

·研究简报·

甲基丙烯酸丁酯的反向 ATRP“活性”/可控自由基聚合研究*

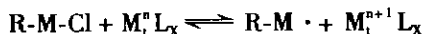
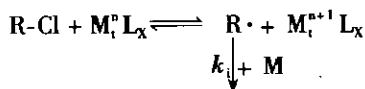
王文俊 董宇平 李前树

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

关键词 甲基丙烯酸丁酯, 自由基“活性”聚合, 反向原子转移自由基聚合

自由基聚合以其可聚合的单体种类多、反应条件温和易控制、实现工业化生产容易等优点一直在高分子合成领域占有重要地位,而实现自由基“活性”/可控聚合更是高分子化学工作者孜孜以求的目标之一.然而由于自由基非常活泼,在反应过程中极易发生偶和、歧化终止和链转移等副反应,使自由基活性聚合的实现变得非常困难.1995年 Matyjaszewski 等^[1]提出的原子转移自由基聚合 (Atom transfer radical polymerization, ATRP) 的概念为自由基活性聚合研究开辟了一条崭新的途径. ATRP 反应过程如反应式 1 所示.

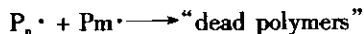
Initiation



Propagation



Termination



Scheme 1

但是由于目前 ATRP 所使用的某些卤化物引发剂有毒性、价高、不易得、不易处理,低价过渡金属配合物易被氧化等缺点,因此,在 ATRP 的概念被提出不久,人们又设计研究了反向 (Reverse) ATRP 聚合体系.反向 ATRP 聚合区别于“常规” ATRP 聚合的最显著之处在于最初加入反应体系中的过渡金属配合物是处于高氧化价态的,而不再是低氧化价态,并且不需要有机卤化物作引发剂.除此之外,以往文献报道的反向 ATRP 体系^[2-4]中还均包含传统的自由基聚合引发剂如 AIBN、BPO 等,用以产生初级自由基.体系中的初

级自由基与高价过渡金属配合物发生可逆原子转移反应,从而使自由基被可逆钝化.

本文提出了一个新的反向 ATRP 催化体系.与其它体系相比,此体系的最大特点是不包含任何传统自由基聚合的引发剂,也成功实现了甲基丙烯酸丁酯的“活性”/可控聚合.

1 主要试剂

甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的精制:用 5% 的氢氧化钠水溶液洗涤数次至无色,然后用蒸馏水洗至中性,分去水层后,加入足量无水硫酸钠,充分摇匀后干燥 24 h 以上,减压蒸馏.三氯化铁 (AR, 北京朝阳通惠化工厂生产)、三苯基膦 (CP, 北京亚太精细化工公事生产) 未经进一步处理直接使用.

2 催化剂的制备

将物质的量之比为 1:2 的 FeCl_3 与 PPh_3 称量后同放于锥形瓶中,加入适量丙酮,之后立即鼓入氮气约 5 min.将瓶盖旋紧,在室温下放置至少 24 h,用前于常温下在真空烘箱中除去溶剂丙酮.扩链实验所用催化剂的制备方法与此相同,只是将其中的 FeCl_3 换成了 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3 聚合过程

按照设计要求的物质的量之比,将催化剂、单体称量后同放于锥形瓶中,适当搅拌,之后使其静置一段时间,将瓶中上层清液均匀分装于 5~6 个约 10 mL 的反应瓶中,分别在各反应瓶中鼓泡充氮气 5 min,之后将反应瓶密封,放入预先调好温度的烘箱内.以后每隔一定时间取出一反应瓶,将其迅速冷却至室温.用大量无水甲醇沉淀出聚合物,再经洗涤、干燥得到纯聚合物.

4 实验所用主要仪器设备

测定聚合物数均相对分子质量 $\bar{M}_n$ 及其分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 所用仪器为 Waters 150C 高温凝胶渗透色谱仪, 测定参数为: 标准样品为窄分布聚苯乙烯标样; 凝胶柱为 Waters Styragel HT 10^2 nm, 10^3 nm, 10^4 nm 各一支; 流动相为四氢呋喃; 测试温度 35°C ; 流速 1 mL/min ; 检测器为示差折光检测器。

5 结果

表 1 为本催化体系存在下甲基丙烯酸丁酯的聚合反应结果。

Table 1 Polymerization results of butyl methacrylate catalyzed by $\text{FeCl}_3/2\text{PPh}_3$

No	Time (h)	Conv (%)	$\bar{M}_n$ ($\times 10^4$)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	1.50	0	—	—
2	1.92	19.1	4.298	1.17
3	2.33	30.1	5.031	1.19
4	3.25	42.5	6.548	1.20
5	5.00	58.2	7.961	1.22
6	9.00	80.3	8.987	1.22

$[\text{FeCl}_3]:[\text{PPh}_3]:[\text{BMA}] = 3:6:100$, $[\text{FeCl}_3] = 0.186\text{ mol/L}$

