

# 二苯甲酮封端制备大分子自由基引发剂及引发 甲基丙烯酸甲酯聚合研究

余金光 韩丙勇\* 鲁建民 杨万泰

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用阴离子聚合的方法,以二苯甲酮为封端剂,合成了聚丁二烯大分子自由基引发剂;利用核磁共振仪对聚丁二烯大分子引发剂的结构进行了表征,并根据核磁共振氢谱中苯环特征峰面积计算封端效率。结果表明,低温有利于封端反应,30℃下封端效率为 38.3%。进一步,利用聚丁二烯大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合,制备了聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物,考察了反应温度和反应时间对 PB-PMMA 嵌段共聚的影响。结果表明,85℃下反应 5 h 共聚物产率相对较高,分布较窄。

**关键词:** 阴离子聚合;二苯甲酮;封端剂;大分子自由基引发剂;甲基丙烯酸甲酯;嵌段共聚物

**中图分类号:** O632.14

## 引 言

大分子引发剂法是制备嵌段共聚物的重要手段之一。1950 年代,Shah 等<sup>[1]</sup>报道了用聚过氧化物引发苯乙烯聚合研究。经过 20 年的发展,大分子引发剂开始受到重视,人们制备了一系列大分子引发剂并合成了结构明确的嵌段共聚物<sup>[2]</sup>。可控自由基聚合出现后,大分子引发剂有了新的进展。通过在大分子末端接上某些特定基团合成大分子引发剂,可进行原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等活性自由基聚合<sup>[3]</sup>。近些年,出现了含碳-碳键热可逆或光可逆的新体系,该体系比 ATRP 等更具实际应用的潜力。Wieland 等<sup>[4]</sup>提出 1,1-二苯基乙烯(DPE)自由基聚合体系,进行了苯乙烯可控自由基聚合,并制备了聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物。其机理<sup>[5]</sup>是,在 DPE 存在下,链增长自由基与 DPE 反应,得到一个比较稳定的大分子链自由基,减小了体系的活性及反应速率,但该过程可逆;在单体存在下,稳定大分子链自由基上与 DPE 相连的 C—C 键断裂,形成活性高的自由基继续反应,实现活性增长。Yang 等<sup>[6]</sup>采用在材料表面引入碳-碳可断键实现可控的

接枝聚合。

本文借鉴上述思想,先利用阴离子聚合的方法得到活性聚丁二烯链,再用二苯甲酮封端,在大分子末端引入了在加热条件下可断裂的碳-碳键,合成大分子引发剂。用聚丁二烯大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合,成功制备了聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、二苯甲酮(DB)、四氢呋喃(THF),分析纯,北京化学试剂公司,MMA 和 THF 使用前分别加氢化钙减压蒸馏,二苯甲酮溶解于环己烷配制成 0.1 mol/L 的溶液,以上试剂均在氮气保护下低温密封保存。环己烷,分析纯,北京化学试剂公司,氯化钙浸泡 2 d 以上,加氢化钙浸泡 24 h 后常压蒸馏,经分子筛浸泡 14 d 以上,充氮保存;正丁基锂(*n*-BuLi),自制,并滴定浓度<sup>[7]</sup>;甲苯,分析纯,北京化学试剂公司;丁二烯,工业级,燕山石化公司合成橡胶厂提供。

### 1.2 聚丁二烯大分子引发剂的制备

将聚合瓶经抽空、高温烘烤、充氮处理,反复 3 次,冷却后将一定浓度的丁二烯环己烷溶液分装至聚合瓶内,然后加入适量 THF,迅速注入一定量的 *n*-BuLi 引发剂,在 50℃下反应 2 h,得到活性聚合物 PB<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>。向上述溶液中加入过量二苯甲酮( $n_{DB}/n_{Li} =$

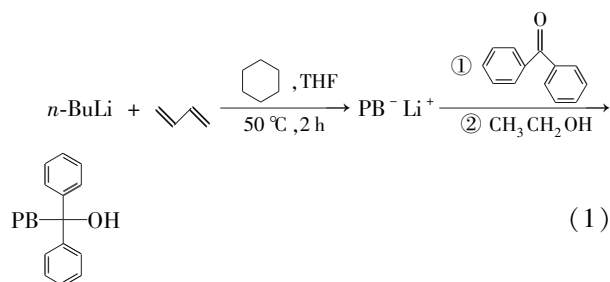
收稿日期: 2011-08-30

第一作者: 男,1987 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: hanby@mail.buct.edu.cn

