

## 中文摘要

原子转移自由基聚合具有自由基聚合和活性聚合的诸多优点, 反应条件温和, 适合聚合的单体种类多, 可以得到结构明晰, 分子量可控, 分子量分布窄的聚合物。但是其较高的聚合温度和冗长的反应时间, 限制了其工业化应用。因此, 寻找有效的增速剂已成为原子转移自由基聚合研究中的一个重要方向。本文在保持体系活性聚合特征的前提下, 发现了三类高效的有机增速剂和三种价廉、易得具有较好工业化前景的无机增速剂, 并研究增速剂存在下体系的动力学行为以及可能的增速机理。具体工作如下:

1. 首先探讨了四种丙二腈衍生物, 即乙酰基丙二腈(AcMN), 丙二腈(MN), 二甲基丙二腈(DEMN)及硝基苯基乙腈(NPAN)对苯乙烯聚合的加速效果。实验发现只有丙二腈和乙酰基丙二腈都能够明显加快苯乙烯的聚合速率。但是只有丙二腈作为加速剂, 既能促进苯乙烯聚合, 又能得到分子量可控, 分散性低的聚苯乙烯。改变丙二腈与引发剂的比例, 考察既能够显著促进苯乙烯聚合又能够保持体系活性聚合特征的丙二腈的最佳用量。发现丙二腈与引发剂的比例为 4/1 时为最佳用量。在 75°C 下, 添加该比例丙二腈, 能够使苯乙烯聚合在 6 小时下转化率高达 86.2%, 而相同条件下若没有丙二腈参与, 苯乙烯的转化率只有 30.7%。同时, 丙二腈存在下所得的聚苯乙烯的分子量与理论分子量非常接近, 分散性窄, 最低可达 1.09。在丙二腈的最佳用量比例下, 通过改变反应温度研究了丙二腈加速效果与反应温度之间的关系。发现温度对苯乙烯的加速效果具有促进作用, 65°C, 75°C 和 85°C 下, 丙二腈的存在分别使苯乙烯聚合速率提高 1.8 倍, 2.4 倍, 2.67 倍。在所有温度下, 丙二腈存在下的苯乙烯聚合体系的动力学曲线都呈现良好的线性关系, 聚合物分子量伴随单体转化率的提高线性增大, 聚合物的分子量多分散性指数均较低, 证明该体系为活性自由基聚合体系。最后, 通过核磁共振, 紫外光谱等分析手段研究并初步提出了丙二腈促进苯乙烯聚合的可能机理。丙二腈与配体之间的作用削弱了金属中心与配体之间的配位作用, 促进了溴原子的转移, 同时加快了氧化态和还原态铜离子之间的单电子转移。

2. 研究了乙酰丙酮衍生物, 即乙酰丙酮(AAT), 甲基乙酰丙酮(MPD), 六

氟乙酰丙酮 (HFA), 对苯乙烯聚合速率的影响。发现所选的乙酰丙酮类衍生物中, 只有甲基乙酰丙酮能够在加快苯乙烯聚合的同时, 有效地控制聚合物的分子量及得到低分散性的聚苯乙烯。当甲基乙酰丙酮的加入量为引发剂用量的 4 倍时, 其对苯乙烯原子转移自由基聚合具有最强的加速作用。甲基乙酰丙酮存在下苯乙烯于 80℃ 下聚合 6 小时, 单体转化率可达 71.6%, 而没有加入甲基乙酰丙酮时, 相同条件下转化率只能达到 39%。温度对甲基乙酰丙酮加快苯乙烯聚合具有促进作用, 70℃, 80℃ 和 90℃ 下, 甲基乙酰丙酮加快苯乙烯聚合效果分别可以达到 1.34 倍, 1.79 倍和 2.25 倍。最后, 初步提出了甲基乙酰丙酮促进苯乙烯聚合的机理可能是甲基乙酰丙酮与催化剂发生作用, 促进和加快了高价和低价铜盐之间的转化, 从而促进了苯乙烯的聚合。

3. 研究了  $\beta$ -酮酸酯, 即丙二酸二乙酯 (DEM), 甲基丙二酸二乙酯 (DEMM), 二乙基丙二酸二乙酯 (DEDEM) 及叔丁基丙二酸二乙酯 (DEBM) 的加入对苯乙烯原子转移自由基聚合速率的影响。实验发现 DEM, DEMM, DEDEM 存在下, 苯乙烯于 80℃ 下聚合 6 小时, 单体转化率分别达到 67.8%, 81.7% 和 70%。但是, 只有 DEMM 在加快苯乙烯聚合的同时又能够有效地控制聚合物的分子量和分散性。当二乙基丙二酸二乙酯的加入量为引发剂用量的 0.5 倍时, 其对苯乙烯原子转移自由基聚合具有最强的加速作用。通过对 DEDEM 存在下的苯乙烯聚合体系的动力学研究发下, 苯乙烯聚合动力学曲线呈现良好的线性, 聚合过程中聚合物分子量随转化率的增大呈线性增长, 所得聚合物的分子量分布较小, 体系为活性自由基聚合体系。

4. 发现对于乙酰丙酮和  $\beta$ -酮酸酯两类增速剂, 均具有分子中的推电子取代基有利于加速的共同特点, 且大位阻取代基不利于加速。

5. 发现了三种无机化合物, 即硼酸 (BH), 氢氧化铝 (AH) 和异丁基硼酸 (MPBA) 对苯乙烯原子转移自由基聚合具有明显的加速作用。80℃ 下, 三种无机化合物作为加速剂, 能够使单体转化率在 6 小时内分别提高到 77.8%、79.1% 和 83.0% (相同条件下, 不加增速剂时转化率只有 39%), 并且所得聚合物的分散性均较窄。硼酸, 氢氧化铝和异丁基硼酸均能够在加快苯乙烯聚合的同时, 有效的控制聚合物的分子量及得到低分散性的聚苯乙烯。三种无机化合物加快苯乙烯聚合的最佳用量均为引发剂用量的 5 倍。价格低廉, 不影响聚合物的物理性能,

最有可能实现工业化是无机加速剂的显著特点。进一步研究了在不同设计分子量范围内各种无机化合物对苯乙烯聚合体系的加速效果。当设计的理论分子量为 2 万时，氢氧化铝和硼酸对体系的加速效果明显下降。异丁基硼酸作为加速剂时，当设计的分子量增大到 4 万时，其对苯乙烯的聚合仍然具有比较明显的加速效果。伴随设计分子量的增大，三种无机化合物存在下所得聚合物的分子量均比理论分子量低，对聚合物的多分散性影响不大。三种无机化合物中，硼酸对分子量的控制最好，所得聚合物的分子量与理论分子量最为接近，产物的分子量分布较窄，又具有明显的加速效果，因此为最佳的无机增速剂。

**关键字：**原子转移自由基聚合 (ATRP)，无机加速剂，有机加速剂

## Abstract

Combining various merits of free radical polymerization and living polymerization, such as mild reaction condition, wide range of monomers and robust method for preparing well-defined polymers with controlled molecular weight and narrow polydispersities, Atom Transfer Radical Polymerization has become one of the most heated domains in polymer science and a focus for industry. Nevertheless, relative high reaction temperature and slow rate of polymerization inhibits its prevailing application in industry. Hence, the pressing problem that should be addressed for its industrial application is to improve its polymerization rate. This paper mainly concentrates on accelerating ATRP of styrene by introducing a variety of additives.

At the beginning, four malononitrile derivatives were introduced as promoter for ATRP of styrene. The results showed that malononitrile (MN) and acetylmalononitrile (ACMN) were both able to remarkably enhance the polymerization. However, compared with MN in the presence of which controlled molecular weight and narrow polydispersity polystyrene was obtained, ATRP of styrene using ACMN as rate promoter loses its controllability. Further study informs us that the optimum ratio of MN to initiator was 4:1. The conversion of styrene reached 86.2% in 6 hours at 75°C in the presence of MN, while that of typical ATRP of styrene in the similar condition was only 30.7%. Excellent controllability was obtained with the indication of first order kinetical curves, linear increase of  $M_n$  with conversion, good agreement between  $M_{n,exp.}$  and  $M_{n,theo.}$ , and well-defined polymer with narrow distribution ( $PD=1.09$ ). Dependences of rate accelerating efficiency of MN on temperature were observed and overall rate constants were improved with a multiple of 1.8, 2.4 and 2.67 at 65°C, 75°C and 85°C respectively. The preliminary mechanism for rate enhancement of MN was proposed basing on  $^1H$ NMR method and uv-vis spectrum of

mixtures of MN, ligand, and catalyst. The possible mechanism was that interreaction between MN, ligand, and catalyst weakens the coordination of catalyst and ligand resulting in facilitating the transfer process of bromine atom and enhancing single electron transfer between copper ions in different oxidation states.

ATRP of styrene was also investigated in the presence of 2,4-pentanedione derivatives including acetylacetone(AAT), 3-methyl-2,4-pentanedione(MPD), 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetone(HFA). Among these derivatives, MPD was the optimum rate accelerating additive. A conversion of 71.6% was achieved in the presence of MPD in 6 hours at 80°C and the ratio of MPD to initiator providing remarkable rate enhancement and good controllability was 4:1. Positive dependences of rate accelerating efficiency of MPD on temperature were also observed. The overall rate constant irrespectively increases with a multiple of 1.34, 1.79 and 2.25 at 70°C, 80°C and 90°C respectively. Results of <sup>1</sup>HNMR and Uv-vis indicate that interaction between MPD and catalyst is likely to enable single electron transfer between high and low oxidation state of catalyst to process more quickly.

Malonic esters, such as Diethyl malonate (DEM), diethyl methylmalonate (DEMM), diethyl tert-butylmalonate (DEBM) and diethyl diethylmalonate (DEDEM) were also investigated to promote ATRP of styrene. DEM, DEMM and DEEM were found to enhance remarkably polymerization rate, and corresponding conversions are 67.8%, 81.7% and 70% at 80°C for 6 hours. Unfortunately, only in the presence of DEDEM can polymerization obtain polystyrene with narrow polydispersity when accelerating polymerization. When the ratio of DEDEM to initiator was 0.5, good controllability was achieved. What should be pointed out is that electron donating groups in malonic esters and 2,4-pentanedione derivatives facilitate the polymerization rate, while the introduction of electron withdrawing groups and groups with steric hinderance directly inhibit polymerization rate of styrene.

Finally, three kinds of inorganic compounds including boric acid (BA), aluminum hydroxide (AH), and 2-methylpropylboric acid (MPBA) were found to be effective to accelerate ATRP of styrene. Conversions were respectively improved to 77.8%, 79.1% and 83.0%. Furthermore, the available range of molecular weight is

investigated under these inorganic compounds with different designed molecular weight. When designed molecular weight was more than 20 000, efficiency of enhancement of BA and AH decline sharply, while a effective enhancement of MPBA on polymerization is still observed even through designed molecular weight was 40 000. BA is the most efficient promoter among these inorganic compounds.

**Keywords:** atom transfer radical polymerization (ATRP), rate-accelerating additives, inorganic promoter, organic promoter

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确的方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：江家明

2008年6月1日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 ( ), 在年解密后适用本授权书。
2. 不保密 (  )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 江家明 日期: 2008年 6月 1日

导师签名: 郭友忠 日期: 2008年 6月 2日



## 第一章 文献综述

传统自由基聚合可适用单体范围广，聚合条件温和，聚合方式多样化，在分子科学研究中占有重要的地位，并且应用于 70%以上的高分子工业生产中。但是由于自由基之间容易发生偶合终止，歧化终止等各种副反应致使分子量及分布无法精确控制，不能进行分子设计。自从 1956 年 Szwarc 等<sup>[1]</sup>报道了一种没有链转移和链终止的阴离子聚合以来，活性聚合的研究得到了巨大的发展，一直是高分子学术界高度重视的领域，已经成为高分子化学中最具学术意义和工业应用价值的研究方向之一。伴随着高分子科学的发展，人们试图寻找到一种类似于活性阴离子聚合的可以有效控制聚合物分子量和多分散性的自由基聚合方法。经过长时间的努力，引发转移终止剂自由基聚合 (Iniferter)，可逆加成—断裂转移自由基聚合(RAFT)，氮氧自由基存在下的稳定自由基聚合(SRP)，原子转移自由基聚合(ATRP)等活性自由基聚合方法先后被发现。许多世界级大公司均投巨资进行活性自由基聚合研究，力图使活性聚合大规模工业化，创造可观的经济价值。

### 1.1 引发转移终止剂活性自由基聚合

引发转移终止剂(iniferter: initiator—transfer—terminator)概念最早是由 Otsu<sup>[2]</sup>于 1982 年提出的，他发现在聚合体系中加入二硫代氨基甲酸盐，二硫化合物等有机化合物后呈现出活性聚合的特征，并把这些化合物叫做引发-转移-终止剂，即指这些化合物能够同时起到引发剂、转移剂和终止剂作用。

#### 1.1.1 热引发转移终止剂

文献报道的热引发转移终止剂进行活性自由基聚合主要采用以 1, 2-二取代四苯基乙烷衍生物，三苯基偶氮苯和四乙基秋兰姆类化合物作为热引发转移终止剂<sup>[3-5]</sup>。这些化合物的种类少，活性较低，只有在很高的温度下才能实现一些极性单体的聚合。邱坤元等<sup>[6]</sup>也以六取代的乙烷类化合物 DCDPS 和 DCDTS 为引发

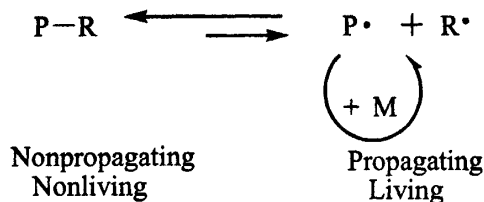
转移终止剂实现了活性聚合。

### 1.1.2 光引发转移终止剂

与热引发转移终止剂向比, 光引发转移终止剂种类多, 并且适合于多种单体聚合甚至能够引发异戊二烯实现活性聚合<sup>[3-6]</sup>。光引发转移终止剂主要是二烷基二氨基二硫代甲酸酯, 如 N, N-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯类<sup>[7]</sup>。光引发转移终止剂是一种较为有效的活性自由基聚合手段, 可用于合成嵌段、接枝、星型共聚物<sup>[8]</sup>。

## 1.2 稳定自由基存在下的活性自由基聚合

稳定自由基存在下的活性自由基聚合主要是利用不能引发单体聚合的稳定自由基和可引发单体聚合的活性自由基生成活性休眠种, 同时形成可逆平衡, 平衡偏向活性休眠种, 降低了活性自由基的浓度, 抑制了终止反应, 从而实现活性自由基聚合。其机理如 Scheme1 所示:

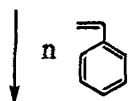
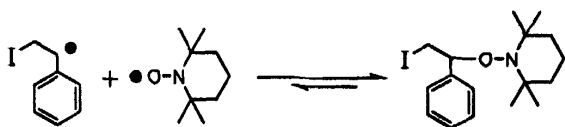
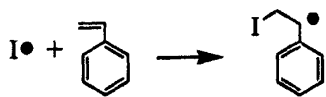
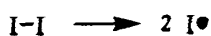


Scheme1 Mechanism of stable radical polymerization

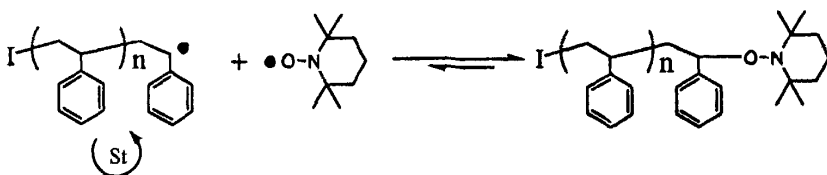
### 1.2.1 氮氧自由基存在下的活性自由基聚合

二十世纪八十年代中期, Rizzardo<sup>[9]</sup>等首先提出了用氮氧自由基作为调控介质来实现控制自由基聚合的概念。2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 是氮氧稳定自由基的代表, 是一种常见的自由基捕捉剂和阻聚剂, 能与增长链自由基发生偶合而生成活性休眠种, 该活性休眠种在高温 (120°C 以上)<sup>[10]</sup>下可以重新均裂成增长链自由基和 TEMPO 稳定自由基, 并形成可逆平衡, 平衡偏向于活性休眠种, 降低了自由基的浓度, 减弱了终止反应, 从而实现活性聚合。其聚合机理如 Scheme 2 所示。

## Initiation



## Polymerization



Scheme 2 Mechanism of stable radical polymerization mediated by TEMPO

高分子科学家尝试合成了大量的 TEMPO 衍生物, 对其结构的改变对 NMRP 聚合的影响进行了大量的探索。Howell 等<sup>[11]</sup>率先合成了 TMPEP 作为单分子引发剂, 引发苯乙烯进行聚合, 发现聚合速率与双分子引发速率相当, 但分子量控制得更好, 多分散性指数更低。Puts 等<sup>[12]</sup>合成了 DDPO, 与 BPO 组成双分子引发体系, 当 [DDPO]:[BPO]=1.3 时, 其对分子量和分散性的控制要比 TEMPO 好, 并且聚合速率也提高, 130°C, 11 小时可达到 84% 的转化率, PD 为 1.21。此外, 通过不同的有机合成方法, 还合成了一系列的能够有效实现活性自由基聚合的 TMPEO 衍生物<sup>[13-16]</sup>。

由于 TEMPO 引发体系的聚合速率很慢, 因此, 加快 TEMPO 存在下的聚合反应速率引起了高分子研究人员的极大兴趣。Georges 等<sup>[17]</sup>报道了在低浓度 ( $\leq 0.04 \text{ mol/ml}$ ) 樟脑磺酸 (CSA) 的存在下, 苯乙烯聚合速率得到了显著提高。Hawker, Malmström 等<sup>[18]</sup>发现了一系列的酰化试剂, 在 TMPEP 作为单分子引发剂时, 能够对 NMRP 体系起到明显的加速效果。Butz 等<sup>[19]</sup>发现在苯乙烯和丙烯酸丁酯的 NMRP 共聚中, 添加醋酸酐 ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) 后聚合速率提高了近 2 倍。邹友

思<sup>[20]</sup>等发现了丙二腈，乙酰丙酮等一系列带有活泼亚甲基的有机化合物也能有效地加快聚合反应速率。

### 1.2.2 过渡金属稳定自由基存在下的活性聚合

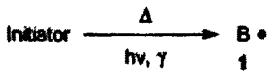
Wayland 等<sup>[21]</sup>发现  $\text{Co}^{2+}$  · 金属络合物可以使丙烯酸酯发生活性聚合，但该体系不能使其他单体如 (MMA、St 等) 发生活性聚合。由于引发体系价格昂贵、可聚单体少，难有工业化前景。用其他金属有机化合物或过渡金属盐如 Al 与自由基可逆缔合，实现活性自由基聚合也有报道<sup>[22]</sup>。

## 1.3 可逆加成—断裂转移自由基聚合

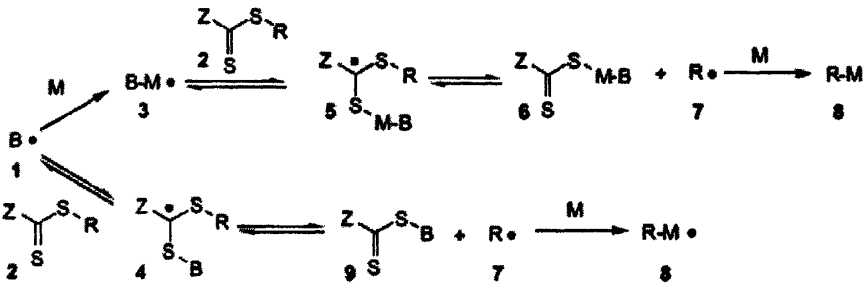
### 1.3.1 聚合机理

早在 1988 年，澳大利亚高分子学家 Rizzardo<sup>[23]</sup>等就用  $\text{XC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{SY}$  作为加成断裂链转移剂用于乙烯基单体的本体聚合，发现甲基丙烯酸甲酯在该类加成断裂链转移剂存在下进行聚合所得聚合物的分子量显著降低；相同条件下，苯乙烯的本体聚合所得聚合物的分子量分布在 1.7-2.2。1998 年，Rizzardo 在第 37 届国际高分子学术讨论会上报道了进行了“Tailored polymers by free radical processes”的报告，提出了一种新的“活性”/可控自由基聚合方式，Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization。RAFT 是在传统自由基聚合体系中加入高链转移常数和特定结构的链转移剂以实现活性聚合。可逆加成断裂链转移自由基聚合体系是用偶氮类和过氧化物等作为引发剂，其聚合机理由四部分组成：(1) 引发剂均裂生成初始自由基；(2) 链转移加成活化；(3) 增长链自由基的链转移平衡；(4) 链终止。其聚合机理的核心步骤为链增长自由基的链转移平衡，此步骤是通过增长自由基与二硫酯类化合物的可逆链转移反应控制聚合体系中增长自由基浓度，即可逆加成断裂链转移过程，达到活性可控的目的，现广为接受的控制聚合的机理如 Scheme 3 所示：

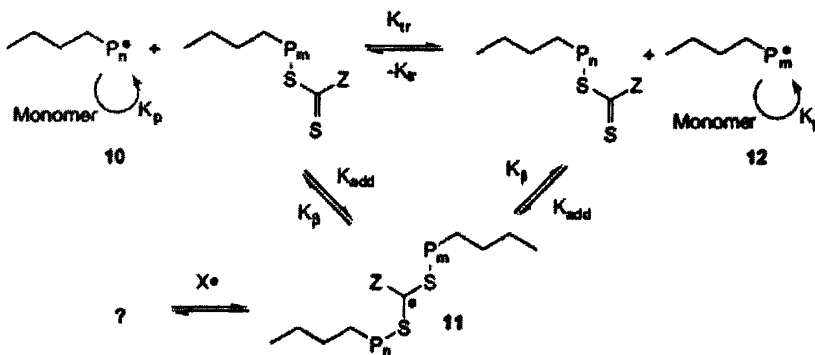
## i) Radical generation



## ii) CTA activation/Initialization



## iii) The core RAFT equilibrium



## iv) Termination

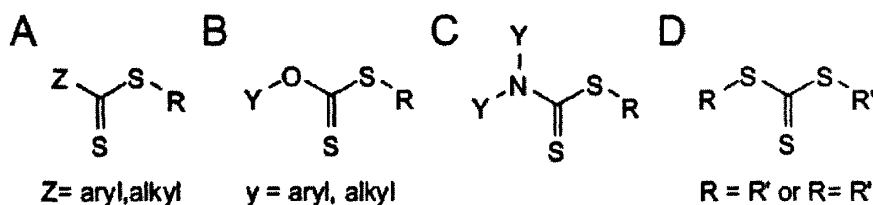


Scheme 3 Mechanism of reversible addition fragmentation chain transfer radical polymerization

可逆加成断裂链转移自由基聚合的关键在于找到合适的 RAFT 试剂或 RAFT 链转移试剂，包括双硫酯 (A)，黄原酸酯 (B)，二硫代氨基甲酸盐 (C) 以及三硫代碳酸盐 (D) [24-34]，如 Scheme 4 所示。对于 RAFT 试剂来说，其结构中含有基团 Z 和基团 R。Z 基团必须是能够活化自由基加成的基团，而 R 基团则是具有较高活性的自由基离去基团，如此才能够保证增长链之间可逆链转移平衡。Z 基团决定 C=S 键与自由基加成的反应活性，同时又是加成后自由基中间体寿命的主要影响因素。R 基团的性质决定链转移剂是否能够有效地控制聚合，因此 R 基团首先必须是良好的自由基离去基团，同时又能够引发聚合反应。R 基团的结构影响聚合反应的动力学以及聚合反应的控制效果。Z 基团和 R 基团的结构密切相关，

并不是所有的 Z 基团和 R 基团的组合都能够得到有效的链转移试剂。链转移自由基聚合的控制效果是加成反应 (Z 基团决定), 自由基寿命 (主要有 Z 基团决定, R 也有影响) 以及断裂 (R 基团决定) 和链增长及各自相关速率常数的共同作用的结果。Moad<sup>[35]</sup>等最近指出作为有效的链转移自由基聚合必须满足以下条件:

- (1) C=S 双键具有高的加成反应速率常数 ( $K_{add}$ );
- (2) 自由基中间体必须能够快速的发生断裂反应, 即具有较弱的 S-R 键, 同时, 自由基中间体不能参与副反应;
- (3) 自由基中间体有利于休眠种的生成;
- (4) 离去自由基能够引发聚合反应。



Scheme 4 Several reversible addition fragmentation chain transfer reagents

### 1.3.2 研究进展

大部分能够进行自由基聚合单体都适合于可逆加成断裂链转移自由基聚合。目前为止, 通过 RAFT 已经实现了苯乙烯类单体<sup>[36,37]</sup>, 丙烯酸酯类单体<sup>[38,39]</sup>, 甲基丙烯酸酯类单体<sup>[40]</sup>, 丙烯腈<sup>[41]</sup>以及乙烯基苯磺酸钠<sup>[42]</sup>, 丙烯酰胺类<sup>[43]</sup>等一系列水溶性单体的聚合。

RAFT 作为一种成功活性自由基聚合手段, 其重要的作用在于能够进行一系列的分子设计, 得到分子量和分子量分布可控, 结构明晰的聚合物。通过设计一系列的不同官能度, 含有不同 Z 和 R 基团的链转移剂就可以引发制备不同拓扑结构的聚合物分子。高分子研究人员已经通过 RAFT 的方法合成出了嵌段共聚物<sup>[44,45]</sup>, 星型聚合物<sup>[46,47]</sup>以及梳状聚合物<sup>[46]</sup>。

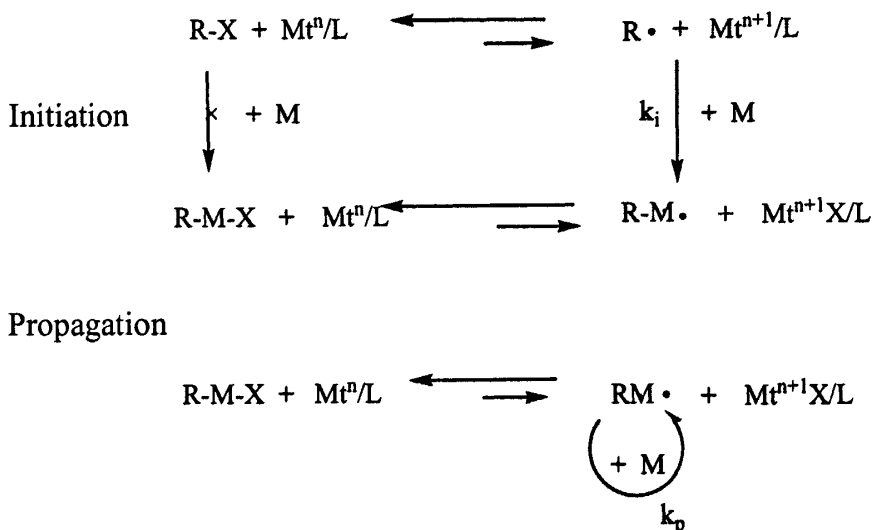
## 1.4 原子转移自由基聚合发展

### 1.4.1 原子转移自由基聚合

1995 年, 美国卡内基-梅隆大学的 Matyjaszewski<sup>[48,49]</sup>, 日本京都大学的 Sawamoto<sup>[50]</sup>和美国宾西法尼亚大学的 Percec<sup>[51]</sup>三个研究小组在同一年报道了 3

个不同的活性自由基聚合体系。它们的引发体系都由卤化物和过渡金属络合物组成。聚合过程类似于有机反应中的原子转移自由基加成反应 (Atom Transfer Radical Addition, ATRA) 因此, Matyjaszewski 把这类聚合反应命名为原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)。

#### 1.4.1.1 原子转移自由基聚合机理



Scheme 5 Mechanism of Atom transfer radical polymerization

Scheme 5 是由 Matyjaszewski 提出的原子转移自由基聚合的基本原理。其中 R-X 为低分子卤代物, 或 Mn-X 为末端含卤原子的聚合物;  $\text{M}_t^n$  表示低价过渡金属盐,  $\text{M}_t^{n+1}$  表示高价过渡金属盐; L 为配体;  $\text{P}_n\cdot$  为链增长自由基。在引发阶段, R-X 中的碳卤键发生均裂, 溴原子向处于低氧化态的过渡金属络合物  $\text{M}_t^n/\text{L}$  转移生成高价的过渡金属络合物  $\text{M}_t^{n+1}\text{X}/\text{L}$ , 同时生成初级碳自由基  $\text{R}\cdot$ , 实现了自由基的活化。自由基  $\text{R}\cdot$  引发单体进行聚合, 形成链自由基  $\text{R-M}\cdot$ 。  $\text{R-M}\cdot$  又可以从高氧化态过渡金属配位化合物  $\text{M}_t^{n+1}\text{X}/\text{L}$  中重新夺取卤原子将高氧化态的过渡金属卤化物还原为低氧化态过渡金属络合物  $\text{M}_t^n/\text{L}$ , 并且生成  $\text{R-M-X}$  生成休眠种。  $\text{R-M-X}$  与 R-X 一样能够与  $\text{M}_t^n/\text{L}$  反应生成  $\text{R-M}\cdot$  与单体发生链增长反应, 同时又可以与生成的  $\text{M}_t^{n+1}\text{X}/\text{L}$  发生钝化反应。聚合物链在不断重复的活化和钝化过程中实现了链的增长。总之, 一个完整原子转移自由基聚合过程包括了碳溴键的均裂过程和单电子在自由基和过渡金属中心之间的转移过程, 聚合反应就是靠不断重复上述过程来实现。

