

甲基丙烯酸甲酯的室温原子转移 自由基聚合研究

张 良, 刘 方

(盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:以常见的引发(EBiB)和催化体系(CuBr/Bpy)实现了甲基丙烯酸甲酯的室温原子转移自由基聚合,对聚合进行了动力学研究,研究了温度对聚合速率的影响,对聚合物化学结构进行了验证并进行了扩链,结果表明聚合符合原子转移自由基聚合机理。

关键词:甲基丙烯酸甲酯;原子转移自由基聚合;室温

中图分类号:TQ316.32

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2011)04-0009-04

原子转移自由基聚合(ATRP)方法是1995年由Matyjaszewski^[1]和Sawamoto^[2]课题组几乎同时发现的,这种聚合方法是以可逆的卤原子转移为基础,通过氧化还原反应,卤原子从有活性的烷基卤化物(R-X)上转移到低价的过渡金属化合物上,形成烷基自由基(R·)和高价态的金属络合物(X-Mⁿ⁺¹Y/Ligand盐)。烷基自由基与单体发生加成反应,生成中间体(R-M·),再从高价态的金属络合物中夺取卤素,如此往复循环,伴随着

自由基活性种与大分子有机卤化物休眠种之间的可逆动态平衡,实现对聚合反应的有效控制(见图1)。ATRP兼具自由基聚合和活性聚合的优点,适用单体范围广,在较温和的条件下经过简单的合成路线就可合成指定分子结构、窄分子量分布的聚合物。这种技术的出现开辟了活性聚合的新领域,为进行聚合物分子设计开辟了一条新途径,能较容易的合成嵌段、接枝、星形、梳形、超枝化等聚合物。

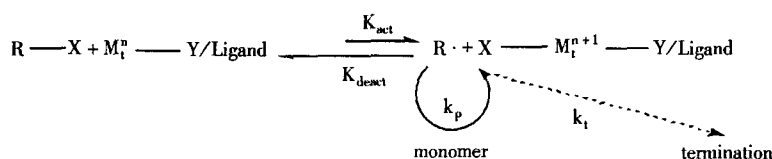


图1 ATRP的机理

Fig. 1 Schematic mechanism of ATRP

通常,ATRP在比较高的温度下进行(70℃以上),这样可以提高催化体系(尤其是低价的过渡金属化合物)的溶解性,此外,对活性比较低的单体(如苯乙烯),升高温度可以提高聚合速率。但在一些研究工作中,通过对引发剂^[3]、催化体系^[4]、溶剂^[5]等的优化,已经成功实现了室温ATRP。室温ATRP归纳起来有如下优点:(1)可以有效减少自发的热聚(如苯乙烯)以及其他副反

应;(2)室温聚合可以更好的控制反应,这有利于合成结构规整的聚合物;(3)高温ATRP有时会产生端基损失的现象^[6],室温ATRP则会有效减少或消除这些现象;(4)从商业角度考虑,如果聚合能在室温进行并且保持较高的速度,可以有效减少设备运作和能源消耗的费用^[7]。此外,一些特殊结构的聚合组分,如手性引发剂和手性单体,对升温敏感,室温聚合也能更好的控制聚合过程

收稿日期:2011-09-08

作者简介:张良(1977-),男,江苏建湖人,讲师,博士,主要研究方向为可控/活性自由基聚合。

和聚合物分子量及其分布。对一些室温 ATRP 仍能保持较高的聚合速率,已经有一些工作做了尝试性研究^[8,9],试图研究聚合速率与引发剂、单体结构以及催化体系、溶剂性质之间的关系,但至今仍缺少这方面比较系统的研究工作。

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是常见的自由基聚合单体,本文采用经典的引发催化体系,以 2-溴异丁酸乙酯(EBiB)为引发剂,溴化亚铜(CuBr)/2,2'-联吡啶(Bpy)为催化体系,成功实现了 MMA 的室温 ATRP。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

