

# 原子转移自由基聚合法合成端氨基聚合物

蔡文倩 石艳\* 付志峰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以溴异丁酸对硝基苄酯为引发剂、溴化亚铜(CuBr)/2,2'-联吡啶为催化体系进行了甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合;以对硝基溴化苄为引发剂、溴化亚铜(CuBr)/2,2'-联吡啶为催化体系进行了苯乙烯的原子转移自由基聚合;将得到的端硝基聚合物进一步还原,制得端氨基聚合物。结果表明,上述两个聚合过程均为活性自由基聚合过程,得到窄分子量分布的聚合物;<sup>1</sup>H-NMR 分析表明,得到的端氨基聚合物链的 $\alpha$ 端都有 1 个氨基, $\omega$ 端都有 1 个溴原子,还原过程没有破坏原有的聚合物链结构。

**关键词:** 原子转移自由基聚合;端氨基聚合物;还原反应

**中图分类号:** O0631.3

## 引言

端氨基聚合物由于氨基的活泼性,在原子转移自由基聚合(ATRP)过程中会发生副反应<sup>[1]</sup>。因此,采用 ATRP 先合成端硝基聚合物,再参照小分子硝基化合物的还原方法可制备端氨基聚合物<sup>[1-2]</sup>。溴代硝基化合物可以作为 ATRP 的引发剂。2-溴-2-硝基丙烷可作为引发剂引发苯乙烯的 ATRP,聚合反应具有活性聚合特征<sup>[3]</sup>。在传统自由基聚合中芳香族硝基化合物有阻聚或缓聚效果,故对其在活性自由基聚合中的作用报道较少<sup>[4]</sup>。

本文研究了对溴代硝基苯化合物引发甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的 ATRP 反应。分别以溴异丁酸对硝基苄酯和对硝基溴化苄引发甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的聚合,制备了结构清晰的端硝基聚合物,并将端硝基聚合物经还原反应得到了端氨基聚合物。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

苯乙烯(St),聚合级,燕山石化公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,北京化学试剂公司,聚合前减压蒸馏,截取中间馏分,用无水硫酸镁干燥,置于冰柜中保存;溴化亚铜(CuBr),分析纯,上海振兴

试剂厂,用稀醋酸反复浸泡,直至上层清液无色,抽滤后用丙酮反复洗涤,然后真空干燥,避光保存;甲苯、三氯甲烷、三乙胺(TEA),分析纯,北京化工厂,用氯化钙干燥 24 h,再常压蒸馏,截取中间馏分。丙酮,北京化工厂,加入高锰酸钾回馏,再用无水碳酸钾干燥后蒸馏,截取中间馏分。

对硝基苄醇、对硝基溴化苄,分析纯,Alfa Aesar;还原铁粉、盐酸,分析纯,北京化学试剂公司;2-溴异丁酰溴,纯度 $\geq 98\%$ ,盐城科利达化工有限公司;2,2'-联吡啶(bpy),分析纯,北京市昌平石鹰化工厂;碱性氧化铝,层析用,上海五四化学试剂厂;无水硫酸镁,分析纯,双环试剂公司;甲醇、环己烷、乙酸乙酯,分析纯,北京化工厂;硅胶,柱层析用,75000~100000 nm,青岛海洋化工厂分厂。

### 1.2 溴异丁酸对硝基苄酯的合成

在三口瓶中加入 40 mmol 对硝基苄醇、40 mmol TEA 和 100 mL 的三氯甲烷,在 0 °C 的冰盐水中搅拌,滴加 48 mmol 2-溴异丁酰溴(溶于 20 mL 三氯甲烷中)。滴加完毕后,在室温下继续搅拌 24 h。将反应所得产物反复水洗,直至水相 pH 值为中性。取三氯甲烷相,加入无水硫酸镁,放置 24 h。旋干溶剂,得到浅黄色油状物。将粗产物进行柱分离,淋洗剂为乙酸乙酯和正己烷(体积比 1:1)的混合溶液,硅胶为填料,收集第 1 级份,旋干溶剂,用<sup>1</sup>H-NMR 表征产物结构。

### 1.3 ATRP 法合成端硝基聚合物

在 100 mL 反应瓶中加入引发剂、CuBr、bpy 以及除过氧的单体和溶剂甲苯,密封。用冰盐水冷冻

收稿日期: 2009-04-14

第一作者: 女,1983 年生,硕士生

\* 通讯联系人

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

( $-5 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 抽真空通氩气置换数次后, 置于恒温油浴中反应。反应过程中用注射器从反应瓶中取出一定量的聚合物溶液, 通过称重法测量转化率, 并用 GPC 测定分子量及分子量分布。

