

·研究简报·

异丁基乙烯基醚与受电子单体的可控自由基共聚合*

朱明强 魏柳荷 周 鹏 杜福胜 李子臣 李福绵**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 异丁基乙烯基醚, 可控聚合, 原子转移自由基聚合, 可逆加成-断链链转移

近年来发展起来的“活性”/可控自由基聚合越来越为人们所关注,其原因在于采用这种方法不仅可以设计聚合物的分子量,得到窄分布聚合物,而且聚合条件不象活性离子型聚合那样严格,单体适用范围相对较广.关于烯类单体的活性自由基聚合迄今主要有:氮氧自由基调控的稳定自由基聚合(Stable free radical polymerization,简称SFRP)^[1]、原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization,简称ATRP)^[2]以及以后发展起来的自由基可逆加成-断链链转移聚合(Radical reversible addition-fragmentation chain transfer,简称RAFT)^[3]等.常用的ATRP引发体系包括有机卤代物如1-溴乙苯作为引发剂,和作为催化剂的Cu(I)-联吡啶络合物.一般认为ATRP的聚合机理为碳-卤键在过渡金属络合物催化下发生可逆断裂产生自由基,进而使聚合物链得以继续增长.许多烯类单体能通过ATRP方法制备均聚物、无规共聚物、嵌段/接枝共聚物和梯度聚合物^[4],但酸性、碱性或带卤素等烯类单体的ATRP难以控制.而近年来报道的RAFT聚合则是以硫羰基硫化物作为一种可逆的“戴帽”剂,通过自由基机理得到“活性”聚合物链^[3].RAFT聚合体系的特征之一是其催化体系不含过渡金属、联吡啶或胺.因此,这一引发体系可适用于酸性、碱性或含卤素等功能性单体.

一般认为,交替共聚物可由给电子单体和受电子单体通过形成电荷转移复合物进行自由基聚合得到.给电子单体和受电子单体之间的相互作用或多或少与体系温度、溶剂极性、烯类单体取代基的立体和电子效应有关.有文献报道,给电子单体和受电子单体之间首先形成电荷转移复合物.因此,二者的交替共聚物实际上是通过它们所形

成的电荷转移复合物进行自由基聚合得到的^[5].一个研究的最广、同时也是最典型的交替共聚体系是马来酸酐(MAn)和苯乙烯(St).通常用普通自由基引发剂如偶氮二异丁腈或紫外光照就很容易得到马来酸酐-苯乙烯交替共聚物,然而其聚合速度极快,且分子量及其分布均不易控制^[5].Matyjaszewski等研究了异丁烯和异丁基乙烯基醚(给电子单体)与丙烯酸丁酯(受电子单体)的原子转移自由基聚合,表明聚合是可控的^[6].有关PEBr-Cu(I)Br-bipy引发体系下*N*-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺(AEMI)和*N*-苯基马来酰亚胺(PhMI)与St的共聚反应我们已有报道,得到分子量可控且分子量分布较窄的交替共聚物^[7].我们曾尝试过马来酸酐和苯乙烯的原子转移自由基共聚,但聚合不能进行.其原因可归因于聚合条件下马来酸酐在ATRP催化剂中的Cu(I)或/和2,2'-联吡啶作用下发生开环反应.而在同样聚合条件下*N*-取代马来酰亚胺,如AEMI是不易开环的.本文力求解决的难题就是通过ATRP方法使给电子单体和受电子单体的交替共聚所得共聚物具有可控分子量及较窄的分子量分布.因此我们考察了异丁基乙烯基醚与受电子单体AEMI和PhMI的原子转移自由基聚合,以进一步阐明形成电荷转移复合物的给电子单体/受电子单体能否进行可控/“活性”自由基聚合,以及所得共聚物是否主要为交替结构.同时也对实现乙烯基醚类单体与马来酸酐及*N*-取代马来酰亚胺的可控共聚合进行了多途径的尝试,发现通过RAFT聚合方法可获得较好的结果.

