

多卤化物引发苯乙烯原子转移自由基聚合官能度的研究

闫新华¹ 王琳^{1,2*} 戴云¹ 石艳²

(1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以四氯化碳和三氯乙酸甲酯分别与苯乙烯(St)发生原子转移自由基加成反应,合成了多官能卤化物 1-苯基-1,3,3,3-四氯丙烷(TCPP)和 2,2,4-三氯-4-苯基丁酸甲酯(MTCPB),然后分别以 TCPP 和 MTCPB 为引发剂、氯化亚铜为催化剂、2,2-联吡啶为配体,进行 St 的原子转移自由基聚合反应。采用核磁氢谱和凝胶渗透色谱对聚合物结构和分子量进行分析表征,结果表明:聚合物分子量与单体转化率之间存在较好的线性关系;TCPP 和 MTCPB 都是 St 原子转移自由基聚合的双官能度引发剂。

关键词: 原子转移自由基聚合(ATRP);多卤化物;苯乙烯;官能度

中图分类号: O632

卤代烷是典型的原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂,Sawamoto等^[1]以钌为催化剂、多卤代烃 CHCl_3 和 CCl_4 为引发剂,成功进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP,但在相同情况下 CH_2Cl_2 和 CH_3Cl 却不能引发 MMA 聚合,说明 CHCl_3 为单官能度引发剂。Teyssie等^[2]以镍为催化剂也成功实现 CCl_4 引发 MMA 的 ATRP。Matyjaszewski等^[3]对 St 做了进一步的研究,发现以 $\text{CuCl}(\text{BPY})_3$ 为催化剂进行 St 的 ATRP 时, CCl_4 是多官能引发剂。Destarac等^[4]对多卤化物与 St 发生低聚反应进行了研究,认为 CCl_4 与三氯乙酸甲酯引发 St 的聚合为多官能度聚合,但无明确的官能度。如果能够测出多卤化物引发聚合的官能度,将对分子结构设计有重要意义。

本文以四氯化碳(CCl_4)与 St 的原子转移自由基加成反应(ATRA)加成产物 1,1,1,3-四氯-3-苯基丙烷(TCPP)和三氯乙酸甲酯与 St 的 ATRA 加成产物 2,2,4-三氯-4-苯基丁酸甲酯(MTCPB)分别为引发剂,引发 St 的 ATRP,并测定了它们的官能度。

1 实验部分

1.1 原料

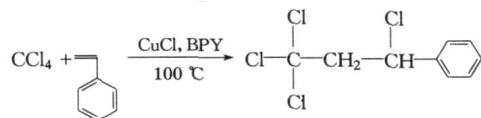
苯乙烯(St),聚合级,燕山石化公司,聚合前减压精馏,截取中间馏份,加入无水硫酸镁干燥脱水,

置于冰柜中保存;氯化亚铜(CuCl),上海振兴试剂厂,用稀醋酸反复进行浸泡,直至上层清液无色,过滤后用丙酮反复洗涤,然后真空干燥,避光保存;二甲苯,北京化工厂,蒸馏精制,截取中间馏份,加入无水硫酸镁干燥脱水。其他试剂均为分析纯。

1.2 TCPP 的合成

在带有磁力搅拌子的干燥两口瓶中加入 St 3.1 g (30 mmol)、 CCl_4 13.8 g (90 mmol)、 CuCl 0.15 g (1.5 mmol)、BPY 0.47 g (3 mmol)、丁腈 30 mL。密封后抽真空—充氩气反复数次排除氧,100 油浴中反应 15 h。反应溶液经氧化铝柱吸附,石油醚洗脱,除去 CuCl 及部分 BPY,在 30 下旋转蒸发除去石油醚、丁腈及少量的四氯化碳得粗产品。将所得粗产品用石油醚做洗脱剂进行柱分离(160-200 目硅胶为填料),得无色产品 TCPP,收率 > 80 % (以 St 为基准)。

TCPP 的合成路线如下:



