由NBS引发的MMA的室温电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)

张 良,刘 方
(盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:以N-溴代丁二酰亚胺(NBS)为引发剂、$CuBr_2$/五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)络合体系为催化剂、辛酸亚锡($Sn(EH)_2$)为还原剂、苯甲醚为溶剂,在室温(25 ℃)条件下实现了对甲基丙烯酸甲酯(MMA)的电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)。研究了反应温度、溶剂、单体及引发剂用量等因素对反应的影响。聚合过程中数均分子量随单体转化率提高而线性增长,得到的聚合物分子量分布指数(PDI)在1.15~1.31之间。进行了扩链以进一步验证聚合具有活性特征。

关键词:N-溴代丁二酰亚胺(NBS);甲基丙烯酸甲酯(MMA);电子活化再生原子转移自由基聚合;室温

中图分类号:TQ316.32 **文献标识码**:A **文章编号**:1671-5322(2014)03-0013-05

以金属离子为催化中心的原子转移自由基聚合(ATRP)[1-4]是可控/"活性"自由基聚合(LRP)[5-6]中很重要的一种方法。ATRP通过主链或端基很容易把官能团引入到聚合物中[7-9]。然而,普通ATRP因为使用相对不够稳定的低价态的金属离子络合物作催化剂使这种方法有一些缺陷,ATRP体系需除去氧或氧化物[10-13]。近些年有研究者通过电子活化再生改进原子转移自由基聚合[14],有效地克服了普通ATRP的一些缺陷。在典型的AGET ATRP体系中,烷基卤用作引发剂,高价态的金属离子络合物[Cu(II)络合物]用作催化剂(低价态的催化剂活性中心[Cu(I)络合物]通过还原剂(如辛酸亚锡、维生素C等)原位生成[15-17])。正因为AGET ATRP使用高氧化钛的金属氧化物作催化剂,能大大降低卤化物失活引起反应失败的几率。AGET ATRP使得合成均聚物或嵌段共聚物过程控制性更好,并且催化剂更易于制备、存储和使用[14],因此,AGET ATRP不但具有普通ATRP的优点,而且具有聚合过程中对氧气不特别敏感的优点。

自AGET ATRP聚合方法出现以来,研究者们一直关注如何实现AGET ATRP的室温聚合[18-22]。室温聚合有多方面好处:首先,由于室温聚合温度相对传统自由基聚合要低,自发产生的自聚或其他副反应基本被消除;其次,通常更低的聚合温度可以提高聚合控制性,易于合成结构规整的聚合物;此外,聚合在室温下实现并且保持比较快的聚合速率就会在工业上有推广价值,因为操作条件更简单并且能降低能耗[23]。

在NBS中,与N-Br键相邻的两个羰基的吸电子作用使得N-Br键异常活泼,易于断裂。Jiang等[24]曾在90 ℃将NBS用作引发剂进行MMA的ATRP研究。但至今还未见将NBS用作AGET ATRP体系引发剂的报道。本工作选用高活性的催化剂/配体络合体系为催化剂(其中$CuBr_2$活性要高于另一种常见催化剂$CuCl_2$,而PMDETA活性要高于另一种常见配体2,2'-联吡啶(BPY)),在室温下将NBS用于MMA的AGET ATRP引发剂,依据反应条件的不同,得到的聚合物分子量分布指数在1.14~1.31之间。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

NBS(国药集团化学试剂有限公司,纯度≥

收稿日期:2014-03-06

作者简介:张良(1977-),男,江苏建湖县人,讲师,博士,主要研究方向为可控/活性自由基聚合。

万方数据

99%):快速溶于沸水并抽滤,滤瓶置于冰水中,析出物用冰水洗涤并真空干燥;MMA(国药集团化学试剂有限公司,纯度≥98%):经5% NaOH溶液洗涤3次,去离子水洗涤3次,减压蒸馏后使用;$CuBr_2$(国药集团化学试剂有限公司,纯度≥98.5%):未经提纯直接使用;PMDETA(江苏溧阳蒋店化工有限公司,纯度≥98%):用4 Å分子筛干燥再减压蒸馏;辛酸亚锡(百灵威科技有限公司):未经提纯直接使用;其余均为市售常见化学试剂,未经提纯直接使用。

1.2 聚合与纯化

按配比将$CuBr_2$、PMDETA、苯甲醚、MMA、NBS、辛酸亚锡加入干燥圆底烧瓶并搅拌,溶液用氩气鼓泡20 min以除去溶液中的氧气。烧瓶封口后置于油浴中在设定的温度下搅拌反应,到预定的反应时间后,通过冰水冷却,反应物用THF稀释,并倒入大量甲醇中析出聚合物($V_{methanol}/V_{THF}=100:1$)。经过滤得到聚合物,并真空干燥。

