

·研究简报·

N-取代马来酰亚胺和苯乙烯的原子转移自由基共聚合*

陈广强 吴志强 吴剑茹 李子臣 孙晓民** 李福绵

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 原子转移自由基聚合, 交替共聚物, N-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺(AEMI), N-苯基马来酰亚胺(PhMI), 苯乙烯

近来,以卤代烷、铜(I)卤素盐和2,2'-联吡啶体系引发苯乙烯可进行活性聚合,即原子转移自由基聚合(ATRP),得到指定分子量和窄分子量分布的聚合物^[1],开辟了活性聚合的一个新领域,引起了广泛的关注.利用 ATRP 方法,对合成较窄的分子量分布的均聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、星状聚合物和树枝状聚合物等有了较多的研究^[2,3],但是关于交替共聚物的研究较少.

众所周知,给电子性和受电子性的烯类单体,能形成电荷转移络合物(CTC),可以自由基引发聚合而得到交替共聚物^[4,5]. Matyjaszewski 等报道了以 ATRP 方法引发的受电子烯类单体如丙烯酸甲酯,与给电子烯类单体如异丁烯和乙烯基异丁基醚的交替共聚,但从其结果来看,没有得到严格的 1:1 交替结构的共聚物^[6]. 马来酸酐和 N-烷基马来酰亚胺类是缺电子烯类单体,可以与苯乙烯形成 1:1 的电荷转移络合物,并能以自由基聚合形成交替共聚物^[7]. 本文以 ATRP 方法,研究了 N-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺(AEMI)和 N-苯基马来酰亚胺(PhMI)与苯乙烯的共聚合,得到了具有可控分子量和较窄分子量分布的交替共聚物.

N-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺(AEMI)(m. p. 77~78℃,文献值 79℃)^[8]和 N-苯基马来酰亚胺(PhMI)(m. p. 88.5~89.5℃,文献值 89~89.8℃)按照文献^[9]合成;苯乙烯为北京新星化工厂分析纯试剂,使用前经减压蒸馏. 1-溴乙基苯(1-PBr)参照文献^[10]合成;溴化亚铜和 2,2'-联吡啶(bipy)为北京化工厂分析纯试剂,2,2'-联吡啶(bipy)未经纯化,溴化亚铜经乙酸和乙醇洗涤干燥.

N-取代马来酰亚胺与苯乙烯的共聚合是将单体,溴化亚铜(CuBr)、联吡啶(bipy)和 1-溴乙基苯(1-PBr)按计量加入聚合试管中,经液氮冷冻-抽真空-充氮解冻反复三次除氧,负压下熔封,然后放入 80℃ 的油浴中,以 N-取代马来酰亚胺全部溶解作为聚合的开始. 反应到一定时间后,从油浴中取出聚合试管,迅速降温,终止聚合. 加入氯仿溶解反应物,经过硅胶柱滤除催化剂,滴加到甲醇中沉淀出聚合物. 收集沉淀,在 60℃ 真空干燥后称重,计算转化率.

分子量和分子量分布指数在 Waters 150-C 凝胶色谱仪上,用 Ultrastayrel 柱(50 nm, 10² nm, 10⁴ nm)测定,四氢呋喃作洗脱液,单分散聚苯乙烯标准样品校正.

用 Perkin-Elmer 204 元素分析仪分析共聚物的 C, H, N 分量,根据 N 含量计算共聚物组成.

我们曾尝试用 ATRP 体系引发马来酸酐和苯乙烯的交替共聚,但是不能聚合. 这是因为马来酸酐能与 1-PBr/CuBr/bipy 引发体系中的 2,2'-联吡啶和溴化亚铜反应的缘故. N-取代马来酰亚胺与苯乙烯以 ATRP 方法则可以成功地进行交替共聚.