### 1.4.1.2 引发剂

引发剂在反应过程中决定链增长活性中心的数目。如果引发过程足够快，并且转移和终止反应可以忽略，那么链增长活性中心的数目就是恒定的，并且与引发剂的浓度相等。为了得到结构可控，分子量分布低的聚合物，引发剂中卤原子与过渡金属络合物之间能够实现快速而且高选择性的转移。因此，当卤原子为溴原子和氯原子时，分子量的控制较佳。含碘引发剂只在铜盐催化的丙烯酸酯类单体<sup>[52]</sup>的聚合以及钕和铈催化的苯乙烯<sup>[53, 54]</sup>聚合中表现出较好的控制效果。而氟原子由于容易形成稳定的碳氟键，不利于碳氟键的均裂。此外还有一些假卤素也能够作为原子转移自由基聚合的引发剂，它们主要包括硫氰酸酯和硫代氨基甲酸酯<sup>[52, 55, 56]</sup>。一般情况下， $\alpha$ 碳上取代有羰基，烯丙基和芳基等活化基团的烷基卤都能被用作原子转移自由基聚合的引发剂。一些多卤化合物（如四氯化碳和三氯甲烷等）以及含有弱的 R-X 键的，如 N-X, S-X, O-X 和 Si-X 的化合物都能够作为 ATRP 引发剂。当小分子引发剂的功能基团被接到大分子中，形成的大分子引发剂也能够有效地引发 ATRP 制备嵌段或接枝共聚物<sup>[57]</sup>。需要指出的是 R-X 的断裂既可以是均裂也可以是异裂，发生哪种断裂方式主要取决于引发剂的结构以及过渡金属的选择。例如，铜催化进行的对甲氧基苯乙烯的原子转移自由基聚合就发现有明显的副反应，这可能是由于 C-X 键的异裂和自由基被氧化成相应的碳正离子所引起的<sup>[58, 59]</sup>。

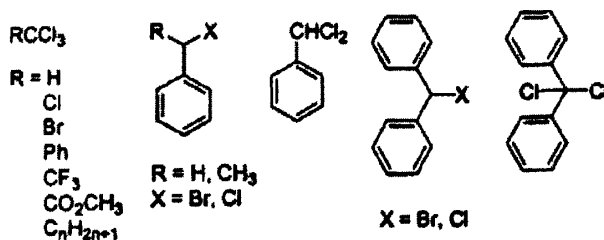
#### 1. 烷基卤引发剂

卤代烷烃如三氯甲烷和四氯化碳在原子转移自由基加成反应中被广泛应用，同时也是最早用于原子转移自由基聚合的引发剂<sup>[60, 61]</sup>，如 Scheme 6 所示。在钕催化甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合中，在较低转化率时聚合物分子量随转化率增大线性增长，但是当单体转化率达到较高时聚合物的分子量就偏离理论分子量<sup>[62]</sup>。相比而言，在相同条件下，用二氯甲烷和一氯甲烷为引发剂则无法使甲基丙烯酸甲酯聚合<sup>[63]</sup>。130°C 在铜催化剂下  $\text{CCl}_4$  被用于引发苯乙烯聚合，实验发现  $\text{CCl}_4$  起到了双官能团引发剂的作用，同样，聚合物的分子量也偏离理论分子量，其原因可能使由于聚合物中的引发剂碎片发生  $\beta$ -断裂所导致<sup>[64]</sup>。此外， $\text{CCl}_3\text{Br}$  成功地引发了  $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$  催化的甲基丙烯酸甲酯的活性自由基聚合<sup>[65]</sup>。



## 2. 苄卤引发剂

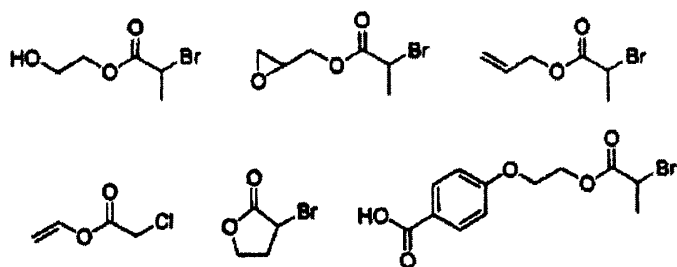
苄卤由于其结构与苯乙烯单体及其衍生物相类似,因此被用来引发其聚合反应,部分引发剂如图 Scheme 6 所示。但是却不能用来引发活性较高的单体,如甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合。在氯化亚铜和烷基取代的联吡啶催化下,用  $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$  引发甲基丙烯酸甲酯聚合,结果发现其引发效率极低,聚合物的分子量大大高于理论分子量,并且聚合物的分子量分布也很宽<sup>[66]</sup>。而在相同的条件下以  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  为引发剂却能够成功实现甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合。实际上,自由基生成的速率很快致使较慢的二苄氯加成反应能够有效地避免不可逆地双基终止。通过引入了卤素交换的概念,使用伯苄卤化物和仲苄卤化物作为引发剂有效地提高了苄卤对甲基丙烯酸甲酯地引发效率<sup>[67]</sup>。另外,多卤代苄卤也被用来作为甲基丙烯酸甲酯的引发剂,并得到了分子量可控,分子量分布很窄的聚合物<sup>[68]</sup>。



Scheme 6 halogenated alkanes and benzylic halides initiators

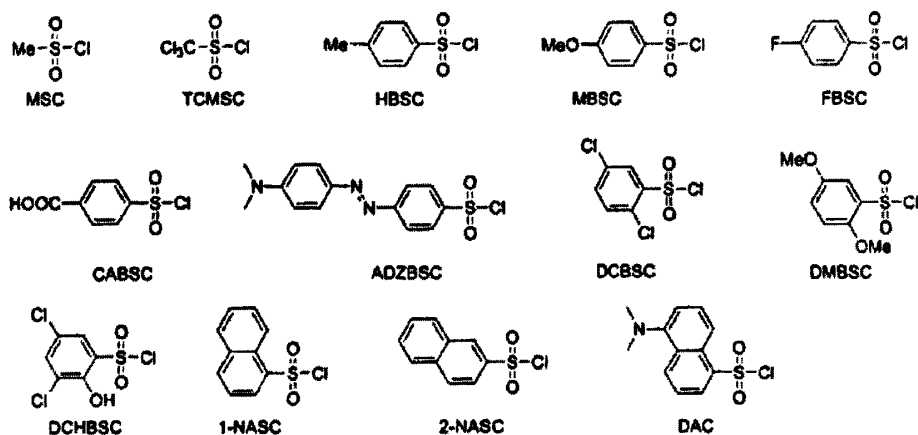
## 3. $\alpha$ -卤代酯引发剂

很多种类的  $\alpha$ -卤代酯已经被成功地用于引发原子转移自由基聚合。一般来说,生成的自由基的稳定性决定  $\alpha$ -卤代异丁酸酯生成初级自由基的速率要比相应的  $\alpha$ -卤代丙酸酯快得多。为了寻找与钕系催化剂相匹配的引发剂 Sawamoto 等考察了三种不同结构的  $\alpha$ -卤代酯 (Scheme 7) 的引发效果。由于带有两个酯基,丙二酸酯产生自由基的速率要比  $\alpha$ -卤代异丁酸酯快,因此得到了分子量分布窄的聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[63]</sup>。此外,还有很多含有不同官能团的  $\alpha$ -卤代酯都被成功地应用于原子转移自由基聚合,这些官能团包括羟基,环氧基,烯丙基,乙烯基,  $\gamma$ -内酯和羧基。官能团的引入就可以得到末端含不同官能团的聚合物<sup>[69-71]</sup>。另外,同时含有苄卤和  $\alpha$ -卤代酯的结构引发剂如  $\alpha$ -溴代苯乙酸甲酯也被用来引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的水相聚合<sup>[72]</sup>。

Scheme 7  $\alpha$ -haloesters initiators for ATRP

#### 4. 磺酰卤化物引发剂

磺酰卤化物作为引发剂的一个特点是,虽然能够很容易生成自由基,但是其自由基只能很慢地进行二聚合反应形成二磺类化合物和歧化反应。由于磺酰卤化物的 S-Cl 键容易断裂,产生的磺酰自由基比碳自由基稳定,因此副反应少。由于其引发速率的数量级比增长速率高 3-4 倍,因此得到的聚合物分布比烷基卤化物引发得到的聚合物要窄。许多单体都能够在铜催化下由磺酰卤引发进行原子转移自由基聚合<sup>[73, 74]</sup>。部分磺酰卤化物引发剂如 Scheme 8 所示。



Scheme 8 Sulfonyl halides initiators for ATRP

##### 1.4.1.3 过渡金属催化剂

催化剂无疑是原子转移自由基聚合中最为重要的组分。成功实现原子转移自由基聚合的关键在于借助催化剂能够建立一个合适的原子转移平衡以及休眠种和活性种之间的动力学转化平衡。对于一个有效的过渡金属催化剂必须具备以下要求:(1)金属中心必须至少具备两个稳定氧化态,同时这两个氧化态之间只差

一个电子；(2) 金属中心对卤素原子要有合适的亲电作用；(3) 氧化态络合物必须有足够大的空间，从而可以选择性地为卤原子提供配位；(4) 配体要与金属中心形成较强的络合作用。

### 1. 铜系催化剂

铜系催化剂是最先被应用于 ATRP 聚合研究中的, 近年来有大量的文献报道, 利用铜系催化剂进行 ATRP 聚合制备嵌段、星形、接枝、超支化、树枝状以及末端功能化等诸多结构可控的高分子化合物。Matyjaszewski 等<sup>[75]</sup>用低价铜分别与二齿胺配体, 三齿胺配体, 四齿胺配体代替联吡啶进行配合, 催化各种单体的原子转移自由基聚合。发现随着配体中氮原子数的增大, 对应的催化剂的活性增大, 聚合速率增大。同时, 他们又研究了配体的空间位阻以及电子密度对催化活性的影响。

### 2. 钼系催化剂

Poli 小组<sup>[76]</sup>报道了以  $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$  为催化剂, 用 1-苯乙基溴(1-PEBr) 和  $\alpha$ -溴代异丁酸乙酯分别引发苯乙烯的原子转移自由基聚合反应。在  $90^\circ\text{C}$  下,  $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$  与 1-PEBr 等摩尔比引发苯乙烯本体聚合, 聚合物的分子量分布(PDI) 随着转化率增加而不断下降, 当单体转化率较低时, 聚合物的分散性较大, 当转化率达到 50% 时, PDI 已经低于 1.5, 数均分子量( $M_n$ ) 与理论值相近且与单体转化率呈线性关系。当以氯苯为溶剂, 进行溶液聚合时, 可以得到比本体聚合稍窄的分子量分布, 但是聚合速率要低于本体聚合。随后该小组又对半夹心结构的 Mo(III)/Mo(IV) 化合物催化苯乙烯 ATRP 做了较为详细的机理研究<sup>[77]</sup>。

### 3. 铼系催化剂

Sawamoto<sup>[78]</sup>报道了用烷基碘化物作引发剂, 用铼(V) 化合物  $\text{ReO}_2 \cdot \text{I}(\text{PPh}_3)_2$  作为催化剂, 以  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  为组催化剂实现了苯乙烯的 ATRP 聚合。在  $30\sim 100^\circ\text{C}$  温度范围内聚合, 聚合反应速率随温度升高而增加, 聚合物多分散性指数随着温度的降低而变小。

### 4. 钌系催化剂

钌催化下的甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合最早是由 Sawamoto 在 1995 年报道的。Francis<sup>[79]</sup>研究小组也报道了一系列以 Schiff 碱为配体的钌化合物, 能够很好地催化苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 ATRP 聚合, 表现出很高的聚合

活性。同时,数均分子量( $M_n$ )随着单体转化率的增加线性增加。催化该体系 ATRP 聚合的活性和可控性主要取决于 Schiff 碱配体的空间位阻效应和给电子能力。结果也表明,通过增大 Schiff 碱配体的体积效应,以及增加 Schiff 碱配体中 N 原子的给电子能力,就能找到合适的  $Mt-X$  键键长,建立适当的 ATRP 平衡,得到更高的聚合活性。随后,该小组报道了很多配体为茛基叶立德的 Ru 络合物用于 ATRP 的反应<sup>[80]</sup>。

## 5. 铁系催化剂

Gibson 等研究了有烷基取代基的  $\alpha$ -双亚胺四配位的 Fe(II)络合物,并成功地用于苯乙烯<sup>[81]</sup>和 MMA<sup>[82]</sup>的 ATRP 聚合。研究发现,当烷基取代的 Fe 络合物用 1-苯乙基氯(1-PECl)为引发剂时,苯乙烯在 120°C 进行本体聚合,动力学曲线呈现良好的线性关系,分子量分布也比较低。当把取代基由烷基换为芳基时,由于  $\beta$  氢链转移的使体系不能很好地控制活性自由基聚合的过程。Gibson 小组<sup>[83]</sup>首次设计合成了三齿配体的水杨醛亚胺型的 Fe(II)和 Fe(III)络合物,并用于 ATRP 聚合中。Fe(II)络合物可以催化苯乙烯的本体和溶液 ATRP 聚合,反应 4h,转化率即可以达到 80%,且分子量分布达到 1.08。但是用 Fe(III)络合物进行苯乙烯或者甲基丙烯酸甲酯的反向 ATRP 聚合时,均不能得到很好的结果。

## 6. 镍系和钯系催化剂

Shao 等<sup>[84]</sup>报道用乙炔基 Pd(II)化合物催化 N,N-二甲基乙基甲基丙烯酰胺(DMAEMA)的聚合。 $Pd(C\equiv CPh)_2(PPh_3)_2$ , 60°C 条件下,在  $CHCl_3$  溶剂中催化活性最高,显示出一定的 ATRP 聚合特征。

Shao 等<sup>[85]</sup>考察了乙炔基 Ni(II)络合物( $Ni(C\equiv CPh)_2(PBu_3)_2$ ,简称 NBP)为催化剂,用不同的烷基卤化物作为引发剂尝试 MMA 的 ATRP 聚合。当用  $BrCCl_3$  为引发剂时,同 Ni(II) (如  $NiBr_2(PBu_3)_2$ 、 $NiBr_2(PPh_3)_2$ )或 Ni(0) (如  $Ni(PPh_3)_4$ ) 卤化物相比, NBP 催化 MMA 的 ATRP 聚合具有高的转化率(99%),较窄的分子量分布(PD=1.33)。

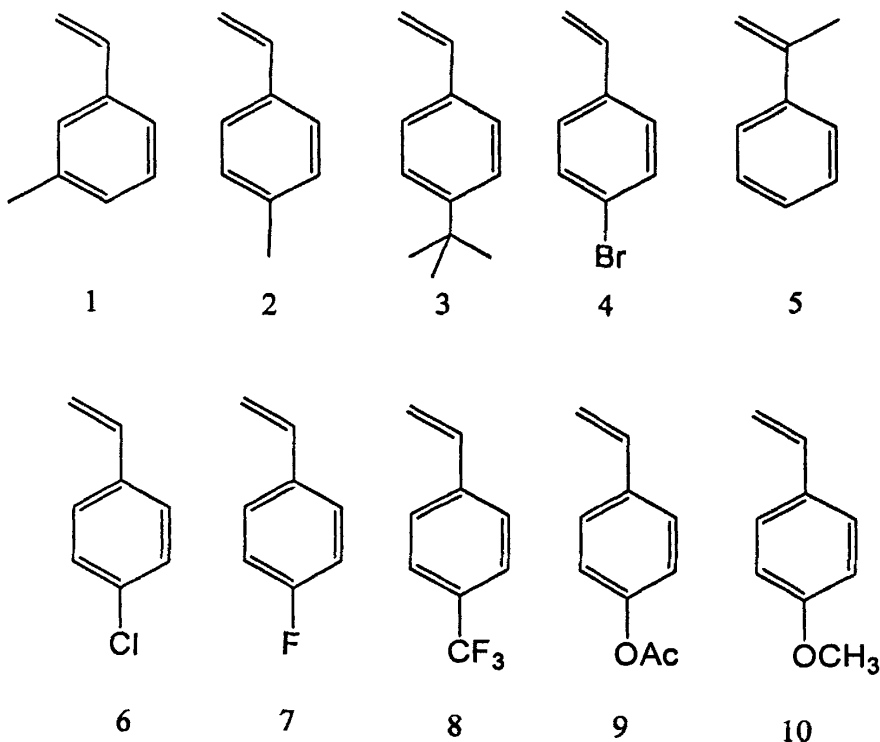
### 1.4.1.4 聚合单体

文献已报道大量的单体能够通过 ATRP 进行聚合,这些单体包括苯乙烯类单体,(甲基)丙烯酸酯类单体,(甲基)丙烯酰胺类单体,二烯烃,丙烯腈以及其

它的具有能够提高自由基稳定性取代基的单体。

### 1. 苯乙烯类单体的聚合

苯乙烯及其衍生物在铜系催化剂<sup>[86-89]</sup>，铁系催化剂<sup>[90]</sup>，铈系催化剂<sup>[91]</sup>和钨系催化剂<sup>[92]</sup>的催化下，已经成功实现原子转移自由基聚合。除了苜卤，还有烯丙卤<sup>[93]</sup>，多卤代烃<sup>[94,95]</sup>，苯磺酰氯<sup>[96]</sup>等引发剂都能够用于铜系催化的苯乙烯单体聚合。现在已经成功实现原子转移自由基聚合的苯乙烯类单体如 Scheme 9 所示。

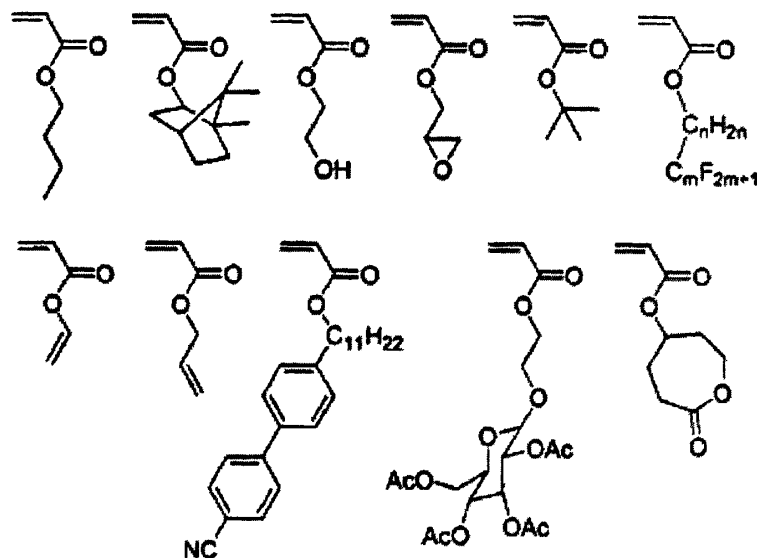


Scheme 9 Styrene derivatives reported to polymerize via ATRP

### 2. 丙烯酸酯类单体的聚合

不同过渡金属作为催化剂的丙烯酸酯类的原子转移自由基聚合均有报道<sup>[97-100]</sup>，Scheme 10 为一些常见的被用于 ATRP 的丙烯酸酯类单体。以铜作为丙烯酸酯类单体聚合的催化剂比其它过渡金属催化剂能够更好地控制聚合反应，在相对较短的时间内得到结构明晰，分子量分布窄的聚合物。这可能是由于丙烯酸酯增长链自由基更易与卤化铜反应生成休眠种。取决于不同的催化剂，在一系列不同的温度下都能够得到结构可控，分子量分布低的丙烯酸酯类聚合物。例如，以 CuBr/Me6TREN 作为催化剂，能够在室温下 1 小时内得到分子量为 12600，分子量

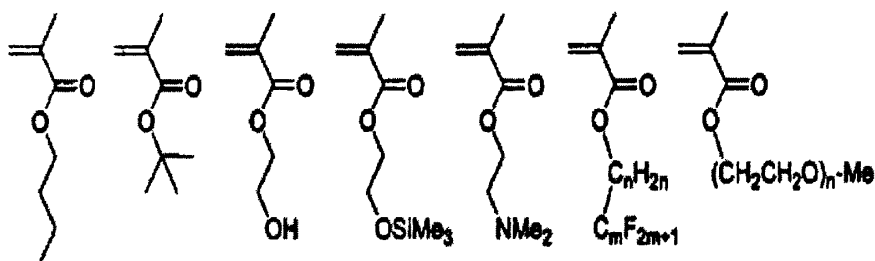
分布为 1.10 的聚丙烯酸甲酯<sup>[101]</sup>。以下是部分已报道的可用于原子转移自由基聚合的带有不同的长侧基的丙烯酸酯类单体, 包括丙烯酸羟基乙酯<sup>[102, 103]</sup>, 丙烯酸缩水甘油酯<sup>[104]</sup>, 丙烯酸叔丁酯<sup>[105]</sup>等。另外, 含有长碳链烷基酯<sup>[106]</sup>, 侧链含氟丙烯酸酯<sup>[107, 108]</sup>的原子转移自由基均聚合和共聚合亦有报道。当丙烯酸烯丙酯进行原子转移自由基聚合时, 即使在低温下反应, 体系也会发生交联反应<sup>[109]</sup>。



Scheme 10 Types of acrylate monomers used for ATRP

### 3. 甲基丙烯酸酯类单体聚合

甲基丙烯酸甲酯是最容易实现原子转移自由基聚合的单体, 目前已发现它能够在大多数的催化体系中实现可控聚合。甲基丙烯酸甲酯容易聚合的原因是由于其休眠种相对容易被活化, 以及较高的 ATRP 平衡常数。但是有时平衡常数太高而不能得到可控的 ATRP 过程, 例如在 Me6TREN 作为配体时就会出现这种情况<sup>[110]</sup>。文献报道了其它的甲基丙烯酸酯类单体也能够成功实现原子转移自由基聚合。各种单体如 Scheme 11 所示, 包括丙烯酸正丁酯<sup>[111, 112]</sup>甲基丙烯酸二甲氨基乙酯<sup>[113]</sup>, 甲基丙烯酸羟乙酯<sup>[114]</sup>, 含保护基团的甲基丙烯酸羟乙酯<sup>[115]</sup>和甲基丙烯酸<sup>[116]</sup>或甲基丙烯酸钠盐<sup>[117]</sup>, 低聚氧化乙烷取代的甲基丙烯酸酯<sup>[118]</sup>, 含氟甲基丙烯酸酯类<sup>[119, 120]</sup>单体。



Scheme 11 Types of methylacrylate monomers used for ATRP

#### 4. 丙烯腈单体聚合

报道过的丙烯腈单体的原子转移自由基聚合都是以铜络合物为催化剂下实现的<sup>[121-123]</sup>，并且由于丙烯腈单体是聚丙烯腈的非良溶剂，因此丙烯腈聚合都是在溶液中进行。Matyjaszewski 等以碳酸乙酯为溶剂，溴化亚铜和联吡啶为催化剂， $\alpha$  溴代丙腈为引发剂成功实现了丙烯腈原子转移自由基聚合。聚合得到了分子量从 1000 到 10000，分子量分布小于 1.05，结构可控的聚丙烯腈。进一步的 <sup>1</sup>HNMR 和 MALDI-TOF 表征发现，在聚合过程中一些卤原子发生了不可逆的转移。其原因可能是增长链自由基被低价铜还原形成碳负离子，从而发生链终止<sup>[121]</sup>。丙烯腈与苯乙烯的原子转移自由基共聚反应表现出良好的控制效果，得到了结构可控，分子量从 1000 到 15000 不等的梯度共聚物<sup>[124]</sup>。

#### 5. (甲基) 丙烯酰胺单体聚合

由于丙烯酰胺聚合物及其衍生物的一些显著性能，如水溶性和生物相容性，因而在工业，农业，药物中有广泛的应用。Li 和 Brittain<sup>[125]</sup>在不同温度下，试图用溴化亚铜和联吡啶为催化剂，1-溴乙苯为引发剂来引发丙烯酰胺的原子转移自由基聚合，但并没有得到聚丙烯酰胺。通过模型化合物和动力学研究发现，丙烯酰胺在传统的原子转移自由基聚合条件下的聚合平衡常数远比丙烯酸酯和苯乙烯的平衡常数低<sup>[126]</sup>。聚丙烯酰胺与铜催化剂的配位导致催化剂的失活，以及末端卤原子被氨基取代是两个主要的副反应。在高效催化剂 (CuCl/Me<sub>6</sub>TREN) 存在下，由于其具有很高的平衡常数，成功地实现了 N, N-二甲基丙烯酰胺的原子转移自由基聚合。另外，低温下用烷基氯为引发剂，低极性溶剂中以减小副反应来实现 N, N-二甲基丙烯酰胺的原子转移自由基聚合，得到了分子量 8400，分子量分布为 1.12 的聚 N, N-二甲基丙烯酰胺<sup>[127]</sup>。其它金属作为催化剂的丙烯

酰胺的原子转移自由基聚合也有报道, 如 60℃下在甲苯中以  $\text{CCl}_3\text{Br}$  为引发剂,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  为催化剂, 以  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  为促进剂实现了二甲基丙烯酰胺的原子转移自由基聚合, 但是聚合物的分子量分布较大为 1.60<sup>[128]</sup>。另外, N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺在  $\text{CuBr}/\text{Me}_4\text{Cyclam}$  催化下的聚合得到分子量为 21300, 分子量分布为 1.38, 结构可控的聚合物, 聚合过程中表现出活性聚合的特征<sup>[129]</sup>。

## 6. (甲基)丙烯酸单体聚合

通过原子转移自由基聚合实现(甲基)丙烯酸单体的可控聚合是一个很具挑战性的课题, 这主要是由于丙烯酸单体容易与过渡金属络合使催化剂中毒。另外, 胺类配体容易被酸质子化, 就会影响金属的配位能力。Armes<sup>[130]</sup>等报道以溴化亚铜吡啶为催化剂, 在水中用聚氧化乙烯大分子引发剂引发甲基丙烯酸钠的原子转移自由基聚合。聚合物的产量较高, 分子量控制效果好, 分散性低( $\text{PD}=1.30$ ), 但是, 当聚合物的分子量大于 10000 时, 聚合物的分散性开始增大。由于体系中随 PH 值的增大, 链增长速率降低, 同时随 PH 值降低, 体系中胺配体的质子化越严重, 因此体系的 PH 值是实现其聚合的关键, 一般 PH 值控制在 8 到 9 之间。用相同的方法也实现了其它的丙烯酸单体的钠盐, 如乙烯基苯甲酸钠的原子转移自由基聚合<sup>[131]</sup>。

### 1.4.1.5 原子转移自由基聚合的增速研究

由于自由基浓度降低的同时所带来的是原子转移自由基聚合速率降低。因此, 如何在保持对分子量及分布良好的控制性的前提下加快原子转移自由基聚合成为了一个颇具挑战性的研究领域。至今为止, 对于加快原子转移自由基聚合速率的研究报道较少, 且大多研究集中于提高催化剂的活性。已有的研究可分为以下几个方面:

#### (1) 对催化剂进行分子设计来提高催化剂活性

ATRP 催化剂的活性不仅受到了金属中心的影响而且还受到配体的影响, 同时聚合速率和对聚合反应的可控性也大大地依赖于催化剂的结构。因此, 一系列的研究工作是围绕着催化剂的设计而开展的。

Matyjaszewski 等<sup>[132]</sup>用低价铜分别和二齿胺配体、三齿胺配体、四齿胺配体代替联吡啶进行配合, 催化各种单体的原子转移自由基聚合。发现随着配体中



氮原子数的增大,对应的催化剂的活性增大,聚合速率增大。同时,他们还研究了配体的空间位阻以及电子密度对催化活性的影响。Sawamoto 等<sup>[133,134]</sup>也设计了一系列不同配体配合的钕化合物催化原子转移自由基聚合。Matyjaszewski 和 Sawamoto 在关于配体对催化剂活性的影响上得出了基本一致的结论。配体的供电子能力越强,空间位阻越小,形成的配合物的稳定性也好,聚合反应的活性就越高。

同时,由于作为催化剂的过渡金属盐与油性单体之间的极性差别大,导致催化剂在单体中的溶解性太差,往往无法形成均相体系,给聚合反应带来了复杂性,同时降低了聚合反应速率和对体系的控制效果。因此,很多的研究人员围绕提高催化剂的溶解性作了大量的工作。极性溶剂被引入到原子转移自由基聚合中增加催化剂的溶解性,从而达到提高聚合物速率的目的<sup>[135,136]</sup>。还有研究者则在离子液体反应介质中进行原子转移自由基聚合,提高聚合速率<sup>[137]</sup>。

## (2) 通过加入第三组分来提高催化剂活性

金属醇盐提高聚合速率: Sawamoto<sup>[138]</sup>等用异丙醇铝,异丙醇钛等来提高钕催化剂活性,加快了甲基丙烯酸甲酯的聚合速率。Guo Jianhua<sup>[139]</sup>等在铜催化 MMA 聚合的体系中加入了异丙醇铝也有效地加快了其聚合速率,并提出了初步的解释。但是对于 Lewis 酸促进原子转移自由基聚合过去的研究主要集中在其对聚合物立构规整性的影响,而对于速率提高的研究还处于非常初步的阶段,同时,对于 Lewis 酸酸性对加速效率的影响,以及 Lewis 酸加速机理的研究都较少。