1.3 扩链反应

在干燥的烧瓶中将一定量的由AGET ATRP制得的PMMA溶于1.0 mL苯甲醚,按比例加入MMA、$CuBr_2$、PMDETA和辛酸亚锡,接下来反应同上述AGET ATRP,扩链同样是在25 ℃进行。

1.4 分析与测试

转化率用称重法测定。聚合物分子量分布用Waters公司1515型GPC测定,流动相为四氢呋喃,柱温30 ℃,PMMA标样校正。^{1}H NMR用NOVA 400 MHz NMR核磁共振仪,$CDCl_3$为溶剂测定。

2 结果与讨论

2.1 室温聚合

图1表示的是在25 ℃,$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$为200:1:1:3:0.5的条件下,MMA的AGET ATRP动力学点$\ln([M]_0:[M])$和反应时间的关系。由图看出呈一阶线性关系,这表明聚合过程中增长自由基浓度恒定。由图1还可看出,聚合初始有大约2 h的诱导期。根据AGET ATRP反应机理,还原剂使催化中心原位生成,接下来的机理同ATRP,即引发剂与催化剂反应生成自由基,可以引发聚合[25]。在聚合初期,如果原位生成的催化中心不足,而存在大量氧化态的铜离子络合物,反应平衡会向左移,导致自由基浓度不足,从而产生诱导期。

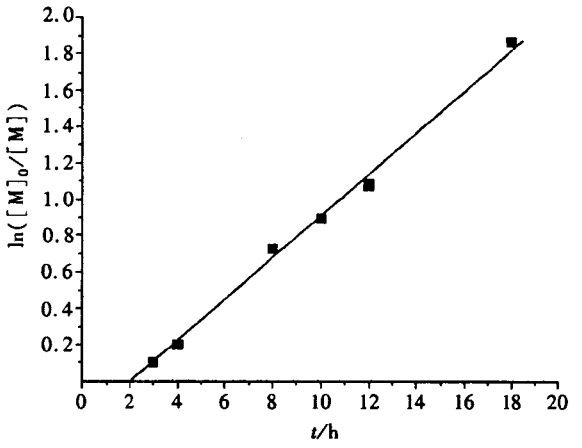

图1 25 ℃MMA在苯甲醚溶液中(体积分数为50%)AGRT ATRP反应速率与聚合时间的关系

Fig. 1 Kinetic plot for MMA polymerization in an anisole solution (50%) at 25 ℃

图2表示的是在25 ℃,$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$为200:1:1:3:0.5的条件下,苯甲醚溶液中数均分子量和分子量分布指数与转化率的关系。由图2看出,数均分子量随单体转化而线性增长,分子量分布指数比较窄(1.15~1.31)。图2还标出了数均分子量的理论值,这些理论值都要低于实验值,表明引发效率相对比较低,这可能是因为NBS中的N-Br键极易断裂,断裂后的自由基相互耦合终止,而不是用于引发聚合,导致引发效率降低[26]。

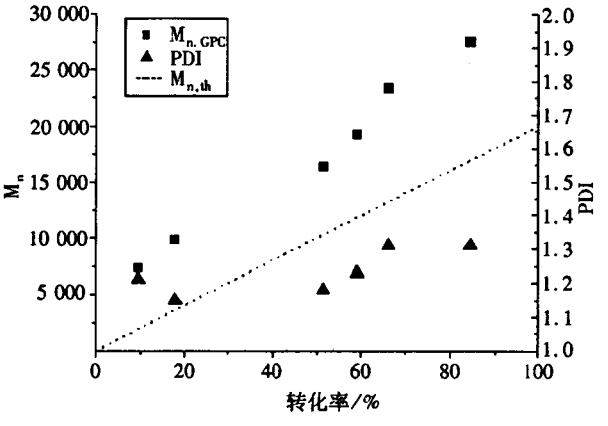

图2 25 ℃在苯甲醚溶液中(体积分数为50%)数均分子量和分子量分布指数与转化率的关系

Fig. 2 Evolution of Mn and PDI with conversion for MMA polymerization in an anisole solution (50%) at 25 ℃

