

Cr(II)与过氧化蒎烷酮酐体系引发的 活性自由基聚合反应研究*

李增昌 吴承佩** 潘才元

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 合成了过氧化蒎烷酮酐(KPO),用它和 $\text{Cr}(\text{Ac})_2$ 组成的氧化还原体系经陈化后,引发甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸 β -羟乙酯和丙烯酸进行了聚合反应.其中甲基丙烯酸甲酯具有活性聚合特征,并有效引发含羟基单体如甲基丙烯酸 β -羟乙酯和丙烯酸进行聚合.实验表明,引发剂利用效率随陈化温度的升高而降低.

关键词 “活性”自由基聚合,过氧化蒎烷酮酐,氧化还原引发剂,引发效率,陈化

活性聚合对合成性能特异的高分子材料和进行“分子设计”具有重要意义,已成为高分子合成化学的热门课题.最近发展起来的自由基活性聚合有以下方法:(1)利用氮氧自由基与链增长自由基可逆偶合和分解^[1,2];(2)用原子转移自由基聚合方法来降低自由基的浓度^[3,4].第一种方法聚合温度较高,速度较慢,第二种方法虽然比第一种方法所需温度低一些,但含羟基和胺基等官能团的单体难以聚合.用过渡金属盐稳定自由基引发单体聚合所需温度较低,可以制备较高分子量的聚合物,但只有极少数情况下,才能进行“活性”聚合反应^[5,6].这类引发剂一般为氧化还原体系,氧化剂通常为酰基过氧化物,还原剂一般为低价金属离子.过氧化物与低价金属离子组成的氧化还原体系引发自由基聚合研究较多,但进行活性聚合研究的报导却很少.当 Cr^{2+} 和 BPO 组成的引发体系经陈化后,在引发甲基丙烯酸甲酯的聚合时,具有活性特征^[7,8],在引发丙烯酸酯聚合时,不具有活性特征,这被认为增长链末端络合物的空间位阻对聚合反应的活性特征的影响是至关重要的^[8].对特定的单体而言,增大聚合物末端络合物的空间位阻的有效方法是选用位阻较大的酰基过氧化物作为氧化剂.为此,我们选择了位阻大

的过氧化蒎烷酮酐(KPO)与 $\text{Cr}(\text{Ac})_2$ 组成新引发体系,研究了它对甲基丙烯酸甲酯的活性聚合反应特征.

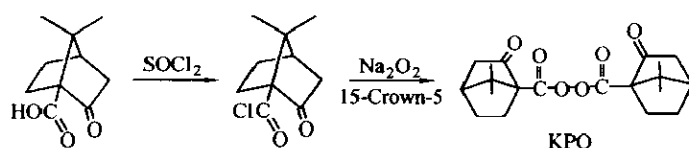
1 实验部分

1.1 单体、溶剂的制备

单体、溶剂均按常规方法精制、提纯.

1.2 引发剂的制备与陈化

$\text{Cr}(\text{Ac})_2$ 按文献[9]的方法合成.KPO 由蒎烷酮酸(KA)按反应式(1)来合成.KA 按文献[10]合成.将 9g KA 与 20mL 二氯亚砷回流 2h,蒸去过量的二氯亚砷.用乙醚将酰氯溶解,加入 2.5g 过氧化钠和少量 15-crown-5,将反应体系置于冰水浴中,开动搅拌,并保持温度为 0℃.反应 12h 后,让乙醚自然挥发.用水破坏过量的过氧化钠,粗产品在室温下溶解,于 -50℃ 重结晶,产率约为 80%. IR, 2970 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} , 1772 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl , δ), 1.23 (12H, 4- CH_3), 1.48 (2H, 2- CH -), 1.8~2.2 (8H, 2- CH_2 - CH_2 -), 2.5~2.6 (4H, 2-CO- CH_2 -). KPO 和 $\text{Cr}(\text{Ac})_2$ 置于二甲基甲酰胺(DMF)中,保持一定温度,先行陈化.



(1)

1.3 聚合反应

聚合反应在特制 Y 型封管中进行. 在 Y 型封管一侧加入引发体系, 在另一侧加单体. 用液氮冷冻, 抽真空, 通 N_2 使之解冻. 此过程反复数次后, 在真空中烧封. 在一定温度下陈化后, 使单体和引发体系混合. 在恒温水浴中, 在某一温度下聚合一定时间.

1.4 仪器和表征

^1H -NMR 在 Bruker DMX-500 核磁共振仪器上测定, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标. IR 谱在 Bruker VECTOR-22 FTIR 上分析得到, 分子量和分子量分布测定在 Waters 150C GPC 上进行, 以聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为溶剂, $35^\circ C$, 流速 $1 mL/min$.