1.5), 溶液显蓝色, 分别在 30、50 和 70 °C 下恒温反应至颜色消失, 最后加少量乙醇终止反应, 合成路线如式(1)。



然后在搅拌条件下向聚合物溶液中逐滴加入乙醇, 二苯甲酮可溶于环己烷和乙醇中, 去除上层溶液, 得到聚丁二烯沉淀。重复上述步骤 3 次, 最终得到聚丁二烯大分子引发剂, 在室温下真空干燥 24 h, 备用。

### 1.3 PB-PMMA 嵌段共聚物的制备

以甲苯为溶剂, 取计量的大分子引发剂和甲基丙烯酸甲酯单体, 混合, 分别在 75、85 和 95 °C 下引发聚合, 聚合反应在氮气保护下进行。反应结束后, 用工业酒精沉淀出聚合物。

将得到的聚合物用 THF 溶解(每 g 聚合物大约加 10 mL THF), 然后在搅拌条件下逐滴加入环己烷(用量约 THF 的 6 倍), PB-PMMA 从体系中沉淀出来, 过滤除去上层清液, 未反应的 PB 被洗除, 得到 PB-PMMA 嵌段共聚物, 室温下真空干燥 24 h。

### 1.4 大分子引发剂及聚合物表征

分子量及分布 采用美国 Waters 公司生产的 Waters-150c 型凝胶渗透色谱仪测定, 淋洗剂 THF, 流速 0.35 mL/min, 所用 K,  $\alpha$  值分别取 0.0004552 和 0.693。

微观结构 采用 Bruker 公司 AC-600MHz 型核磁共振仪测定, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ , 内标 TMS。

引发剂封端效率: 根据  $^1\text{H-NMR}$  谱图中二苯甲酮的质子峰面积  $S_1$  (7.2 ~ 7.5 处) 与甲基 ( $-\text{CH}_3$ ) 的质子峰面积  $S_2$  (0.9 处) 之比, 计算出二苯甲酮的封端率  $\eta$ , 计算公式如下:

$$\eta = \frac{S_1/10}{S_2/3} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 二苯甲酮的封端率

图 1 是聚丁二烯大分子引发剂的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。化学位移 4.9 ~ 5.6 处的峰 b、c、d 分别归属于

聚丁二烯中不同微观结构上的氢原子, 化学位移 7.2 ~ 7.5 处的峰 f、g、e 分别是聚合物链末端苯环上邻、间、对位的氢原子, 说明聚丁二烯分子链接上了二苯甲酮。以上数据表明, 在活性聚丁二烯溶液中加入二苯甲酮后, 发生了封端反应, 得到了设想的大分子引发剂。

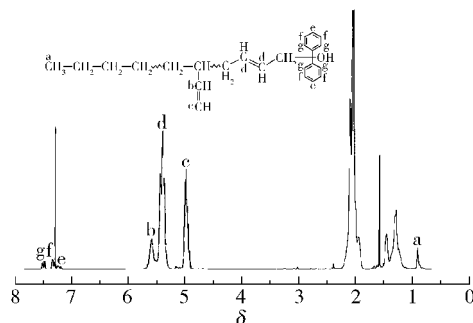


图 1 聚丁二烯大分子引发剂的核磁氢谱

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the PB macroinitiator

根据图 1, 利用公式(2) 计算得到聚丁二烯引发剂的合成效率。表 1 为不同封端反应温度下二苯甲酮的封端效率。从表 1 中数据可以看出, 温度越高, 二苯甲酮的封端率越低。

表 1 不同温度下二苯甲酮的封端效率

Table 1 Termination efficiency of benzophenone at different temperatures

温度/°C	$S_1$	$S_2$	$\eta/\%$
30	0.379	0.297	38.3
50	0.314	0.255	36.9
70	0.197	0.317	18.6

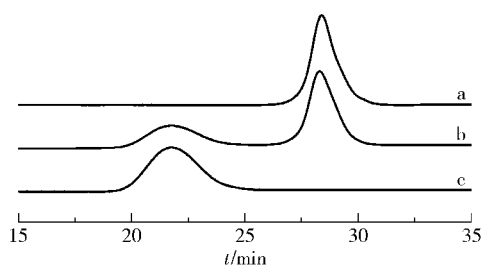
### 2.2 PB-PMMA 聚合物的结构

#### 2.2.1 GPC 分析结果

图 2 是聚丁二烯大分子引发剂引发 MMA 聚合前后的 GPC 图。由图 2 可以看出, 大分子引发剂(曲线 a)呈单峰分布,  $M_n = 2500$ , 且分子量分布窄; 引发 MMA 聚合后, 曲线出现了双峰(曲线 b), 其中一个与大分子引发剂的峰重合, 包括未封端的 PB 和已封端但未引发聚合的 PB, 另一个峰可能是 PB-PMMA 共聚物,  $M_n = 98600$ , 分布较宽; 将反应后的聚合物进行处理(见 1.3 节), GPC 曲线又为单峰(曲线 c), 说明体系中只含 PB-PMMA 嵌段共聚物, 不再含有未引发反应的聚丁二烯大分子引发剂。