万方数据

2.2 反应条件对聚合的影响

升高聚合温度可以提高引发剂的降解速率。本工作分别在25 ℃、50 ℃、70 ℃和90 ℃(见图3),$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$为200:1:1:3:0.5的条件下,进行聚合,聚合的表观速率常数k_p^{app}通过动力学曲线的斜率来计算($R_p=-d[M]/dt=k_p[P_n][M]=k_p^{app}[M]$),得到聚合的$k_p^{app}$分别为$2.48\times10^{-5}s^{-1}$(25 ℃)、$4.86\times10^{-5}s^{-1}$(50 ℃)、$6.42\times10^{-5}s^{-1}$(70 ℃)和$1.20\times10^{-4}s^{-1}$(90 ℃),在90 ℃$k_p^{app}$值是25 ℃$k_p^{app}$值的4.8倍。单体转化率也随温度升高而增加,例如在90 ℃反应6 h转化率约95%。在这些聚合中,所得聚合物的分子量分布指数都能控制在1.4以下,区别于传统自由基聚合以及热引发聚合所得聚合物分子量分布指数宽(>1.5)的特征,这表明聚合可以在很宽泛的温度区间(25 ℃~90 ℃)进行并保持很好的控制性。

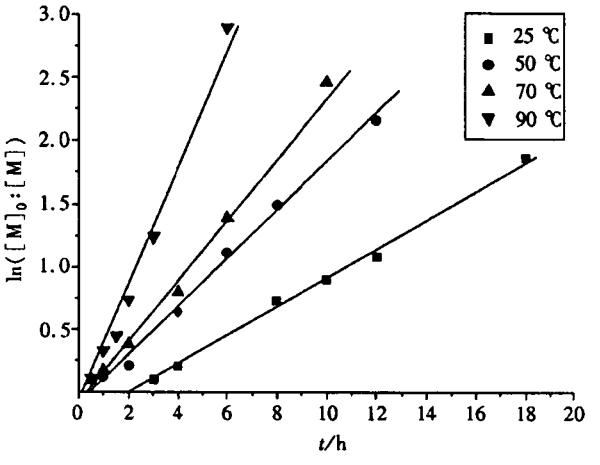

图3　在苯甲醚溶液中(体积分数为50%)不同温度下AGRT ATRP反应速率与聚合时间的关系

Fig.3　Kinetic plot for MMA polymerization in an anisole solution (50%) at different temperatures

单体浓度不仅影响聚合速率而且影响引发效率。在$[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$为1:1:3:0.5的条件下,当$[M]_0:[I]_0$比率从100:1增加到1 000:1,引发效率从48.6%增加到92.0%(见表1)。得到的聚合物分子量分布指数都比较低(低于1.5),表明聚合过程控制性很好。

还原剂辛酸亚锡对AGET ATRP也起重要作用,本工作研究了还原剂浓度对聚合的影响,结果如表2所示。由反应1看出,不加辛酸亚锡聚合近乎不进行。随辛酸亚锡用量的增加,由辛酸亚锡和二价铜离子氧化还原得到的一价铜离子活性催化中心数量增加,导致聚合速率也增加。辛酸亚锡的增加并不影响聚合的可控/"活性"特征,因而对MMA的室温聚合$[Cu(II)]_0:[Sn(EH)_2]_0$比率可以在很宽泛的范围使用。由表2,$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$的最佳比率是200:1:1:3:1.5。

表1　25 ℃在苯甲醚溶液中(体积分数为50%)反应12 h $[M]_0:[I]_0$比率对聚合的影响

Table 1　Effect of the $[M]_0:[I]_0$ ratio on MMA polymerization in an anisole solution (50%) at 25 ℃ for 12 h

No.	$[M]_0:[I]_0$	转化率/%	$M_{n,GPC}$	$M_{n,th}$	PDI	I_{eff}/%
1	100:1	71.5	14 700	7 150	1.24	48.6
2	200:1	66.0	23 400	13 200	1.31	56.4
3	400:1	58.5	36 400	23 400	1.35	64.3
4	1000:1	48.5	52 700	48 500	1.46	92.0

表2　25 ℃在苯甲醚溶液中(体积分数为50%)反应10 h辛酸亚锡浓度对聚合的影响

Table 2　Effect of $[Sn(EH)_2]0$ on MMA polymerization in an anisole solution (50%) at 25 ℃ for 10 h

No.	$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$	转化率/%	M_n	PDI
1	200:1:1:3:0	trace	—	—
2	200:1:1:3:0.3	40.5	14 500	1.27
3	200:1:1:3:0.6	47.0	15 900	1.27
4	200:1:1:3:1	50.5	17 800	1.25
5	200:1:1:3:1.5	59.0	19 300	1.23

