

苯乙烯稳定自由基聚合过程中的热引发作用

陈立国 石艳* 付志锋

(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: 合成了一种新型的引发剂二-4-溴甲基过氧化苯甲酰[(BrCH₂)₂BPO],以(BrCH₂)₂BPO为引发剂,在4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(T)存在下进行苯乙烯的本身聚合,再以所得聚苯乙烯为大分子引发剂,在80℃下进行苯乙烯的原子转移自由基聚合反应,根据所得聚合物的GPC谱图,对稳定自由基聚合中热引发作用进行了研究。研究表明双分子引发体系的苯乙烯稳定自由基聚合,反应体系中T的浓度越高,热引发产生的聚合物链在所得聚合物链中所占的比例也越高。

关键词: 稳定自由基聚合;原子转移自由基聚合;苯乙烯;热引发

中图分类号: O631

引言

近年来,活性自由基聚合越来越受到人们的关注,其中 Georges 等^[1]提出的稳定自由基聚合(SFRP)被广泛用于端功能、嵌段、接枝和星形聚合物的设计合成中^[2]。

在 SFRP 体系里,大分子烷氧胺(休眠种 P—T)与大分子链自由基(活性种 P^{*})和氮氧稳定自由基 T^{*}之间存在可逆平衡反应,如式(1)所示。



其中 k_c 和 k_d 分别是失活与活化反应的速率常数。并且 k_c 大大高于 k_d ,这就使体系中自由基的浓度始终保持在较低水平,从而使自由基之间的双分子终止反应得到抑制,实现活性聚合。SFRP 引发体系可分为两种:单分子引发体系和双分子引发体系。在单分子体系中,直接使用小分子烷氧胺作引发剂,而在双分子体系中,普通自由基引发剂和氮氧稳定自由基先在较低温度下反应,原位生成烷氧基胺。Hawker 等^[3]比较了单、双分子引发剂体系,发现单分子引发剂体系中所得聚合物的分子量分布更窄。

由于苯乙烯的 SFRP 是在高温下进行,因此热引发是不可避免的^[4-5]。Matyjaszewski^[6-7]、Fukur-

da^[8]及杨玉良等^[9]对单分子引发剂体系进行了分析,认为热引发是维持 SFRP 聚合速率的关键因素,但是他们的模拟结果表明,仅有百分之几的大分子链是靠热引发生成的,而 Yoshido 等^[10-12]研究了双分子引发剂体系,发现所得聚合物链的数量与体系中稳定自由基的浓度成正比,即使在氮氧稳定自由基浓度较高时,比例关系仍然成立,这就说明热引发生成的聚合物链占有较大的比例。Scaiano 等^[13]甚至提出氮氧稳定自由基也可参与苯乙烯的引发反应。

本文中合成了一种官能化的过氧化物,即二-4-溴甲基过氧化苯甲酰[(BrCH₂)₂BPO],用它与4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(T)组成双分子引发体系进行苯乙烯的 SFRP。并用所得聚合物作为原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂,旨在考察在 SFRP 中热引发所起的作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯,分析纯,北京化工厂,减压蒸馏,截取中间馏分,加入硫酸镁干燥,放置到冰柜内保存待用;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(T),工业品;N,N,N,N-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),98%,Aldrich;四氯化碳,分析纯,北京化学试剂公司;二氯亚砷,分析纯,广东汕头市西陵化工厂;N-溴代丁二酰亚胺(NBS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;过氧化钠,分析纯,北京化学试剂公司;偶氮二异丁腈,化学纯,上海试剂四厂;乙醚,分