MMA(国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 98\%$):经 5% NaOH 溶液洗涤 3 次,去离子水洗涤 3 次,减压蒸馏后使用;溴化亚铜(CuBr,国药集团化学试剂有限公司,纯度 $\geq 98.5\%$)用冰醋酸洗涤,再用甲醇洗涤后真空干燥,得白色粉末;2-溴异丁酸乙酯(EBiB,梯希爱上海化成工业发展有限公司,纯度 $\geq 98\%$):未经提纯直接使用;2,2'-联吡啶(Bpy,百灵威化学技术有限公司,纯度 $\geq 99\%$):未经提纯直接使用;四氢呋喃(THF,江苏强盛化工有限公司,纯度 $\geq 99\%$):未经提纯直接使用;其余均为市售常见化学试剂,未经提纯直接使用。

1.2 聚合与纯化

按配比将 CuBr、Bpy、引发剂、MMA、环己酮加入 25 mL 圆底烧瓶,抽真空、充氮气,反复 3 次后用翻口橡皮塞封口,在设定温度下聚合。在设定的时间用注射器抽样,样品用适量 THF 稀释,再将稀释后的溶液滴加到含有质量分数为 5% 稀盐酸的大量甲醇溶液中,析出聚合物,抽滤,真空室温下干燥至恒重。

1.3 分析与测试

转化率用称重法测定。聚合物分子量分布用 Waters 公司 1515 型 GPC 测定,流动相为四氢呋喃,柱温 30 ℃,PMMA 标样校正。¹H NMR 用 NOVA 400 MHz NMR 核磁共振仪,CDCl₃ 为溶剂测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学研究

在室温(30 ℃)引发下,以环己酮为溶剂,聚合动力学曲线如图 2 所示。由图 2 看出,ln([M]₀/[M])对聚合时间符合线性关系,表明

MMA 的 ATRP 反应对单体转化是一级反应,在聚合过程中活性种的数量保持恒定。聚合经过 24 h 单体转化率可以达到 81.6%,说明反应虽然在室温进行,但仍具有很高的活性,这与引发剂的结构有一定关系。Matyjaszewski 课题组^[10]对引发剂结构与 ATRP 聚合反应速率的关系做过比较系统的研究,并得到以下结论:卤原子连接的碳如果是叔碳,引发剂活性最高,其次是仲碳,连接伯碳引发剂活性最低;引发剂 α 取代位的基团电负性越强,引发剂活性越高;卤原子是溴的引发剂活性要比氯高出好几倍。从结构上分析,EBiB 的卤原子为溴,其引发活性要高于氯代引发剂数倍;卤原子连接在叔碳上,使其活性要明显高于卤原子连在伯碳和仲碳的引发剂;此外,引发剂的酯基是个强吸电子基团,这也使得引发剂碳溴键容易断裂,从而使引发剂具有很高的活性。

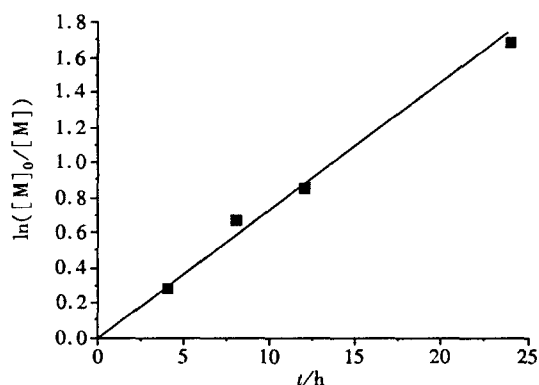


图 2 反应速率与聚合时间的关系

Fig. 2 Time dependence of ln([M]₀/[M])

in cyclohexanone (50% v/v) at 30 ℃

([MMA]₀/[EBiB]₀/[CuBr]₀/[Bpy]₀ = 200/1/1/2)

得到聚合物的数均分子量(M_n)随转化率增加而线性增加,聚合过程中,分子量分布指数比较窄,在 1.07 ~ 1.15 范围内(如图 3 所示)。图 3 还标出了聚合物分子量的理论值,这些值都低于聚合物分子量的实际值,这表明聚合过程中引发效率相对较低。通常高活性引发剂在聚合初期的很短时间内会产生比较多的自由基,所以会导致聚合初期的大量终止,进而导致引发效率的下降^[11]。