#### 2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果

对 PB-PMMA 聚合物进行了  $^1\text{H-NMR}$  测试, 如图 3。从图 3 可以看到, 位移 4.9 ~ 5.6 处的峰依然存



a—大分子引发剂; b—混合物; c—PB-PMMA

图2 PB 大分子引发剂及引发 MMA 后共聚物的 GPC 谱图

Fig. 2 GPC curves of the PB macroinitiator and the PB-PMMA block copolymer

在,表明聚合物中有聚丁二烯段,在 3.6 处也出现了一个峰 a,属于聚甲基丙烯酸甲酯的甲氧基上的 3 个氢原子。说明最后得到了 PB-PMMA 嵌段共聚物。其中 PB 质量分数为 16.1%。

### 2.3 反应条件对 PB-PMMA 聚合的影响

分别考察了不同温度和反应时间对 PB-PMMA 聚合反应的影响。表 2 为聚合反应条件和聚合物 GPC 表征结果。可以看出,随反应时间增加,共聚

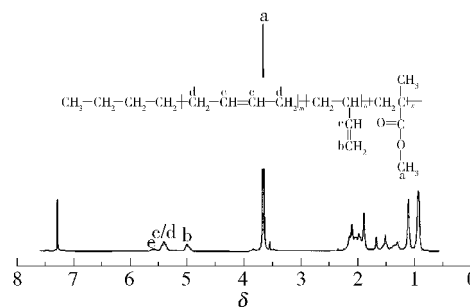


图3 聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯共聚物的核磁氢谱

Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the PB-PMMA block copolymer

物产率有所提高,PMMA 共聚比例增大,但共聚物分子量没有表现出明显的变化规律,而分子量分布随温度升高及反应时间延长而变宽。85  $^{\circ}\text{C}$  下反应 5 h,所得聚合物产率较高,分子量分布较窄,为较佳的反应条件。原因可能是时间越长引发反应的大分子引发剂越多,产率提高,但体系中单体浓度的变化,导致后引发的分子量可能较小,所以分子量有所下降,分布变宽。

表2 反应条件对 PB-PMMA 聚合的影响

Table 2 Effect of reaction conditions on the properties of PB-PMMA

温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	$m_{\text{PB}}/\text{g}$	$m_{\text{MMA}}/\text{g}$	$m_{\text{共聚物}}/\text{g}$	$m_{\text{PB}}/m_{\text{PMMA}}$	$M_n$	分子量分布
75	5	0.45	0.47	0.30	23.7/76.3	122000	1.68
85	3	0.43	0.47	0.29	27.4/72.6	95400	1.95
85	5	0.45	0.47	0.33	19.7/81.3	99600	2.09
85	8	0.45	0.47	0.35	16.1/83.9	98600	2.32
95	5	0.45	0.47	0.35	18.5/81.5	102000	2.33

### 2.4 大分子引发剂引发 MMA 聚合反应的机理

为了考察生成的嵌段共聚物是否具有二次引发的能力,将得到的聚合物再与 MMA 反应。取 0.1 g 共聚物,加入 0.15 mL MMA 单体及 1 mL 溶剂甲苯。在氮气保护下 85  $^{\circ}\text{C}$  反应 5 h,用酒精沉淀出产物,室温下真空干燥 24 h。所得聚合物经 GPC 分析,结果如图 4,可以看出原嵌段共聚物的分子量并没有增大,说明由这种丁二烯型大分子引发剂引发得到的聚合物不具有二次引发的能力。原因应该是 PB-PMMA 共聚物末端已不含可逆断裂的碳-碳键。

从以上实验结果看,二苯甲酮与聚丁二烯基锂反应能够实现封端,形成端基为 1,1-二苯基长链醇。该结构聚合物能够在加热条件下分解,形成末端为烯丙基自由基的大分子引发剂和 1,1-二苯基