2 结果与讨论

2.1 KPO 的合成

酰基过氧化物一般都用酰氯、NaOH 和 H_2O_2 来合成, 这要求反应体系始终保持很弱的碱性, 操作上不易控制, 产率也不高, 为此, 我们采用非水相的方法来合成 KPO. 用乙醚为溶剂加入相转移催化剂 15-Crown-5 和微量的水于 $0^\circ C$ 下进行反应, KPO 粗产物收率可超过 90%. 收率与原料过氧化钠的纯度有关, 过氧化钠中常含有少量的 Na_2CO_3 , 因而产物中含有少量的酸酐, 这可由重结晶除去.

2.2 由 KPO 和 Cr^{2+} 引发的聚合

未经陈化的 KPO 和 $Cr(Ac)_2$ 可以引发单体聚合, 但不具有活性聚合的特征. 两者混合均匀, 陈化一定时间后, 再引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 丙烯酸甲酯 (MA), 醋酸乙烯酯 (VAc) 等聚合, 结果列于表 1. MMA 和 MA 的 M_w/M_n 分别为 1.18 和 1.32, 说明这两种单体有可能具有活性聚合的特征, 因此做了进一步研究.

Table 1 The Polymerization condition and results of MMA, MA and VAc initiated by KPO- $Cr(Ac)_2$ system

No.	M	Mole ratio of ^a M:I:S	T ($^\circ C$)	t (h)	Yield (%)	M_n^b (10^4)	M_w/M_n
1	MMA	50:1:50	20	72	94	20.4	1.18
2	MA	100:1:100	0	24	99	40.3	1.32
3	VAc	50:1:50	20	72	40	2.1	1.72

^a M: Monomer; I: Initiator; S: Dimethyl formamide

^b Measured by GPC method

2.2.1 甲基丙烯酸甲酯的聚合 KPO 和

$Cr(Ac)_2$ 在一定温度下进行陈化后引发 MA 和 MMA 进行聚合反应, 取不同时间的样品, 测定其 ^1H -NMR 谱, 根据 $\delta = 5 \sim 6.5$ 的双键氢的积分值 A_1 , $\delta = 3.6$ 的酯甲基的积分值 A_2 和起始单体浓度 $[M]_0$, 由 (2) 式计算出反应时刻 t 的单体浓度 $[M]$, α 是单体中酯甲基对双键上氢原子数之比 (MMA 为 1.5, MA 为 1). 当自由基浓度为一恒定值时由聚合速度公式可得 $\ln M_0/M = kt$, 所以将 $\ln M_0/M - t$ 作图 2. 图 2 上, 当单体转化率达 90% 时, 仍具有良好的直线关系, 说明了聚合反应过程自由基浓度不变. 根据图 1 上引发剂上两个甲基氢 (a) $\delta = 1.25$ 的吸收峰的积分值 (S_1), 和单体上酯甲基氢 (b) $\delta = 3.6$ 吸收峰的积分值 (S_2), 由 (3) 式计算聚合物的数均分子量 (M_n), 用同样的方法计算 PMMA 的分子量. 将 M_n 对转化率作图 3, MMA 呈良好的线性关系, MA 的线性关系稍差. 说明了该引发体系引发 MMA 聚合时具有活性特征, MA 的活性特征稍差.

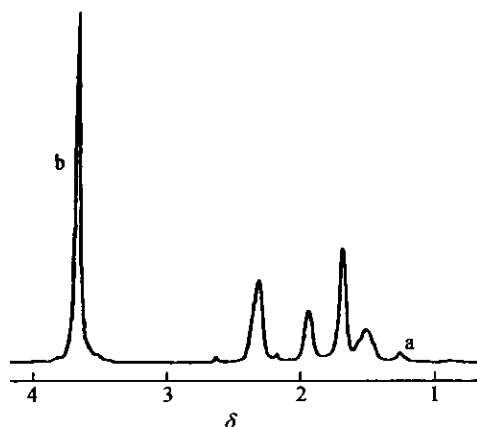


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PMA

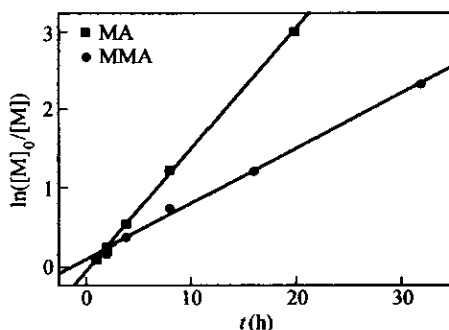


Fig. 2 Relationship between $\ln ([M]_0/[M])$ and polymerization time at $0^\circ C$ after initiator system aged at $0^\circ C$ for 12 h