胺类化合物提高聚合速率: Sawamoto<sup>[140,141]</sup>等在钕催化的体系中加入胺类化合物来提高催化剂活性,在 80℃ 下使甲基丙烯酸甲酯在 20 小时内聚合转化率高达 94%,同时多分散性也得到了有效的控制。相比较而言,在没有胺的存在下反应时间高达 550 小时,单体的转化率才达到 95%。他们得出的结论是,胺的存在下使钕催化剂的结构从原来的双核形式转变为单核形式,提高了催化活性。胺作为铜催化体系的配体在各种单体的聚合中被广泛应用,研究也表明简单的胺作配体的催化活性远没有多齿胺配体的活性高。

酚类化合物提高聚合速率: Haddleton<sup>[142]</sup>等的研究意外发现酚类化合物存在不仅没有对原子转移自由基聚合产生阻聚作用,相反使聚合速率提高了。但是其用量要高达 10 份才能起到较好的加速效果。后继的研究表明,在酚的存在下消

耗了体系中痕量氧的阻聚作用，致使聚合反应速率得到提高。

羧酸及羧酸盐类提高聚合速率：Shooter<sup>[143]</sup>等研究了甲基丙烯酸甲酯在苯甲酸存在下的聚合，发现聚合速率得到了较大的提高，并且酸性对于聚合效果的控制上是双向的，在较低酸性下既能够提高速率，又可使得到的聚合物保持较低的分散性，当酸性提高时，虽然聚合速率提高，但是聚合物的分散性也变大。Percec<sup>[144]</sup>等用羧酸盐等作为相转移催化剂来提高聚合反应的速率，且产物具有较小的分散性。

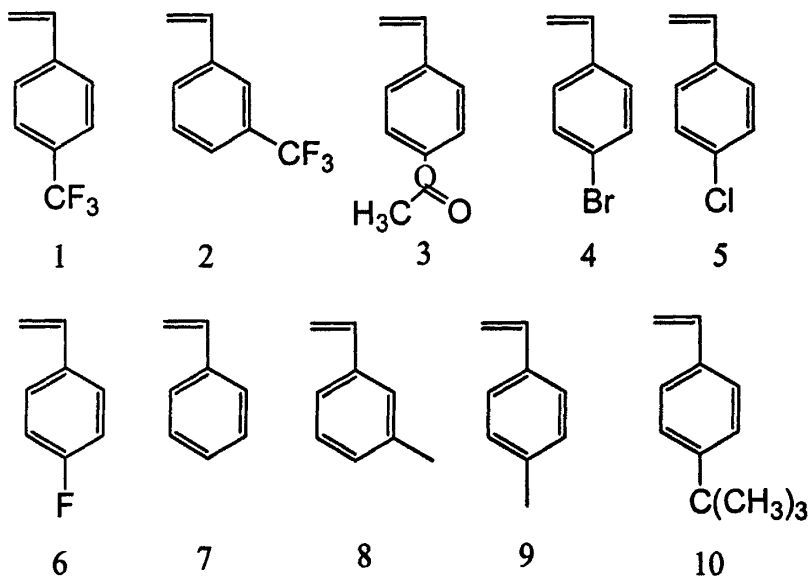
0 价金属提高反应速率：Matyjaszewski<sup>[145]</sup>等则往聚合体系中引入铜粉，通过铜与  $\text{Cu}_2^+$  反应来提高体系中自由基的浓度，从而达到提高反应速率的目的。

#### 1.4.1.6 原子转移自由基聚合在材料中的应用

由于可用于多种不同类型单体的聚合，能够和不同的官能团共存，并且所得聚合物的末端含有卤原子而容易官能化，因此原子转移自由基聚合被广泛地应用于新型材料的合成。

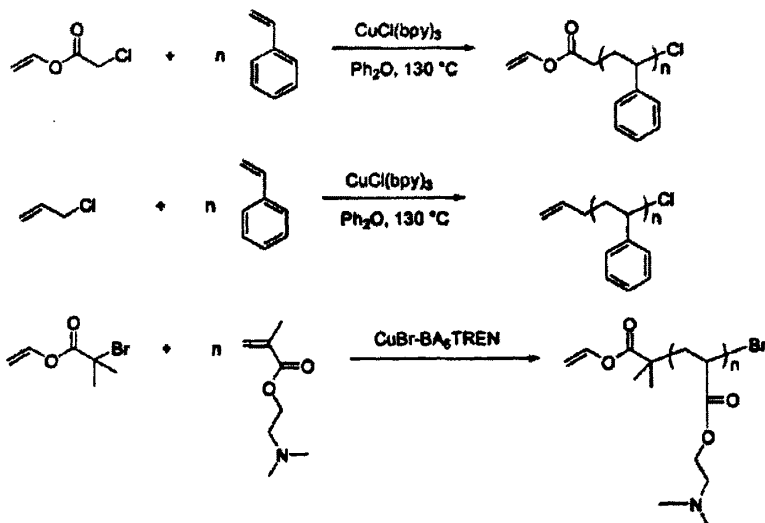
##### 1. 聚合物的功能化

原子转移自由基聚合为我们提供了三个途径来得到满足不同用途的功能性聚合物。第一种方法是通过合成一系列取代有不同官能团的功能性单体，再选择有效的催化体系来引发这类单体聚合得到功能聚合物。例如，已经有报道用 Scheme 12 中所示的苯乙烯衍生物来制备带有不同官能团的聚苯乙烯。下面的单体中具有吸电子取代基的单体容易聚合，是由于吸电子取代基削弱了双键的强度，降低了自由基的稳定性，它们的聚合速率常数顺序为： $1>2>3>4,5>6,7>8>9>10$  表观聚合常数顺序符合 Hammett 方程<sup>[146,147]</sup>。这些单体的原子转移自由基聚合中除了 10 以外均能得到较高转化率，且聚合物的分散性均低于 1.30。



Scheme 12 Different functionalized styrenic monomers for preparation of functional polymers

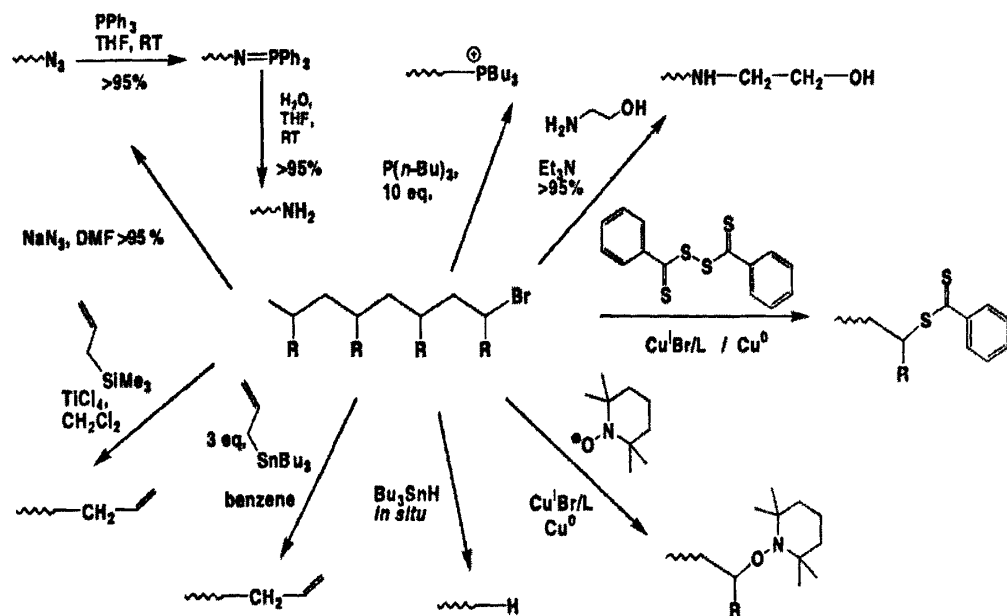
第二种方法是利用带有不同官能团的引发剂来引发单体得到末端功能化的聚合物<sup>[148]</sup>。如 Scheme 13 所示, 苯乙烯在不同的引发剂下聚合分别得到末端含不同官能团的聚苯乙烯。



Scheme 13 Functional polymers prepared by using various functional initiators

最后一种方法是利用 ARTP 所得聚合物末端的卤原子的性质, 通过一系列化学反应来引入不同的官能团到聚合物上。原子转移自由基聚合所得聚合物的特点是末端都含有一个卤原子, 因此可以在一系列不同的反应条件下发生亲核取代,

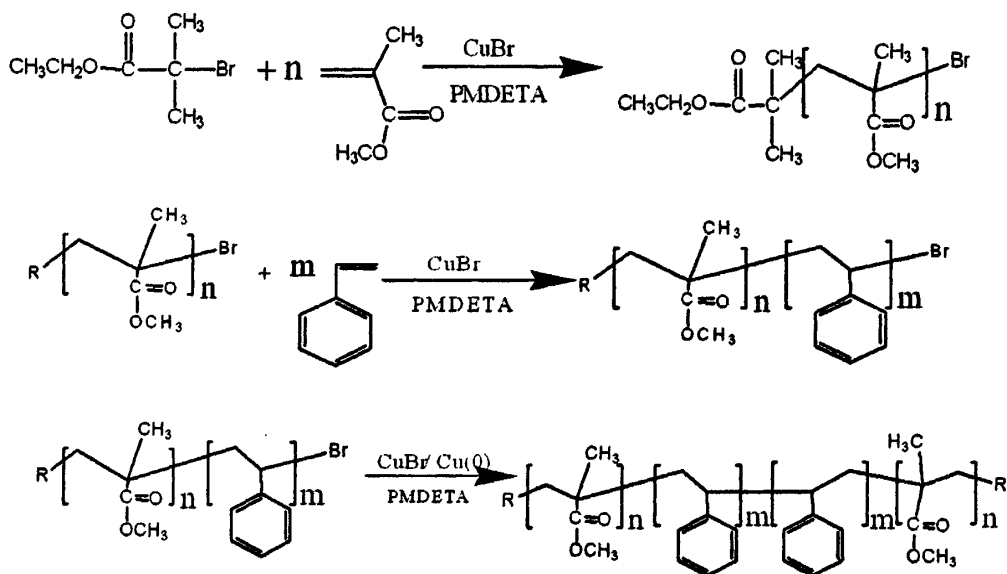
亲电取代反应以及自由基反应，从而使聚合物功能化。Scheme 14 所示，为已经实现的一些聚合物末端功能化的途径<sup>[149]</sup>。



Scheme 14 Platform for preparing polymers with different functional group through macromolecules obtained through ATRP

## 2. 线性聚合物的合成

原子转移自由基聚合可以被用来制备组成不同的线性聚合物，包括无规共聚物，嵌段共聚物，梯度共聚物以及交替共聚物。Matyjaszewski 最早用原子转移自由基聚合的方法合成出了丙烯酸甲酯-苯乙烯嵌段共聚物<sup>[150,151]</sup>。Matyjaszewski 等还通过高分子偶合的方法合成了三嵌段共聚物<sup>[152]</sup>，其制备途径如 Scheme 15 所示。通过引发剂引发甲基丙烯酸甲酯聚合得到低分散性的聚甲基丙烯酸甲酯大分子引发剂，再将 PMMA 大分子引发剂在 ATRP 条件下引发第二单体苯乙烯的聚合得到低分子量分布的 PMMA-*b*-PS 两嵌段聚合物。最后，在还原铜粉的存在下，PMMA-*b*-PS 发生偶合反应得到分子量分布低的 PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA。



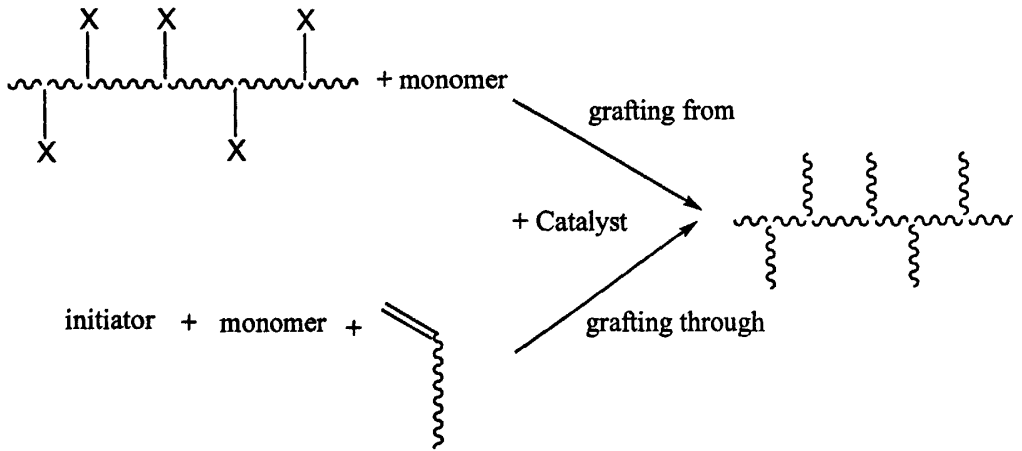
Scheme 15 Synthesis of triblock copolymers through ATRP and ATRC

### 3. 其它拓扑结构聚合物的合成

原子转移自由基聚合除了用于设计线性聚合物外，还为接枝共聚物，树状，体型，星型聚合物的合成提供了一个有力的手段。

通过 ATRP 技术制备接枝共聚物主要通过两个途径来实现：(1) “grafting from” 反应，即通过侧链带有卤素的大分子引发剂引发单体聚合反应实现接枝；(2) “grafting through” 反应，即通过通过大分子单体的均聚或共聚反应实现接枝。较早的合成接枝共聚物的例子是利用侧链功能化的聚氯乙烯大分子引发剂引发不同的乙烯基单体聚合来制备接枝共聚物<sup>[153]</sup>。Scheme16 为两种接枝共聚方法的示意图。由 PVC (Mn=47400, PD=2.66) 大分子引发剂分别引发了苯乙烯，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯以及丙烯酸丁酯的聚合，得到了不同组成的 PVC 的接枝共聚物:PS-g-PVC(Mn=99500, PD=3.72), PMMA-g-PVC(Mn=57700, PD=2.40), PMA-g-PVC (Mn=83600, PD=4.94), PBA-g-PVC (Mn=81400, PD=2.44)。此外，通过类似的方法，还得到了结构可控的聚乙烯的接枝共聚物，即采用商业化的乙烯甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物进行溴化反应，然后以此作为大分子引发剂引发第二单体聚合<sup>[154]</sup>。通常由亲水和疏水的链段组成的聚合物在不需化学交联的情况下就具有很高的吸水倍率。因此，通过 ATRP 的方法合成出了第一例苯乙烯与乙烯基吡咯烷酮的接枝共聚物水凝胶<sup>[155]</sup>。该方法通过末端含有乙烯基的聚苯乙烯与乙烯基吡咯烷酮进行共聚，得到接枝共聚物的分子量与理论分子量接

近，并且分子量分布也比较窄 ( $PD < 1.2$ )。



Scheme 16 Methodology for synthesis of branched copolymers

在原子转移自由基聚合被发现之后，就有报道通过多官能引发剂引发苯乙烯聚合得到星型聚合物<sup>[156]</sup>。该星型聚合物的分子量 ( $M_{nexp}=62400$ ) 与理论分子量 ( $M_{ntheo}=60000$ ) 非常接近，并且聚合物的分散性也很窄，达到了 1.23。之后，ATRP 在星型聚合物合成方面的报道也越来越多<sup>[157,158,159]</sup>。

#### 1.4.2 反向原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合采用的是卤化物作为引发剂，低氧化态的过渡金属作为催化剂，因此存在以下的缺陷：(1) 所有卤化物都有毒，并且不易制备，价格昂贵；(2) 低氧化态金属在空气中易被氧化，不易保存。为了克服以上的缺点，王锦山在原子转移自由基聚合的基础上提出了反向原子转移自由基聚合 (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization, RATRP) 的概念<sup>[160]</sup>。RATRP 的聚合机理与 ATRP 本质上是一样的，如 Scheme 17 所示，只是 RATRP 采用传统的自由基聚合引发剂如偶氮二异丁腈 (AIBN)，过氧二苯甲酰 (BPO) 作为引发剂，以高氧化态的过渡金属作为催化剂。自由基引发剂首先分解成初始自由基  $I\cdot$ ，由  $I\cdot$  与高氧化态的过渡金属催化剂反应生成低氧化态的过渡金属，同时生成卤化物。另外， $I\cdot$  还可以直接与单体加成生成增长自由基  $I-M\cdot$ ，然后， $I-M\cdot$  与高氧化态的金属催化剂反应生成低氧化态的过渡金属和卤化物  $I-M-X$ 。反应生成的低价过渡金属和卤化物按照原子转移自由基聚合的机理实现聚合物分子链增长。



2. 首次在原子转移自由基体系中分别加入廉价易得的无机化合物如硼酸、氢氧化铝、异丁基硼酸等对苯乙烯的聚合体系进行优化, 明显加快苯乙烯聚合速率, 同时有效地控制了聚合物的分子量和分子量分布。研究了无机化合物对分子量控制范围的影响。此类增速剂具有明显的工业化前景。
3. 通过核磁共振以及紫外光谱等分析手段初步研究了部分增速剂对苯乙烯原子转移自由基聚合的加速机理。

### 参考文献:

- [1] Buckley, R. P.; Szwarc, M. *J Am Chem Soc* 1956, 78 (21), 5696.
- [2] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* 1982, 3 (2), 133.
- [3] Otsu, T., Matsumoto, A., Tazaki, T. *Polymer Bulletin*, 1987, 17(0), 323.
- [4] 钦曙辉, 邱坤元 *高分子学报*, 2000, 3, 375.
- [5] 钦曙辉, 邱坤元, *高分子学报*, 2002, 2, 127.
- [6] Qin, S.H.; Qiu, K.Y.; Swift, G.; Westmoreland, D.G.; Wu, S.G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1999, 37 (24), 4610.
- [7] Yang, X. M.; Qiu, K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 61 (3), 513.
- [8] Yang, X. M.; Qiu, K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64 (6), 1169.
- [9] Solomon, D.M.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. *US patent* 4, 581, 423, 1987.
- [10] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* 1993, 26 (11), 2987.
- [11] Li, I., Q.; Howell, B. A., *Macromolecules* 1996, 29 (26), 8554.
- [12] Puts, R. D.; Sogah, D. Y., *Macromolecules* 1996, 29 (9), 3323.
- [13] Catala, J. M.; Bubel, F.; Hammouch, S. O. *Macromolecules* 1995, 28 (24), 8441.
- [14] Moffat, K. A.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. *Macromolecules* 1999, 32 (4), 1004.
- [15] Yoshida, E.; Okada, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1997, 70 (1), 275.
- [16] Connolly, T. J.; Baldoví, M. V.; Mohtat, N.; Scaiano, J. C. *Tetrahedron Letters* 1996, 37 (28), 4919.
- [17] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M.



- Macromolecules** 1994, 27 (24), 7228-7229.
- [18] Malmstrom, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. **Tetrahedron** 1997, 53 (45), 15225.
- [19] Butz, S.; Baethge, H.; Schmidt-Naake, G. **Angewandte makromolekulare Chemie** 1999, 270(1), 42.
- [20] Huang J., Lin J., Lin M., Lin Q., Dai L., Zou Y., **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** 2005, 43(21), 5246.
- [21] Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. J. **Am. Chem. Soc.** 1994, 116 (17), 7943.
- [22] Mardare, D.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1994, 27, (3), 645.
- [23] Meijs, G.F.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. **Macromolecules** 1988, 21(10), 3122.
- [24] Le TPT, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. **WO 98/01478**.1998.
- [25] Mayadunne, R.T.A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Moad, G.; Thang, S.H. **Macromolecules** 1999, 32(21), 6977.
- [26] Corpart, P.; Charmot, D.; Zard, S.; Franck, X.; Bouhadir, G. **WO 99/35177**. 1999.
- [27] Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S.; Michelet, D. **WO 98/58974**. 1998.
- [28] Lai, J.T.; Shea, R. J. **Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 2006, 44(14), 4298.
- [29] Schilli, C.; Lanzendorfer, M.G.; Muller, A.H.E. **Macromolecules** 2002, 35(18), 6819.
- [30] Liu, J.; Hong, C.Y.; Pan, C.Y. **Polymer** 2004; 45(13), 4413.
- [31] Stenzel, M.; Davis, T.P. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 2002, 40(24), 4498.
- [32] Lai, J.T.; Filla, D.; Shea, R. **Macromolecules** 2002, 35(18), 6754.
- [33] Mayadunne, R.T.A.; Rizzardo, E. **Macromolecules** 2000, 33(2), 243.
- [34] Wang, R.; McCormick, C.L.; Lowe, A.B. **Macromolecules** 2005, 38(23), 9518.
- [35] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. **Aust. J. Chem** 2005, 58(2), 379.
- [36] Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. **Macromolecules** 2001, 34(3), 402.
- [37] Davies M. C. ; Dawkins J. V. ; Hourston D. J. **Polymer** 2005, 46(6), 1739.
- [38] Quinn, J. F.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. **Chem. Commun.** 2001, (11),1044.
- [39] Goh, Y. K.; Whittaker, M. R.; Monteiro, M. J. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 2005, 43(21), 5232.
- [40] Kubo, K.; Goto, A.; Sato, K.; Kwak, Y.; Fukuda, T. **Polymer** 2005, 46(23), 9762.

- [41] Chen, M.; Ghiggino, K. P.; Thang, S. H.; White, J.; Wilson, G. J. *J. Org. Chem.* 2005, 70(5), 1844.
- [42] Thomas, D. B.; Sumerlin, B.S.; Lowe, A. B.; McCormick, C.L. *Macromolecules* 2003, 36(5), 1436.
- [43] Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* 1998, 31(16), 5559.
- [44] 庄荣传, 陈昊鸿, 林建, 叶剑良, 邹友思, 高分子学报, 2001, 3, 228.
- [45] Li, Y.G.; Shi, P.J.; Zhou, Y.; Pan, C.Y. *Polymer international* 2004, 53(3), 349.
- [46] Quinn, J.F.; Chaplin, R.P.; Davis, T.P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, 40(17), 2956
- [47] Stenzel, B.M.; Davis, T.P.; Chen, V., Rane, A.G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39(16), 2777.
- [48] Wang, J.S.; Matyjaszewsky, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(20): 5614-5619.
- [49] Wang, J.S.; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules* 1995, 28(23): 7901-7911.
- [50] Kato, M.; Kamigaito M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1995, 28(5):1721-1724.
- [51] Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* 1995, 28(23) : 7970-7972.
- [52] Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.J.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr.* 1997, 38 (1), 687.
- [53] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32(8), 2420.
- [54] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33(18), 6746.
- [55] Nishimura, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Polym. Prepr.* 1999, 40 (2), 470.
- [56] Singha, N. K.; Klumperman, B. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21(16), 1116.
- [57] Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Nakagawa, Y.; Jo, S. M. *WO Pat.* 9801480, U.S. Pat. 5,789,487.
- [58] Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polym.* 1997, 48(1), 169.
- [59] Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1997, 30(19), 5643.
- [60] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28(5), 1721.
- [61] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(20), 5614.
- [62] Kotani, Y.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1996, 29(22), 6979.
- [63] Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron* 1997, 53(45), 15445.

- [64] Destarac, M.; Matyjaszewski, K.; Boutevin, B. **Macromol. Chem. Phys.** 2000, 201(1), 265.
- [65] Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1999, 32(7), 2204.
- [66] Matyjaszewski, K.; Wang, J.L.; Grimaud, T.; Shipp, D. A. **Macromolecules** 1998, 31(5), 1527.
- [67] Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, J.L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. **Macromolecules** 1998, 31(20), 6836.
- [68] Neumann, A.; Keul, H.; Hocker, H. **Macromol. Chem. Phys.** 2000, 201(4), 980.
- [69] Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J.; Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C. **ACS Symp. Ser.** 1998, 704, 16.
- [70] Zhang, X.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1999, 32(22), 7349.
- [71] Haddleton, D. M.; Waterson, C.; Derrick, P. J. **Chem. Commun.** 1997, (7)683.
- [72] Zeng, F.; Shen, Y.; Zhu, S.; Pelton, R. J. **Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 2000, 38(20), 3821.
- [73] Percec, V.; Barboiu, B. **Macromolecules** 1995, 28(23), 7970.
- [74] Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.J. **J. Am. Chem. Soc.** 1998, 120(2), 305.
- [75] Xia, J.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1997, 30(25), 7697
- [76] Francois, S.; Poli, R.; *Chimie, C. R.*; 2002, 5(1) : 37.
- [77] Erwan le Grognee, Poli, R.; **J. Am. Chem. Soc.** 2001, 123(39):9513.
- [78] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 2000, 33(18) : 6746.
- [79] Bob de Clercq, Francis V. **J Mol Catal A: Chem**, 2002, 180 (1) : 67.
- [80] Tom, O.; Francis, V. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2003, 42(25): 2876.
- [81] Gibson, V.C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W. **Chem. Commun.** 2002, (17): 1850
- [82] Gibson, V.C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W. **Macromolecules**, 2003, 36 (8): 2591
- [83] O'Reilly, R.K., Gibson, V.C.; White, A.J.P.; **J Am Chem Soc**, 2003, 125(28), 8450.
- [84] Shao, Q.; Pang, X.; Chen, M, **Catal Lett**, 2003, 90(1): 85
- [85] Shao, Q.; Sun, H.; Pang, X.; **Eur Poly J**, 2004, 40(1) : 97.
- [86] Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. **WO Pat.** 9630421, **U.S. Pat.** 5,763,548.
- [87] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1995, 28(23), 7901.
- [88] Percec, V.; Barboiu, B. **Macromolecules** 1995, 28(24) 7970.
- [89] Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. **J. Am. Chem. Soc.** 1997, 119(4), 674.

- [90] Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules* 1997, 30(24), 8161.
- [91] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32(8), 2420.
- [92] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33(18), 6746.
- [93] Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J.; Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C. *ACS Symp. Ser.* 1998, 704, 16.
- [94] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28(23), 7901.
- [95] Destarac, M.; Bessiere, J.M.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36(16), 2933.
- [96] Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120(2), 305.
- [97] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(20), 5614.
- [98] Davis, K.; Paik, H.-j.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32(6), 1767.
- [99] Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38(4), 538.
- [100] Teodorescu, M.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2000, 33(7), 2335.
- [101] Xia, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1998, 31(17), 5958.
- [102] Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36(9), 1417.
- [103] Muhlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1998, 31(18), 6046.
- [104] Coca, S.; Jasieczek, C.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198(12), 4011.
- [105] Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2000, 33(11), 4039.
- [106] Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 2001, 38(2), 731.
- [107] Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, *Macromolecules* 1999, 32(15), 4802.
- [108] Betts, D. E.; Johnson, T.; LeRoux, D.; DeSimone, J. M. *ACS Symp. Ser.* 1998, 685, 418.
- [109] Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* 1998, 685, 258.
- [110] Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2000, 33(23), 8629.
- [111] Gaynor, S.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1998, 31(17), 5951.
- [112] Kotani, Y.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1996, 29(22), 6979.
- [113] Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1998, 31(15), 5167.
- [114] Beers, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32(18), 5772.

- [115] Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Moller, M. **Macromolecules** 1998, 31(26), 9413.
- [116] Zhang, X.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1999, 32(22), 7349.
- [117] Ashford, E. J.; Naldi, V.; O'Dell, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. **Chem. Commun.** 1999, (14),1285..
- [118] Wang, X. S.; Armes, S. P. **Macromolecules** 2000, 33(18), 6640.
- [119] Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, **Macromolecules** 1999, 32(15), 4802.
- [120] Zhang, Z.; Ying, S.; Shi, Z. **Polymer** 1999, 40(19), 5439.
- [121] Matyjaszewski, K.; Jo, S. M.; Paik, H.-j.; Shipp, D. A. **Macromolecules** 1999, 32(20), 6431.
- [122] Matyjaszewski, K.; Jo, S. M.; Paik, H.-j.; Gaynor, S. G. **Macromolecules** 1997, 30(20), 6398.
- [123] Jo, S. M.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. **Polym. Prepr.** 1996, 37(2), 272.
- [124] Matyjaszewski, K.; Ziegler, M. J.; Arehart, S. V.; Greszta, D.; Pakula, T. J. **Phys. Org. Chem.** 2000, 13(12), 775.
- [125] Li, D.; Brittain, W. **Macromolecules** 1998, 31(12), 3852.
- [126] Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1999, 32(), 4826.
- [127] Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K. **Macromol. Rapid Commun.** 2000, 21(4), 190.
- [128] Senoo, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1999, 32(24), 8005.
- [129] Matyjaszewski, K.; Beers, K. L.; Muhlebach, A.; Coca, S.; Zhang, X.; Gaynor, S. G. **Polym. Mater. Sci. Eng.** 1998, 79, 429.
- [130] Ashford, E. J.; Naldi, V.; O'Dell, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. **Chem. Commun.** 1999, (14)1285.
- [131] Wang, X. S.; Jackson, R. A.; Armes, S. P. **Macromolecules** 2000, 33(2), 255.
- [132] Xia, J.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1997, 30(25), 7697
- [133] Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1996,29(3), 1070
- [134] Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1999,32(11), 3820
- [135] Nanda, A. K.; Matyjaszewski K. **Macromolecules** 2003, 36(5), 1487
- [136] Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Jasieczek, C. B. **Macromolecules** 1998, 31(5), 1535
- [137] Przemyslaw Kubisa J. **Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**2004, 29(1), 3

- [138] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1999, 32(20), 6877
- [139] Guo, J.; Han, Z.; Wu, P. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 2000, 159(1), 77
- [140] Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 2002, 35(8), 2934
- [141] Ando, T.; Sawauchi, C.; Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.** 2003, 41(22), 3597
- [142] Haddleton, D.M.; Clark, A.J.; Crossman, M.C.; Duncalf, D.J.; Heming, A.M.; Morsley, S.R.; Shooter, A.J. **Chem. Commun.** 1997, 13(13), 1173
- [143] Haddleton, D.; Heming, A.M.; Kukulj, D.; Duncalf, D.J.; Shooter, A.J. **Macromolecules** 1998, 31(6), 2016
- [144] van der Sluis, M.; Barboiu, B.; Pesa, N.; Percec, V. **Macromolecules** 1998, 31(26), 9409
- [145] Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Wei, M.; Woodworth, B. E. **Macromolecules** 1997, 30(23), 7348
- [146] Qiu, J.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1997, 30(19), 5643.
- [147] Gao, B.; Chen, X.; Ivan, B.; Kops, J.; Batsberg, W. **Macromol. Rapid Commun.** 1997, 18,(2) 195.
- [148] Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J.; Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C. **ACS Symp. Ser.** 1998, 704,16.
- [149] Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.** 2007 (32): 93
- [150] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. **J. Am. Chem. Soc.** 1995, 117(20), 5614.
- [151] Wang, J. S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K. **Polym. Mater. Sci. Eng.** 1995, 73, 416.
- [152] Sarbu, T.; Lin, K.; Ell, J.; Siegwart, D. J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 2004, 37(9), 3120.
- [153] Paik, H.J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. **Macromol. Rapid Commun.** 1998, 19(1), 47.
- [154] Liu, S.; Sen, A. **Polym. Prepr.** 2000, 41 (2), 1573.
- [155] Matyjaszewski, K.; Beers, K. L.; Kern, A.; Gaynor, S. G. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 1998, 36(5), 823.
- [156] Wang, J.S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K. **Polym. Mater. Sci. Eng.** 1995, 73, 416.
- [157] Ueda, J.; Matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 1998, 31(3), 557.
- [158] Kasko, A. M.; Heintz, A. M.; Pugh, C. **Macromolecules** 1998, 31(2), 256.
- [159] Angot, S.; Murthy, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. **Macromolecules** 1998, 31(21), 7218.