1.3 MTCPB 的合成

反应操作、条件和 1.2 节相同。St 3.1 g (30 mmol)、三氯乙酸甲酯 7.1 g (40 mmol)、 CuCl 0.2376 g (2.4 mmol)、BPY 0.7497 g (4.8 mmol)、乙腈 30 mL。所得粗产品进行柱分离,以 1:2 的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为淋洗剂,得到浅黄色液态产品 MTCPB,收率 > 80 %。

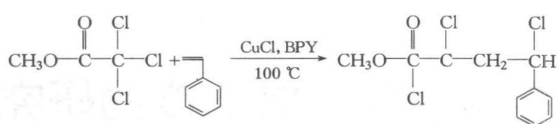
MTCPB 合成路线如下式所示:

收稿日期: 2007-04-05

第一作者: 男,1981 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: myxbwanglin@163.com



1.4 TCPP为引发剂引发 St 的 ATRP

在带有磁力搅拌子的干燥两口瓶中加入 St 10 g (96 mmol)、TCPP 0.258 g (1 mmol)、CuCl 0.0989 g (1 mmol)、BPy 0.3124 g (2 mmol)、二甲苯 10 g。密封后抽真空—充氩气反复数次排除氧,置于 130 油浴中反应,按一定时间段取样,以四氢呋喃溶解所得聚合物,用大量甲醇沉淀,50 以下真空干燥样品至恒重。

1.5 MTCPB为引发剂引发 St 的 ATRP

反应条件与 1.4 节相同, St 15 g (144 mmol)、MTCPB 0.2140 g (0.75 mmol)、CuCl 0.0742 g (0.75 mmol)、BPy 0.2343 g (1.5 mmol)、二甲苯 15 g。

1.6 ^1H NMR 和 GPC 表征

^1H NMR 图谱用 Bruker AV 600 型核磁共振谱仪测定。聚合物的分子量及其分布用 Tosoh HLC-8220 GPC 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定,温度 40,淋洗剂四氢呋喃,流速 1 mL/min,柱子 TSKgel Supermultipor HZM-M $\times 2$,用线性聚苯乙烯 (PS) 标样对色谱柱进行校正。

2 结果与讨论

2.1 TCPP 引发 St 的 ATRP 反应

图 1 是 1.2 节合成所得产物的核磁氢谱。图中 $\delta = 7.3 \sim 7.6$ 处的化学位移峰 a 对应于苯环上的氢原子,面积 $S_a = 5.128$; $\delta = 5.3$ 处的化学位移峰 c 对应于次甲基处一个氢原子的吸收峰, $S_c = 1.003$; $\delta = 3.4 \sim 3.7$ 处的化学位移峰 d 对应于亚甲基处两个氢原子的吸收峰, $S_d = 2.285$ 。这 3 处峰的面积比约为 5:1:2, b 处为溶剂 CDCl_3 的峰。这恰与目标产

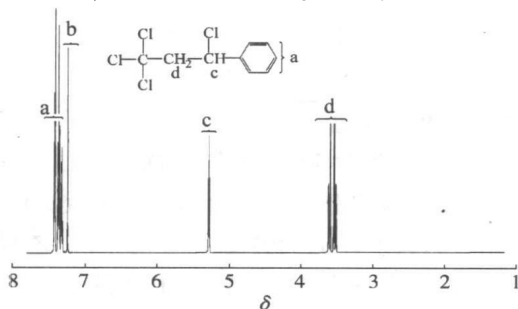


图 1 TCPP 的 ^1H NMR 谱图 (溶剂: CDCl_3)

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of TCPP (solvent: CDCl_3)