2.2 聚合温度的影响

本工作还研究了温度对聚合的影响,在 30 ℃ 和 60 ℃ 反应条件下,聚合动力学点如图 4 所示,由于聚合速率与表观速率常数符合以下计算公

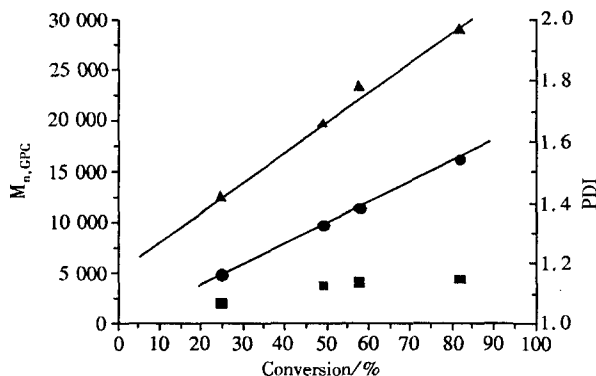


图3 数均分子量和分子量分布指数与转化率的关系

Fig. 3 Dependence of M_n and M_w/M_n on conversions in cyclohexanone (50% v/v) at 30 °C ($[MMA]_0/[EBiB]_0/[CuBr]_0/[Bpy]_0 = 200/1/1/2$; ▲ M_n (GPC), ● M_n (T), ■ PDI)

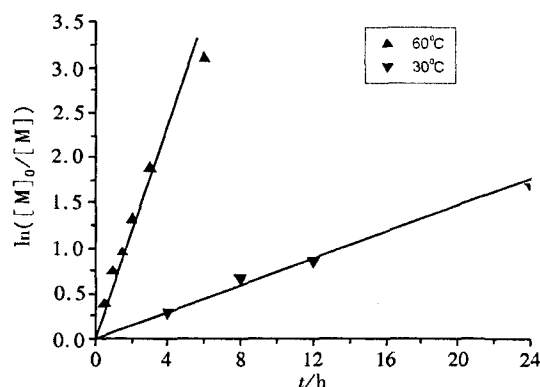


图4 温度对聚合速率的影响

Fig. 4 Kinetic plots at different temperature in cyclohexanone (50% v/v) ($[MMA]_0/[EBiB]_0/[CuBr]_0/[Bpy]_0 = 200/1/1/2$)

式^[12]:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[P_n^*][M] = k_p^{app}[M]$$

将上式积分得:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^{app} t$$

这样,求得斜率就可求得聚合表观速率常数 k_p^{app} ,按上述公式计算得到聚合的速率常数分别为 $1.99 \times 10^{-5} s^{-1}$ (30 °C) 和 $1.82 \times 10^{-4} s^{-1}$ (60 °C),这表明温度提高 30 °C,聚合速率提高近 10 倍,温度对聚合速率的影响非常明显。除了引发剂结构和温度外,ATRP 中的催化体系和溶剂(种类和用量)也明显的影响着聚合体系的速率常数^[11]。另外,相对于另一种常用自由基聚合用单

体苯乙烯, MMA 的聚合活性要高出许多,我们以同样的聚合体系对苯乙烯聚合,发现在 30 °C 下反应 72 h,几乎没有得到聚合产物,将温度升高至 90 °C 反应 2 h,苯乙烯单体转化率为 19.5%,数均分子量为 170 000,而分子量分布指数为 1.87,这说明聚合已失控,聚合已不符合 ATRP 机理,EBiB 作为引发剂并不适合该反应体系,这可能是由于引发剂与单体结构的匹配性不好^[11]。聚合体系的综合作用,使得 MMA 的室温 ATRP 可以实现,通过改变引发、催化体系的配比,该聚合体系还可以进一步优化。