[160] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 1995, 28(22): 7572.

[161] Chen, X.P.; Qiu, K.Y. **Macromolecules**, 1999, 32(26): 8711.

[162] Qin, D.Q.; Qin, S.H.; Qiu, K.Y. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 2000, 38(1): 101.

## 第二章 实验材料, 仪器和实验方法

### 2.1 仪器及条件

凝胶渗透色谱仪 (GPC): Waters 410 液相色谱仪与 DAWN 光散射仪联用, 绝对法测定, THF 为淋洗剂,  $dn/dc_{ps}=0.185$ 。

核磁共振波谱仪( $^1\text{H}$ NMR): Bruker-400 核磁共振仪, 5%(W/N)的  $\text{CDCl}_3$  溶液, 25°C, TMS 为内标。

红外光谱仪 (FT-IR): Nicolet Avatar 360

紫外-可见光谱仪 (UV-VIS): Varian

### 2.2 实验材料

单体: 苯乙烯 (St, 国药集团), 减压蒸馏。

引发剂:  $\alpha$ -溴代丙酸乙酯(EBP, Aldrich 公司, 未纯化直接使用)

催化剂: 溴化亚铜 (CuBr, 国药集团); 五甲基二乙烯三胺 (PMDETA, Aldrich 公司)

有机增速剂: 丙二腈 (MN), 乙酰基丙二腈(AcMN), 二甲基丙二腈 (DMMN), 甲基乙酰丙酮(MBP), 乙酰丙酮 (AAT), 六氟乙酰丙酮 (HFA), 丙二酸二乙酯 (DEM) 甲基丙二酸二乙酯(DEMM), 二乙基丙二酸二乙酯(DEDEM), 叔丁基丙二酸二乙酯(DEBM), 以上药品均从 Alfa Aesar 公司购得。

无机增速剂: 硼酸 (BA, 国药集团), 氢氧化铝(AH, 国药集团), 异丁基硼酸 (MPBA, Acros 公司)

### 2.3 聚合物的合成和纯化以及单体转化率测定

将苯乙烯单体,  $\alpha$ -溴代丙酸乙酯 (EBP) 混合均匀 (单体与 EBP 的比例随所设计的聚合物分子量而定)。在安瓶中加入与 EBP 等物质的量的溴化亚铜和无机加速剂, 并混合均匀。将苯乙烯与 EBP 的混合物加入到安瓶中, 再加入与 EBP 等物质的量的五甲基二乙烯三胺 (PMDETA), 通入高纯氮, 密封后于预定



温度下加热至设定时间。产物溶于四氢呋喃, 并在甲醇中沉淀。重复溶解沉淀操作三次后, 60℃下将聚合物真空干燥 24 小时, 以备结构表征。

从安瓶中称取一定量的反应溶液, 置于 60℃的真空干燥箱中至不减重为止, 通过重量法测定单体转化率。

## 2.4 计算公式

理论分子量计算公式:

理论分子量 ( $Mn_{theo.}$ ) = (单体质量 / 引发剂的摩尔数) × 转化率 (conv.%)

聚合动力学曲线方程:  $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = -\ln(1 - conv.\%) = k_{app} \times t$

表观聚合常数公式:  $k_{app} = \frac{d \ln[M]}{dt}$

实测分子量与理论分子量偏差公式:

$Diff\% = \frac{(\text{实测分子量 } (Mn_{exp.}) - \text{理论分子量 } (Mn_{theo.}))}{\text{理论分子量 } (Mn_{theo.})}$

## 第三章 有机加速剂对苯乙烯聚合加速研究

### 3.1 丙二腈及其衍生物存在下苯乙烯原子转移自由基聚合

#### 3.1.1 各种丙二腈类衍生物对苯乙烯聚合的加速研究

由于丙二腈对 TEMPO 存在的苯乙烯聚合具有明显的加速效果<sup>[1-3]</sup>, 因此研究丙二腈类衍生物对于原子转移自由基聚合是否同样具有加速作用引起我们的兴趣。选用了四种丙二腈衍生物, 即乙酰基丙二腈, 丙二腈, 二甲基丙二腈及硝基苯基乙腈进行研究。发现只有丙二腈和乙酰基丙二腈对于苯乙烯原子转移自由基聚合具有很强的加速作用, 而二甲基丙二腈和硝基苯基乙腈对苯乙烯聚合不起加速作用, 甚至起抑制作用。丙二腈不但能加快苯乙烯聚合, 且对聚合物的分子量和分子量分布都具有较好的控制作用。相比而言, 乙酰基丙二腈虽然能加快苯乙烯聚合的同时却不能很好的控制聚合物分子量和分子量分布, GPC 表征结果出现双峰, 分子量分布较宽。因此, 选择丙二腈为苯乙烯活性聚合体系的有效加速剂。

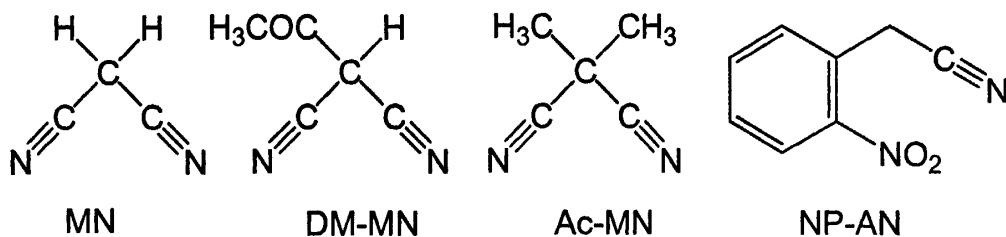


Table 1. Effect of various additives on ATRP of styrene \*

Additive	[Additive]/[EBP]	Conv. (%)	Mn <sub>exp</sub>	PDI
None	0	30.7	2200	1.42
乙酰基丙二腈	4/1	77.2	双峰	双峰
丙二腈**	4/1	86.2	9300	1.09
二甲基丙二腈	4/1	43.6	4620	1.15
硝基苯基乙腈	4/1	17.8	2110	1.33

\*The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 75°C for 6 hours.

\*\* Polymerization processes at 75°C

### 3.1.2 丙二腈浓度对苯乙烯聚合的影响

改变丙二腈的浓度, 研究不同丙二腈用量对苯乙烯活性聚合的影响, 其结果见图 1。75℃下, 苯乙烯空白体系聚合 6 小时, 转化率仅为 30.7%。当体系中加入丙二腈时, 相同条件下聚合体系的转化率显著增大; 且当加入的丙二腈大于 4 倍引发剂的用量时, 聚合转化率不再有明显增加趋向。由表 2 可知, 丙二腈存在下所得聚合物的分子量分布比空白体系所得聚合物分子量分布窄, 而且当丙二腈与引发剂的比例为 4: 1 时, 所得的聚合物分子量与理论分子量较为接近。因此,  $[MN]/[EBP]=4/1$  是苯乙烯进行原子转移自由基聚合的最佳浓度。以下各节实验均采用该比例。

**Table 2. Effect of EBP/MN molar ratio on polymerization rate of styrene\***

Entry	$[MN]/[EBP]$	Conv./%	$Mn_{theo.} \cdot 10^{-3}$	$Mn_{exp.} \cdot 10^{-3}$	PDI	Diff./%
1	0	30.7	3.8	2.2	1.42	-42.1
2	2	72.6	7.8	8.1	1.10	3.8
3	4	86.2	9.9	9.3	1.09	-6.1
4	6	78.4	8.9	7.1	1.16	-20.2
5	8	82.7	9.8	5.3	1.43	-45.9

\* $[St]:[CuBr]:[EBP]:[PMDETA]:[MN]=100:1:1:1:n$ , ( $n=0,2,4,6,8$ ),  $T=75^{\circ}C$ ,  $t=6h$ ,  $St=0.8571mmol$ ,  $CuBr=0.08571mmol$ ,  $EBP=0.08571mmol$ ,  $PMDETA=0.08571mmol$ .

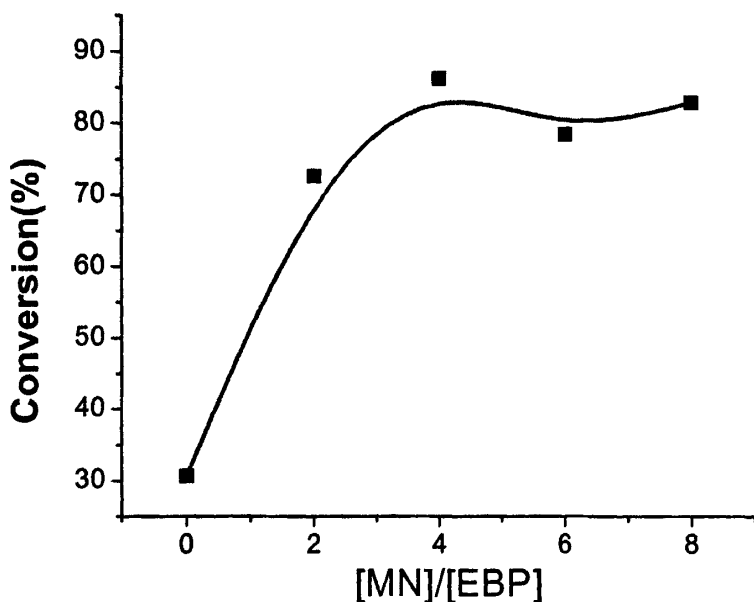


Figure1. Effect of molar ratio of MN to EBP on conversion.

Experiments were performed at 75°C for 6h.

### 3.1.3 丙二腈存在下苯乙烯聚合动力学行为研究

原子转移自由基聚合作为一种活性聚合,其最重要的标志之一就是初始单体浓度与瞬间单体浓度比的对数  $\ln([M]_0/[M]_t)$  与时间是否呈现一级动力学关系。图 2 为苯乙烯的聚合动力学曲线。从图中可以看到  $\ln([M]_0/[M]_t)$  与反应时间  $t$  呈现较好的一级动力学关系。65°C 时苯乙烯聚合动力学曲线呈现线性,但是动力学曲线的延长线与坐标轴  $x$  轴相交,说明聚合初期反应较慢,可能是由于初期活性中心浓度较低,伴随反应时间的增长,体系中活性中心浓度不断提高到一定浓度后保持不变。比较而言,当体系中加入 MN 后,动力学曲线不但呈现线性而且其延长线经过原点,说明 MN 存在下的苯乙烯聚合时活性中心的浓度基本保持不变。为了考察温度对聚合动力学行为的影响,我们分别对 65°C, 75°C, 85°C 下苯乙烯原子转移自由基聚合(空白体系)动力学行为及 MN 存在下苯乙烯聚合(MN 体系)动力学行为进行了比较。实验发现,在不同的聚合温度下,空白体系和 MN 体系的动力学曲线均呈线性。需要指出的是,当温度升高时  $\ln([M]_0/[M]_t)$  与反应时间  $t$  呈现更良好的线性关系。

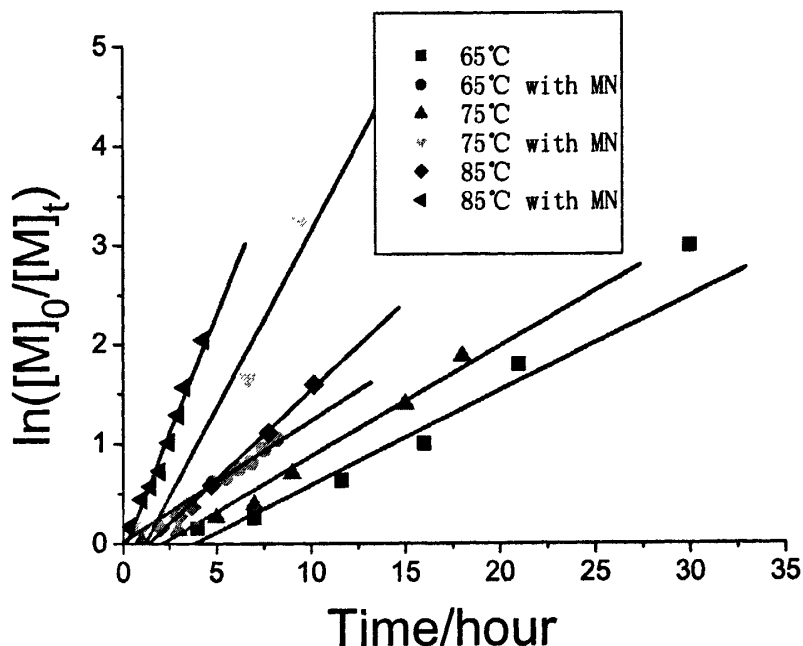


Figure 2. Kinetic curves of polymerization of styrene in the absence and presence of MN

### 3.1.4 温度对丙二腈加速效果的影响

丙二腈是否在不同温度下对苯乙烯聚合体系都具有良好的加速效果是我们所关注的。在 65℃ 下，空白体系反应 13.5 小时，体系的转化率才达到 52.7%，而 MN 的加入使聚合转化率在 13 小时内高达 93.9%；在 85℃ 下，MN 能够促使聚合转化率在 4.3 小时内达到 87%。衡量聚合反应速率的一个重要常数是聚合反应的表现聚合常数，根据以下公式：

$$k_{app} = d \ln[M] / dt$$

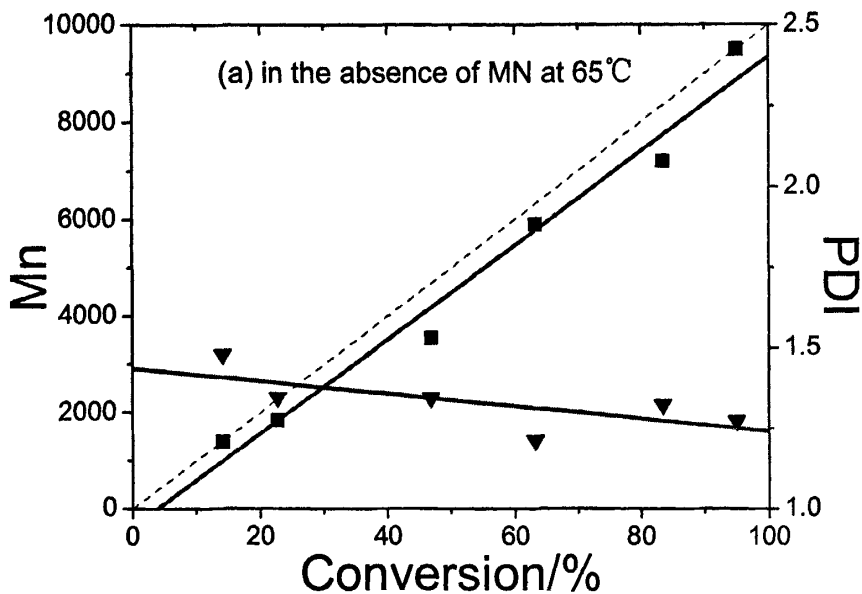
可以分别计算出 65℃，75℃，85℃ 下空白体系和 MN 体系下苯乙烯聚合反应的表现聚合常数，如表 2 所示。从表 3 中可知，随着温度的升高 MN 对苯乙烯聚合的加速作用也增大。丙二腈于 65℃，75℃，85℃ 下分别使苯乙烯聚合速率提高 1.8 倍，2.4 倍，2.67 倍。

Table 3. Polymerization result in a variety of temperature\*

Entry	Temp. (°C)	Reaction time (h)	Conv. (%)	$k_{app}$ ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Increase factor
1	65	13.5	52.7	$1.87\cdot 10^{-5}$	1.80
2	65	13.0	93.9	$3.37\cdot 10^{-5}$	
3	75	10.5	62.6	$3.08\cdot 10^{-5}$	2.40
4	75	9.50	96.0	$7.39\cdot 10^{-5}$	
5	85	10.0	79.7	$4.95\cdot 10^{-5}$	2.67
6	85	4.30	87.1	$1.32\cdot 10^{-4}$	

\*Entry 2, 4, 6 polymerized in the presence of MN and Entry 1, 3, 5 polymerized in absence of MN.  $k_{app}$  was calculated at low conversion. The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator.

### 3.1.5 温度对丙二腈控制效果的影响



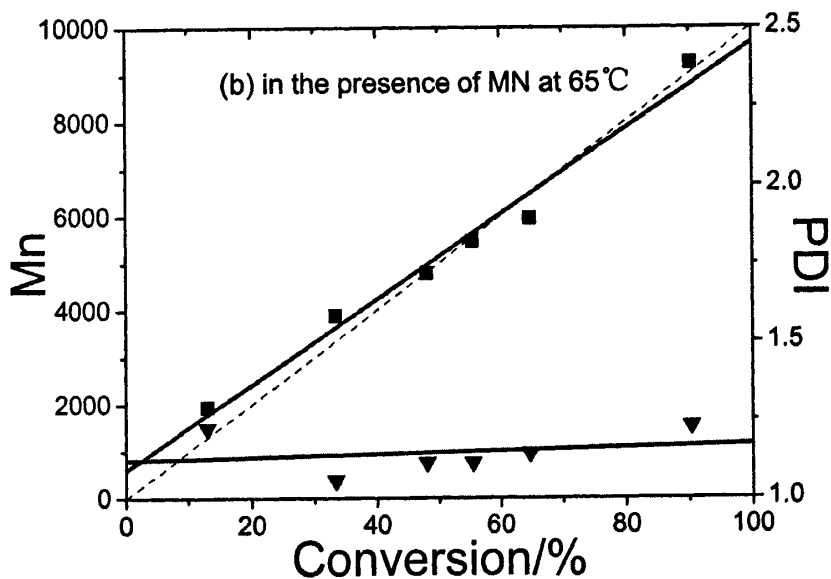
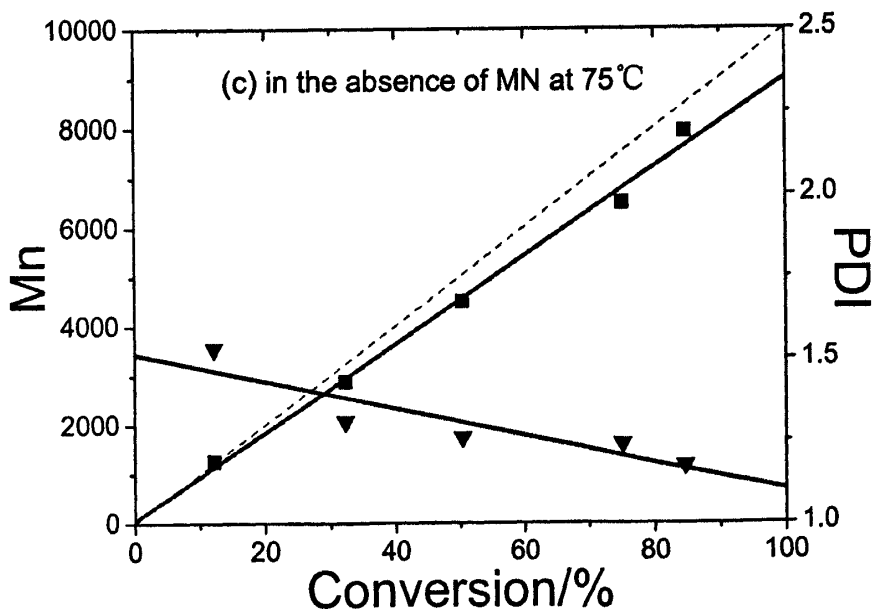


Figure 3. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index with conversion at 65°C (---: Mn<sub>theo.</sub>, ■: Mn<sub>exp.</sub>, ▼: PDI)



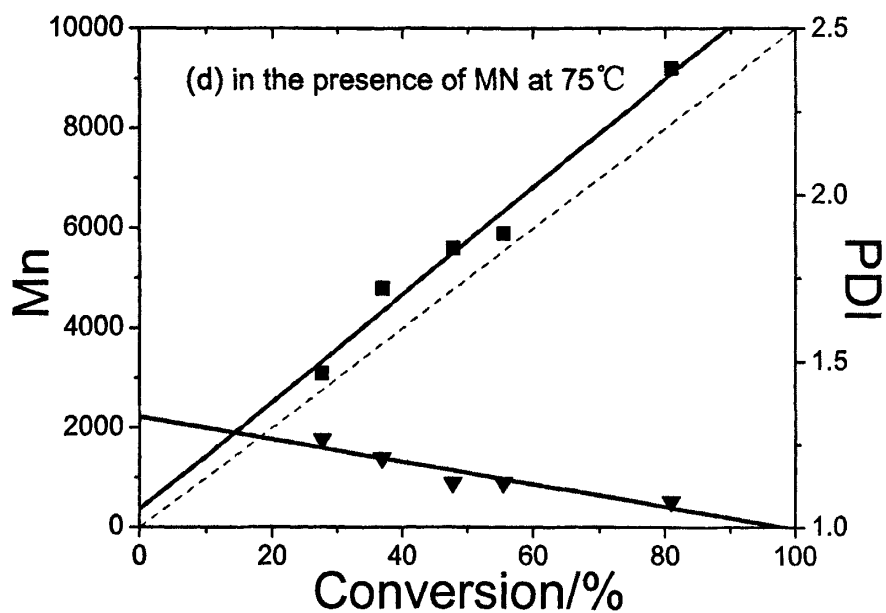
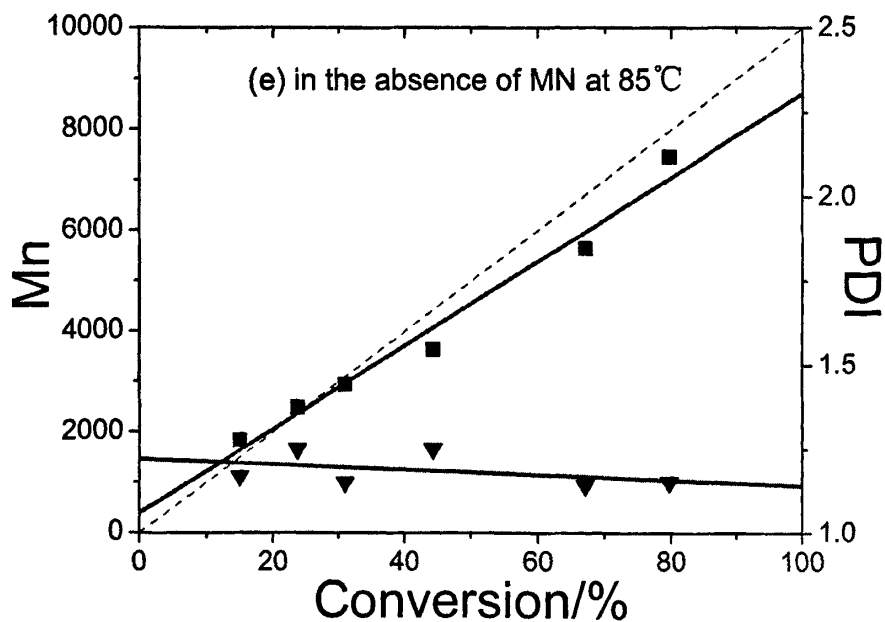


Figure 4. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index with conversion at 75°C (---:  $M_{n,theo}$ , ■:  $M_{n,exp}$ , ▼: PDI)





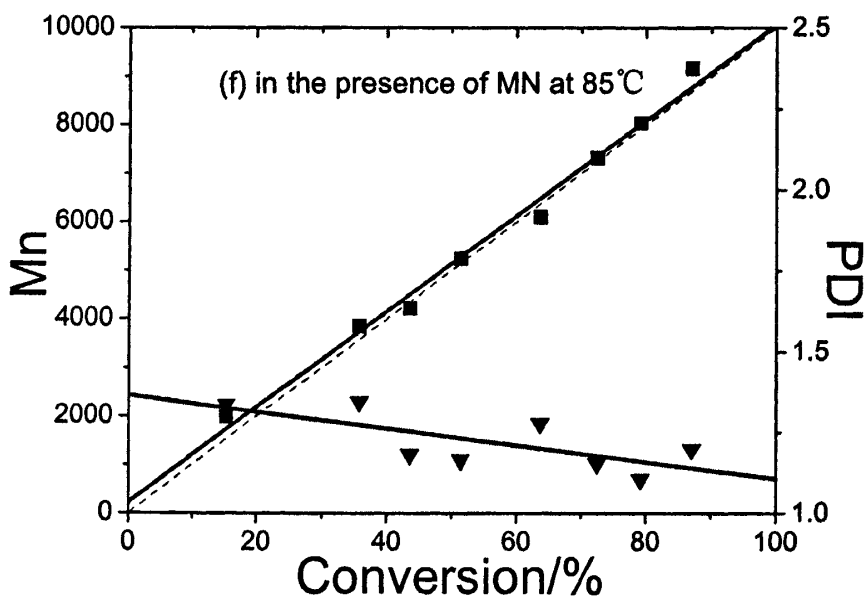


Figure 5. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index with conversion at 85°C (---:  $Mn_{theo.}$ , ■:  $Mn_{exp.}$ , ▼: PDI)

图 3, 图 4, 和图 5 分别为不同温度下, 苯乙烯空白体系和丙二腈存在下所得聚合物的分子量及其分布与转化率之间的关系图。虚线为标准原子转移自由基聚合时的理论分子量曲线, 由图可知, 两个体系所得聚合物的分子量伴随转化率的增大而呈线性增长。由图中虚线与分子量数据曲线的关系可以看出: 空白体系所得聚合物的分子量比理论分子量略低, 而丙二腈存在下所得到的聚合物分子量而理论分子量更为接近。图中分子量分布曲线表明, 两个体系中聚合物的多分散性均较好, 分布均低于 1.5。随着温度的升高, 空白体系的分子量分布逐渐变窄, 而丙二腈体系的分子量分布逐渐增大。动力学曲线随温度的变化能够解释空白体系分散性变窄的可能原因。随着温度升高, 空白体系动力学曲线逐渐接近理想曲线, 即在较高温度下自由基在较短的时间达到稳定浓度, 因此聚合物的分子量分布比较均匀。对丙二腈体系而言, 在三个温度下自由基均在反应初期形成稳定的浓度, 因此伴随温度的升高, 体系中的自由基的浓度增大, 所得聚合物的分散性增大。总之, 空白体系和丙二腈体系中聚合物分子量与转化率成正比, 分子量分布均在 1.5 以下, 两个体系均符合活性聚合的特征。重要的是加入丙二腈能够有效地控制聚合物分子量, 得到比空白体系更接近理论分子量, 分布窄的聚合物。

### 3.1.6 丙二腈加速机理探讨

丙二腈加快苯乙烯聚合可能通过以下四个途径实现：(1) 丙二腈的引入加快了链转移反应；(2) 与铜离子形成配合物加快聚合；(3) 与引发剂产生作用加快了引发剂的分解；(4) 丙二腈与胺配体发生反应加快聚合。为了进一步确认是哪一种作用促使丙二腈加快苯乙烯的原子转移自由基聚合，我们进行了一系列的核磁表征。

由于丙二腈中带活泼亚甲基，因此丙二腈的加入可能促使链自由基发生链转移从而导致了聚合速率的加快。通过对丙二腈存在下得到的聚苯乙烯进行核磁表征，发现所得聚苯乙烯核磁谱图与正常原子转移自由基聚合所得的聚苯乙烯完全一致，并没有发现其它新引入基团的信号（见图 13 和图 14）。因此，丙二腈的加入并没有导致活性种向丙二腈转移。