收稿日期: 2006-03-03

第一作者: 男,1979年生,硕士生

*通讯联系人

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

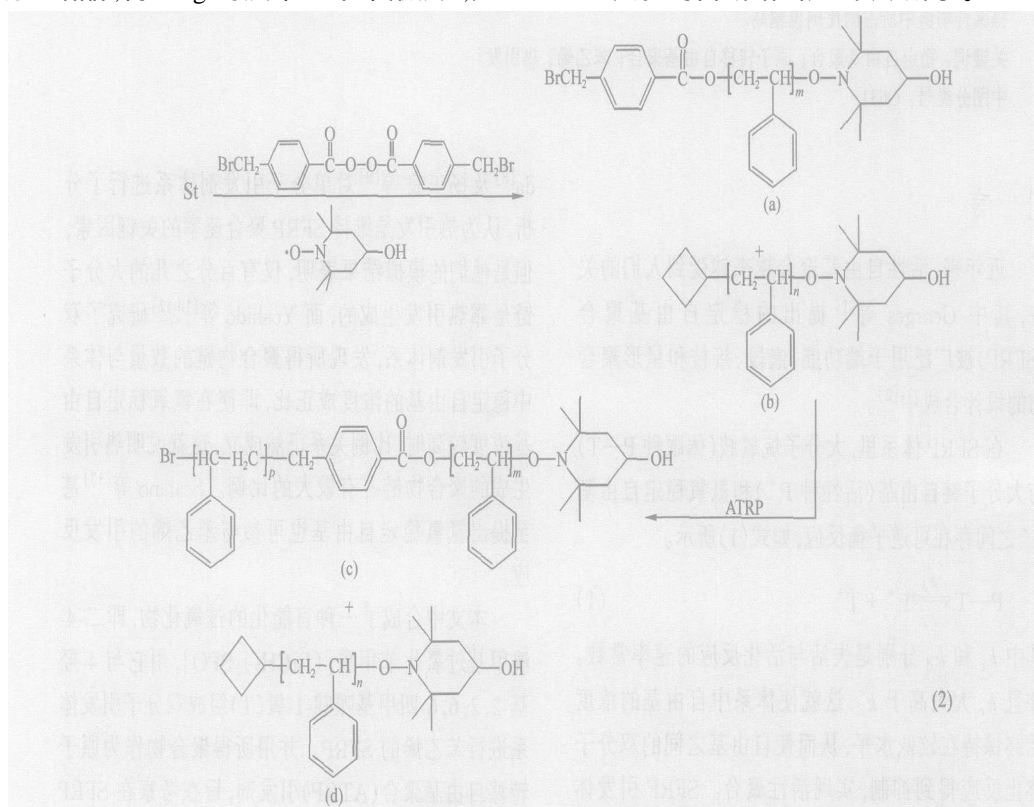
析纯,北京长海化工厂。

按文献中的方法^[14]合成 $[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]$ 。首先,合成对甲基苯甲酰氯。将 150 mmol 对甲基苯甲酸和 450 mmol 二氯亚砷置于配有回流冷凝管和磁力搅拌转子的三口瓶中,在水浴中加热回流,反应 8 h,减压蒸馏,得 20 g 对甲基苯甲酰氯,产率为 85%。其次,合成对溴甲基苯甲酰溴。将 63.5 mmol 对甲基苯甲酰氯、63.5 mmol NBS、75 mL CCl_4 和 0.91 g 偶氮二异丁腈置于配有机械搅拌的三口瓶中,加热回流 8 h,过滤,旋转蒸发,除去 CCl_4 ,将所得黄色产物用三氯甲烷重结晶,得 15 g 对溴甲基苯甲酰溴,产

率为 55.5%。最后,合成 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 。先将 5 mL 水置于配有机械搅拌的三口烧瓶中,用冰水浴温度维持在 0 附近,随后将 7 mmol 过氧化钠加入到三口瓶中,并开始滴加对溴甲基苯甲酰溴的乙醚溶液(其中乙醚 15 mL,对溴甲基苯甲酰溴 7 mmol),滴加完后反应 2 h,过滤,用去离子水反复洗涤滤饼,置于真空干燥箱中,室温下干燥 2 d,得白色固体粉末,用 CHCl_3 重结晶得 0.8 g 白色针状晶体,产率为 53%。

1.2 合成路线

实验的合成路线如式(2)所示。



以 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 为引发剂进行苯乙烯的 SFRP 后,得到(a)和(b)两种结构的聚合物。(a)链末端含有苄基溴,可引发苯乙烯的 ATRP,使分子量继续增长。(b)链末端为苯乙烯热聚或 T 引发得到的结构(结构较复杂且不清楚,在此用一个正方形代替),它不能引发 ATRP。因此第二步反应后所得产物的 GPC 谱图为双峰分布,可以从中分析热引发所起的作用。

1.3 苯乙烯的 SFRP

在一 50 mL 的反应瓶中加入一定量的 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 、T 和苯乙烯,密封,用冰盐水冷冻-抽气-通气数次。然后放在 95 油浴中,反应 3.5 h,升温至 125,间隔一定时间取样,用 GPC 测分子量,