$[MMA]_0:[DMF]_0:[KPO]_0:[Cr(Ac)_2]_0 = 25:100:1:1$
 $[MA]_0:[DMF]_0:[KPO]_0:[Cr(Ac)_2]_0 = 50:100:1:1$

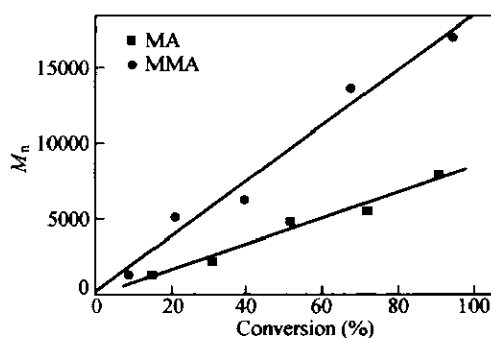
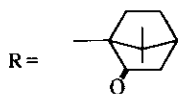
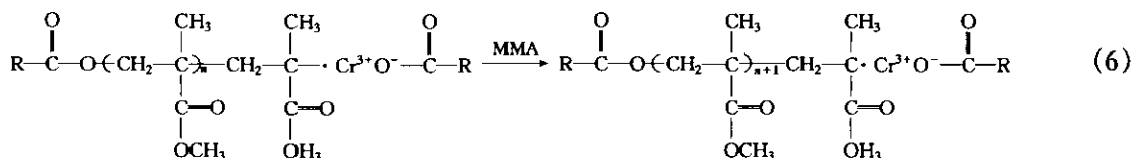
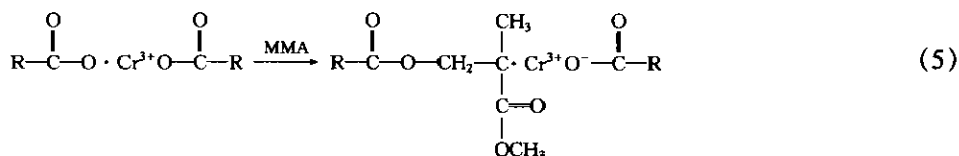
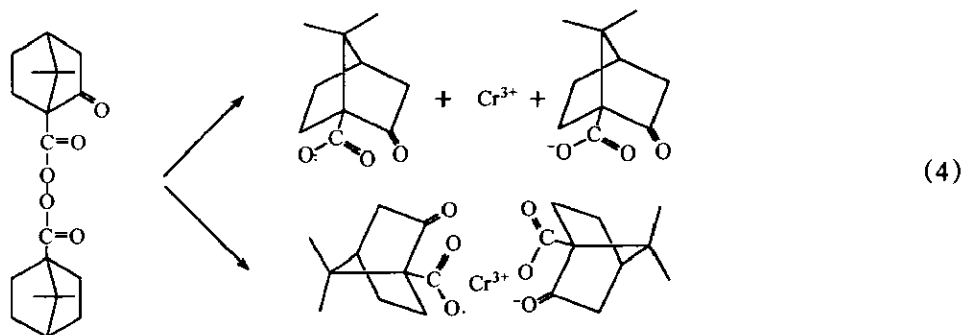


Fig. 3 Relationship between M_n and conversion of MMA and MA at 0°C after initiator system aged at 0°C for 12 h
 $[MMA]_0 : [DMF]_0 : [KPO]_0 : [Cr(Ac)_2]_0 = 25 : 100 : 1 : 1$
 $[MA]_0 : [DMF]_0 : [KPO]_0 : [Cr(Ac)_2]_0 = 50 : 100 : 1 : 1$