1 异丁基乙烯基醚与受电子单体的 ATRP

一般认为这几对单体很容易通过普通自由基引发聚合得到交替共聚物.例如, *i*BVE 和 AEMI

* 2000-11-21 收稿, 2001-01-04 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59773018); ** 通讯联系人

在 60℃,偶氮二异丁腈引发下在 30 min 内,单体转化率就可达 80%,所得共聚物主要是交替结构,但其分子量分布较宽($M_w/M_n=2.96$).为寻求对乙烯基醚类单体与受电子单体聚合的控制,我们尝试了乙烯基醚类单体与 *N*-取代马来酰亚胺在溶液中进行的原子转移自由基共聚,引发体系为 2-溴丙酸甲酯(MBP)-Cu(I)Br-bipy.共聚物的分子量及分子量分布用 Waters 401 型凝胶渗透色谱

(GPC)仪测定,单分散线形聚苯乙烯为标准物.四氢呋喃作洗脱液,单分散聚苯乙烯标准样品校正,共聚物组成通过共聚物¹H-NMR 谱计算.其结果列于表 1 中.从表 1 可见,对于所有共聚实例,即使聚合持续相当长的时间,单体转化率也只有 10%左右,所得共聚物分子量也非常低.这可能是聚合过程中产生的某些副产物阻碍了自由基聚合所致.

Table 1 The molecular weights, molecular weight distributions and composition of AEMI-*i*BVE and PhMI-*i*BVE copolymers obtained by a ATRP^a

Copolymer	Time (h)	Yield (%)	M_n (Theory)	M_n^b (Found)	M_w/M_n^b	Nitrogen content (%)	AEMI or PhMI in copolymer (mol %) ^c
AEMI- <i>i</i> BVE-1	24	11.8	1670	5143	1.53	4.83	48.3
AEMI- <i>i</i> BVE-2 ^c	24	9.1	1099	3821	1.40	4.97	50.3
AEMI- <i>i</i> BVE-3 ^d	0.5	80	—	23097	2.96	4.81	48.1
PhMI- <i>i</i> BVE-1	12	8.3	1141	3088	1.20	4.93	47.9

^a [monomers]:[MBP]:[CuBr]:[bipy] = 100:1:1:2; 80℃ in anisole (total monomers wt% was 50%);

^b via GPC, THF as an eluent, at 35℃;

^c AEMI: *i*BVE = 3:1 (in molar ratio);

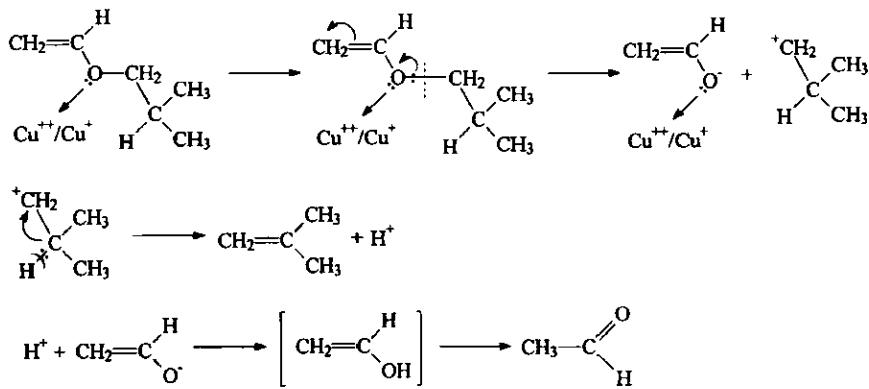
^d Thermal polymerization, 60℃;

^e Calculated based on the nitrogen content by element analysis

为了进一步找出 *i*BVE 和 *N*-取代马来酰亚胺在 ATRP 体系中单体转化率如此之低的原因,对共聚反应混合物进行 GC 和 GC-MS 分析.通过 GC-MS 检测到聚合过程中有副产物乙醛和异丁烯产生.一般认为乙醛是能阻碍自由基聚合的活性链转移剂.如丙烯酸丁酯和苯乙烯的 ATRP,加入微量乙醛即能导致聚合不能进行,有力地证明了

乙醛对 ATRP 的阻聚效应.