用称重法测转化率。

1.4 以 1.2 得到的聚合物为大分子引发剂进行苯乙烯 ATRP

取一定量的上一步得到的聚苯乙烯(作为大分子引发剂),加入一反应瓶中,再加入适量的 CuBr 、PMDTA 和苯乙烯,密封,用冰盐水冷冻-抽气-通气数次。然后放在 80 油浴中反应,间隔一段时间取样,用 GPC 测分子量,用称重法测转化率。

1.5 分子量测试

聚合物的分子量及其分布用 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪测定,温度 30,淋洗剂四氢呋喃,流速 1.0 mL/min,柱子 Styragel HR1、HT3 和 HT4, Waters 515 泵, Waters2410 示差检测器,用聚苯乙

烯标样校正色谱柱。¹H-NMR 用 Bruker AV 600 型核磁共振谱仪测定,溶剂为 CDCl₃。

2 结果与讨论

2.1 (BrCH₂)₂BPO 的结构表征

(BrCH₂)₂BPO 的核磁图如图 1 所示。

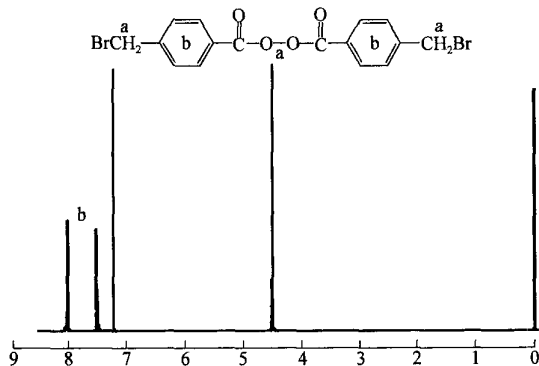


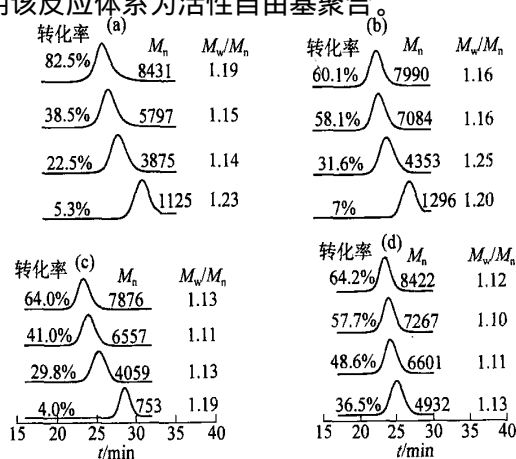
图 1 (BrCH₂)₂BPO 的氢核磁共振谱

Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of (BrCH₂)₂BPO

其中 $\delta = 4.5$ 对应苄基—CH₂ 的质子, $\delta = 8.0$ 及 7.5 对应苯环上的两种质子。

2.2 苯乙烯的 SFRP

图 2 是不同 $n[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]/n(\text{T})$ 时进行苯乙烯的 SFRP 所得聚合物的 GPC 谱图。可以看出,所得聚合物的分子量分布比较窄,且单峰分布,随着转化率的增加, GPC 谱图朝高分子量方向移动。这表明该反应体系为活性自由基聚合。

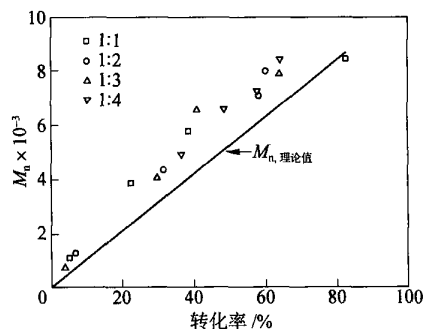


$c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]:c(\text{T}) = 1:1$ (a), $1:2$ (b), $1:3$ (c), $1:4$ (d); $c(\text{T}) = 0.082 \text{ mmol/mL}$

图 2 引发剂与氮氧稳定自由基不同比例下苯乙烯稳定自由基聚合过程的 GPC 谱图

Fig. 2 GPC curves of the PS formed by stable free radical polymerization at different $c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]:c(\text{T})$