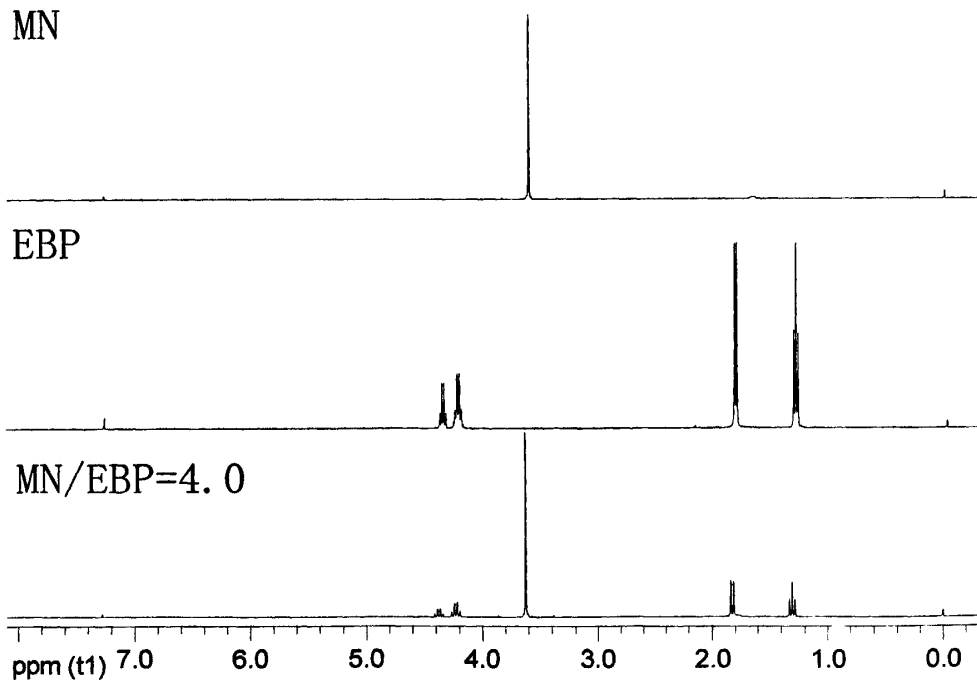


Figure 6.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of MN, EBP and mixture of MN and EBP heated at  $75^\circ\text{C}$  for 1 hour

原子转移自由基聚合包含碳卤键的断裂和卤原子转移两个过程，因此丙二腈的加入可能与引发剂作用削弱碳卤键强度而促使碳卤键的断裂。为了验证该可能

性, 将丙二腈与  $\alpha$ -溴代丙酸乙酯以 4: 1 混合(与实际聚合反应时的比例相同), 并于 75℃ 下加热。将丙二腈和  $\alpha$ -溴代丙酸乙酯及其混合物分别进行核磁表征。如图 6 所示, 化合物的化学位移完全不变, 说明 MN 与 EBP 之间并没有发生任何形式的作用, 表明其加速作用并非由引发剂与丙二腈的作用所致。

为了确定是否由于丙二腈与铜离子产生络合作用导致新的催化中心的形成而促进聚合反应, 我们直接用 MN 代替 PMDETA 与溴化亚铜作为苯乙烯原子转移自由基聚合的催化剂, 在 75℃ 催化苯乙烯聚合。实验结果发现, 丙二腈作为配体并没有加快苯乙烯的聚合, 反而抑制了苯乙烯的聚合。因此, 丙二腈与铜盐络合并不是其加快苯乙烯聚合的原因。

最后, 我们通过对不同比例的 MN 和 PMDETA 混合物进行核磁表征, 发现 MN 与 PMDETA 之间发生了明显的相互作用。图 7 为分别在 PMDETA 中加入 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 份 MN 组成的混合物的核磁谱图。PMDETA 的核磁谱峰归属如图所示。丙二腈的加入使 PMDETA 的氢质子化学位移发生了明显的偏移。随着 MN 加入量增大, Ha 和 Hb 的谱峰, Hc 和 Hd 的谱峰都先合并, 然后分开, 最后全部向低场移动。另外, Ha, Hb, Hc 和 Hd 的峰面积之比始终保持为 4: 4: 3: 12。由此可以推测 MN 与 PMDETA 之间可能产生分子间的相互作用。Ha 和 Hb 的谱峰, Hc 和 Hd 的谱峰的变化可能是由于不同 MN 量下 PMDETA 与 MN 作用形成不同分子构象导致的。同时, 由于 MN 分子中  $-\text{CN}$  为强吸电子基团, MN 与 PMDETA 相互作用削弱了 PMDETA 上电子的屏蔽效应, 从而使 PMDETA 的化学位移向低场移动, 同时, MN 与 PMDETA 的相互作用增大了 MN 中亚甲基上电子的屏蔽效应, 使 MN 中亚甲基的化学位移从  $\delta$  3.67 ppm 向高场移动到  $\delta$  3.54 ppm。

为了验证 MN 与 PMDETA 的作用是否同样存在与聚合体系中, 我们取 MN 存在下的苯乙烯聚合反应溶液进行核磁表征, 如图 8 所示。由反应溶液的核磁谱图可知, 在  $\delta$  3.54 ppm 处出现了亚甲基的谱峰。反应溶液核磁表征的结果与 MN 与 PMDETA 混合物的核磁表征结果一致, 说明在聚合反应体系中 MN 与 PMDETA 也存在着相互作用。

在原子转移自由基聚合过程中, 休眠种与链增长自由基处于动力学平衡, 并且平衡趋向于休眠种从而达到降低自由基溶度, 抑制双基终止, 实现自由基活性

聚合。原子转移自由基聚合的表观聚合速率不仅取决于自由基与单体之间的加成速率常数，还取决于原子转移过程的平衡常数<sup>[4]</sup>。在核磁表征的基础上，我们提出了 MN 加快苯乙烯原子转移自由基聚合的可能机理，如图 9 所示：由于 MN 与 PMDETA 产生了分子间相互作用，使得与 MN 相互作用的 N 原子上的电子云密度降低，从而削弱了 N 原子与铜 (I) 离子之间的配位作用。铜 (I) 离子可视为 lewis 酸，而 CuBr/PMDETA/MN 中的铜 (I) 离子由于其配位作用受到削弱，因此其 lewis 酸性比 CuBr/PMDETA 中铜 (I) 离子的要强，从而有利于含溴聚苯乙烯链与铜 (I) 离子中心的相互作用，有利于 Br 原子的转移。对于铜 (II) 离子来说，CuBr<sub>2</sub>/PMDETA/MN 中的铜 (II) 离子比 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA 中铜 (II) 离子的 lewis 酸性强，有利于链增长自由基对铜 (II) 离子中心的进攻，加快铜 (II) 离子的还原。在此，其作用类似于苯甲酸对原子转移自由基聚合的促进作用<sup>[5]</sup>。总而言之，MN 作用促进了溴原子的转移，同时加快了氧化态和还原态铜离子之间的单电子转移。

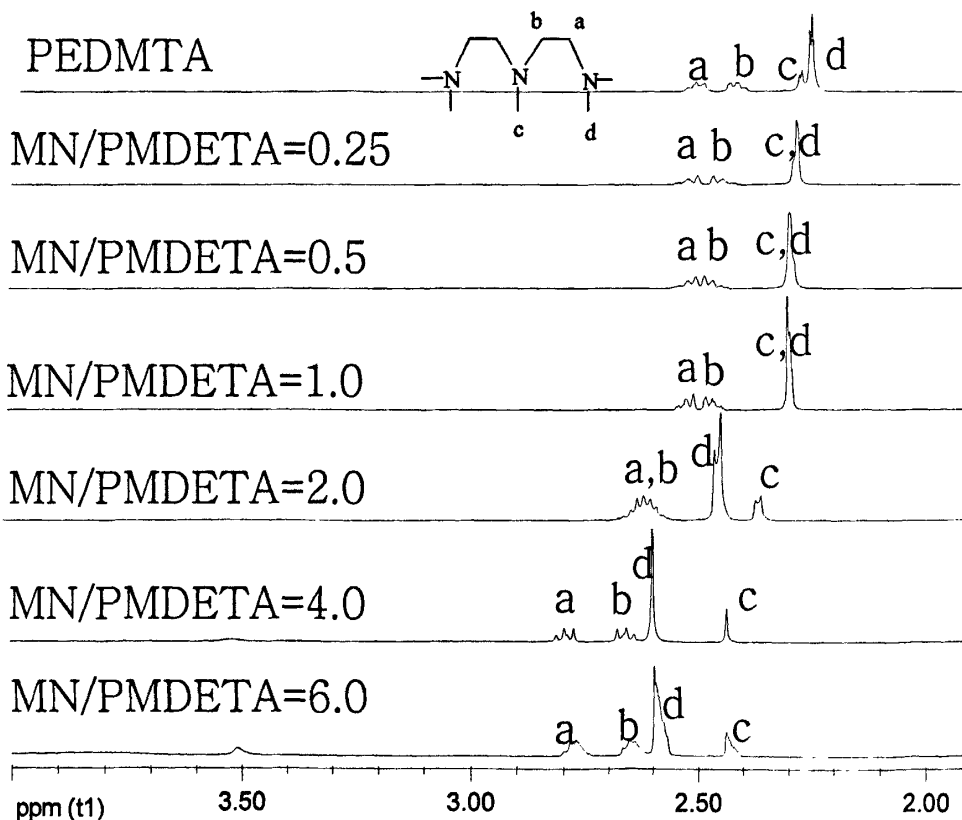


Figure 7. <sup>1</sup>H-NMR spectrum collected from the mixture of MN and PMDETA with different ratios

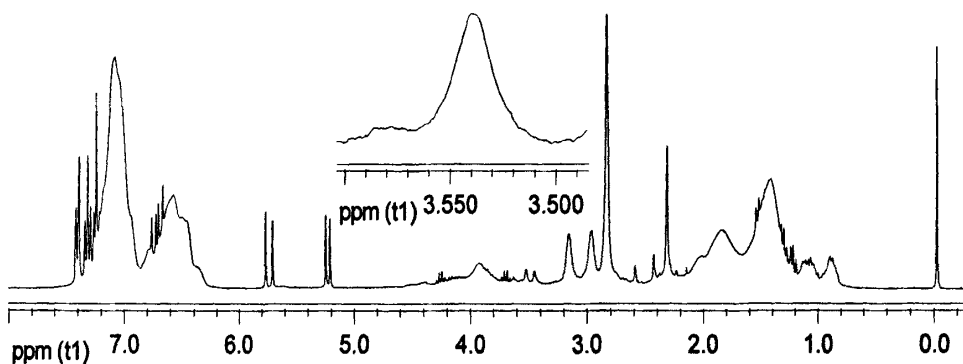


Figure 8.:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the reaction mixture of ATRP of styrene in  $75^\circ\text{C}$  for 130min

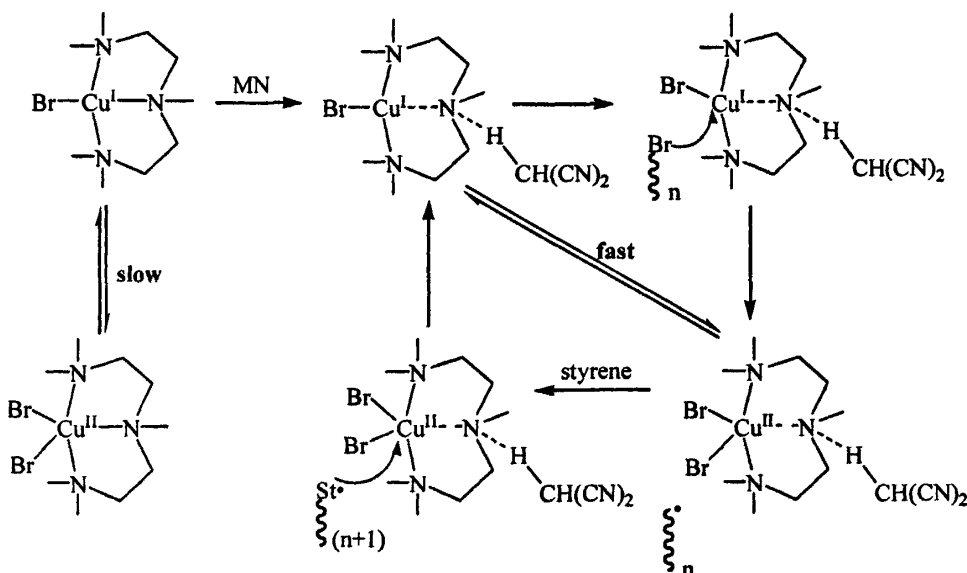
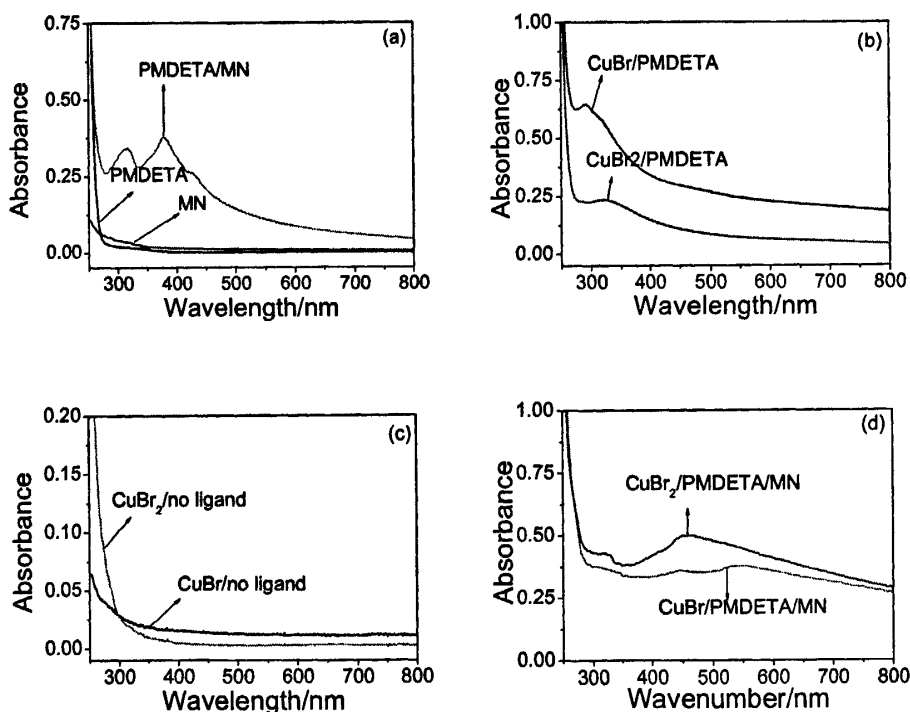


Figure 9. The possible mechanism for the rate enhancement in the presence of MN

最近, Percec 等<sup>16,71</sup>提出一些极性溶剂存在下, 可使  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  产生歧化反应生成  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$  和  $\text{Cu}(0)$  从而加快聚合反应速率。为了验证 MN 的加入是否会促进体系发生歧化反应, 从而加快聚合反应速率, 我们对 ATRP 催化体系进行紫外光谱的表征。图 10(a)分别为 MN, PMDETA 以及二者混合物的紫外光谱图, 从图中可知, MN 和 PMDETA 在 250-800nm 区间均无吸收, 但是二者的混合物却在 315nm, 380nm, 425nm 处出现了明显的紫外吸收峰。由图 10(b)可知  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  和  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$  分别在 291nm, 329nm 处出现紫外吸收

峰。图 10(c)中可知  $\text{CuBr}$  和  $\text{CuBr}_2$  在 250-800nm 中均无吸收峰。图 10(d)分别为  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}/\text{MN}$  和  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}/\text{MN}$  的紫外光谱图,前者在 455nm 处有吸收,后者在 445nm 和 545nm 处都有吸收峰。图 10(a)中的吸收峰的变化说明了 MN 与 PMDETA 之间发生了相互作用,这点也与核磁表征的结果一致。由图 10(b)和(d)可以看出, MN 的加入使得铜盐和胺的配合体系紫外光谱发生了明显的变化,  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}/\text{MN}$  位于 445nm 处的吸收峰与  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}/\text{MN}$  位于 455nm 处的吸收峰位置相近。因此,  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}/\text{MN}$  位于 445nm 处的吸收峰可能是发生歧化反应生成的  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}/\text{MN}$  的吸收峰。



**Figure 10. Uv-vis spectra of reagents and their mixtures.**

**Reagents solved in cyclohexane are heated at 85°C for 1.5h**

## 3.1.7 聚合物结构表征

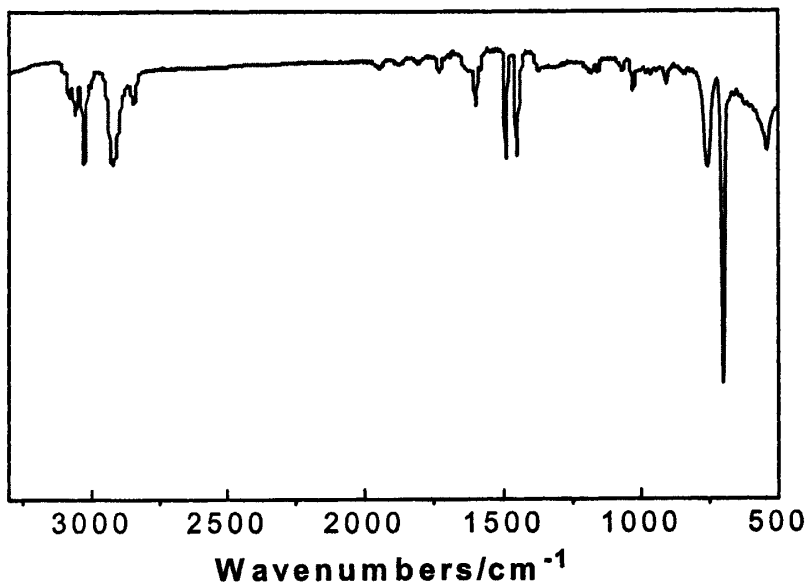


Figure 11. FTIR spectrum of polystyrene obtained in the absence of MN

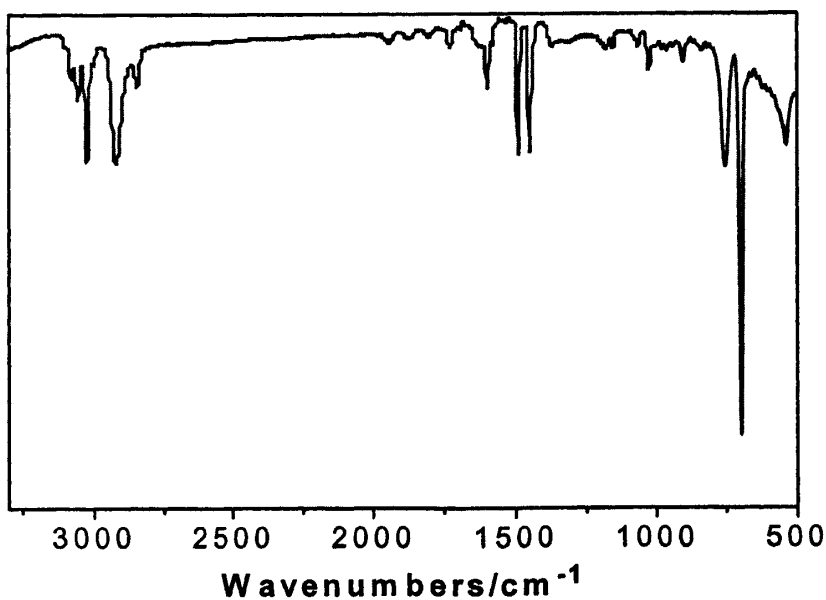


Figure 12. FTIR spectrum of polystyrene obtained in the presence of MN

取  $St_0=0.9821\text{ml}$  ,  $EBP_0=11.14\mu\text{l}$  ,  $CuBr_0=0.08571\text{mmol}$  ,  $MN_0=0.0228\text{g}$  ,  $PMDETA_0=18\mu\text{l}$  , ( $[MN]/[EBP]=4/1$ ) , 在  $85\text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $3\text{ h}$  , 转化率  $72.51\%$  , 得到低分子量的 PSt-Br 模型聚合物 ( $PDI=1.15$  ,  $M_n=7.3\times 10^3$ ) , 用红外对聚合产物

的精细结构进行了初步研究。

图 11 和图 12 分别为正常原子转移自由基聚合和丙二腈存在下聚合所得聚苯乙烯的红外谱图。红外图谱中波数  $2847.17\text{ cm}^{-1}$ ,  $2921.89\text{ cm}^{-1}$  为聚苯乙烯饱和 C-H 伸缩振动吸收峰;  $3025.47\text{ cm}^{-1}$ ,  $3052.63\text{ cm}^{-1}$ ,  $3083.36\text{ cm}^{-1}$  为聚苯乙烯上不饱和=C-H 的伸缩振动吸收峰;  $1492.97\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601.22\text{ cm}^{-1}$  属于苯环骨架振动吸收峰;  $697.78\text{ cm}^{-1}$ ,  $755.72\text{ cm}^{-1}$  属于单取代苯环上的氢面外弯曲振动吸收峰;  $1726.32\text{ cm}^{-1}$ ,  $1798.01\text{ cm}^{-1}$ ,  $1874.82\text{ cm}^{-1}$ ,  $1936.21\text{ cm}^{-1}$  属于单取代苯环上氢的面外弯曲振动的倍频和组频;  $1452.01\text{ cm}^{-1}$  属于 C-H 弯曲振动吸收峰。特别需要指出的是图 12 中在  $2240\text{ cm}^{-1}$  处没有出现腈基伸缩振动吸收峰, 两种聚苯乙烯的 IR 谱图基本一样, 明确证明聚合过程中腈基没有转移到聚合物的主链上。

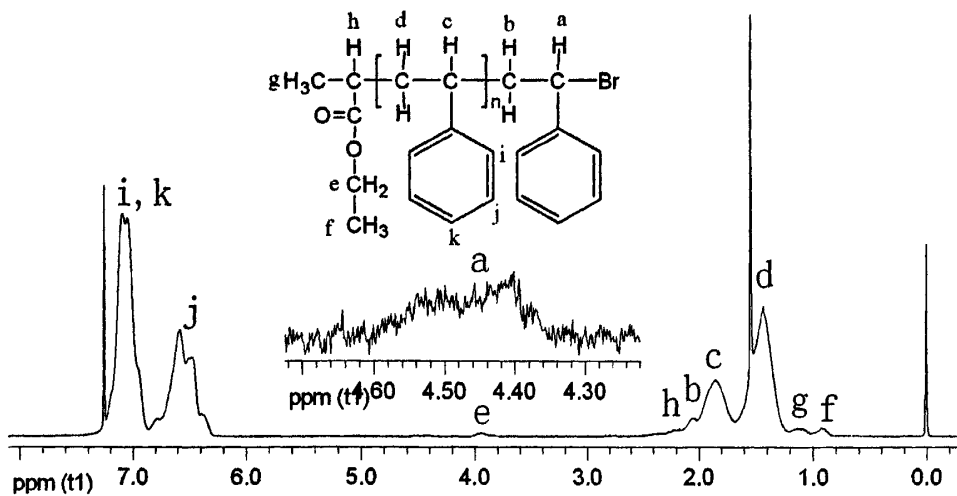


Figure 13.  $^1\text{H}$ NMR spectrum of polystyrene obtained in the presence of MN



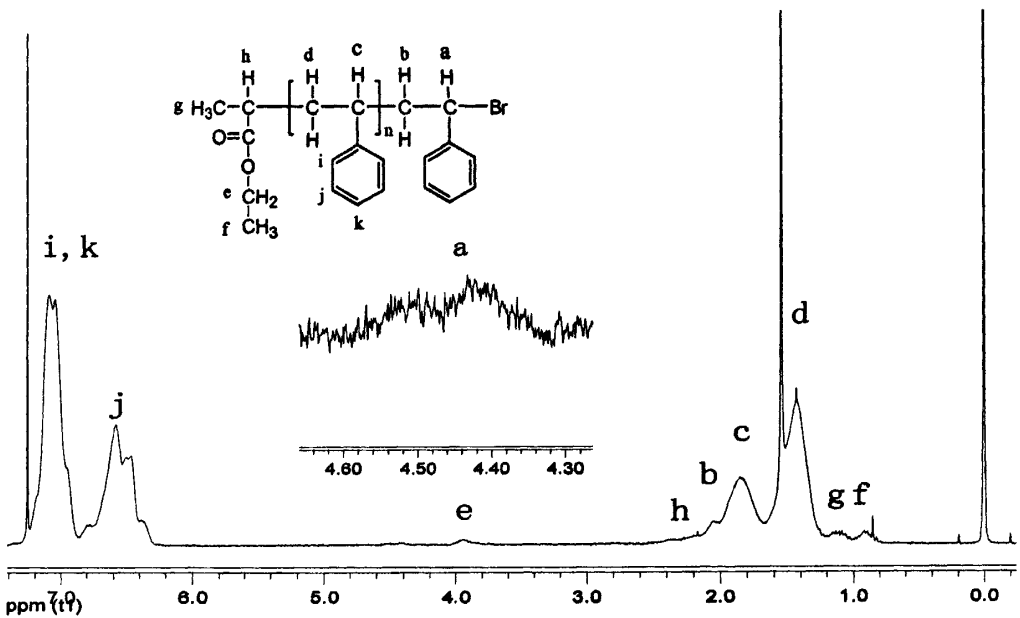


Figure 14.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene obtained in the absence of MN

为了验证红外谱图所提供的结构信息，我们进一步对上述聚苯乙烯进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征，对其核磁谱峰进行归属并分析聚合物的精细结构。图 13 和图 14 分别为正常原子转移自由基聚合和丙二腈存在下聚合所得聚苯乙烯的核磁谱图。各自的化学位移及归属为： $\delta 1.23\sim 1.96\text{ppm}$  为聚合物主链上的氢( $\text{H}_d, \text{H}_c$ )； $\delta 2.05\sim 2.15\text{ppm}$  为聚合物末端上亚甲基的氢( $\text{H}_b$ )； $\delta 4.30\sim 4.59$  为聚合物末端与溴相连的苄基上的氢( $\text{H}_a$ )； $\delta 6.28\sim 7.20\text{ppm}$  为聚合物主链上苯环的氢( $\text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k$ )； $\delta 3.75\sim 4.05\text{ppm}$  为聚合物末端引发剂残基的亚甲基氢( $\text{H}_e$ )； $\delta 0.82\sim 1.22$  为聚合物末端引发剂残基的甲基氢( $\text{H}_g, \text{H}_f$ )； $\delta 2.18\sim 2.28\text{ppm}$  为聚合物末端引发剂碎片上羰基旁上亚甲基上的氢( $\text{H}_h$ )。此外，通过与溴原子相邻的苄氢( $\text{H}_a$ )与聚合物末端引发剂碎片上的亚甲基的氢( $\text{H}_e$ )的积分比可以得出含有溴官能团的聚合物链可高达 95%。

由图 13 与图 14 可以证明，加速剂丙二腈片段未出现在聚合物主链上，加入丙二腈为加速体系所得的聚合物与空白体系所得的聚合物组成一致，丙二腈在整个聚合过程中没有参与聚合物的组成，只起加速作用。

### 3.1.8 结果与讨论

本章研究了丙二腈衍生物对苯乙烯原子转移自由基聚合的加速作用，并且通

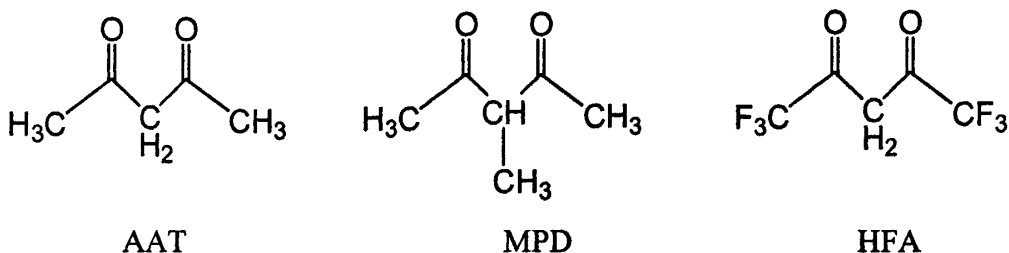
过核磁，紫外等手段初步探讨了丙二腈对体系的加速机理。得到以下结论：

1. 四种丙二腈衍生物，即乙酰基丙二腈，丙二腈，二甲基丙二腈及硝基苯基乙腈中，只有丙二腈作为加速剂，既能促进苯乙烯聚合，又能得到分子量可控，分散性低的聚苯乙烯。
2. 丙二腈对苯乙烯原子转移自由基聚合具有良好的加速效果，其对促进聚合反应的最佳用量为引发剂用量的 4 倍。
3. 丙二腈存在下的苯乙烯聚合动力学曲线呈现良好的线性，同时能够有效控制聚合物的分子量，得到分子量分布低的聚苯乙烯，证明丙二腈存在下苯乙烯聚合体系为活性自由基聚合体系。
4. 温度对苯乙烯的加速效果具有促进作用，65℃，75℃和 85℃下，丙二腈的存在分别使苯乙烯聚合速率提高 1.8 倍，2.4 倍，2.67 倍。
5. 丙二腈与含氮配体发生分子间作用，促进了溴原子的转移以及加快了高价和低价铜盐之间的转化，从而促进了苯乙烯的聚合。

## 3.2 乙酰丙酮及其衍生物存在下苯乙烯原子转移自由基聚合

### 3.2.1 各种乙酰丙酮类衍生物的对苯乙烯聚合的加速研究

由于丙二腈对苯乙烯的原子转移自由基聚合起到了良好的加速效果的同时又能够较好的控制聚合物的分子量及其分布,因此,对于同样含有活泼亚甲基的乙酰丙酮衍生物是否也能对于苯乙烯的聚合起到加速作用引起了我们的兴趣。选用了三种乙酰丙酮衍生物,即乙酰丙酮(AAT),甲基乙酰丙酮(MPD),六氟乙酰丙酮(HFA),进行研究,聚合反应数据如表3所示。实验发现乙酰丙酮和甲基乙酰丙酮对于苯乙烯的原子转移自由基聚合具有较强的加速作用,6小时内转化率分别达到了68.8%和71.6%;而六氟乙酰丙酮存在时,苯乙烯基本不聚合,6小时内转化率只有6.5%。虽然乙酰丙酮能够加快苯乙烯的聚合,但是对聚合物分子量的控制效果很差,聚合物的分子量分布大(PD=2.41)。都相比而言,甲基乙酰丙酮在加快苯乙烯聚合的同时又能够很好的控制聚合物的分子量和分子量分布(转化率为71.6%时,  $M_n=6200$ , PD=1.20)。因此,选择甲基乙酰丙酮进行苯乙烯活性聚合的加速研究。



**Table 4. The polymerization of styrene in the presence of different additives\***

Additive	[Additive]/[EBP]	Conv.%	$M_{n,exp.}$	PDI
None	0	38.9	3000	1.38
乙酰丙酮 (AAT)	4/1	68.8	3600	2.41
甲基乙酰丙酮 (MPD)	4/1	71.6	6200	1.20
六氟乙酰丙酮 (HFA)	4/1	6.5	--	--

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80 °C

### 3.2.2 甲基乙酰丙酮浓度对苯乙烯聚合的影响

为了确定甲基乙酰丙酮(MPD)加快苯乙烯聚合的最佳浓度,研究了不同MPD用量对苯乙烯活性聚合的影响,其结果见图15。80℃下,苯乙烯空白体系聚合6小时,转化率仅为39%。当体系中加入MPD时,相同条件下聚合体系的转化率显著增大;且当加入的MPD大于3倍引发剂的用量时,体系转化率不再有明显增加趋向。由表5可知,当MPD的加入量为引发剂的5倍时,体系的单体转化率达到最大(76.9%);MPD存在下所得聚合物的分子量分布都比较窄,最低可达PD=1.17;当MPD与引发剂的比例为4:1时,所得的聚合物分子量与理论分子量最为接近,两者之间的偏差达只有14%。考虑到过多添加剂可能在聚合物纯化时带来问题,应当选择尽可能少,但是又能够较好的控制聚合物的分子量及其分布的用量为最佳加速比例。因此,选择[MPD]/[EBP]=4/1作为苯乙烯原子转移自由基聚合的最佳浓度。以下各节实验均采用该比例。

**Table 5. Polymerization of styrene with different amount of MPD for 6 hours\***

Entry	[MPD]/[EBP]	Conv./%	$10^{-3}Mn_{theo.}$	$10^{-3}Mn_{exp.}$	PDI	Diff./%
1	0	38.9	3.9	3.0	1.38	-23.0
2	1	53.1	5.3	4.2	1.25	-20.7
3	2	63.2	6.3	5.0	1.17	-20.6
4	3	69.0	6.9	5.4	1.17	-21.7
5	4	71.6	7.2	6.2	1.19	-13.9
6	5	76.9	7.7	5.8	1.25	-24.7
7	6	75.1	7.5	6.3	1.23	-16.0

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80℃ for 6 hours.