表 1 是 N-取代马来酰亚胺与苯乙烯在不同配比和转化率下所得共聚物的结果. 可以看到, N-取代马来酰亚胺与苯乙烯的投料比为 1:1 时在不同转化率下,均可得到组成接近于 1:1 的共聚物. 当所得共

* 1998-11-13 收稿, 1998-12-23 修稿; ** 通讯联系地址:北京石油化工学院化工系, 邮编 102600

聚合物分子量小时, N-取代马来酰亚胺单元在共聚物中的含量相对少些,这可能是由于引发剂 1-PEBr 形成的端基占的比例大所致;分子量越大, N-取代马来酰亚胺单元越接近于 50%. 在不同的单体配比及低转化率的条件下,所得共聚物的组成虽有偏离,但都接近 1:1,可以认为 N-取代马来酰亚胺与苯乙烯的 ATRP 过程是交替共聚合反应.

Table 1 Copolymerization of AEMI and PhMI with styrene initiated by ATRP at different comonomer feeds and conversions*

Copolymer	Feed (AEMI or PhMI/St)	Yield (%)	M_n theory	M_n^{**}	M_w/M_n	Content of nitrogen (%)	AEMI or PhMI in copolymer (mol%)
AE-St-1	1/1	70.2	10,000	12,500	1.25	4.73	48.5
AE-St-2	1/1	32.1	4,600	6,600	1.18	4.61	47.2
AE-St-3	1/5	6.8	-	-	-	3.96	40.7
AE-St-4	5/1	22.0	-	-	-	5.35	54.9
Ph-St-1	1/1	61.4	8,500	7,400	1.16	4.95	49.0
Ph-St-2	1/1	23.1	3,200	3,500	1.26	4.75	47.0
Ph-St-3	1/5	25.0	-	-	-	4.28	42.4
Ph-St-4	5/1	11.0	-	-	-	5.99	59.3

* Polymerization condition: $[AEMI]_0$ or $[PhMI]_0/[St]_0/[1-PEBr]/[CuBr]/[bipy] = 50/50/1/1/2, 80^{\circ}C$
** Detected by SEC, THF as an eluent

图 1 是 AEMI 和 PhMI 与苯乙烯在单体比 1:1, 80℃ 下聚合的动力学关系. 两个聚合体系的 $\ln[M]_0/[M]$ 对聚合时间的关系在较低的转化率下呈现线性关系,而在高转化率下则有偏离. 这可能是因为随着聚合度的增大,聚合体系的粘度迅速增大,降低了单体的扩散速率,从而导致聚合速率的下降,发生凝胶效应所致^[11]. 同时,比较 AEMI 与苯乙烯的共聚合速率和 PhMI 与苯乙烯的共聚合速率,前者要快一个数量级,这可能是 CuBr-bipy 配合物在 AEMI-St 体系中的溶解度比在 PhMI-St 体系中大的缘故. 聚合过程中, AEMI-St 体系呈红棕色,而 PhMI-St 体系呈橙红色,可以说明 CuBr-bipy 配合物在 AEMI-St 体系中的溶解度较大.

分子量与转化率呈线性关系和窄分子量分布是活性聚合的特征. 图 2 和图 3 是聚合物的数均分子量

M_n , 分子量分布指数 M_w/M_n 与转化率的关系. 可以看到,两种共聚物的数均分子量 M_n 均随转化率增大而增大,虽与理论分子量有偏离,但基本呈线性关系. P(AEMI-alt-St) 的分子量偏大,而 P(PhMI-alt-St) 的分子量偏小. 聚合物的分子量分布指数在 1.16 至 1.36 之间. 高转化率下,凝胶效应导致了分子量分布加宽. 因此,在较大的范围内,通过聚合时间来控制转化率,则可以得到与理论分子量接近的,窄分子量分布的交替共聚物.