图 3 是实测分子量与理论分子量之间的比较,可以看出,所得聚合物的分子量是由 $n(\text{T})$ 来控制的,而与 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 的浓度无关,这与 Yoshido 的结论^[10-12]一致。这说明所得聚合物的链末端除引发剂残基外,尚有热引发甚至是稳定自由基直接引发产生的末端结构。为了定性地判断热引发究竟占有多大的比例,我们将所得聚合物作为大分子引发剂进行苯乙烯的 ATRP,只有引发剂残基的末端(苄基溴)可以作为 ATRP 的引发剂,而热引发产生的残基是不能引发 ATRP 的。另外一点需特别强调指出,末端在我们所采用的 ATRP 反应条件下不发生可逆断裂而连续增长^[15]。



$c(\text{M}_0) = 7.9 \text{ mmol/mL}$, $c(\text{T}) = 0.082 \text{ mmol/mL}$ 。设计分子量计算采用 $M_n = X c(\text{M}_0) / c(\text{T}) + 214 + 172$, 其中 $c(\text{M}_0)$ 为苯乙烯的起始浓度, X 为单体转化率, $c(\text{T})$ 为体系中氮氧稳定自由基的浓度,其中 214 和 172 分别是 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 分子量的二分之一和氮氧稳定自由基的分子量

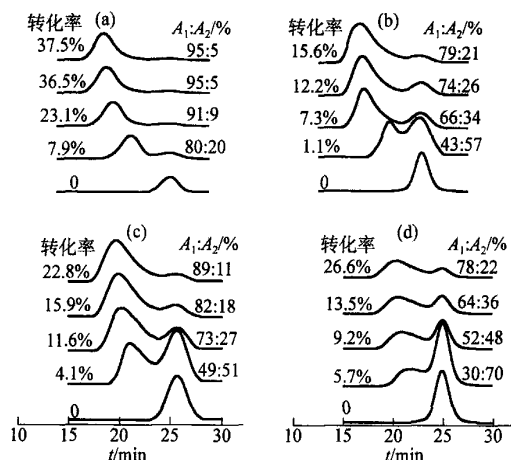
图 3 不同引发剂与稳定氮氧自由基比例下转化率对数均分子量和设计分子量图

Fig. 3 Evolution of M_n and M_{th} with conversion for SFRP of styrene at different $c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]:c(\text{T})$

2.3 苯乙烯的 ATRP

图 4 是不同 $c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}]:c(\text{T})$ 值下所得的聚合物为大分子引发剂进行苯乙烯的 ATRP,在不同转化率下所得聚合物的 GPC 谱图。从得到的 GPC 谱图上可知,四种不同的引发剂引发聚合所得聚合物成双峰分布,且峰面积的比例不同。此外,分子量大的峰的峰位分子量随着转化率的增加而逐渐增加,分子量较小的峰的峰位分子量随着转化率增加基本上没有什么变化,且与大分子引发剂的峰位分子量相当。产生这一结果的可能原因如下:上步得到的大分子引发剂的末端结构并不是完全一致的,有些聚合物末端含有苄基溴,该结构可以引发原子转移自由基聚合,有些聚合物末端没有苄基溴,此类聚合物不能引发聚合。含有端苄基溴的聚合物是

由引发剂 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 在加热下断裂形成自由基引发聚合得到的,而不含端基溴的聚合物是由热引发或 T 自身引发得到的,末端结构可能是苯乙烯热聚形成的芳烃结构,也可能还是 T 结构,它们都不是原子转移自由基聚合的引发剂,所以在 80 下无法进一步反应。从图中峰位的面积之比,可以看出在相同转化率下,采用 $c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}] : c(\text{T})$ 比例越小的聚合物作为 ATRP 引发剂,所得聚合物 GPC 谱图上对应于大分子引发剂的峰面积也越大。



$c(\text{PSt}) = 0.0177 \text{ mmol/mL}$, $c(\text{PSt}) : c(\text{CuBr}) : c(\text{PMDETA}) = 1 : 1 : 1$ 。 $c[(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}] : c(\text{T}) = 1 : 1$, 15 h (a); 1 : 2, 15.5 h (b); 1 : 3, 16 h (c); 1 : 4, 40 h (d)。 $A_1 : A_2$ 为峰面积比

图 4 不同聚苯乙烯为大分子引发剂, $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 为催化剂的原子转移自由基聚合过程的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC curves of the PS formed by ATRP catalyzed by $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ at various conversion with various PS macroinitiators

3 结论

合成了一种新型过氧引发剂 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$,并以 $(\text{BrCH}_2)_2\text{BPO}$ 为引发剂,在 T 存在下,合成出四种聚苯乙烯,再以此聚合物为大分子引发剂,进行了苯乙烯的 ATRP,发现采用双分子引发体系的苯乙烯稳定自由基聚合,反应体系 T 浓度越高,热引发产生的聚合物链在所有聚合物链中所占的比例也越高。

参 考 文 献

[1] Georges M K, Veregin P N, Kazmaier P M, *et al.* Narrow molecular weigh resins by a free-radical polymerization pross [J]. *Macromolecules*, 1993, 26(11):2987 - 2988.