物中 3 种氢原子的个数比相符,表明得到的产物为 TCPP。

对 TCPP 引发 St 的 ATRP 进行了动力学研究,结果发现 TCPP 引发 St 聚合时表现出较好的活性聚合行为, $\ln([M]_0/[M])$ 与时间、聚合物分子量与单体转化率之间都存在较好的线性关系。图 2a 中可以看出聚合物实测分子量与理论分子量较接近,并且分子量分布窄 (图 2c)。为验证 TCPP 引发苯乙烯聚合时的官能度,对 TCPP 引发苯乙烯聚合时所得两个不同分子量产品的核磁谱图进行了分析 (见图 3)。图 3a 中 $\delta = 6.3 \sim 7.4$ 处的化学位移峰 a 对应于苯环上的氢原子,面积 $S_a = 5.304$; $\delta = 4.2 \sim 4.5$ 处的化学位移峰 b 对应于聚苯乙烯末端次甲基处一个氢原子的吸收峰, $S_b = 0.069$; d 处为溶剂峰。由 GPC 所测分子量 $M_n = 3300$, 可以计算出 PS 大分子链的平均聚合度为 $3300/104 = 32$ 。 S_a/S_b 之

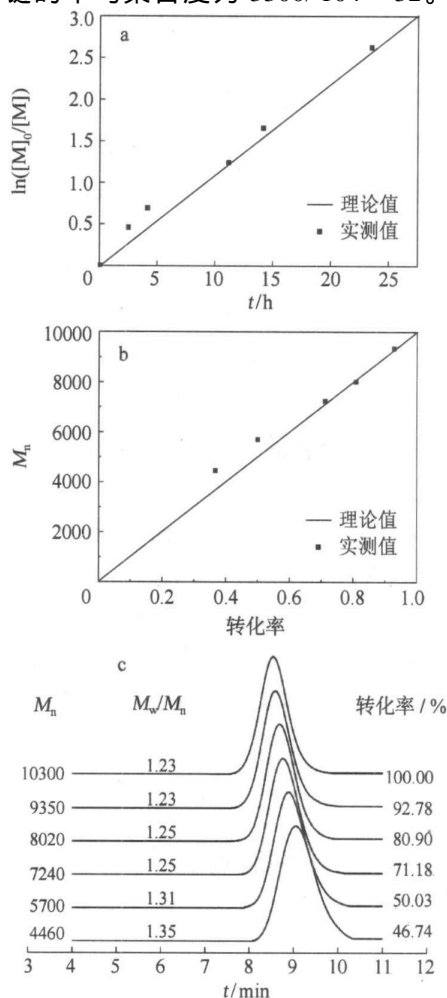


图 2 TCPP 引发苯乙烯聚合的动力学曲线

Fig. 2 Kinetics plots for ATRP of St initiated by TCPP

比等于所有 PS 苯环上氢原子数的总和与所有末端次甲基氢原子数总和之比,图中 S_a/S_b 之比约为 77,每个苯环上有 5 个氢,则 PS 中每个支链(PS-Cl)的平均聚合度为 $77/5=16$ 。这样,按照 PS 苯环上氢原子数的总和与所有末端次甲基氢原子数总和之比计算的聚合度恰好为 GPC 测试结果的 0.5 倍,而 GPC 测试的分子量结果是真实的,这说明每个 PS 大分子含有两个次甲基末端。图 3(b)中,峰面积 $S_a=5.075$, $S_b=0.035$,且 S_a/S_b 之比约为 112,计算结果也表明聚合物末端含有两个次甲基。这说明 TCPB 引发 St 聚合为双官能度引发剂,即引发剂中有两个氯原子引发了 St 聚合。

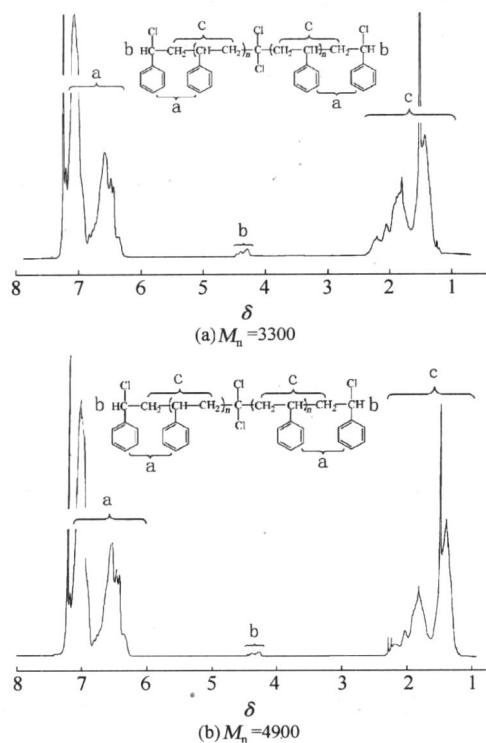


图 3 TCPB 引发聚合所得 PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(CDCl_3)