2.3 结构表征

本工作通过 1H NMR 对所得聚合物的结构进行了验证,所得聚合物的谱图如图 5 所示,根据 ATRP 机理,引发基团会留到聚合物的 α 端,卤素原子则会留到聚合物的 ω 端。化学位移在 4.04×10^{-6} 处的出峰对应引发剂 EBiB 上的亚甲基质子氢,这表明引发剂基团已经留在了 PMMA 的 α 端。化学位移在 3.73×10^{-6} 的出峰对应链端甲酯基上的质子氢, Sawamoto 等曾经报道过,这个质子峰是由 PMMA 上其它甲酯基上的质子峰漂移得到的,由于 $\omega - Br$ 的吸电子作用,使得 3.60×10^{-6} 处甲酯基上的质子峰向低场漂移,结果得到 3.73×10^{-6} 处的质子峰^[13]。这样的化学结构使得 PMMA 仍具有化学活性,可以作为大分子引发剂继续引发单体进行原子转移自由基聚合。

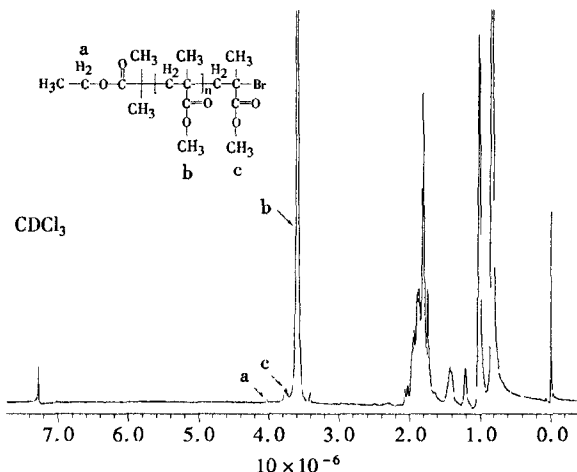
图5 PMMA 的 1H NMR 谱图

Fig. 5 1H NMR of PMMA initiated with EBiB at $M_n = 9\ 200$ and PDI = 1.12

2.4 聚合物扩链

为进一步验证聚合是按 ATRP 机理进行的,

本工作还进行了扩链反应,在溶剂环己酮中,同样采用室温(30 ℃) ATRP,以得到的 PMMA 为大分子引发剂引发聚合,结果如图 6 所示,反应时间 24 h,转化率为 23.7%,扩链产物分子量从 13 000 增加到 19 500,分子量分布指数由 1.13 升至 1.32,仍然比较窄,较好的说明了聚合物为活性/可控聚合产物。

3 结论

以经典的引发、催化体系 EBiB/CuBr/Bpy 成功实现了 MMA 的室温(30 ℃) ATRP,用¹H NMR 对聚合物结构进行了验证,成功扩链进一步表明聚合符合 ATRP 机理,聚合具有比较高的活性,反应体系还可以进一步优化。

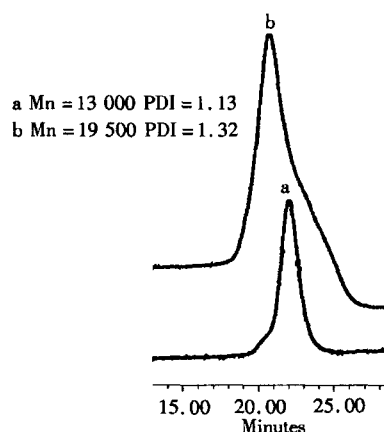


图 6 扩链前(a)、后(b) GPC 流出曲线
Fig. 6 GPC curves of PMMA before (a) and after (b) chain extension in cyclohexanone ($v_{\text{cyclohexanone}}/v_{\text{MMA}} = 2/1$) ($[\text{MMA}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{Bpy}]_0 = 200/1/1/2$)