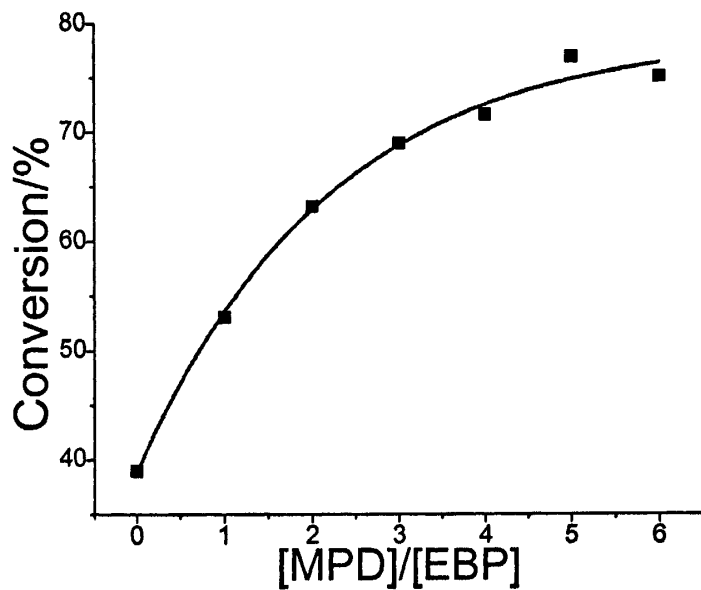


Figure 15. Effect of molar ratio of MPD/EBP on conversion.

Experiments were performed at 80°C for 6h.

### 3.2.3 甲基乙酰丙酮存在下苯乙烯聚合动力学行为研究

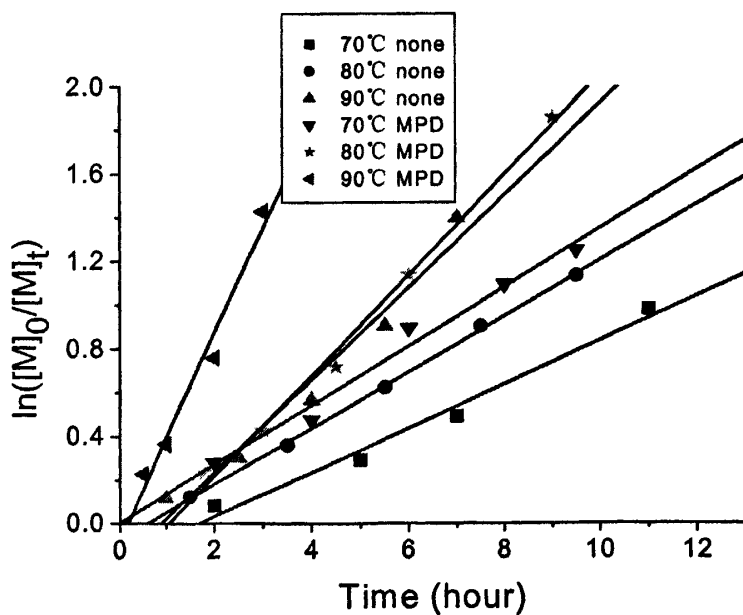


Figure 16. Kinetic curves of polymerization of styrene at a variety of temperatures

图 16 为苯乙烯在不同的温度下进行原子转移自由基聚合反应的动力学曲线。从图中可以看到不管是空白体系还是用 MPD 为加速剂的体系中，代表聚合转化率的  $\ln([M]_0/[M]_t)$  与反应时间  $t$  呈现较好的一级动力学关系。在 70-90℃ 的温度下，和空白体系对比，加了 MPD 的聚合动力学曲线均显示出较大的斜率，加速效应十分明显。

### 3.2.4 温度对甲基乙酰丙酮加速效果的影响

为了研究加入 MPD 后，温度对其加速效果的影响，在  $[MPD]/[EBP]=4$  时，进行了一系列不同温度下的实验。由图 16 可以计算出不同温度下，苯乙烯聚合反应的表观聚合速率常数，如表 6 所示。将相同温度下，加速剂存在下的表观聚合常数与空白体系的表观聚合常数相比，可以得出在 70℃，80℃ 和 90℃ 下，MPD 加快苯乙烯聚合效果分别可以达到 1.34 倍，1.79 倍和 2.25 倍。由此可见，温度的提高有利于提高 MPD 对苯乙烯聚合的加速效果。

**Table 6. Polymerization result in a variety of temperature\***

Entry	Temp. (°C)	Additives	$k_{app}$ (mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Multiples
1	70	none	$2.80 \cdot 10^{-5}$	1.34
2	70	MPD	$3.75 \cdot 10^{-5}$	
3	80	none	$3.56 \cdot 10^{-5}$	1.79
4	80	MPD	$6.38 \cdot 10^{-5}$	
5	90	none	$5.86 \cdot 10^{-5}$	2.25
6	90	MPD	$1.32 \cdot 10^{-4}$	

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80℃.

## 3.2.5 温度对甲基乙酰丙酮控制效果的影响

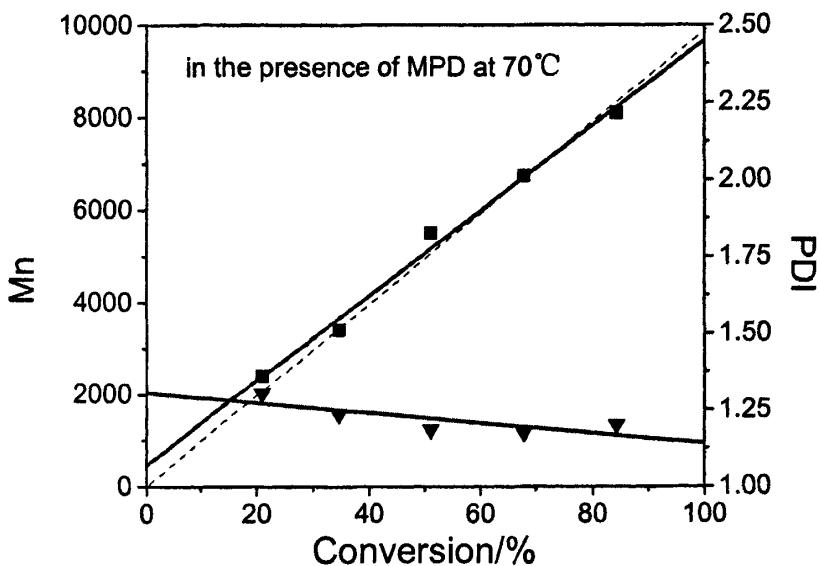


Figure 17. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index on conversion at 70 °C (---:  $M_{n,theo.}$ , ■:  $M_{n,exp.}$ , ▼: PDI)

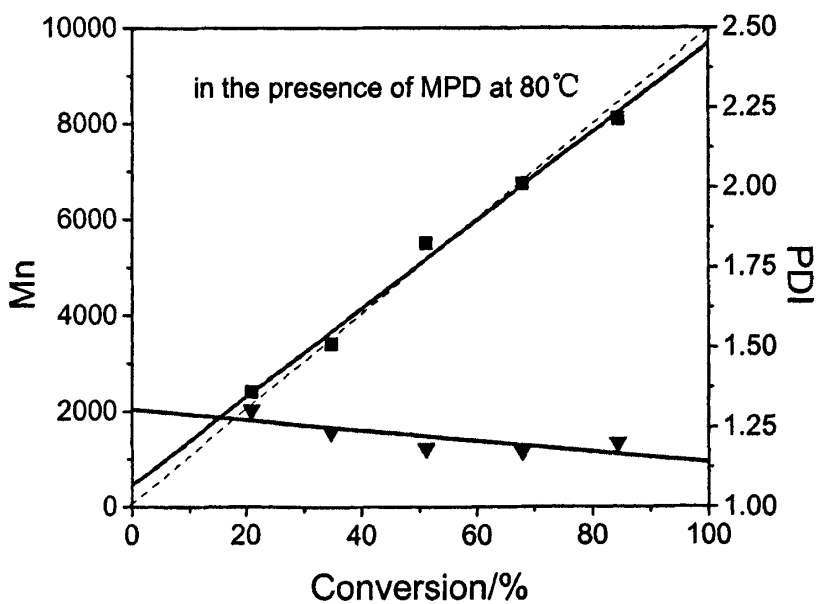


Figure 18. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index on conversion at 80 °C (---:  $M_{n,theo.}$ , ■:  $M_{n,exp.}$ , ▼: PDI)

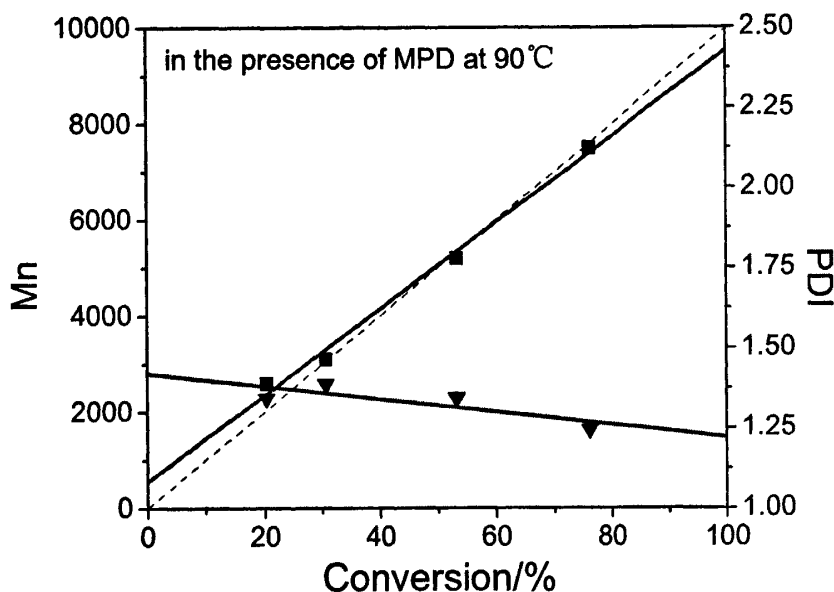


Figure 19. Dependence of number average molecular weight and polydispersity index on conversion at 90°C (---:  $Mn_{theo.}$ , ■:  $Mn_{exp.}$ , ▼: PDI)

当  $[MPD]/[EBP]=4$  时, 在一系列温度下进行苯乙烯的聚合实验, 讨论温度对分子量及分子量分布的影响。70°C下, 甲基乙酰丙酮存在下所得聚合物的分子量及分子量分布与转化率之间的关系曲线如图 17 所示。聚合物的分子量均随转化率增大而线性增长, 聚合物的分子量与理论分子量十分接近。同时, 聚合物的分子量分布变化不大, 且都低于 1.3, 表明甲基乙酰丙酮存在下苯乙烯的聚合为活性聚合体系。为了考察温度对 MPD 存在下苯乙烯原子转移自由基聚合体系对聚合物分子量的控制及分散性系数的影响, 同时在 80°C 和 90°C 下研究了分子量及分子量分布对转化率的依赖性, 如图 18 和图 19 所示。在所有的温度下, 聚合物的分子量均与转化率成正比关系, 实验所得的分子量与理论分子量基本相一致。随温度增大, 聚合物分散性稍微变宽, 这可能是由于温度增大致使体系中自由基浓度增大所引起的。温度的变化对体系的分子量控制效果基本没有影响, MPD 存在下体系仍然符合活性聚合特征。

### 3.2.6 甲基乙酰丙酮加速机理探讨

对于甲基乙酰丙酮增速机理的探讨是令人感兴趣的课题。由于 MPD 和 MN 在结构上的相似, 即都含有活泼的亚甲基, 因此, 试图寻找与 MN 相似的加速



机理。图 20 为 MPD 与配体 PMDETA 和引发剂 EBP 的混合物的核磁谱图，除了各自化合物的固有谱峰外均没有发现 MPD 与 PMDETA 和 EBP 发生作用的新信号出现，说明 MPD 的加速作用并不是由于它与配体或者引发剂作用产生的，这与 MN 的加速机理不同。

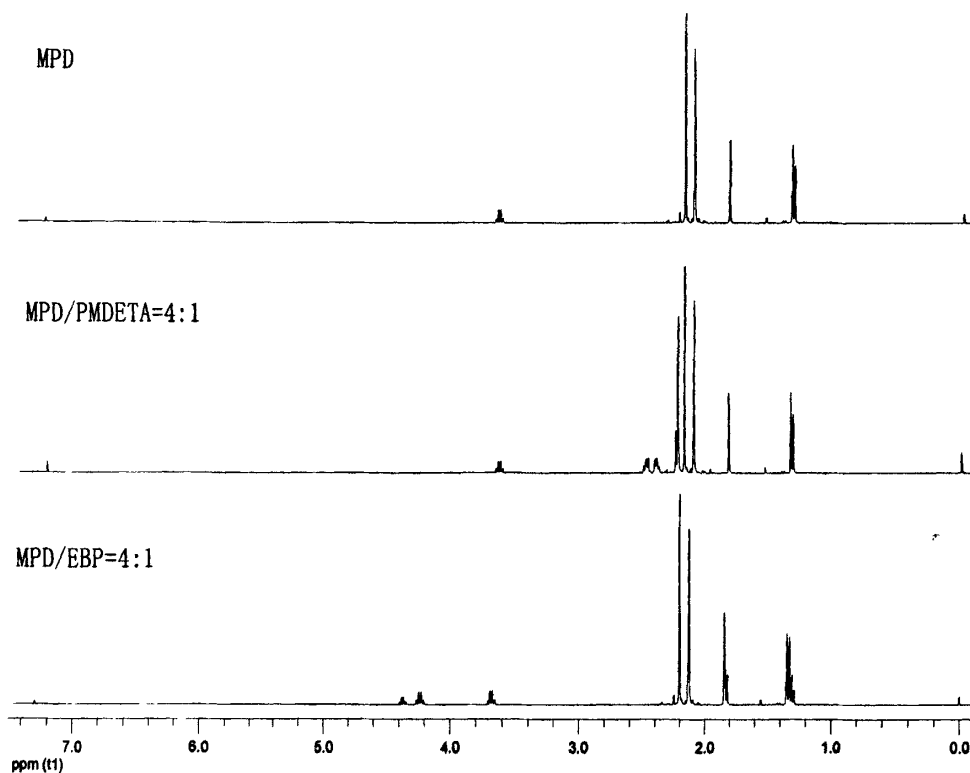


Figure 20.  $^1\text{H}$ NMR spectra of MPD and its mixture with PMDETA and EBP

甲基乙酰丙酮促进苯乙烯原子转移自由基聚合可能由于 MPD 的加入与铜盐形成配合物，从而加快了苯乙烯的聚合。如图 21 所示，由于 MPD 存在着酮式和烯醇式之间的转换平衡，因此在核磁谱图上出现了两种异构体的谱峰。图 22 为 MPD 以及 MPD 存在下苯乙烯聚合反应溶液的核磁谱图。MPD 的核磁谱峰归属如图所示。从反应溶液的核磁中，可以清楚的看到 MPD 的谱峰在反应液中发生了明显的位移，其谱峰均向低场移动。MPD 化学位移向低场移动是由于电子云屏蔽作用受到削弱的结果，而其屏蔽效应的削弱可能是 MPD 与铜离子产生配合作用，电子受到铜离子的吸引所导致。

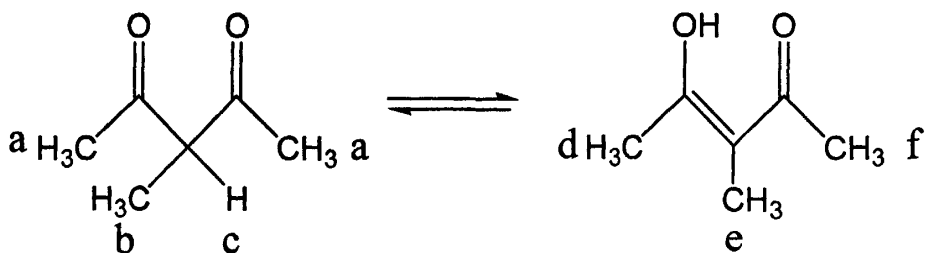


Figure 21. The equilibrium between the isomers of MPD

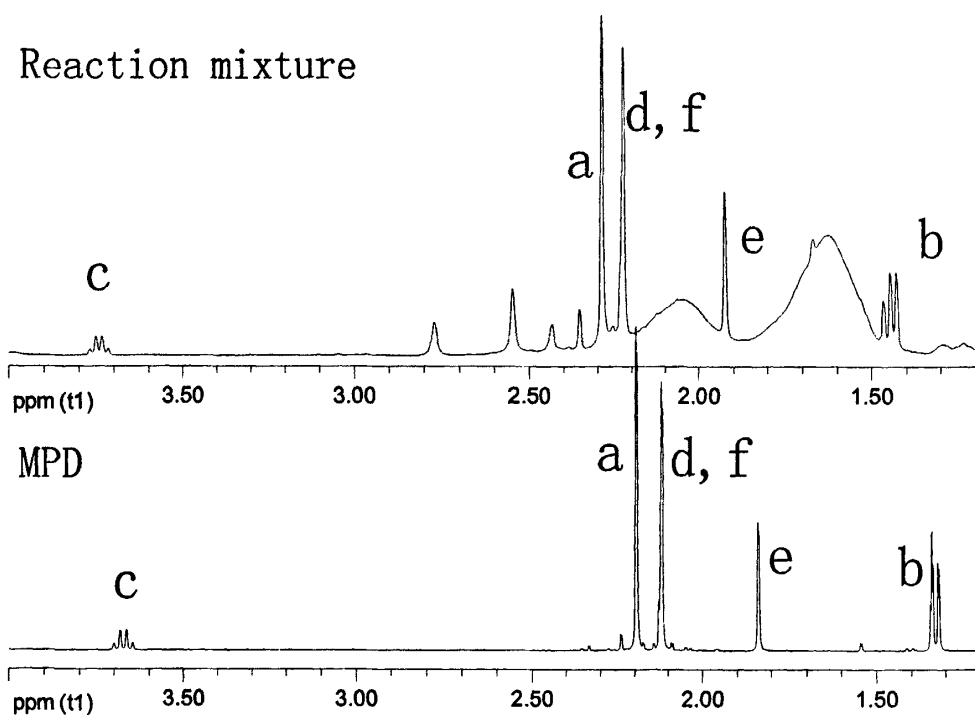


Figure 22.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of MPD and the reaction mixture of ATRP of styrene in the presence of MPD at  $80^\circ\text{C}$

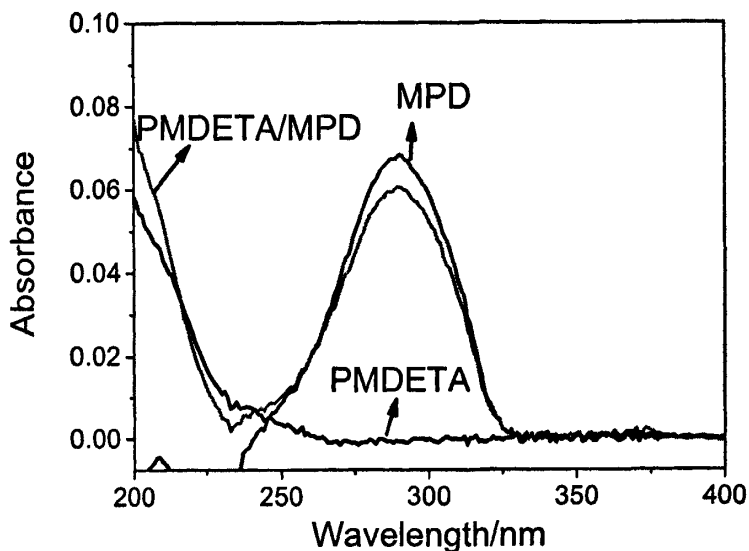


Figure 23. UV-vis spectra of MPD, PMDETA and their mixture

将催化体系溶解在乙腈中，通过紫外光谱研究 MPD 对催化体系的影响。图 23 为 MPD, PMDETA 以及其混合物的紫外光谱图。PMDETA 在紫外光波段内没有吸收，MPD 在紫外光谱中的吸收峰出现在 290nm 处。它们的混合物的吸收峰也出现在 290nm 处，说明 PMDETA 与 MPD 之间不存在相互作用。

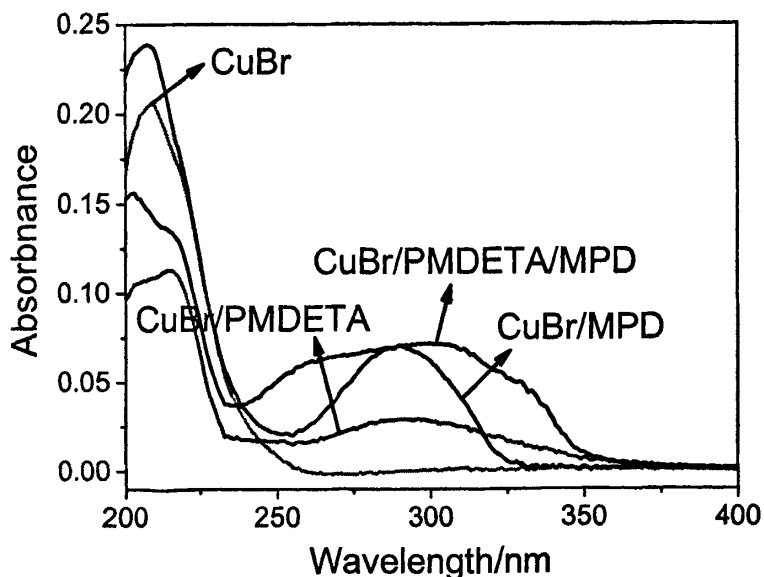


Figure 24. UV-vis spectra of copper (I) bromide and its mixtures

图 24 为溴化亚铜与配体和 MPD 的混合物的紫外光谱图。CuBr 只在 208nm 处出现吸收峰。CuBr/MPD 的吸收峰出现在 207nm, 290nm 处, 而这两个峰与纯 CuBr 和 MPD 的出峰位置一致, 说明 CuBr 和 MPD 没有相互作用。CuBr/PMDETA 在 215nm, 292.3nm 处有吸收, 而 CuBr/PMDETA/MPD 的紫外吸收则出现在 202nm, 261nm, 303nm 和 330nm 处。CuBr/PMDETA/MPD 与 CuBr/PMDETA 在紫外光谱中的显著差异说明了 MPD 与 CuBr/PMDETA 产生了相互作用, 同时 MPD 与 PMDETA, 以及 MPD 与 CuBr 单独是会产生相互作用, 只有当这三者同时存在时, 它们之间才会有相互作用, 可能生成了新的物种。

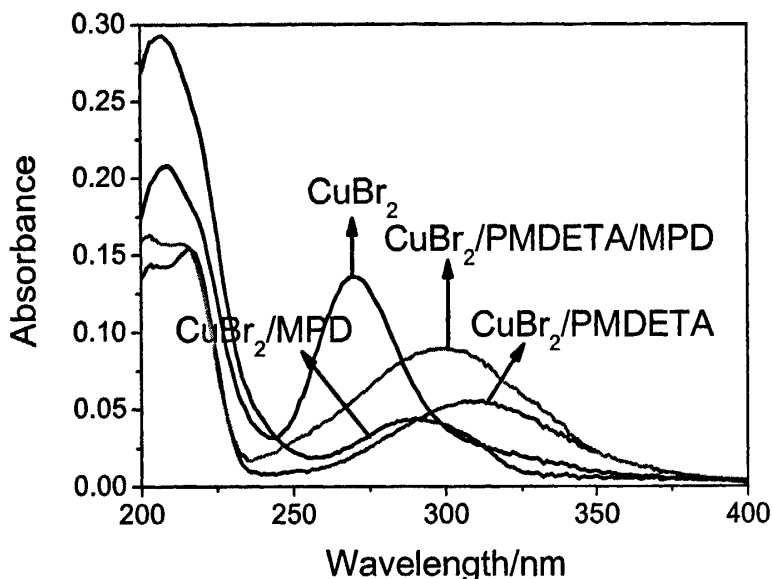


Figure 25. Uv-vis spectra of copper (II) bromide and other compounds

图 25 为溴化铜与配体和 MPD 的混合物的紫外光谱图。CuBr<sub>2</sub> 在 209nm, 267nm 处出现吸收峰, CuBr<sub>2</sub>/PMDETA 在 215nm, 311 nm 处有吸收, CuBr<sub>2</sub>/MPD 的吸收峰出现在 207nm, 290nm 处, 而 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA/MPD 的吸收则出现在 203nm, 300nm 处。将 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA, CuBr<sub>2</sub>/MPD 和 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA/MPD 三组峰相比, 可以看到 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA/MPD 的吸收峰出现在其它的两组峰的吸收波长之间, 同时其吸收值比其它两组峰均高出许多。这些信息说明 MPD 的加入与原有的催化剂形成了新的物种。

MPD 的加入分别与高低价铜盐形成了新的物种, 而 CuBr/PMDETA/MPD 和 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA/MPD 这两个物种之间的转化可能比 CuBr/PMDETA 和 CuBr<sub>2</sub>/PMDETA 之间的转换更快。MPD 的加入可能起到类似于丙二腈的作用,

MPD 的存在可能对高价铜盐和低价铜盐之间的转化起到了促进作用, 加快了它们之间的单电子转移速率, 从而对苯乙烯的聚合产生加速作用。

### 3.2.7 聚合物结构表征

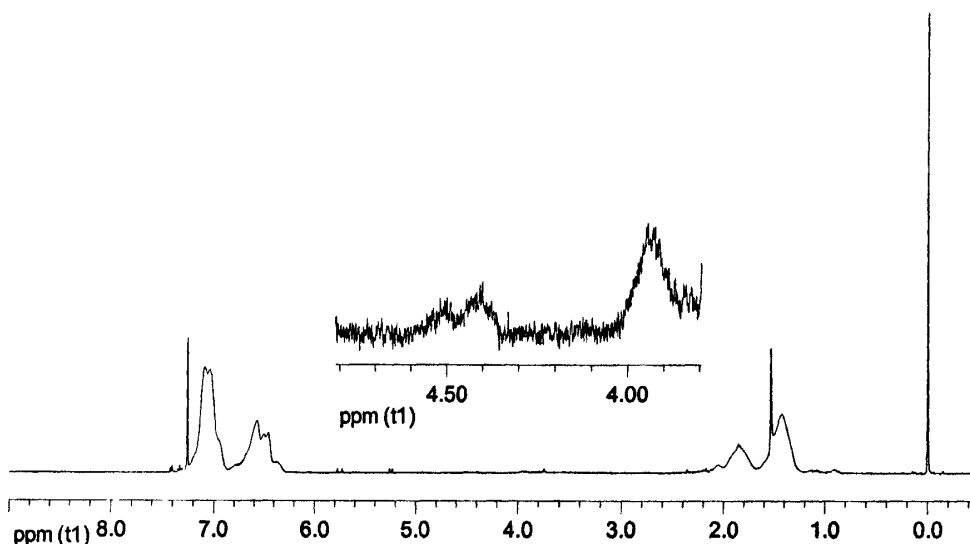


Figure 26. Polystyrene obtained in the presence of MPD at 80°C for 6 hours.