本工作还进一步研究了溶剂对聚合的影响反应条件是$[M]_0:[I]_0:[CuBr_2]_0:[PMDETA]_0:[Sn(EH)_2]_0$为200:1:1:3:0.5,结果如表3所示。使用环己酮时数均分子量与理论值非常接近,环己酮为最佳溶剂;使用苯甲醚和使用DMF效果差不多。使用甲苯得到聚合物分子量18 100,但单体转化率是最低的,这种现象可以解释为甲苯对催化剂的溶解性最低,降低了催化效率。

2.3 扩链及聚合物结构表征

为了进一步证明聚合是"活性"过程,使用已得到的聚合物为大分子引发剂进行扩链。GPC流出曲线如图4所示,扩链后数均分子量从9 500(a)增加到15 100(b),PDI从1.10(a)增加到1.39(b)。

万方数据

表3 25 ℃反应10 h不同溶剂(体积分数为50%)对聚合的影响

Table 3 Effect of different solvents on MMA polymerization (50%) at 25 ℃ for 10 h

溶剂	转化率/%	$M_{n,GPC}$	$M_{n,th}$	PDI
苯甲醚	59.0	19 300	11 800	1.23
DMF	61.0	18 400	12 200	1.21
甲苯	38.5	18 100	7 700	1.19
环己酮	73.5	16 900	14 700	1.15

根据 AGET ATRP 机理,引发剂基团留在聚合物链的 α 端,而 ω 端为卤素封端,这可以通过 PMMA 的核磁氢谱(见图5)验证。在体积分数为 2.75×10^{-6}(a)的出峰信号为 NBS 上的亚甲基质子氢,而体积分数为 2.06×10^{-6}和 3.77×10^{-6}处的出峰分别对应聚合物链 c 和 b 处的质子氢信号(见图5)。