综上所述, N-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺与苯乙烯用 ATRP 方法进行共聚

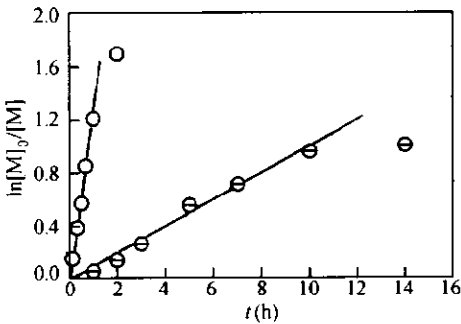


Fig. 1 Kinetic of the copolymerization of AEMI and PhMI with styrene by ATRP $[AEMI]_0$ or $[PhMI]_0/[St]_0/[1-PEBr]/[CuBr]/[bipy] = 50/50/1/1/2, 80^{\circ}C$
○: AEMI; ⊙: PhMI

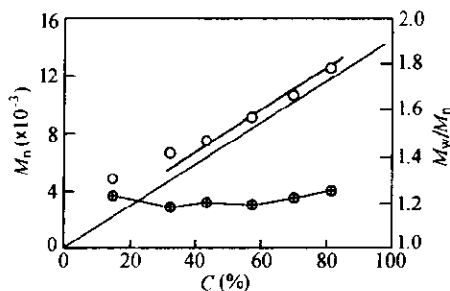


Fig. 2 M_n and M_w/M_n dependence on the conversion for the copolymerization of AEMI with styrene by ATRP $[AEMI]_0 : [St]_0 : [1-PEBr] : [CuBr] : [bipy] = 50:50:1:1:2, 80^\circ C$

○: M_n ; ⊕: M_w/M_n ; —: Theoretic M_n

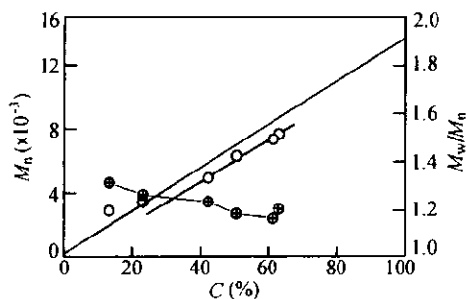


Fig. 3 M_n and M_w/M_n dependence on the conversion for the copolymerization of PhMI with styrene by ATRP $[PhMI]_0 : [St]_0 : [1-PEBr] : [CuBr] : [bipy] = 50:50:1:1:2, 80^\circ C$

○: M_n ; ⊕: M_w/M_n ; —: Theoretic M_n

合,得到了具有可控分子量,分子量分布指数较窄的交替共聚物,是可控的“活性”共聚合。

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 2 Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1997, 38(2): 383 ~ 384
- 3 Gaynor S G, Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1997, 37(1): 756 ~ 757
- 4 Cowie J M G. Alternating Copolymers. New York: Plenum Press, 1985
- 5 Hirai H, Gotoh Y. Polymer. Materials Encyclopedia, Alternating Radical Copolymerization, Vol. 1, Boca Raton CRC Press, 1990. 192 ~ 202
- 6 Coca S, Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1997, 37(1): 573 ~ 574
- 7 Miller C W, Shimose M, Hoyle C E, Jonsson S, Ericsson J. Polym Prepr, 1997, 38(2): 454 ~ 455
- 8 Yamada M, Takase I, Tatsuo T, Hayashi K, Hashimoto Y, Komiya Y. Kobunshi Kagaku, 1965, 23(2): 166 ~ 170 (CAS 63:490a)
- 9 Cava M P, Deana A A, Muth K, Michell M J. Org Synth, 1973 5: 944 ~ 946
- 10 Landini D, Rolla F. J Org Chem, 1980, 45: 3527 ~ 3530
- 11 Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1997, 37(2): 383 ~ 384

RADICAL COPOLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED MALEIMIDES WITH STYRENE USING ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

CHEN Guangqiang, WU Zhiqiang, WU Jianru, LI Zichen, SUN Xiaomin, LI Fumian

(College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract It was demonstrated that ATRP can be used successfully to obtain copolymers of styrene and *N*-(2-acetoxyethyl)-maleimide (AEMI) or *N*-phenylmaleimide (PhMI). This copolymerization system affords a predefined copolymers with low molecular weight dispersities ($1.16 < M_w/M_n < 1.36$) and an alternating structure.

Key words Atom transfer radical polymerization (ATRP), Alternating copolymer, *N*-(2-Acetoxyethyl)-maleimide (AEMI), *N*-Phenylmaleimide (PhMI), Styrene