图 26 为 MPD 存在下苯乙烯聚合所得到的聚苯乙烯的核磁谱图, 其谱峰归属如表 7 所示。与空白体系所得聚合苯乙烯的核磁谱图相比较, MPD 存在下所得聚苯乙烯的谱峰基本一致, 在谱图上没有出现新的谱峰。由此表明, MPD 没有转移到聚合物链中, MPD 在整个聚合过程中只起加速作用。

Table 7 Assignment of  $^1\text{H}$ NMR spectrum of PS obtained in the presence of MPD

Polystyrene	$\delta$ (ppm)	Assignment
	1.26~1.98	$\text{H}_d, \text{H}_c$
	2.03~2.15	$\text{H}_b$
	4.32~4.62	$\text{H}_a$
	6.31~7.24	$\text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k$
	3.80~4.05	$\text{H}_e$
	0.84~1.22	$\text{H}_g, \text{H}_f$
	2.18~2.28	$\text{H}_h$

### 3.2.8 结果与讨论

本章研究了乙酰丙酮类衍生物对苯乙烯原子转移自由基聚合的加速作用,并且通过核磁,紫外等手段初步探讨了甲基乙酰丙酮对体系的加速机理。得到以下结论:

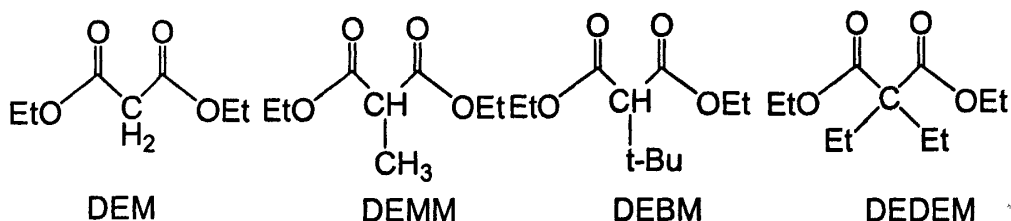
1. 所选的乙酰丙酮类衍生物中,只有甲基乙酰丙酮能够在加快苯乙烯聚合的同时,有效地控制聚合物的分子量及得到低分散性的聚苯乙烯。添加剂分子中的推电子取代基可以提高羰基的电子云密度,有利于加速;相反吸电子基团则抑制了聚合反应。
2. 当甲基乙酰丙酮的加入量为引发剂用量的4倍时,其对苯乙烯原子转移自由基聚合具有最强的加速作用。
3. 甲基乙酰丙酮存在下,苯乙烯聚合动力学曲线呈现良好的线性,聚合过程中聚合物分子量随转化率的增大呈线性增长,所得聚合物的分子量分布较低,体系为活性自由基聚合体系。
4. 温度对甲基乙酰丙酮加快苯乙烯聚合具有促进作用。70℃,80℃和90℃下,甲基乙酰丙酮加快苯乙烯聚合效果分别可以达到1.34倍,1.79倍和2.25倍。
5. 甲基乙酰丙酮与催化剂发生作用,促进和加快了高价和低价铜盐之间的转化,从而促进了苯乙烯的聚合。

## 3.3 丙二酸二乙酯及其衍生物存在下的苯乙烯聚合

### 3.3.1 各种丙二酸二酯类衍生物对苯乙烯聚合的加速研究

由于丙二酸二乙酯及其衍生物具有与乙酰丙酮类衍生物相类似的结构特征,因此该类化合物是否能有效地加快并控制苯乙烯的原子转移自由基聚合,引起了我们极大的兴趣。我们选用了四种丙二酸二乙酯类衍生物,即丙二酸二乙酯(DEM),甲基丙二酸二乙酯(DEMM),二乙基丙二酸二乙酯(DEDEM)及叔丁基丙二酸二乙酯(DEBM),进行研究。表8为80℃下苯乙烯在不同的添加剂下聚合6小时的数据。从表中可以发现丙二酸二乙酯,甲基丙二酸二乙酯,二乙基丙二酸二乙酯分别存在下,6小时内单体转化率分别达到67.8%,81.7%和70%,对于苯乙烯的原子转移自由基聚合具有很强的加速作用。相同条件下,叔丁

基丙二酸二酯体系中单体转化率达到 45.5%，对苯乙烯聚合有一定的加速效果，但不明显。图 27 为在以上四种添加剂下所得聚苯乙烯的 GPC 曲线，从图中可以看到 DEM 和 DEMM 存在下得到的聚苯乙烯在 GPC 曲线上出现两个峰，即这两种添加剂存在下虽然加快了聚合反应速率但是分子量分布略宽。DEBM 和 DEDEM 作为添加剂下得到的聚苯乙烯的 GPC 曲线为单峰，而且分散性都比较窄（分别为 PDI=1.32 和 PDI=1.21）。由于二乙基丙二酸二乙酯即能够加快苯乙烯聚合速率，又能很好的控制聚合物的分子量，得到较窄分布的聚合物，因此，我们选择二乙基丙二酸二乙酯为苯乙烯活性聚合体系的加速剂。



**Table 8. Polymerization of styrene in the presence of various additives**

Additive	[Additive]/[EBP]	Conv. %	Mn <sub>exp.</sub>	PDI
none	0	38.9	3000	1.38
丙二酸二乙酯(DEM)	1/1	67.8	5400	1.30
甲基丙二酸二乙酯(DEMM)	1.5/1	81.7	7200	1.25
二乙基丙二酸二乙酯(DEDEM)	0.5/1	70.0	6200	1.32
叔丁基丙二酸二乙酯(DEBM)	4/1	45.5	4700	1.21

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80°C for 6 hours.

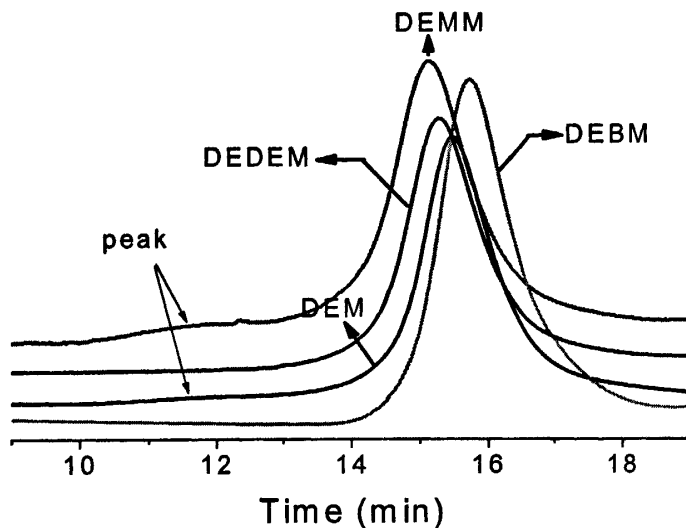


Figure 27. GPC curves of polystyrene obtained in the presence of additives

### 3.3.2 二乙基丙二酸二酯浓度对苯乙烯聚合的影响

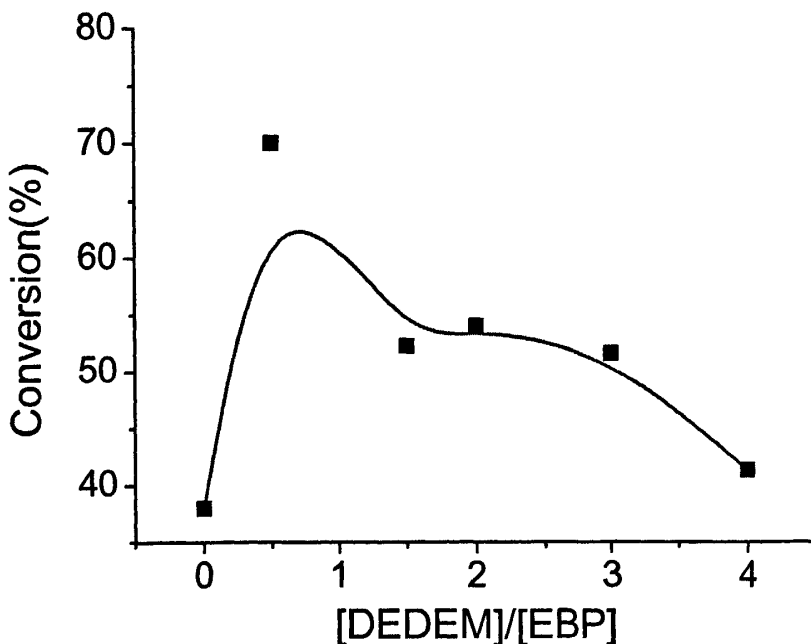


Figure 28. Effect of molar ratio of DEDEM/EBP on conversion.

Experiments were performed at 80°C for 6h.

为了确定加快苯乙烯聚合所需二乙基丙二酸二酯(DEDEM)的最佳浓度,



研究了 DEDEM 用量对苯乙烯活性聚合的影响。图 28 为不同用量的 DEDEM 下单体转化率与 DEDEM 用量的关系图。图 28 表明, 随着 DEDEM 用量的增大, 单体转化率先急剧增大, 当 DEDEM 的加入量大于 EBP 用量的 0.5 倍时, 单体转化率迅速降低后趋于平稳。80℃下, 苯乙烯空白体系聚合 6 小时, 转化率仅为 39%。当体系中加入 DEDEM 为引发剂 EBP 用量的 0.5 倍时体系的单体转化率为 70.0%。表 9 中的数据表明, 与空白体系相比, DEDEM 存在下, 体系聚合均能够得到分子量分布较窄的聚合物 (PDI 最低可以达到 1.23), 所得聚合物的分子量与理论分子量更接近。由于 $[\text{DEDEM}]/[\text{EBP}]=0.5$ , 体系的加速效果最明显, 同时所得聚合物的分子量与理论分子量接近, 分布较窄。因此, 确定 $[\text{DEDEM}]/[\text{EBP}]=0.5$  为 DEDEM 加快苯乙烯聚合的最佳浓度。

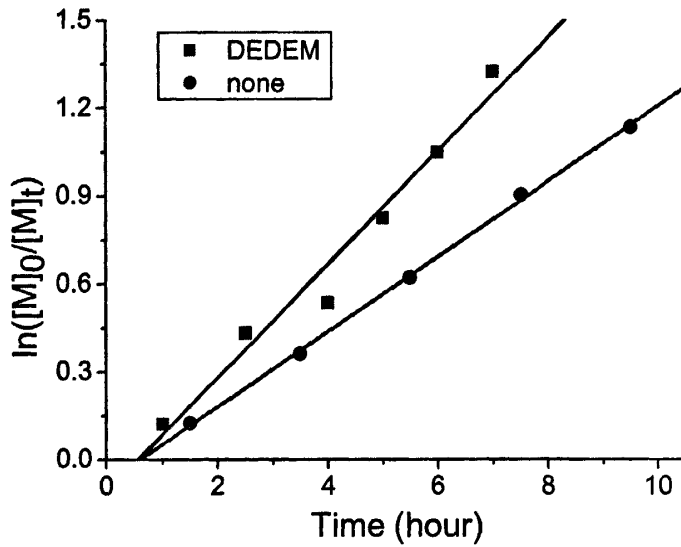
**Table 9. the effect of molar ratio of DEDEM/EBP on polymerization\***

Entry	DEDEM/initiator	Conv. (%)	$M_n$ theo.	$M_n$ exp.	PDI	Diff./%
1	0	38.9	3900	3000	1.38	-23.1
2	0.5	70.0	7000	6200	1.32	-11.4
3	1.5	52.3	5200	5400	1.23	3.8
4	2	54.0	5400	4200	1.46	-22.2
5	3	51.6	5200	4800	1.32	-7.7
6	4	41.5	4200	4300	1.27	2.4

\*Styrene (8.571mmol) polymerizes at 80℃ using 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator.

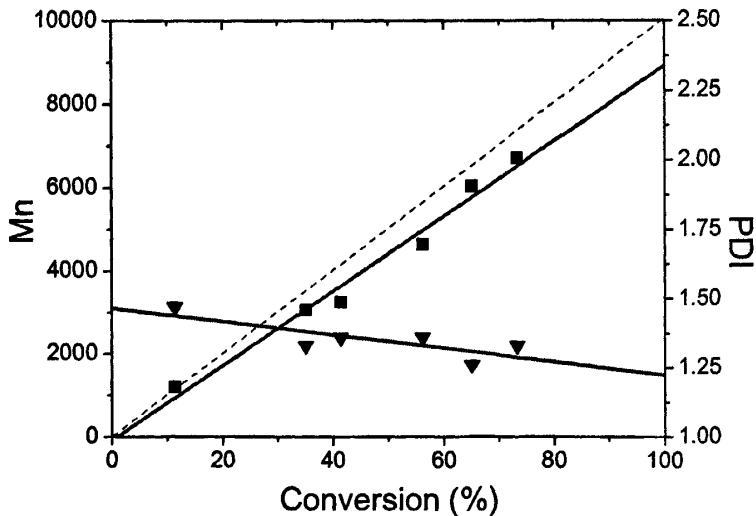
### 3.3.3 二乙基丙二酸二乙酯对苯乙烯聚合的控制效果研究

苯乙烯在标准条件下, 加入 0.5 倍引发剂用量的 DEDEM, 于 80℃下聚合。图 29 表明 DEDEM 存在下苯乙烯的聚合动力学曲线呈现良好的线性关系, 聚合过程中自由基浓度保持恒定, 为活性自由基聚合的特征之一。



**Figure 29. Kinetic curve of polymerization of styrene in the presence of DEDEM at 80°C**

图 30 表示聚合物的数均分子量和分散性系数对单体转化率的依赖性。由分子量与转化率关系曲线可以看出随着转化率的增大，聚合物的分子量增大，并且二者成正比关系。DEDEM 存在下所得到的聚苯乙烯的分子量均比理论分子量小，但是二者比较接近。同时，聚苯乙烯的多分散性系数伴随着转化率的增大逐渐变小，且分布均低于 1.5。



**Figure 30. Dependence of number average molecular weight and polydispersity on conversion (---: Mn<sub>theo</sub>, ■: Mn<sub>exp</sub>, ▼: PDI)**

综合图 29 和图 30, 可以看出 DEDEM 存在下苯乙烯聚合动力学曲线具有良好的线性, 聚合物的分子量随转化率增大而线性增大, 分子量分布较窄, 符合活性聚合的所有特征, 体系为活性自由基聚合体系。

### 3.3.4 聚合物结构表征

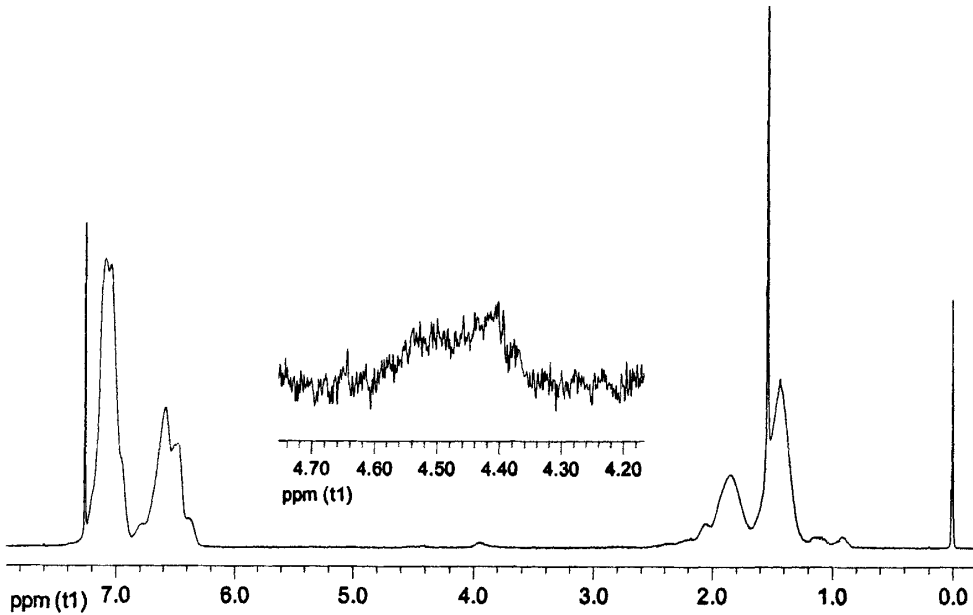


Figure 31.  $^1\text{H}$ NMR spectrum of polystyrene obtained in the presence of MPD at  $80^\circ\text{C}$  for 6 hours

图 31 为  $80^\circ\text{C}$  下, 以二乙基丙二酸二乙酯为加速剂所得聚苯乙烯的核磁谱图。该谱图与空白体系下所得聚苯乙烯的谱图基本一致, 说明二乙基丙二酸二乙酯在加快苯乙烯聚合时并没有参与到大分子的链结构中。

### 3.3.5 结果与讨论

本章研究了丙二酸二酯类衍生物对苯乙烯原子转移自由基聚合的加速作用。得到以下结论:

1. 丙二酸二乙酯, 甲基丙二酸二乙酯, 二乙基丙二酸二乙酯三种添加剂中只有二乙基丙二酸二乙酯能够在加快苯乙烯聚合的同时, 有效的控制聚合物的分子量及得到低分散性的聚苯乙烯。
2. 当二乙基丙二酸二乙酯的加入量为引发剂用量的 0.5 倍时, 其对苯乙烯原子转移自由基聚合具有最强的加速作用。

3. 二乙基丙二酸二乙酯存在下, 苯乙烯聚合动力学曲线呈现良好的线性, 聚合过程中聚合物分子量随转化率的增大呈线性增长, 所得聚合物的分子量分布较低, 体系为活性自由基聚合体系。
4. 增速剂中的推电子基团提高了羰基的电子云密度, 有利于促进苯乙烯的聚合速率; 大位阻取代基则不利于促进聚合反应。

### 参考文献:

- [1] Lin, J.; Li, W.L.; Yan, M.F.; Zou, Y.S.; **Chinese Journal of Synthetic Chemistry**. 2001, No.3, 190.
- [2] Huang, J.Y.; Lin, J.; Lin, M.H.; Lin, Q.; Dai, L.Z.; Zou, Y.S. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.** 2005, 43(21), 5246.
- [3] Huang J.Y., Xu M.Q., Yan M.F., Chen Y.H., Chu J.Y., Zhuang J.M., Dai L.Z., Zou Y.S., **Chemical Research in Chinese Universities** 2005, 21(6), 734.
- [4] Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. **Macromol. Chem. Phys.** 2000, 201(14), 1625.
- [5] Haddleton, D.; Heming, A.M.; Kukulj, D.; Duncalf, D.J.; Shooter, A.J. **Macromolecules** 1998, 31(6), 2016
- [6] Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislav, J.S. ; Wistrand, A. ;Stjern Dahl, A.; Sienkowska, M.J.; Monteiro, M.J.; Sahoo, S. **J. Am. Chem. Soc.** 2006,128(43),14156.
- [7] Guliashvili, T.; Percec, V.; **J. Polym. Sci. PART A: Polym. Chem.** 2007,45(9),1607.

## 第四章 无机物对苯乙烯聚合加速研究

尽管第三章研究的有机添加剂可有效地促进ATRP，但价格较高，不利于工业应用。无机化合物价格低廉，且不影响聚合物的物理性能，具有明显的工业化前景。如丙二腈（Aldrich公司）价格为20.1US\$/100g，而 $H_3BO_3$ 价格为(Aldrich公司)20.8 US\$/500g，差别巨大。

Hao<sup>[1]</sup>于2002年报道了路易斯酸促进了Kharasch-Curran的加成，研究了路易斯酸对1-己烯溴原子转移加成反应动力学，结果表明在有路易斯酸存在条件下溴原子转移反应速率比没有路易斯酸存在条件下提高了400倍。Matyjaszewski<sup>[2-4]</sup>，Ayusman Sen<sup>[5]</sup>等在活性自由基聚合中也引入了 $Sc(OTf)_3$ 等可溶性路易斯酸用于控制聚合物的微观结构，同时发现路易斯酸的存在能够加快单体的聚合速率。Megan Negel<sup>[6]</sup>研究了路易斯酸存在下的丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯与1-烯炔的共聚，结果表明路易斯酸的存在可提高反应速率。路易斯酸对活性自由基聚合的加速效果仅限于丙烯酸酯类等极性单体，对于苯乙烯单体聚合的加速研究尚未见报道，并且此类路易斯酸的价格昂贵，如 $Yb(OTf)_3$ 价格为23.8 US\$/1g。我们尝试将一系列的无机物加入苯乙烯聚合体系，探讨无机物存在下的非极性单体的聚合过程。本章选用了三种无机物即硼酸、氢氧化铝、异丁基硼酸为加速剂，研究无机物对苯乙烯原子转移自由基聚合速率的加速效果和对分子量的控制，并对其分子量控制范围进行了研究。

### 4.1 无机增速剂用量对苯乙烯聚合的影响

#### 4.1.1 硼酸用量对苯乙烯聚合的影响

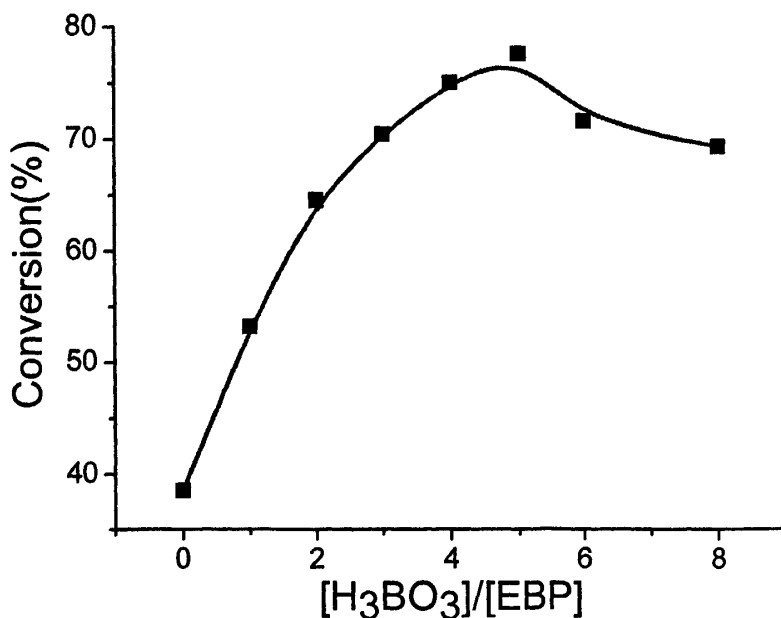
硼酸作为一种典型的无机物具有价格低廉容易去除等优点。研究了一系列不同的硼酸与引发剂比例下苯乙烯的原子转移自由基聚合，单体转化率与硼酸添加比例的关系如图 32 所示。随着硼酸加入量增大，单体转化率迅速增大，当其加入比例大于 5 时转化率不再增大反而减小。不同比例硼酸存在下苯乙烯聚合数据如表 9 所示。实验发现，硼酸存在下所得聚合物的分子量与理论分子量非常接近，同时分散性均较小，最低可达 1.12。当硼酸的加入比例为 5 时，单体转化率达到

77.8%，聚合物分子量与理论分子量最接近，二者偏差只有 1.28%，同时聚合物的分散性也比较低。同时考虑添加剂对体系的加速效果和分子量的控制效果，选择 $[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{EBP}]=5$  为体系的最佳加速浓度。

**Table 9. Polymerization of styrene with the different amount of  $\text{H}_3\text{BO}_3$ \***

Entry	$[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{EBP}]$	Conv./%	$M_{n\text{theo.}}$	$M_{n\text{exp.}}$	PDI	Diff./%
1	0/1	38.9	3900	3000	1.38	-23.1
2	1/1	53.2	5300	4000	1.43	-24.5
3	2/1	66.5	6700	6100	1.29	-8.9
4	3/1	71.0	7100	6300	1.31	-11.3
5	4/1	75.0	7500	6700	1.30	-10.7
6	5/1	77.8	7800	7900	1.25	1.28
7	6/1	71.5	7200	7100	1.12	-1.34
8	7/1	65.9	6600	6300	1.29	-4.5

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80°C



**Figure 32. Effect of molar ratio of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  to EBP on conversion.**

## 4.1.2 氢氧化铝用量对苯乙烯聚合的影响

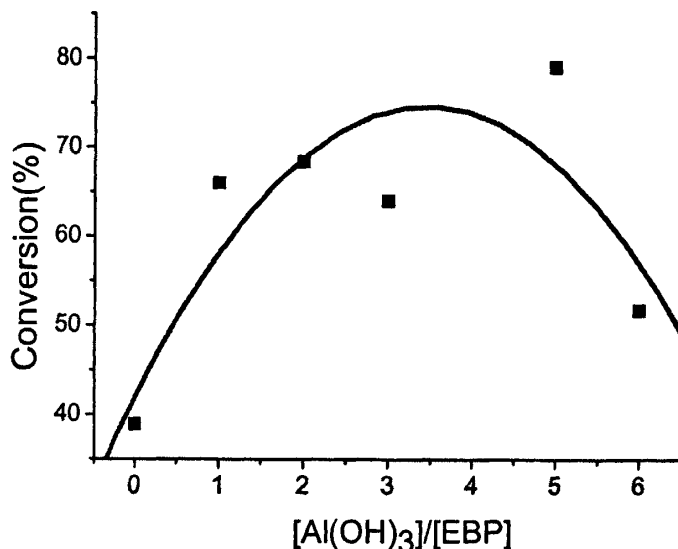


Figure 33. Effect of molar ratio of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to EBP on conversion.