为了弄清聚合过程中乙醛的产生根源,我们研究了 *i*BVE 在 Cu(I)-bipy 催化剂作用下的裂解反应. *i*BVE 与 Cu(I)-bipy 混合物在 80℃下,通过 GC 可明确无误地检测到乙醛的产生.这一反应机理示意于结构式 1.



Scheme 1

从上可以得出, Cu(I)-bipy 络合物可能催化 *i*BVE 裂解产生乙醛,后者阻碍了 AEMI 和 *i*BVE 共聚合的顺利进行.

2 异丁基乙烯基醚与受电子单体的 RAFT 共聚合

与给电子单体和乙烯基醚类单体的原子转移

自由基聚合比较, 自由基加成-断链链转移聚合体系中由于没有过渡金属如 Cu(I) , 可以使乙烯基醚和马来酸酐及 N -取代马来酰亚胺共聚合顺利进行. 本文中的聚合在 80°C 下不同单体投料比的二氧六环中进行, 聚合用 RAFT 试剂为二硫代苯甲酸苯甲酯 (Benzyl dithiobenzoate, BTBA). 典型聚合过程如下: 称取 0.21 g , 2 mmol $i\text{BVE}$, 0.20 g , 2 mmol MAn , 1.64 mg , 0.01 mmol AIBN 和 2.44 mg , 0.02 mmol BTBA , 加入 1 mL 二氧六环, 充氮气 15 min 后封管, 80°C 下聚合一定时间取出, 立即浸入液氮中冷却, 以终止聚合. 聚合物在大量冷甲醇中沉淀两次, 在 60°C 真空干燥, 称重, 计算转化率. 表 2 列出了 $i\text{BVE}$ 和 MAn 及 N -取代马来酰亚胺 RAFT 共聚的结果. 可以看到, 所得共聚物的分子

量可控, 分子量分布较窄, 在 $1.2 \sim 1.4$ 之间. 另外通过 RAFT 聚合方法在不同单体投料比下所得共聚物的单体单元摩尔比保持在 $1:1$ 左右. 因此, 在 RAFT 实验条件下, 所得共聚物主要为交替结构, 而与投料比和单体转化率基本无关. 由此可见, 这类单体对的 RAFT 聚合可以得到分子量可控且分子量分布较窄的交替共聚物. 令人感兴趣的是, 实验中不但发现 N -取代马来酰亚胺可与 $i\text{BVE}$ 进行 RAFT 聚合, 而且对马来酸酐与 $i\text{BVE}$ 的聚合也得到分子量可控的共聚物. 实验发现, $i\text{BVE}$ 与 MAn 的 RAFT 聚合速率要比其与 N -苯基取代马来酰亚胺聚合速度大得多, 这是因为 MAn 的缺电子程度比 N -取代马来酰亚胺大. 这点可以由 N -苯基马来酰亚胺比马来酸酐更易均聚得以证明.

Table 2 The molecular weights, molecular weight distributions and composition of $\text{MAn-}i\text{BVE}$ and $\text{PhMI-}i\text{BVE}$ copolymers obtained via RAFT polymerization^a

Copolymer	Time (h)	Yield (%)	M_n (Theory)	M_n^b (Found)	M_w/M_n^b	$i\text{BVE}$ in copolymer (mol %) ^c
$\text{MAn-}i\text{BVE-1}$	0.7	26.0	4520	5110	1.23	49.6
$\text{MAn-}i\text{BVE-2}$	10.0	71.8	12530	9870	1.27	48.6
$\text{MAn-}i\text{BVE-3}^d$	4.0	20.1	—	8760	1.31	50.5
$\text{MAn-}i\text{BVE-4}^e$	4.0	22.3	—	9150	1.35	47.3
$\text{MAn-}i\text{BVE-5}^f$	0.5	93.4	—	28000	2.85	46.8
$\text{AEMI-}i\text{BVE}$	10.0	65.7	18300	14300	1.38	49.3
$\text{PhMI-}i\text{BVE}$	10.0	56.6	15500	10200	1.33	48.8