#### 1.4 端硝基聚合物的还原

带有端硝基的聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯 1 mmol, 溶于丙酮 100 mL 中, 将溶液及铁粉 2.5 mmol 加入三口瓶, 搅拌。水浴升温至  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 滴加数滴浓盐酸。升温至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒定后, 缓慢滴加浓盐酸(共 10 mL), 1 h 后滴加完毕。24 h 后停反应。三口瓶中的溶液通过氧化铝层析柱, 滤去其中的氯化亚铁。溶液用 NaOH 溶液(10 g NaOH 溶于 150 mL 水中)调 pH 值至中性, 旋干, 通过 2 次再沉淀, 得到产物。

#### 1.5 分子结构的表征

聚合物的分子量及其分子量分布用 Tosoh HLC-8220 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 温度  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 淋洗剂四氢呋喃, 流速  $0.35\text{ mL/min}$ , 柱子 TSK gel Supermultipore HZ-M  $\times 2$ , 用线性聚苯乙烯对色谱柱进行校正。 $^1\text{H-NMR}$  图谱用 Bruker AV 600 型核磁共振谱仪测定,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴异丁酸对硝基苄酯的结构分析

图 1 是对硝基苄醇与溴异丁酰溴间反应所得溴异丁酸对硝基苄酯的氢谱图。化学位移  $\delta 1.91 \sim 1.96$  处的峰 a 归属于 2 个甲基上的 6 个氢原子。化学位移  $\delta 5.29$  处的峰 b 归属于亚甲基上 2 个氢原子。化学位移  $\delta 7.54 \sim 7.55$  和  $\delta 8.22 \sim 8.23$  处的峰 c 归属于苯环上的 4 个氢原子。a、b、c 各峰面积的比约为 6:2:4, 与溴异丁酸对硝基苄酯上的对应氢原子数比例吻合, 说明产物为溴异丁酸对硝基苄

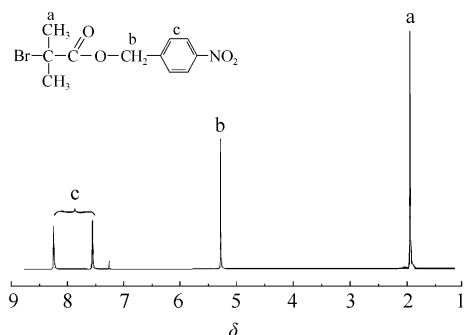


图 1 溴异丁酸对硝基苄酯的核磁氢谱

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of *p*-nitrobenzyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate

酯。

### 2.2 溴异丁酸对硝基苄酯引发甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 反应

溴异丁酸酯类是 MMA 的 ATRP 聚合的高效引发剂<sup>[5-6]</sup>。同时, 小分子苯环上的硝基是比较容易被还原的。因此, 用溴异丁酸对硝基苄酯作引发剂, 引发 MMA 的 ATRP 反应, 从而得到具有端硝基的 PMMA。反应体系中, MMA 10 g, 甲苯 11 g, 溴异丁酸对硝基苄酯 0.3025 g (1 mmol), CuBr 0.0719 g (0.5 mmol), bpy 0.1565 g (1 mmol)。反应温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。图 2 是溴异丁酸对硝基苄酯引发 MMA 的 ATRP 所得聚合物的 GPC 叠加谱图, 从图 2 可以看出, 所有聚合物的分子量呈单峰分布, 而且随单体转化率的上升, PMMA 的分子量向高分子量方向移动, 符合活性自由基聚合的基本特征。

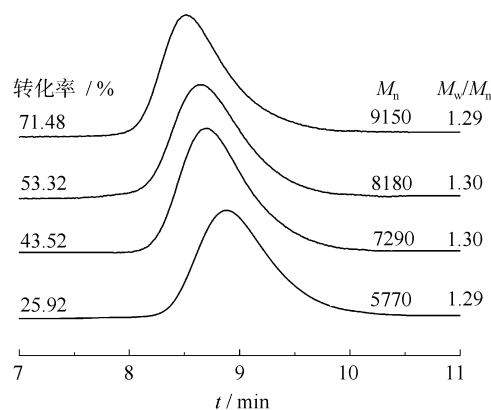


图 2 溴异丁酸对硝基苄酯引发 MMA 聚合不同转化率的 GPC 图

Fig. 2 GPC curves of PMMA formed by initiation with *p*-nitrobenzyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate at different monomer conversions

图 3 是溴异丁酸对硝基苄酯作引发剂的 PMMA ( $M_n = 5260$ ) 的氢谱。化学位移  $\delta 3.58 \sim 3.75$  的峰 a 归属于甲氧基上的 3 个氢原子。化学位移  $\delta 7.53$  的峰 b 归属于硝基间位苯环上的 2 个氢原子。化学位移  $\delta 8.20$  的峰 c 归属于硝基邻位苯环上的 2 个氢原子。利用 a 峰与 b/c/d/e 峰的面积之比可以计算出其分子量为 5600, 这与 GPC 测定的结果比较接近。