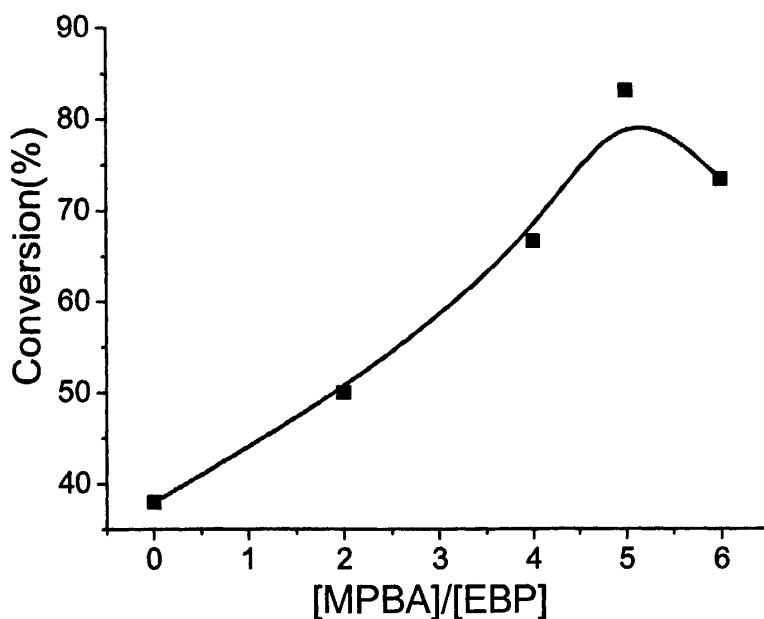
为了确定氢氧化铝促进苯乙烯聚合反应的最佳比例,我们改变氢氧化铝的用量,研究其对苯乙烯聚合的影响,结果见图 33。单体转化率随着氢氧化铝用量的增加先增大后减小。图中我们可以看到当氢氧化铝的用量为 5 时,体系的单体转化率达到最大为 79.1%。表 10 为不同氢氧化铝用量下所得聚合物的分子量及分子量分布数据。由表可知,聚合物的分子量与理论分子量相比偏低,但是聚合物的分子量分布较窄。当氢氧化铝的用量为 5 时,所得聚合物分子量与理论分子量之间的偏差只有 6.3%,分子量较为接近,同时分子量分布也较低,达到 1.25。因此,氢氧化铝加快苯乙烯聚合的最佳比例为引发剂的 5 倍。

**Table 10. Polymerization of styrene with the different ratios of Al(OH)<sub>3</sub>/EBP\***

Entry	[Al(OH) <sub>3</sub> ]/[EBP]	Conv. (%)	Mn <sub>theo.</sub>	Mn <sub>exp.</sub>	PD	Diff./%
1	0/1	38.9	3900	3000	1.38	-23.1
2	1/1	66.0	6600	6300	1.38	-4.5
3	2/1	68.4	6800	5400	1.43	-20.6
4	3/1	64.0	6400	4400	1.32	-31.3
5	5/1	79.1	7900	7400	1.25	-6.3
6	6/1	51.7	5200	4500	1.37	-13.4

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80°C

#### 4.1.3 异丁基硼酸用量对苯乙烯聚合的影响



**Figure 34. Effect of molar ratio of MPBA to EBP on conversion.**

在 80°C 下, 改变异丁基硼酸 (MPBA) 与引发剂的比例, 研究其对苯乙烯聚合速率的影响, 两者关系如图 34 所示。苯乙烯转化率随 MPBA 加入量增加而增大, 当其用量为引发剂 4 倍时, 相同时间内的单体转换率达到最大, 为 83.0%。当其用量继续增大时, 转化率没有增大反而减小。



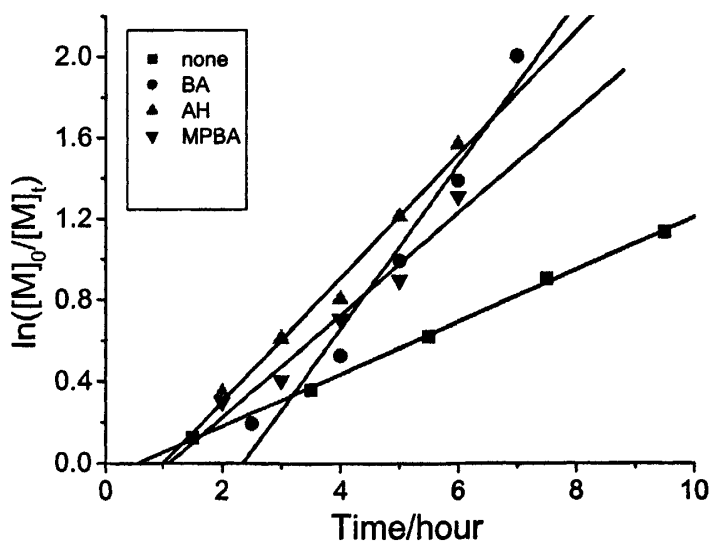
**Table 11. Polymerization of styrene with the different ratios of MPBA/EBP**

Entry	[MPBA]/[EBP]	Conv. (%)	$M_{n,theo.}$	$M_{n,exp.}$	PD	Diff./%
1	0	38.9	3900	3000	1.38	-23.1
2	2	50.0	5000	3870	1.47	-22.6
3	4	66.6	6700	6200	1.38	-7.5
4	5	83.0	8300	8000	1.36	-3.6
5	6	73.3	7300	7200	1.32	-1.3

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80°C

表 11 为不同 MPBA 用量下所的聚合物得分子量及分子量分布数据。由表中数据可以发现，随着 MPBA/EBP 比例增大，聚合物的分子量与理论分子量之间的偏差越来越小，当比例为 5 左右时两者非常接近。同时，聚合物分子量分布也随 MPBA 加入量增大而逐渐降低，最低为 1.32。当 MPBA 加入量为引发剂 5 倍时，既能明显地加快苯乙烯聚合，又能够有效控制聚合物的分子量及其分布，因此，选择该比例为 MPBA 的最佳用量。

#### 4.2 无机促进剂存在下的聚合动力学



**Figure 35. Kinetic curves of polymerization of styrene in the presence of various additives at 80°C**

线性动力学曲线是活性聚合的最基本的特征之一，图 35 为三种无机促进剂存在下苯乙烯聚合的动力学曲线。三种无机物促进剂存在下的动力学曲线都具有良好的线性。由动力学曲线的斜率可以看出，三种无机促进剂都对苯乙烯聚合具有很强的加速效果，加速效果顺序为 BA>AH>MPBA。它们加速效果的差异可能是由于其路易斯酸性的差异引起的，这是因为硼酸具有最强的路易斯酸性，而异丁基硼酸由于其分子内引入了异丁基而增大了其电子云密度从而导致了其路易斯酸性的降低。

### 4.3 无机增速剂对聚合物分子量和分子量分布的影响

#### 4.3.1 硼酸对苯乙烯聚合体系控制效果研究

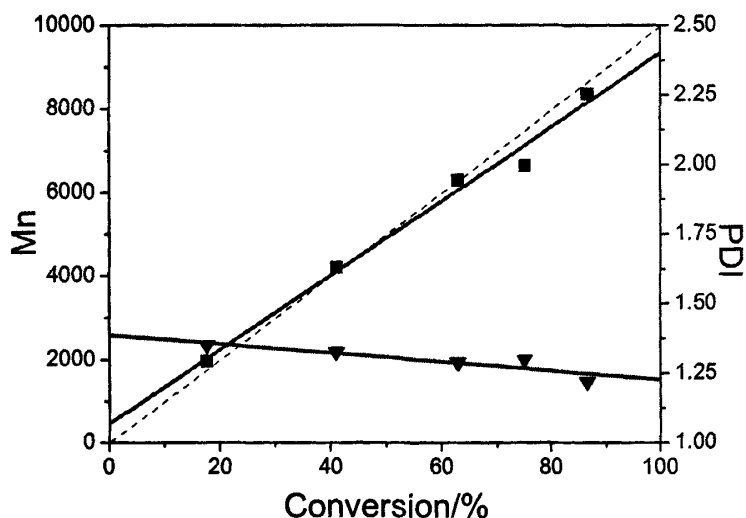


Figure 36. Dependence of number average molecular weight and polydispersity on conversion using  $H_3BO_3$  as additive at  $80\text{ }^\circ\text{C}$

(---:  $Mn_{theo.}$ , ■:  $Mn_{exp.}$ , ▼: PDI)

在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下，硼酸存在下苯乙烯聚合所得聚合物的分子量与分子量分布关系如图 36 所示。聚合物的分子量随转化率的增大而线性增长，实验所得聚合物的分子量与理论分子量基本一致。聚合过程所得聚合物的分子量分布也比较窄。硼酸作为苯乙烯聚合的加速剂能够有效地控制聚合物的分子量，并得到低分散性的聚苯乙烯。

## 4.3.2 氢氧化铝对苯乙烯聚合体系控制效果研究

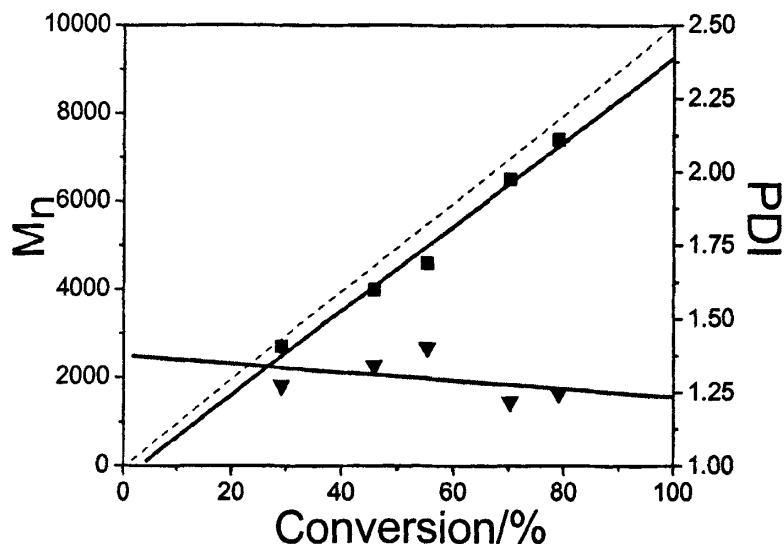


Figure 37. Dependence of number average molecular weight and polydispersity on conversion using  $Al(OH)_3$  as additive at  $80^\circ C$   
(—:  $M_{n,theo.}$ , ■:  $M_{n,exp.}$ , ▼: PDI)

图 37 为  $80^\circ C$  下，以氢氧化铝作为加速剂促进苯乙烯聚合所得聚合物的分子量与分子量分布与单体转化率的关系图。与理论分子量相比，实验所得聚合物的分子量偏低，但是分子量依然伴随转化率的增大而线性增长。聚合物的多分散性低于 1.5。氢氧化铝能够较好的控制聚合物的分子量，并得到较窄分布的聚苯乙烯。

## 4.2.3 异丁基硼酸对苯乙烯聚合体系控制效果研究

在  $80^\circ C$  下，单体转化率对异丁基硼酸加快苯乙烯聚合所得聚合物的分子量及分子量分布的影响如图 38 所示。聚合物的分子量伴随转化率的增大而线性增长，但是比理论分子量小。聚合物的分子量分布随单体转化率的增大而减小，并且聚合物的多分散性均低于 1.5。因此，异丁基硼酸作为加速剂能较好地控制聚合物的分子量，并得到分散性较低的聚合物，体系具有活性聚合特征。

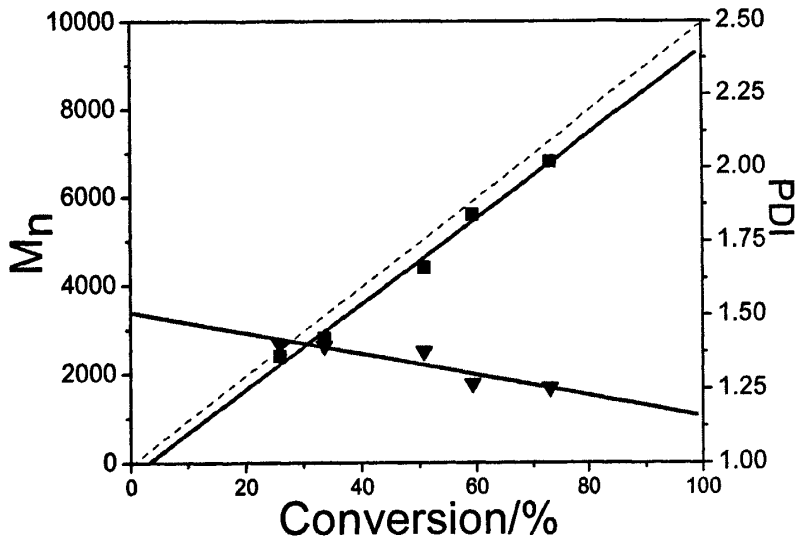


Figure 38. Dependence of number average molecular weight and polydispersity on conversion using MPBA as additive at 80 °C  
(—:  $M_{n,theo.}$ , ■:  $M_{n,exp.}$ , ▼: PDI)

#### 4.4 设计分子量对增速效果和分子量控制效果的影响

为了考察三种无机加速剂对苯乙烯 ATRP 聚合物分子量的控制, 设计不同的分子量, 按照不同的单体与引发剂的比例投料进行聚合反应, 结果见表 12。

氢氧化铝作为加速剂时, 随着设计分子量的增大, 所得聚合物的分子量与理论分子量之间的偏差逐渐增大。当设计分子量为 1 万时, 两者偏差为 6.3%, 当设计的分子量达到 10 万时, 两者的偏差增加到 28.9%。同时, 可以看出设计分子量的范围对聚合物的多分散性影响不大, 在设计的分子量范围内聚合物的分散性均低于 1.3。以硼酸作为苯乙烯聚合的加速剂时, 设计分子量增大, 体系对分子量的控制效果降低, 但是分子量分布基本随设计分子量的改变变化不大。异丁基硼酸作为加速剂时, 聚合物的分子量与理论分子量之间的偏差也伴随着设计分子量的增大而增大。但是所得聚合物的分子量分布从 1.36 降低到 1.25 以下。

当设计的理论分子量为 2 万时, 氢氧化铝和硼酸对体系的加速效果明显下降。在相同时间, 单体的转化率只比空白体系的转化率高 19% 和 11%。随着设计分子量的增大, 其加速效果继续降低。而异丁基硼酸作为加速剂时, 当设计的

分子量增大到 4 万时, 其对苯乙烯的聚合仍然具有比较明显的加速效果。三种无机物对苯乙烯体系的加速效果伴随设计分子量的变化出现如此大的差异, 其原因可能是由于溶解性引起的。由于氢氧化铝和硼酸在苯乙烯中的溶解性较差, 伴随体系中催化剂和引发剂浓度的降低, 加速剂与它们作用的几率降低, 使得加速效果明显下降。异丁基硼酸由于其分子中引入了异丁基, 从而增大了它在苯乙烯之间的溶解性, 即使催化剂和引发剂浓度降低也不会对其加速效果产生较大的影响。

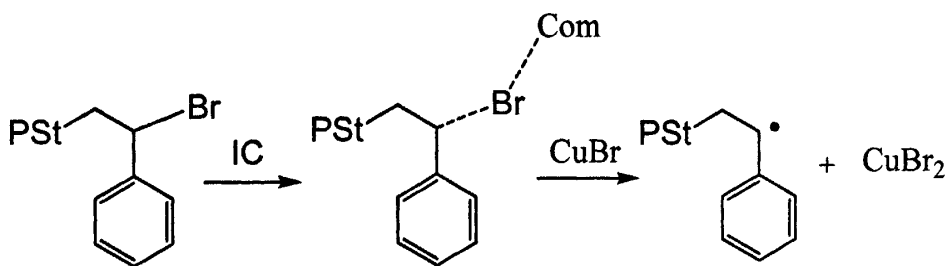
**Table12 Effect of designed molecular weight on enhancement and controllability**

Entry	Additives.	$10^4 M_{n_{des}}$	Time(h)	Conv./%	$10^4 M_{n_{theo}}$	$10^4 M_{n_{exp}}$	Diff./%	PDI
1	AH	1	6	79.1	0.79	0.74	-6.3	1.25
2	AH	2	16.5	81.0	1.62	1.32	-18.5	1.23
3	AH	4	16.5	21.9	0.88	0.69	-21.6	1.20
4	AH	8	48	36.6	2.93	2.15	-26.6	1.21
5	AH	10	48	34.7	3.47	2.47	-28.9	1.29
6	BA	1	6	77.8	0.78	0.79	1.28	1.25
7	BA	2	16.5	73.8	1.47	1.21	-17.7	1.22
8	BA	4	16.5	11.2	0.45	0.38	-15.6	1.25
9	MPBA	1	6	83.0	0.83	0.80	-3.6	1.36
10	MPBA	2	15	99.7	1.99	1.79	-10.1	1.23
11	MPBA	4	16.5	74.2	2.97	2.30	-22.6	1.24
12	MPBA	6	29	74.0	4.44	2.94	-33.8	1.21
13	MPBA	8	29	58.8	4.70	3.43	-27.0	1.23
14	MPBA	10	29	50.7	5.07	3.77	-25.6	1.21
15	none	1	6	38.9	0.39	0.30	-23.1	1.38
16	none	2	16.5	62.1	1.24	0.96	-22.6	1.23
17	none	4	16.5	6.7	0.27	0.24	-11.1	1.34

\* The polymerization of Styrene (8.571mmol) with a 1:1 molar mixture of CuBr (0.08571mmol) and PMDETA (0.08571mmol) as catalyst and EBP (0.08571mmol) as initiator at 80°C; ratios of additives/initiator are respectively [BA]/[EBP]=5, [AH]/[EBP]=5, [MPBA]/[EBP]=5.

#### 4.5 三种无机加速剂加快苯乙烯聚合机理想

路易斯酸加快极性单体聚合速率的机理已经研究得比较清楚。由于路易斯酸具有很强的吸电子能力，它的引入与丙烯酸酯类单体中的酯基形成络合作用，削弱了 C=C 的强度，从而加快了聚合反应速率同时有利于聚合物分子链立构规整性的控制<sup>[7,8]</sup>。苯乙烯作为典型的非极性单体，其聚合反应速率能够被路易斯酸加快可能并不是由于单体与路易斯间的络合导致的。由此，提出以下可能的作用机理,如图 39 所示。无机物，催化剂可能与聚合物链末端的溴原子之间形成络合物 (Complex)，削弱了 C-Br 键的强度，加快了 C-Br 键断裂速率，从而加快了苯乙烯聚合反应速率。如果该假设机理成立，那么路易斯酸性越强，加快苯乙烯聚合的效率将越好。这一点与我们的实验实施相符，即三种无机化合物都对苯乙烯聚合具有很强的加速效果，它们的加速效果顺序为 BA>AH>MPBA。



IC:Inorganic Compound

Com:Complex of inorganic compounds and catalyst

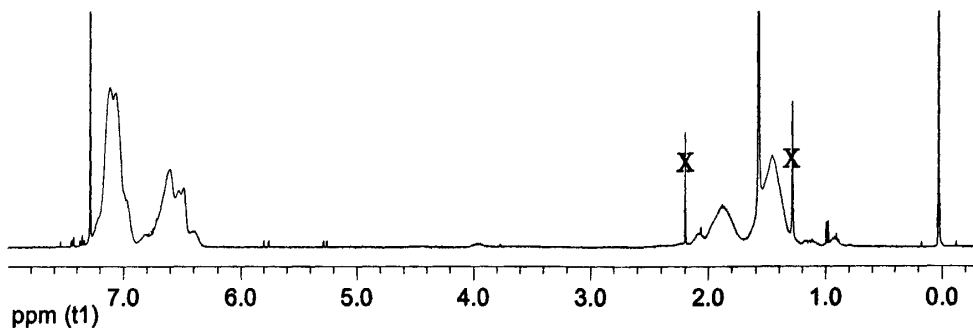
Figure 39. Possible mechanism of rate enhancement on polymerization of styrene by inorganic compound

#### 4.6 聚合物结构表征

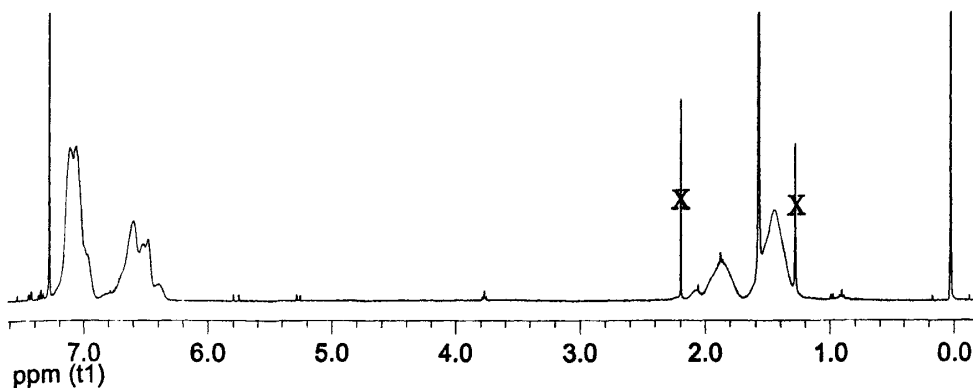
图 40, 图 41 和图 42 分别为硼酸, 氢氧化铝和异丁基硼酸存在下, 苯乙烯聚合所得聚合物的核磁谱图。谱图各谱峰归属如表 13 所示。从谱图中可以看出, 聚合物的结构与空白体系下所得聚苯乙烯的聚合物的结构基本一致, 路易斯酸在聚合过程中, 对苯乙烯的聚合只起加速作用, 并没有在聚合物链中引入新的基团。

**Table 13. Assignment of  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PS obtained in the presence of organic promoters**

Polystyrene	$\delta$ (ppm)	Assignment
	1.24~1.98	$\text{H}_d, \text{H}_c$
	2.02~2.19	$\text{H}_b$
	4.34~4.64	$\text{H}_a$
	6.31~7.25	$\text{H}_i, \text{H}_j, \text{H}_k$
	3.80~4.10	$\text{H}_e$
	0.84~1.22	$\text{H}_g, \text{H}_f$
	2.17~2.28	$\text{H}_h$



**Figure 40.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene obtained in the presence of BA**



**Figure 41.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene obtained in the presence of AH**

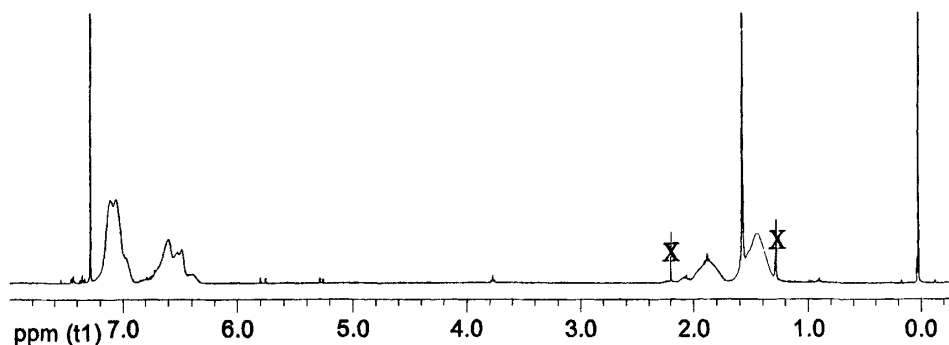


Figure 42.  $^1\text{H}$ NMR spectrum of polystyrene obtained in the presence of MPBA

## 4.7 结果与讨论

本章研究了三种路易斯酸，即硼酸，氢氧化铝和异丁基硼酸对苯乙烯原子转移自由基聚合的加速作用。得到以下结论：

1. 硼酸，氢氧化铝和异丁基硼酸均能够在加快苯乙烯聚合的同时，有效地控制聚合物的分子量及得到低分散性的聚苯乙烯。
2. 三种无机化合物加快苯乙烯聚合的最佳用量均为引发剂用量的 5 倍。
3. 三种无机物存在下，苯乙烯聚合动力学曲线呈现良好的线性，聚合过程中聚合物分子量随转化率的增大呈线性增长，所得聚合物的分子量分布较低，体系为活性自由基聚合体系。
4. 当设计分子量为 2 万时，氢氧化铝和硼酸对体系的加速效果明显下降。异丁基硼酸作为加速剂时，当设计的分子量增大到 4 万时，其对苯乙烯的聚合仍然具有比较明显的加速效果。伴随设计分子量的增大，三种无机物存在下所得聚合物的分子量均比理论分子量低，对聚合物的多分散性影响不大。
5. 三种无机化合物中，硼酸对分子量的控制最好，所得聚合物的分子量与理论分子量最为接近，产物的分子量分布较窄，又具有明显的加速效果，因此为最佳的无机增速剂。



### 参考文献:

- [1] Hao, F.; Ivanka, K.; Kavrakova; Derek, A. ; Pratt;. **J.Org. Chem.** 2002, 67(17),6050
- [2] Lutz, J. F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. **J. Am. Chem. Soc.** 2003, 125(23), 6986.
- [3] Lutz, J. F.; Kirci, B.; Matyjaszewski, K. **Macromolecules** 2003, 36(1), 136.
- [4] Lutz, J. F.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. **Macromol. Rapid Commun.** 2004, 25(3), 486.
- [5] Ray, B.; Isobe, Y.; Matsumoto, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. **Macromolecules** 2004, 37(5), 1702.
- [6] Nagel, M.; Poli, D.; Sen, A. **Macromolecules** 2005, 38(17), 7262.
- [7] Isobe, Y.; Nakano, T.; Okamoto, Y. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 2001, 39(9), 1463.
- [8] Guo, J.; Han, Z.; Wu, P. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 2000,159(1), 77.

## 全文结论

1. 发现并研究了丙二腈、乙酰丙酮以及丙二酸二乙酯等三类衍生物, 共 11 种有机添加剂存在下的苯乙烯原子转移自由基聚合反应, 结果发现丙二腈(MN)、乙酰基丙二腈(AcMN)、乙酰丙酮(AAT)、甲基乙酰丙酮(MPD)、丙二酸二乙酯(DEM)、甲基丙二酸二乙酯(DEMM)和二乙基丙二酸二乙酯(DEDEM)对苯乙烯的原子转移自由基聚合都具有良好的加速效果。

2. 丙二腈(MN)、甲基乙酰丙酮(MPD)和二乙基丙二酸二乙酯(DEDEM)是较好的增速剂聚合速度明显提高, 聚合物分子量分子量可控。在 75℃下, 添加该比例丙二腈, 能够使苯乙烯聚合在 6 小时下转化率达 86.2%, 而相同条件下若没有丙二腈参与, 苯乙烯的转化率只有 30.7%。甲基乙酰丙酮和二乙基丙二酸二乙酯分别存在下苯乙烯于 80℃下聚合 6 小时, 单体转化率可达 71.6%和 70%, 而相同条件没有增速剂存在下, 苯乙烯的转化率只有 39%。

3. 通过核磁共振( $^1\text{H NMR}$ )、紫外光谱(UV-vis)等手段研究了有机增速剂促进苯乙烯原子转移自由基聚合的机理。有机增速剂加快苯乙烯聚合的机理可能是此类化合物与配体或者催化剂发生相互作用, 从而加快卤原子的转移以及过渡金属不同氧化态之间的单电子转移。乙酰丙酮类和丙二酸二乙酯类增速剂中, 推电子取代基均有利于提高增速剂的电子云密度, 促进其与催化剂的相互作用, 而大位阻取代基则阻碍它们之间的相互作用, 因此, 具有推电子基团的增速剂能够较明显地提高聚合速率。

4. 发现了三种价廉易得的无机化合物包括硼酸(BA), 异丁基硼酸(MPBA)和氢氧化铝(AH), 均对苯乙烯原子转移自由基聚合具有明显的加速效果。80℃下, 三种无机化合物作为加速剂, 能够使单体转化率在 6 小时内分别提高到 77.8%、83.0%和 79.1%, 所得聚合物的分散性均较窄, 聚合物的实测分子量和理论分子量相近, 具有活性聚合的特征。无机加速剂价格低廉, 不影响聚合物的物理性质, 具有显著的工业化应用前景。

5. 研究了三种无机化合物对聚合物分子量控制范围的影响, 当设计的理论分子量为 20 000 时, 氢氧化铝和硼酸对体系的加速效果明显下降。异丁基硼酸作为加速剂时, 当设计的分子量增大到 4 000 万时, 其对苯乙烯的聚合仍然具有

比较明显的加速效果。硼酸具有最强的加速效果，同时所得聚合物的分子量与理论分子量最为接近，因此为最佳的加速剂。

## 在学期间发表的论文

- 1、A novel Rate-accelerating additive for atom transfer radical polymerization of styrene.  
**Zhuang JM**, Lin R, Huang JY, Chu JY, Lin XR, Luo YT, Zou YS. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45(17), 4082-4090, 2007
- 2、Some novel reactivity ratios of styrene and (meth)acrylates in the presence of TEMPO.  
Huang JY, Chu JY, **Zhuang JM**, Chen YH, Dai LZ, Zou YS. *Journal of Applied Polymer Science* 100(5):3531-3535, 2006
- 3、Studies on rate enhancement of polymerization in NMRP.  
Huang JY, Xu MQ, Yan MF, Chen YH, Chu JY, **Zhuang JM**, Dai LZ, Zou YS. *Chemical Research in Chinese Universities* 21(6):734-736, 2005
- 4、氢氧化铝、硼酸、异丁基硼酸对聚苯乙烯原子转移自由基聚合的加速研究。  
罗宇太, **庄家明**, 林旭荣, 林睿, 许锐, 邹友思. *厦门大学学报(自然科学版)*, 47(1): 63-66, 2008
- 5、溶剂型热熔转印胶的研制。  
林旭荣, 卢碧新, 郭少荣, 李凌芳, **庄家明**, 罗宇太, 邹友思. *厦门大学学报(自然科学版)*, 46(5):665-668, 2007
- 6、全胶粉弹性体的制备。  
褚佳岩, 郭鑫祺, 黄剑莹, **庄家明**, 林旭荣, 罗宇太, 邹友思. *厦门大学学报(自然科学版)*, 46(3):361-364, 2007
- 7、丙二腈存在下苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯的活性无规共聚。  
黄剑莹, 陈一虹, 褚佳岩, **庄家明**, 戴李宗, 邹友思. *厦门大学学报(自然科学版)*, 45(2):226-229, 2006

## 致谢

首先,我要特别感谢我的导师邹友思教授,本论文是在他的悉心指导下完成的。自从2005年进入实验室到现在的4年时间内,邹老师为我营造了一个宽松自由的科研环境让我能充分发挥自己创造性,给我提供了很多锻炼的机会,开阔了我的视野,在生活上又给予我诸多的关心和照顾,在我遇到困难的时候给我支持和鼓励,对我的成长关心备至。邹老师渊博的学识、敏锐的洞察力、严谨的治学态度深深地感染了我,点点滴滴的指导和教诲令我受益匪浅,将为我以后的工作学习奠定了良好的基础。

感激学习期间,戴李宗教授,董炎明教授、夏海平教授、林国良副教授、何旭敏副教授等给予我的诸多指点和帮助;刘新瑜老师、郑薇老师、周花老师、邱虹老师等在测试方面给予方便和支持。

我还要特别感谢课题组的黄剑莹师姐一直以来在实验方面给我启发性的建议和有益的帮助,以及林睿师弟在实验上给我的帮助。感谢已毕业的颜明发、林强、林明华、陈一虹、褚佳岩等师兄师姐,同学罗宇太、林旭荣,师弟许锐、赵军等人在实验过程中提供的各种方便,是他们陪我一起度过了大部分的研究生生活,一起在宽松的实验室氛围中完成我们的科研和学习。此外还要感谢我的同学多年来在学习上和生活上给我的关怀和帮助,也使我的科研生活增添很多乐趣。

最后,我要特别感谢我尊敬的父母、家人在我的求学生涯中一直给我无微不至的关怀和爱护,并在物质上和精神上给予我极大的支持,使我能够顺利地完成学业。此外,还要感谢我的女友在求学过程中陪我一起面对困难,分享喜悦。这些永远是我力量的源泉和奋发向上的动力。

值此论文完成之际,我谨向所有关心和帮助过我的人们致以衷心的感谢!