$T = 95^\circ\text{C}$

图 1 是该反应的动力学曲线, 该图显示 $\ln([M]_0/[M])$ - t 间具有极好的线性相关性。

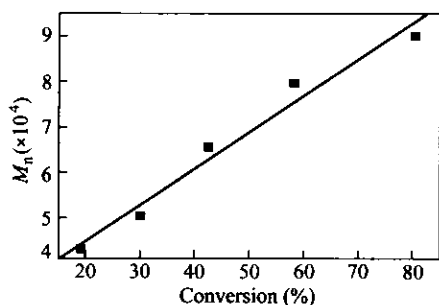


Fig. 1 Kinetics plot of butyl methacrylate polymerization

$[\text{FeCl}_3]:[\text{PPh}_3]:[\text{BMA}] = 3:6:100$, $[\text{FeCl}_3] =$

0.186 mol/L , $T = 95^\circ\text{C}$

聚合物的数均相对分子质量与单体转化率间的关系如图 2 所示。

图 2 显示, 所得聚合物的数均相对分子质量随单体转化率线性增长。说明在整个反应过程中自由基浓度均保持恒定。这是一个体系实现“活性”聚合的前提条件之一。表 1 显示, 在本催化体系存在下所得聚合物的相对分子质量分布均较

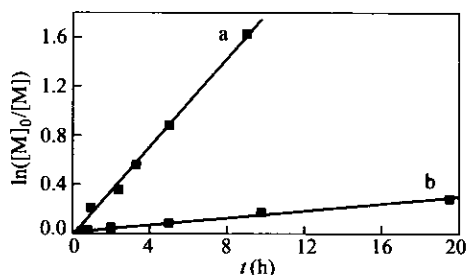


Fig. 2 Dependence of $\bar{M}_n$ on monomer conversion

$[\text{FeCl}_3]:[\text{PPh}_3]:[\text{BMA}] = 3:6:100$, $[\text{FeCl}_3] =$

0.186 mol/L , $T = 95^\circ\text{C}$

窄, 说明反应过程中自由基与铁配合物间的可逆原子转移速率较快。

以上结果表明, 在本文提出的催化体系存在下, 不借助任何传统自由基聚合引发剂, 甲基丙烯酸丁酯的聚合具有了“活性”/可控聚合的特征。

为进一步验证上述反应所得聚合物端基仍有反应活性, 本文进行了 $T = 85^\circ\text{C}$ 下的扩链实验。先在三价铁催化剂混合物 (浓度 $T = 95^\circ\text{C}$ 时) 存在下使 BMA 反应 5 h, 将所得聚合物 (I) 的一部分溶解于 BMA 单体中, 加入相同浓度的亚铁配合物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/2\text{PPh}_3$) 的混合物继续反应 5 h, 得聚合物 (II)。GPC 测试结果表明, 聚合物 (II) 的数均相对分子质量 ($\bar{M}_n = 94790$) 大于聚合物 (I) 的数均相对分子质量 ($\bar{M}_n = 47000$), 且聚合物 (II) 的 GPC 图谱上只存在一个高分子峰。聚合物 (I) 的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.14$, 聚合物 (II) 的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.25$ 。扩链实验表明, 在三价铁配合物催化作用下所得聚合物具有继续引发新加入单体聚合的能力, 即仍然保持着聚合活性。这说明其分子末端带有 Cl 原子, 此反应的 ATRP 反应机理也籍此得以验证。

但是, 上述反应仍存在着如下问题, 即虽然总体上说所得聚合物的相对分子质量分布较窄, 但随着单体转化率的增大, 聚合物的相对分子质量分布有逐渐变宽的趋势, 这可能与引发反应不够快有关。

除此之外, 本文还分别选择 $T = 85^\circ\text{C}$ 和 $T = 65^\circ\text{C}$ 作了对比实验。实验结果表明, 反应温度越高, 聚合速度越大; 在单体转化率相同条件下, 反应温度越高, 所得聚合物的数均相对分子质量越小。这一结果说明, 提高反应温度可导致体系中增长链的数目增多, 从而也使聚合速率增大。但到目前为止, 对于聚合过程中的引发反应过程, 特别是

体系中初级自由基的产生来源还有待深入的研究。

以上结果表明,本文所提出的催化剂对甲基丙烯酸丁酯实现反向 ATRP“活性”聚合是有效的;

同时说明只要有合适的催化剂,在不添加传统自由基聚合引发剂的情况下,反向 ATRP“活性”聚合同样可以发生。

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- 2 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 7692 ~ 7696
- 3 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573
- 4 Moineau C, Dubois Ph, Jerome R, Senninger T, Teyssier Ph. *Macromolecules*, 1998, 31: 545 ~ 547

“LIVING”RADICAL POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE BY A REVERSE ATRP PROCESS

WANG Wenjun, DONG Yuping, LI Qianshu

(*School of Chemical Engineering & Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

Abstract A new efficient catalyst system($\text{FeCl}_3/2\text{PPh}_3$) for the “living”/controlled radical polymerization of butyl methacrylate by a reverse ATRP process was reported in this paper. With the presence of this catalyst system, the number-average molecular weights of the obtained polymer increased in direct proportion with monomer conversion, and the MWDs (molecular weight distributions) were narrow throughout the reactions($1.17 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.22$). This reaction system did not include the conventional initiators which were used to generate the primary radicals.

Key words Butyl methacrylate, “Living” radical polymerization, Reverse ATRP