^a $[\text{MAn}]_0$ (or $[\text{AEMI}]_0$, $[\text{PhMI}]_0$) : $[i\text{BVE}]_0$: $[\text{BTBA}]_0$: $[\text{AIBN}]_0 = 200:200:2:1$, total monomers wt% was 50% in dioxane, 80°C ;

^b via GPC, THF as an eluent, at 35°C ;

^c Calculated based on $200\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$;

^d $[\text{MAn}]_0 : [i\text{BVE}]_0 = 1:5$;

^e $[\text{MAn}]_0 : [i\text{BVE}]_0 = 5:1$;

^f Thermal polymerization, the monomer feed was $1:1$ (molar ratio), 60°C

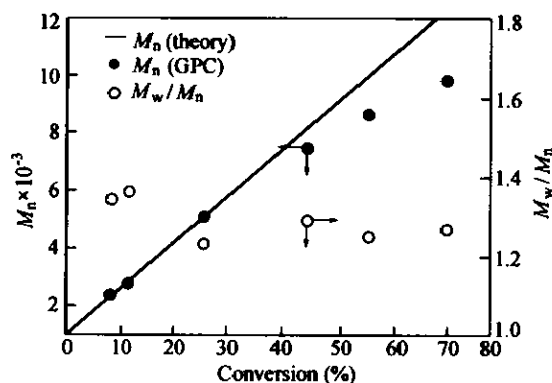


Fig. 1 M_n and M_w/M_n versus polymerization conversion plot for the copolymerization of MAn with $i\text{BVE}$ by RAFT

$[\text{MAn}]_0 : [\text{St}]_0 : [\text{BTBA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 200:200:2:1, 60^\circ\text{C}$

图 1 为马来酸酐与 $i\text{BVE}$ 的 RAFT 聚合得到的共聚物数均分子量和分子量分布与转化率的关系. 可以看到, 共聚物的分子量与单体转化率基本呈线性关系, 与理论分子量也基本符合. 这表明 MAn 与 $i\text{BVE}$ 共聚物分子量大小可通过在一定的单体转化率时终止聚合而得到控制. 同时可以看到, 共聚物分子量分布较窄, 处于 $1.2 \sim 1.4$ 之间.

综上所述, 在 ATRP 条件下, 异丁基乙烯基醚和/或马来酸酐参与的给电子单体和受电子单体的聚合难以控制; 而同样的给电子/受电子单体对在 RAFT 聚合中可获满意的结果.

REFERENCES

- 1 Hawker C J. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 373 ~ 382
- 2 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 3 Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G. *Macromolecules*, 1999, 32: 6977 ~ 6980
- 4 Coca S, Matyjaszewski K. *Polym Prepr*, 1996, 37(1): 573 ~ 574
- 5 Seymour R B, Garner D P. *Polymer*, 1976, 17: 21 ~ 26
- 6 Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Controlled Radical Polymerization*. In: *ACS Symp (Series 685)*. Washington D C: American Chemical Society, 1998. 258; 396
- 7 Chen G Q, Wu Z Q, Wu J R, Li Z C, Li F M. *Macromolecules*, 2000, 33: 232 ~ 234

CONTROLLED RADICAL COPOLYMERIZATION OF *iso*-BUTYL VINYL ETHER WITH ELECTRON-WITHDRAWING MONOMERS

ZHU Mingqiang, WEI Liuhe, ZHOU Peng, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Controlled radical copolymerization including atom transfer radical polymerization (ATRP) and radical reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) of *iso*-butyl vinyl ether (*i*BVE) with electron-withdrawing monomers such as maleic anhydride and *N*-substituted maleimides, have been studied. Results show that ATRP of *i*BVE with electron-withdrawing monomers does not work well, while the well-defined copolymers are obtained via RAFT polymerization. The copolymers thus obtained possess alternating structure, predetermined molecular weight and molecular weight distribution as narrow as 1.2 ~ 1.4.

Key words *iso*-Butyl vinyl ether (*i*BVE), Controlled polymerization, Atom transfer radical polymerization (ATRP), Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)