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS initiated with TCPB

2.2 MTCPB 引发 St 的 ATRP 反应

按 1.3 节合成所得产物的核磁谱图见图 4。图中 $\delta=7.2\sim 7.5$ 处的化学位移峰 a 对应于苯环上 5 个氢原子的吸收峰,面积 $S_a=4.279$; $\delta=5.15$ 处的化学位移峰 c 对应于次甲基处一个氢原子的吸收峰, $S_c=0.841$; $\delta=3.1\sim 3.4$ 处的化学位移峰 e 对应于亚甲基上两个氢原子的吸收峰, $S_e=1.698$;

$\delta=3.6$ 处的化学位移峰 d 对应于甲氧基的甲基上 3 个氢原子的吸收峰, $S_d=2.481$; 4 处峰的面积比约为 5:1:2:3, b 处为溶剂峰,这恰与目标产物中 4 种氢

原子的个数比相符,表明得到的产物为 MTCPB。

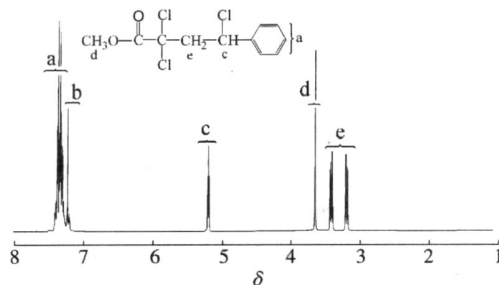


图 4 MTCPB 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(CDCl_3)

Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MTCPB

对 MTCPB 引发苯乙烯的 ATRP 聚合动力学进行了研究,发现 MTCPB 引发苯乙烯的聚合也表现出较好的活性聚合行为, $\ln([M]_0/[M])$ 与时间、聚合物分子量与单体转化率之间都存在较好的线性关系。可以看出聚合物实测分子量与理论分子量较接近,分子量分布也很窄(图 5)