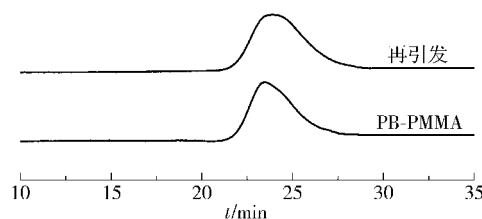
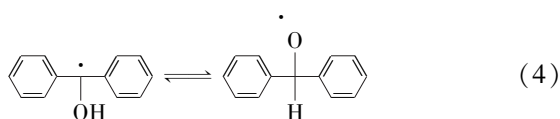
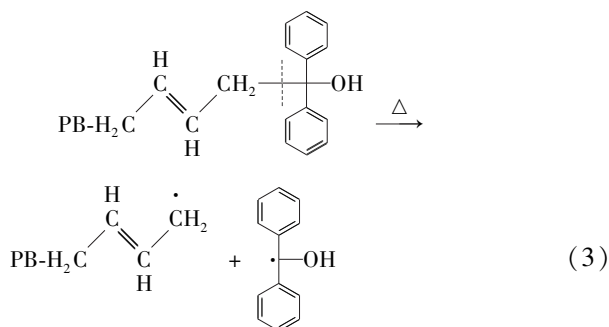


图4 PB-PMMA 及再引发 MMA 聚合 GPC 谱图

Fig. 4 GPC curves of the PB-PMMA copolymer and the reinitiated copolymer

甲醇自由基,见式(3)。理论上,这一反应类似于 DPE 类型的可控自由基聚合,大分子自由基能够引发单体聚合,1,1-二苯基甲醇自由基比较稳定不能引发聚合,可以实现自由基的暂时终止。实验数据显示该大分子引发剂虽可引发 MMA 单体形成嵌段共聚物,在可控性方面却不好。原因可能是 1,1-二

苯基甲醇自由基可以转变成氧自由基<sup>[6]</sup>, 见式(4), 其可以使聚合物终止, 也可以引发单体聚合, 所以该聚合基本上没有可控自由基聚合的特征。



### 3 结论

(1) 以丁二烯和二苯甲酮为主要原料, 采用阴离子聚合的方法, 制备了一种新的大分子自由基引发剂, 在较低封端温度下二苯甲酮的封端率较高, 30 °C 下封端效率为 38.3%。

(2) 以聚丁二烯大分子引发剂引发 MMA 聚合, 制备了 PB-PMMA 嵌段共聚物; 较适宜的反应条件为 85 °C 反应 5 h。

### 参考文献:

- [1] Shah H A, Leonard F, Tobolsky A V. Phthalyl peroxide as a polymerization initiator[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1951, 7(5): 537-541.
- [2] Walz R, Bömer B, Heitz W. Monomeric and polymeric azoinitiators[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1977, 178(9): 2527-2534.
- [3] 洪春雁, 潘才元. 用大分子引发剂法制备嵌段共聚物[J]. 化学通报, 2004(4): 246-256.  
Hong C Y, Pan C Y. Synthesis of block copolymers by macroinitiator method[J]. Chemistry Online, 2004(4): 246-256. (in Chinese)
- [4] Wieland P C, Raether B, Nuyken O. A new additive for controlled radical polymerization [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(9): 700-703.
- [5] 唐天东. DPE 法制备 Poly(St-alt-MAn) 微球[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.  
Tang T D. Preparation of Poly(St-alt-MAn) Microspheres by DPE Method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical and Technology, 2010. (in Chinese)
- [6] Yang W T, Rånby B. Radical living graft Polymerization on the surface of Polymeric materials [J]. Macromolecules, 1996, 29: 3308-3310.
- [7] Gilman H, Cartledge F K. The analysis of organolithium compounds [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1964(2): 447-454.

## Synthesis of a macroinitiator with a benzophenone terminus and a study of the induced polymerization of methyl methacrylate

YU JinGuang HAN BingYong LU JianMin YANG WanTai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A polybutadiene (PB) macroinitiator end-capped with benzophenone was synthesized via anionic polymerization using *n*-BuLi as initiator. Its structure was characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The end-capping reaction was carried out at different temperatures and the results indicated that the end-capping efficiency decreased as the temperature was increased. The reaction at 30 °C exhibited an end-capping efficiency of 38.3%. <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC) showed that a butadiene-poly(methyl methacrylate) block copolymer (PB-block-PMMA) could be prepared using the PB macroinitiator. The effects of different reaction conditions on the co-polymerization of PB-PMMA were studied. The results showed that the optimum reaction conditions involved a reaction temperature of 85 °C and a reaction time of 5 h.

**Key words:** anionic polymerization; benzophenone; end-capped additive; macroinitiator; methyl methacrylate; block copolymer