两种体系均进行了高分子量产物的制备试验, 但都没有得到好的结果, 通常出现的问题是当分子量大于 10 万时, 分散性超过 2. 可能因为较高的分子量使体系粘度增大, 阻碍了非均相体系中 CuCl 的扩散和氯原子的转移, 造成不可逆的终止反应增多, 导致分散性指标下降. 当分子量提高时, 实测分子量和理论分子量的误差也相应增大. 如表 2 的实验 5.

甲基丙烯酸酯类的活性聚合如基团转移嵌段共聚^[6], 往往随着第二单体的加入, 少量的杂质使活性链部分失活, 分子量分布逐渐增大. 而原子转移自由基活性聚合由于对单体的水分等杂质不敏感, 分子量分布基本保持不变或略有下降, 体现了自由基活性聚合对反应条件要求较低的特点. 利用这一活性聚合方法, 可进行星形聚合物和大单体等功能高分子的合成.

2.3 无规共聚及竞聚率

利用原子转移自由基活性聚合进行不同极性单体的无规共聚, 亦可得到较好的结果. 表 3 为苯乙烯和甲基丙烯酸丁酯无规共聚的结果. 与嵌段共聚的结果相比, 达到高转化率所需的时间较长. 产物的实测分子量和理论分子量相近, 分子量分布较窄. 同时, 测定了实验 3 的聚合动力学曲线和聚合过程的分子量指标变化曲线(图 1), 显示了分子量随转化率提高而增大, 分子量分布变化不大的活性聚合特征. 从图 1 的曲线 A 可看出, 在较大的转化率范围内, 分子量分布均保持在 1.3~1.6 之间.

Table 3 Characterization data of bulk copolymerization of St and BMA

No	St (mol)	BMA (mol)	Time (h)	Conv (Wt%)	M_n calc	M_n exp	M_w/M_n exp
1	0.009	0.03	7	82	1470	13910	1.31
2	0.016	0.026	9	88	12440	11800	1.44
3	0.022	0.022	8	85	18600	19410	1.35
4	0.031	0.016	7	91	16000	15420	1.39
5	0.039	0.009	7	94	17200	18470	1.52

^{*} [1-PECL]:[CuCl]:[Dpy] = 1:1:3, bulk polymerization, 130°C

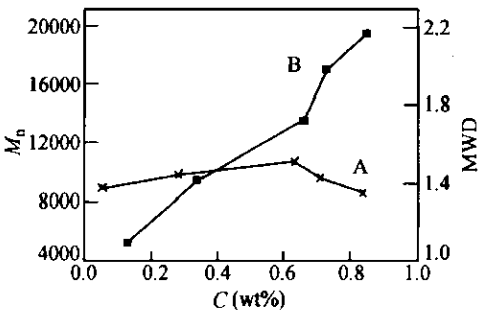


Fig.1 The effect of conversion on M_n (B) and MWD(A) (no. 3 of table 3)

如实验部分所述,用¹H-NMR 法测定了低转化率下的共聚组成, Kelen-Tudos 法^[7]计算竞聚率,有关参数见表 4.

Table 4 Data for atom transfer radical copolymerization of St with BMA including the extended Kelen-Tudos parameters^[7]

St (mol)	BMA (mol)	X	Y	W	Z	F	G	η	ξ
0.039	0.009	4.330	4.87	0.10	1.128	3.827	3.43	0.74	0.83
0.031	0.016	1.938	2.41	0.12	1.266	1.404	1.114	0.48	0.65
0.022	0.022	1.0	1.308	0.08	1.325	0.745	0.232	0.15	0.48
0.018	0.025	0.720	0.833	0.11	2.044	0.199	-0.082	-0.08	0.20
0.009	0.030	0.30	0.492	0.14	1.722	0.166	-0.295	-0.31	0.17

$\alpha = 0.797$

以 ξ 对 η 作图后^[8],求得 $r_{St} = 0.91$, $r_{BMA} = 0.32$,与正常自由基共聚的竞聚率^[9] $r_{St} = 0.56$, $r_{BMA} = 0.40$ 有一定的差别,原因有待进一步的研究.

REFERENCES

1 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5618
2 Patten T E, Xia J H, Abernathy T, Matyjaszewski K. Science, 1996, 272: 866~868
3 Haddleton D M, Waterson C, Jasieczek C B, Shooter A J. Macromolecules, 1997, 30(7): 2216~2218
4 Matyjaszewski K, Patten T E, Xia J H. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4~8
5 Landini D, Rolla F. J org Chem, 1980, 45: 3527~3529
6 Zou Yousi(邹友思), Lin Jianjun(林建军), Pan Ronghua(潘容华). Chem J Chinese University (高等学校化学学报), 1993, 14(2): 294~296
7 Tudos F, Kelen T, Foldes-Bereznich T, Turcsanyi B. J Macromol Sci Chem, 1976, A10: 1513~1519
8 Zou Yousi(邹友思), Dai Lizong(戴李宗), Pan Ronghua(潘容华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (5): 513~518
9 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, Third Edition. New York: John Wiley & Sons, New York: 1989. P II, 165~168

ATOM TRANSFER RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND BUTYL METHACRYLATE

ZOU Yousi, QIU Zhiping, ZHUANG Rongchuan, LIN Donghai, DAI Lizong

(*Department of Material Science, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract This paper describes the application of atom transfer radical polymerization for the synthesis of controlled copolymer of styrene and butyl methacrylate by using 1-phenylethyl chloride (1-PECl), CuCl and bipyridine in a mole ratio of 1:1:2 at 130°C. The block copolymers of butyl methacrylate(BMA) and styrene(S) with predicted molecular weight ($1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$) and narrower molecular weight distribution (1.1~1.5) were obtained. The random copolymer compositions were determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and the reactivity ratios, $\gamma_{\text{St}} = 0.91$, $\gamma_{\text{BMA}} = 0.32$, were evaluated by the extended Kelen-Tudos method. It was found that St is more reactive than BMA in atom transfer radical copolymerization.

Key words Atom transfer radical polymerization, Block copolymerization, Random copolymerization