$$[M] = \frac{A_1}{A_2} \cdot [M]_0 \cdot \alpha \quad (2)$$

$$\bar{M}_n = \frac{2S_2}{S_1} \cdot M \quad (3)$$

KPO 与 Cr^{2+} 的反应见 4 式, 生成三种产物,



2.2.2 含羟基单体的聚合 丙烯酸的聚合与上述单体聚合完全不同. KPO 和 Cr^{2+} 体系经陈化

三种产物可以进一步形成络合物. 由于独立的自由基可以相互复合而终止, 经陈化后, 体系中仅剩下络合自由基. 此时引发甲基丙烯酸甲酯聚合, 即为活性自由基聚合. 络合自由基引发 MMA 的聚合反应, 是 MMA 插入到络合自由基中间, 生成次级络合自由基, 见(5)式. 增长反应见(6)式. 增长反应是单体不断地插入到末端自由基与 Cr^{3+} 之间, 生成新的自由基. 由于络合物位阻作用, 两个自由基终止困难. 可见, 与 Cr^{3+} 络合的末端自由基及酰基自由基的结构影响自由基的活性聚合. 对 BPO 来说, MMA 与 MA 相比, MMA 上甲基比 MA 上的氢原子上, 致使 MMA 聚合过程中的末端自由基难以终止, 而 MA 由于自由基末端位阻较小, 不能有效地阻止双基终止, 使 MA 的聚合不具活性特征. 与 BPO 相比, KPO 引发的聚合反应中末端的酰负离子位阻比苯甲酰负离子大, 可以有效地阻止双基终止, 弥补了 MA 体积较小的不足, 使 MA 的聚合也具有活性特征. MMA 与 MA 相比, 前者体积较大, 有更典型的活性特征.

后, 加入丙烯酸单体, 在几分钟内聚合体系由液体、粘稠、半固体过渡到固体, 生成交联的聚丙烯

酸.而 HEMA 则与 MMA 相似,聚合速率较慢,得到了线型 PHEMA.详细的研究正在进行中.

2.3 引发剂利用效率

对于 $\text{KPO} + \text{Cr}^{2+}$ 氧化还原反应产生的自由基中,只有那些形成络合物的自由基才能进行活性聚合,因此有必要研究产生的自由基中,有多少能形成络合自由基,哪些因素影响该络合物的生成.所以我们研究了引发剂的利用效率即指形成络合自由基的量与引发剂总量的比,这对设计聚合物的分子量是十分重要的. $\text{KPO} + \text{Cr}^{2+}$ 体系本身是一个氧化还原体系,由它引发聚合有下述两种情况.

2.3.1 $\text{KPO} + \text{Cr}^{2+}$ 未经陈化 引发体系未经陈化,就引发 MMA 聚合,得到的聚合物有两部分.从 GPC 图上看,有两个峰,一个宽的大峰和一个窄的小峰(见图 4a).宽峰对应的是普通氧化还原引发的自由基聚合,平均分子量相对较大.窄峰对应活性自由基聚合,由于普通自由基迅速聚合,在较短的时间内消耗了大量单体.活性自由基聚合相对较慢,分子量缓慢增长,因大部分单体被普通自由基聚合所消耗,它的分子量相对较小.

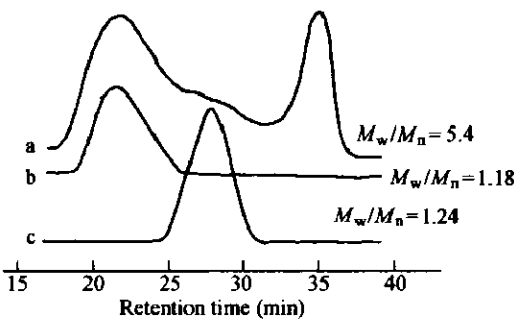


Fig. 4 GPC curves of PMMA obtained by different conditions
a) Initiators system was not aged
b) Initiators system was aged 3h at 25℃
c) Initiators system was aged 12h at 0℃

2.3.2 $\text{KPO} + \text{Cr}^{2+}$ 经陈化 为使 KPO 与 Cr^{2+} 反应所生成的非络合自由基终止,引发剂经过陈化,使体系中仅存在络合自由基.然后加入单体,便可进行活性自由基聚合.聚合物分子量分布曲线对应于图 4 的(b)或(c).根据起始单体浓度 $[\text{M}]_0$,引发剂浓度 $[\text{I}]_0$,转化率(Conv)和单体分子量(M),由(7)式计算出该转化率下的理论分子量.根据聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,由式(2)计算出 M_n .由(8)式计算 $[\text{M}_n]_{\text{exp}}$.引发剂利用效率可由

(9)式求出.结果列于表 2.

$$M_{n,\text{th}} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \times M \tag{7}$$

$$M_{n,\text{exp}} = \frac{M_n}{\text{Conv}} \tag{8}$$

$$f = \frac{[\text{M}_n]_{\text{th}}}{[\text{M}_n]_{\text{exp}}} \tag{9}$$

Table 2 The initiator efficiency of KPO or BPO and Cr^{2+} aged on different temperatures