参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled Living Radical Polymerization - Halogen Atom - Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu(I)/Cu(II) Redox Process[J]. *Macromolecules*, 1995,28:7 901 - 7 910.
- [2] Kato M, Sawamoto M, Higashimura T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris - (triphenylphosphine) ruthenium(II) /Methylaluminum Bis(2,6 - di - tert - butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 1995,28:1 721 - 1 723.
- [3] Yuan X, Lu J M, Xu Q F, et al. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 2 - (4 - Chloromethyl - phenyl) - benzoxazole with High Activity and Fluorescent Property[J]. *Polymer*, 2005,46:9 186 - 9 191.
- [4] Krishnan R, Srinivasan K S V. Room Temperature Atom Transfer Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate Mediated by Copper(I)/N - alkyl - 2 - pyridylmethanimine Complexes[J]. *Macromolecules*, 2004,37:3 614 - 3 622.
- [5] Ye J D, Narain R. Atom Transfer Radical Polymerization of N - Isopropylacrylamide: Nature of Solvent and Temperature [J]. *J Phys Chem B*, 2009,113:676 - 681.
- [6] Matyjaszewski K, Davis K, Patten T E, et al. Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene[J]. *Tetrahedron*, 1997,5:15 321 - 15 329.
- [7] Chatterjee D P, Chatterjee U, Mandal B M. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at Ambient Temperature Using Soluble Cu(I) Complex Catalysts Formed with Mixed Ligands of Multidentate Amines and Halide Ions[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004,42:4 132 - 1 142.
- [8] Kimani S M, Moratti S C. Ambient - Temperature Copper - Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylates in Ethylene Glycol Solvents[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2005,43:1 588 - 1 598.
- [9] Munirasu S, Dhamodharan R. Very Rapid Copper - Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Benzyl Methacrylate at Ambient Temperature[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004,42:1 053 - 1 057.
- [10] Tang W, Kwak Y W, Matyjaszewski K, et al. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants[J]. *JACS*, 2008,130:10 702 - 10 713.
- [11] Matyjaszewski K, Xia J X. Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Chem Rev*, 2001,101:2 921 - 2 990.
- [12] Zhu G H, Zhang L F, Zhu X L, et al. Iron - Mediated ICAR ATRP of Methyl Methacrylate[J]. *Macromolecules*, 2011, 44:3 233 - 3 239.
- [13] Audo T, Kamigaito M, Sawamoto M. Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate [J]. *Macromolecules*, 1997,30:4 507 - 4 510.

(下转第 48 页)

参考文献:

- [1] Klaus Loffelmann. Microsoft Visual Basic 2010 Developer's Handbook[M]. Washington: MICROSOFT PR, 2011.
- [2] 王金城, 王旭, 席剑辉. 一种基于 RS-485 的远程通讯系统软件实现[J]. 微计算机信息, 2001, 17(9): 38-40.
- [3] Rod Stephens. Visual Basic 2010 Programmer's Reference[M]. Washington: WROX PR/PEER INFORMATION INC. 2010.
- [4] Bill Sheldon, 彭琚. Visual Basic 2010 & .NET 4 高级编程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.

Serial Communication System Based on Visual Basic 2010 and Multiple MCUs

ZHOU Jun-qi, YU Hao

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing Forest University, Nanjing Jiangsu 210037, China)

Abstract: This article describes the multi-machine communication system based on RS-485 serial port standard. A communication network is established which use PC as the host, with multiple STC MCUs. Given the RS-485 communication network interface hardware design, this article specifically describes the establishment of serial port communication on the Visual Basic 2010 programming environment. Moreover, given the RS-485 multi-machine communication software design, the module flow chart and key programs are described.

Keywords: RS-485; Visual Basic 2010; Serial Port; multi-thread; multi-machine communication

(责任编辑: 沈建新)

(上接第 12 页)

Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Methyl Methacrylate (MMA) at Ambient Temperature

ZHANG Liang, LIU Fang

(School of Material Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: This paper describes the application of atom transferring radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA) at ambient temperature (30 °C) by using ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB)/CuBr/Bpy as initiating system and cyclohexanone as solvent. The polymerizations of MMA conform to first order kinetic behavior, and the molecular weight linearly increases with the monomer conversion. Furthermore the polydispersity indexes (PDI) remain in low values (1.07 ~ 1.15). The polymerization rate increases as increasing the reaction temperature. Obtained polymers have been successfully conducted chain extension by using polymer as a macro-initiator and resulted polymers were characterized by NMR, GPC.

Keywords: methyl methacrylate (MMA); atom transfer radical polymerization (ATRP); ambient temperature

(责任编辑: 范大和)