### 2.3 对硝基溴化苄引发苯乙烯的 ATRP 反应

溴化苄是 St ATRP 的高效引发剂, 因此, 为得到带有端硝基的 PS, 选用对硝基溴化苄作引发剂引发 St 的 ATRP 反应。反应体系中, St 20.8 g, 甲苯 22 g, 对硝基溴化苄 0.2156 g (1 mmol), CuBr 0.1439 g (1

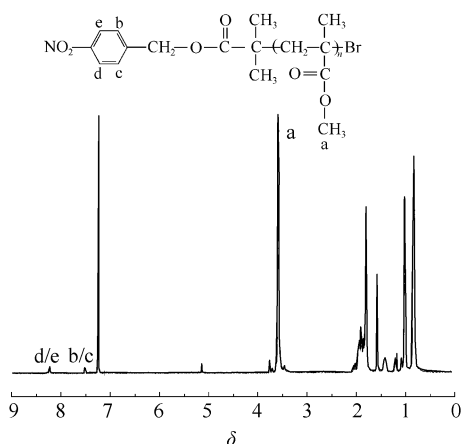


图 3 聚甲基丙烯酸甲酯的核磁氢谱

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

mmol), bpy 0.3129 g (2 mmol)。反应温度  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 4 是对硝基溴苄引发 St 的 ATRP 所得聚合物的 GPC 叠加谱图。从图 4 可以看出,分子量呈单峰分布,分子量分布较窄,且随着单体转化率上升,所得聚合物的分子量向高分子量方向移动。

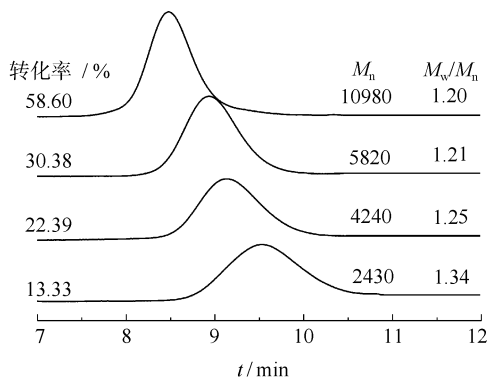


图 4 对硝基溴化苄引发 St 聚合不同转化率的 GPC 图

Fig. 4 GPC curves of PS formed by initiation with 4-nitrobenzyl bromide at different monomer conversions

图 5 为对硝基溴化苄作引发剂的 PS ( $M_n = 3480$ ) 的氢谱。化学位移  $\delta 8.0$  附近的化学位移峰归属于端硝基邻位的 2 个氢原子。化学位移  $\delta 4.43$  附近的峰 c 归属于聚合物链末端苄基上的氢原子,利用它  $\delta 7.0$  附近苯环质子的化学位移峰 d 的面积比,可以计算出聚合物的分子量为 3700,与 GPC 测得的结果接近,这表明几乎所有聚合物链的  $\omega$  端都有 1 个溴原子。e/f 峰与 c 峰的面积比是 2:1,表明所有聚合物链的  $\alpha$  端都有 1 个硝基苯基。

#### 2.4 端氨基聚合物的结构分析

将聚合物的端硝基基团转化为叠氨基,再将叠

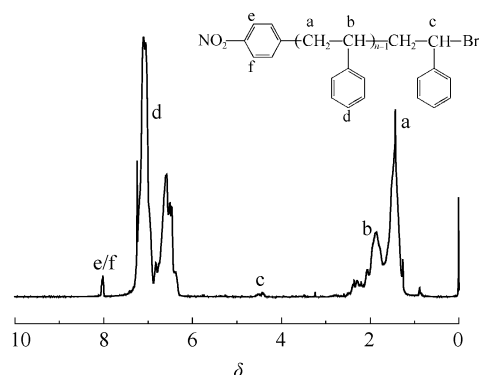


图 5 聚苯乙烯的核磁氢谱

Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PS

氨基转化为氨基的方法可得到端氨基的 PS<sup>[7]</sup>。该过程是较为复杂的两步反应。本文采用一步还原的方法将聚合物的端硝基转变成端氨基,还原步骤相对较为简便。图 6 为端硝基还原后的 PMMA 的氢谱。化学位移  $\delta 6.61$  和  $\delta 6.94$  的峰分别归属于氨基邻位和间位的氢原子。而原先归属于硝基邻位与间位氢原子的化学位移峰消失了,说明端硝基被还原成了氨基。