Monomer	Initiator	$[\text{I}]_0$ ($10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	M_n (10^4)	M_w (10^4)	$f(\%)$
MMA	KPO	11.2	0	12	0.26	0.87	30
MA	KPO	5.6	0	12	0.45	1.70	27
MMA	BPO	5.6	0	12	0.52	15.8	3.4
MMA	KPO	11.2	10	3	0.52	1.80	14
MMA	BPO	5.6	10	3	0.52	43.0	1.2
MMA	KPO	2.8	20	3	1.04	20.4	4.8
MMA	BPO	5.6	20	3	0.52	105	0.5
MMA	KPO	5.6	25	2	0.52	52.0	1

当陈化温度在 0℃ 时,KPO 的引发效率约为 30%,所得的聚合物分子量较小,分子量分布较窄(见图 4-3),引发剂效率随着温度升高而下降;20℃ 时,引发剂效率为 5%;25℃ 时仅为 1%,所得的聚合物分子量较大,分布也较窄(见图 4b).这说明低温有利于络合自由基的生成.在相同条件下,BPO + Cr^{2+} 体系引发 MMA 聚合引发结果列于表 2 中,比较这两种引发体系的引发剂效率(见表 2),KPO 的引发效率明显高于 BPO,表明了 KPO 和 Cr^{2+} 在相同条件下陈化后生成更多的络合自由基.证明羧烷酮酰自由基、 Cr^{3+} 、羧烷酮酰负离子形成的络合物比相应的苯甲酰自由基、 Cr^{3+} 、苯甲酰负离子形成的络合物更稳定.因此,KPO 和 Cr^{2+} 组成的氧化还原体系,引发单体聚合时,更具活性聚合的特征.

综上所述,陈化后 $\text{KPO} + \text{Cr}^{2+}$ 生成的游离自由基终止,剩下的络合自由基可引发 MMA,MA 进行活性自由基聚合.与 BPO 相比,KPO 由于位阻和 β -羰基的作用,使之与 Cr^{2+} 发生氧化-还原反应生成更加稳定的络合自由基,具有更典型的活性聚合反应的特征,引发效率也比 BPO 高.与含卤素的原子转移聚合相比,可以合成分子量更大的聚合物.

REFERENCES

- 1 Hawker C J. J Am Chem Soc, 1994, 116: 11314~11315
- 2 Hawker C J, Hedrick J L. Macromolecules, 1995, 28: 1721~1723
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614~5615
- 4 Pan Caiyuan(潘才元), Lou Xudong(楼旭东), Wang Yingli(王颖莉), Wu Chengpei(吴承佩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (3): 311~316
- 5 Mardare D, Matyjaszewski K. Polymn Prep, 1994, 35(1): 700~701
- 6 Mardare D, Matyjaszewski K. Polymn Prep, 1994, 35(2): 555~556
- 7 Lee M, Minoura Y. J Chem Soc Faraday Trans, 1978, 74: 1738~1749
- 8 Zheng Qiang(郑强), Sun Yunpu(孙蕴璞), Lin Ping(林萍), Zhang Weishen(张慰盛). Acta Sinica of Huadong Chemical Engineering College(华东化工学院学报), 1989, 15(3): 348~355
- 9 Booth H S, Inorganic Synthesis. New York: McGraw-Hill, 1939, V(1), 22.
- 10 Baumgarten H E, Organic Synthesis, 1973. Col V, 689~691

STUDY ON "LIVING" RADICAL POLYMERIZATION INITIATED BY AGED CHRONUM(II) ACETATE AND KETOPINYL PEROXIDE

LI Zengchang, WU Chengpei, PAN Caiyuan

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

Abstract Ketopinyl peroxide (KPO) was synthesized by the reaction of ketopinyl chloride with Na_2O_2 in the presence of 15-crown-5. The reaction of KPO with Cr(II) formed radicals, anions and Cr(III)s. The radicals existed as "free" radicals and in the form complexes which consisted of radicals, anions and Cr(III)s. After aging of the redox system, the "free" radicals were terminated by the coupling reaction, but radicals in the complexes were relatively stable due to the β -keto group and steric effect, and initiated methyl (meth). acrylate to polymerize with "living" characteristics, when polymerization was carried out below 30°C . Other monomers, vinyl acetate, hydroxyethylene methacrylate and acrylic acid (AA) could be polymerized using this initiator system and crosslinked PAA was obtained in several minutes. The initiator efficiency (f) of the aged KPO and Cr^{2+} was intensively affected by the aging temperature, and varied from 30% at 0°C to 5% at 20°C .

Key words Living radical polymerization, Redox initiator, Ketopinyl peroxide initiator efficiency, Aging