[2] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations [J]. *Chem Rev*, 2001, 101(12): 3661 - 3688.

[3] Hawker C J, George G B, Orellana A. Initiating system for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations synthesis and evaluation [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(16): 5245 - 5254.

[4] Hawker C J, Devonport W, Michalak L. "Living" free-radical polymerization in the absence of initiators: controlled autopolymerization [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(7): 1929 - 1934.

[5] Boutevin D B. Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals I. Thermal initiation [J]. *Eur Polym J*, 1999, 35(5): 815 - 825.

[6] Greszta D, Matyjaszewski K. Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radical. Kinetic and simulations [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(24): 7661 - 7670.

[7] Greszta D, Matyjaszewski K. Comment on the paper "living radical polymerization: kinetic results" [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(15): 5239 - 5240.

[8] Fukuda T, Terauchi T. Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(20): 6393 - 6398.

[9] Yang Y L, He J P, Zhang H D, *et al.* Monte carlo simulation of kinetics and chain length distribution in living free-radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(25): 8010 - 8018.

[10] Yoshida E. Synthesis of a well-defined polybromostyrene by living radical polymerization with a nitroxyl radical [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34(14): 2937 - 2943.

[11] Yoshida E, Fuji T. Synthesis of well-defined polychlorostyrenes by living radical polymerization with 4-methoxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35(12): 2371 - 2378.

[12] Yoshida E, Fuji T. Living radical polymerization of methylstyrene by a stable nitroxyl and stability of the aminoxy chain end [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36(2): 269 - 276.

[13] Connolly T J, Scaiano J C. Reaction of the "stable" nitroxide radical TEMPO. Relevance to "living" free radical polymerizations and autopolymerization of styrene [J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(6): 1133 - 1136.

[14] Hazer B. Synthesis of styrene-tetrahydrofuran branched block copolymers [J]. *Eur Polym J*, 1991, 27(10):

975 - 978.

copolymers by combining SFRP and ATRP[J]. J Polym

[15] Shi Y, Fu Z F, Yang W T, *et al.* Synthesis of diblock

Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(8):2468 - 2475.

Thermal initiation in the stable free radical polymerization of styrene

CHEN Li-guo SHI Yan FU Zhi-feng

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

Abstract: A novel radical initiator bis(4-bromomethyl benzoyl) peroxide [(BrCH₂)₂BPO] was synthesized. Polystyrene was subsequently prepared in bulk with (BrCH₂)₂BPO as the initiator in the presence of 4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl. Using polystyrene obtained in this way as macroinitiator, bulk atom transfer radical polymerization of styrene was carried out at 80 °C. The thermal initiation of the stable free radical polymerization (SFRP) process was investigated by analyzing the GPC curves of the polystyrenes obtained after atom transfer radical polymerization (ATRP). It was found that the fraction of polymer links formed in the initial thermal process increased with increasing concentration of 4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl.

Key words: stable free radical polymerization; atom transfer radical polymerization; styrene; thermal initiation

(上接第 32 页)

Separation and purification of recombinant human insulin and C peptide expressed in the yeast *Pichia pastoris*

L ENG Xue CHEN Jin-chun DONG Peng

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to obtain recombinant human insulin and C peptide expressed in the genetically engineered yeast *Pichia pastoris*, human proinsulin was prepared from the supernatant by SP-Sepharose Fast Flow ion-exchange chromatography after ultrafiltration through a hollow fiber membrane, and fractions eluted with 0~400 mmol/L NaCl. The purity of the recombinant human proinsulin was more than 92%, as shown by HPLC analysis. The proinsulin was digested by endoproteinase Lys-C and carboxypeptidase B and the digested sample was subsequently fractionated on Sephadex G-25 gel chromatography to afford the human insulin and C peptide.

Key words: recombinant human insulin; C peptide; *Pichia pastoris*; separation purification