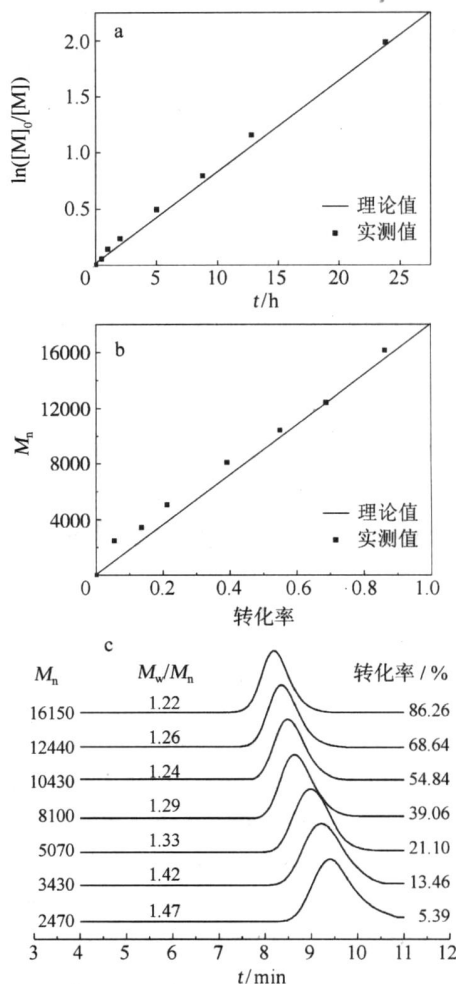


图 5 MTCPB 引发苯乙烯聚合的动力学曲线

Fig. 5 Kinetics plots for ATRP of St initiated by MTCPB

分子量为 5100 聚合物的核磁图谱见图 6。图中 $\delta = 6.2 \sim 7.4$ 处的化学位移峰 a 对应于苯环上的氢原子, 面积 $S_a = 5.169$; $\delta = 1.2 \sim 2.4$ 处的化学位移峰 d 对应于聚合物中亚甲基与次甲基氢原子; $\delta = 4.38$ 处的化学位移峰 b 对应于聚合物末端氢原子, $S_b = 0.047$; e 处为溶剂峰; * 号处为四氢呋喃的 2 个峰。由 GPC 所测分子量 $M_n = 5100$, 可以计算出 PS 大分子链的平均聚合度为 $5100/104 = 49$ 。图 6 中 S_a/S_b 之比约为 110, 按照与图 3 同样的过程进行计算, 计算结果表明聚合物末端含有两个次甲基。同时本文也测定了分子量为 6000 的聚合物, 仍得到了同样的结果。这说明 MTCPB 引发苯乙烯聚合也为双官能度引发剂。

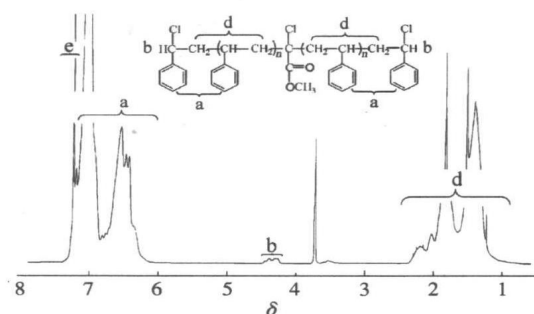


图 6 MTCPB 引发聚合所得 PS ($M_n = 5100$) 的 ^1H -NMR 谱图 (CDCl_3)

Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of PS initiated with MTCPB

3 结论

(1) 四氯化碳和三氯乙酸甲酯分别与苯乙烯

(St) 发生原子转移自由基加成反应合成了多官能卤化物 TCPP 和 MTCPB。

(2) 分别以 TCPP 和 MTCPB 为引发剂引发 St 的 ATRP, 结果发现两种聚合反应都为可控聚合过程, $\ln([M]_0/[M])$ 与时间、聚合物分子量与单体转化率都成线性关系, 并且得出 TCPP 和 MTCPB 都是 St 的双官能度引发剂。

参考文献:

- [1] MITSURU K, MASAMI K, MITSUO S, et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium(II) complex [J]. *Macromolecules*, 1996, 28: 1721 - 1723.
- [2] GRANEL C, DUBOIS PH, JIRROME R, et al. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) complex [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 8576 - 8582.
- [3] DESTARAC M, MATYJASZEWSKI K, BOUTEVIN B. Polychloroalkane initiators in copper-catalyzed atom transfer radical polymerization of (meth) acrylates [J]. *Macromolecule Chemistry and Physics*, 2000, 201: 265 - 272.
- [4] DESTARAC M, BESSIERE J M, BOUTEVIN B. Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by polychloroalkanes and catalyzed by $\text{CuCl}/2,2\text{-Bipyridine}$: A Kinetic and Mechanistic Study [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 2933 - 2947.

Functionality of polychloroalkane initiators for the ATRP of styrene

YAN XinHua¹ WANG Lin^{1,2} DAI Yun¹ SHI Yan²

(1. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming Yunnan 650031;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: 1, 1, 1, 3-Tetrachloro-3-phenylpropane (TCPP) and methyl 2, 2, 4-trichloro-4-phenylbutyrate (MTCPB) have been synthesized via atom transfer radical addition from styrene with carbon tetrachloride and methyl trichloroacetate respectively. When they were used as initiators for atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene in the presence of the cuprous chloride (CuCl)/2,2-bipyridine catalyst system, a controlled polymerization process was achieved with the resulting polystyrene (PS) having number-average molecular weights which increased with monomer conversion and narrow molecular weight distributions. The number-average molecular weights and structure of the PS as characterized by ^1H -NMR and gel permeation chromatography (GPC) showed that TCPP and MTCPB both act as bifunctional initiators for the ATRP of styrene.

Key words: atom transfer radical polymerization (ATRP); polychloroalkanes; styrene; functionality