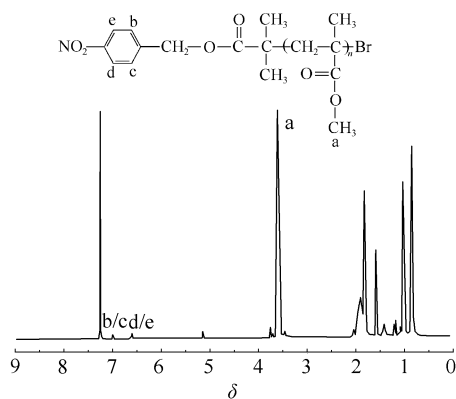


图 6 端硝基还原后的聚甲基丙烯酸甲酯的核磁氢谱

Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PMMA after reduction

图 7 为端硝基还原后的 PS ( $M_n = 3480$ ) 的氢谱。化学位移  $\delta 8.0$  附近的硝基邻位的氢原子的化学位移峰基本消失。聚合物链末端苄基上的氢原子的化学位移峰 c ( $\delta 4.42 \sim 4.49$ ) 仍然存在,并且 c 峰与 d 峰的面积比基本不变,表明在还原反应过程中聚合物链没有被破坏。

### 3 结论

溴异丁酸对硝基苄酯和对硝基溴化苄可以分别作为引发剂引发甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的 ATRP,聚合过程均具有活性聚合特征,聚合得到了结

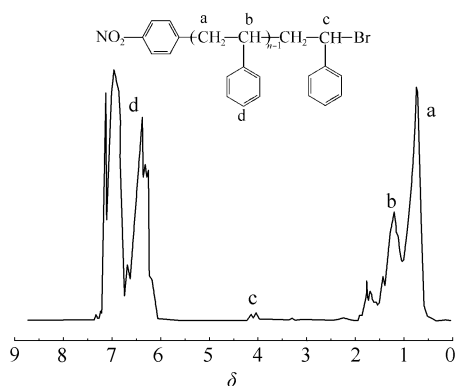


图7 端硝基还原后的聚苯乙烯的核磁氢谱

Fig. 7  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PS after reduction

构清晰的端硝基聚合物。通过简单的一步还原反应将 ATRP 得到的端硝基聚合物成功还原成端氨基聚合物。

#### 参考文献:

- [1] Boyer C, Otazaghine B, Boutevin B, et al. Synthesis of maleimide-terminated *n*-butyl acrylate oligomers by atom transfer radical polymerization: Study of their copolymerization with vinyl ethers [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43 (18): 4303 - 4322.
- [2] Blazquez J A, Areizaga J, Iruin J J, et al. Synthesis of aromatic amine end-functional poly (methyl methacrylate) by atom-transfer radical polymerization [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66 (10): 1073 - 1080.
- [3] Wang G, Zhu X L, Cheng Z P, et al. Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by the novel initiator 2-bromo-2-nitropropane [J/OL]. *e-Polymers*, 2005, 35 [2005 - 05 - 26]. [http://www.e-polymers.org/journal/papers/zhu\\_260505.pdf](http://www.e-polymers.org/journal/papers/zhu_260505.pdf)
- [4] Zhang H, Xu D M, Zhang K D. Effect of inhibitors on atom transfer radical polymerization of MMA [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2005, 23(7): 913 - 917.
- [5] 张士福, 应圣康. 原子转移自由基聚合合成含羟基星状共聚物 [J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(2): 189 - 191.
- Zhang S F, Ying S K. Synthesis of the star copolymer containing hydroxyl groups through atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1999, 12(2): 189 - 191. (in Chinese)
- [6] 王莹, 王长明, 杨柏. 聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸两亲性嵌段共聚物的制备及自组装形态的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(4): 758 - 760.
- Wang Y, Wang C M, Yang B. Synthesis of p(MMA-*b*-MMA) amphiphilic block copolymer and its self-organization behavior in solvent [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(4): 758 - 760. (in Chinese)
- [7] Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Gaynor S G. Synthesis of well-defined azido and amino end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecule Rapid Communication*, 1997, 18(12): 1057 - 1066.

## Synthesis of amino end-functionalized polymers via atom transfer radical polymerization

CAI WenQian SHI Yan FU ZhiFeng

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

**Abstract:** Atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate initiated by *p*-nitrobenzyl  $\alpha$ -bromoisobutylate and ATRP of styrene initiated by 4-nitrobenzyl bromide were carried out using CuBr/2,2'-bipyridine as catalyst system. It was found that controlled radical polymerization processes were involved in both of the reactions. The resulting polystyrene and poly(methyl methacrylate) with terminal nitro-groups had narrow molecular weight distributions. The terminal nitro-groups of the polymers were converted to amino-groups through reduction in acetone with Fe and hydrochloric acid.

**Key words:** atom transfer radical polymerization (ATRP); amino-terminal polymer; reduction