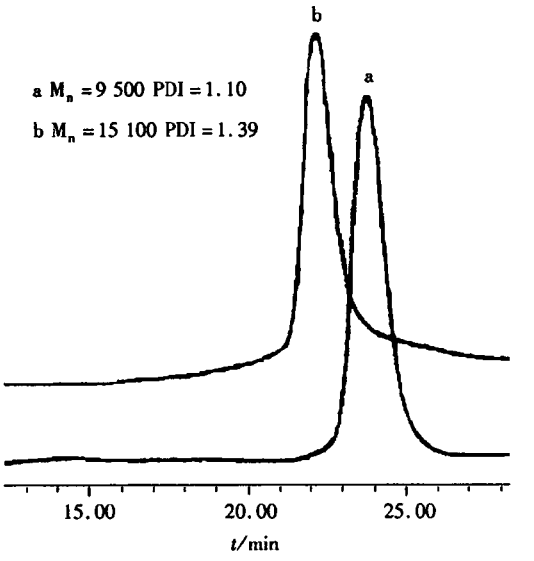

图4 扩链前(a)后(b)的 GPC 流出曲线

Fig.4 GPC curves of PMMA before (a) and after (b) the chain extension

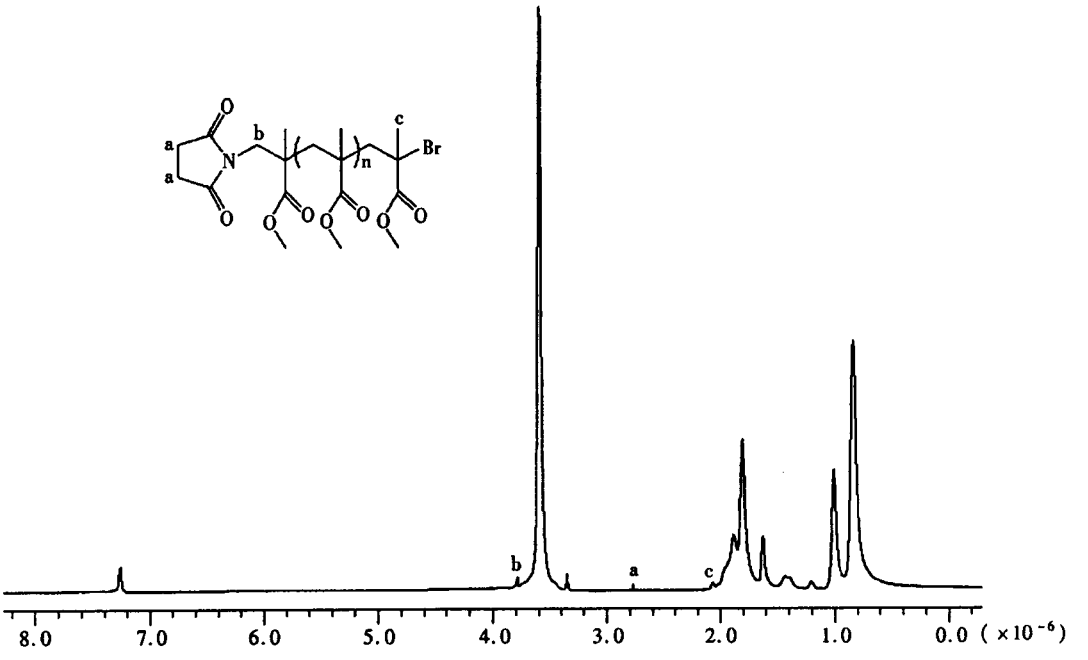

图5 由 NBS 引发的 PMMA 的核磁氢谱

Fig.5 ^{1}H NMR spectrum of PMMA initiated with N-bromosuccinimide (M_n = 14 700, PDI = 1.24)

扩链成功及对聚合物结构的表征证明聚合符合 AGET ATRP 机理。

3 结论

在室温(25 ℃)以 NBS 为引发剂、$CuBr_2$/PMDETA 为催化剂、辛酸亚锡为还原剂、苯甲醚为溶剂,对 MMA 进行的聚合符合 AGET ATRP 机理,引发剂具有高活性,聚合具有"活性"特征。聚合体系可以通过改变溶剂及还原剂浓度等方法进一步优化。

万方数据

参考文献:

[1] Kato M, Sawamoto M, Higashimura T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris - (triphenylphosphine) ruthenium(II) /Methylaluminum Bis(2,6 - di - tert - butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization[J]. Macromolecules, 1995,28:1 721 - 1 723.

[2] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled Living Radical Polymerization - Halogen Atom - Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu(I)/Cu(II) Redox Process[J]. Macromolecules, 1995,28:7 901 - 7 910.

[3] Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) - Current Status and Future Perspectives[J]. Macromolecules, 2012,45:4 015 - 4 039.

[4] Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization - from Mechanisms to Applications[J]. Isr J Chem, 2012,52:206 - 220.

[5] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Third Update[J]. Aust J Chem, 2012,65:985 - 1 076.

[6] Lena F, Matyjaszewskia K. Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization[J]. Prog Polym Sci, 2010, 35:959 - 1 021.

[7] Siegwart D J, Ohc J K, Matyjaszewski K. ATRP in the Design of Functional Materials for Biomedical Applications[J]. Prog Polym Sci, 2012,37:18 - 37.

[8] Rikkou M D, Patrickios C S. Polymers Prepared Using Cleavable Initiators: Synthesis, Characterization and Degradation [J]. Prog Polym Sci, 2011,36:1 079 - 1 097.

[9] Beija M, Charreyre M T, Martinho J M G. Dye - labelled Polymer Chains at Specific Sites: Synthesis by Living/Controlled Polymerization[J]. Prog Polym Sci, 2011,36:568 - 602.

[10] Zhu S M, Yan D Y. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by IronII Chloride/Isophthalic Acid System[J]. Macromolecules, 2000,34:8 233 - 8 238.

[11] Hong S C, Matyjaszewski K. Fundamentals of Supported Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Application of an Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System to ATRP[J]. Macromolecules, 2002,35:7 592 - 7 605.

[12] Shen Y, Tang H, Ding S. Catalyst Separation in Atom Transfer Radical Polymerization[J]. Prog Polym Sci, 2004,29: 1 053 - 1 078.

[13] Wang Y, Kwak Y W, Buback J, et al. Determination of ATRP Equilibrium Constants under Polymerization Conditions [J]. ACS Macro Lett, 2012,1:1 367 - 1 370.

[14] Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization[J]. Macromolecules, 2005,38:4 139 - 4 146.

[15] Pietrasik H, Dong H, Matyjaszewski K. Synthesis of High Molecular Weight Poly(styrene - co - acrylonitrile) Copolymers with Controlled Architecture[J]. Macromolecules, 2006,39:6 384 - 6 390.

[16] Magenau A J, Strandwitz N C, Gennaro A, et al. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization[J]. Science, 2011,332:81 - 84.

[17] Zhang Y, Wang Y, Peng C H, et al. Copper - Mediated CRP of Methyl Acrylate in the Presence of Metallic Copper: Effect of Ligand Structure on Reaction Kinetics[J]. Macromolecules, 2012,45:78 - 86.

[18] Forbes D C, Creixell M, Frizzell H, et al. Polycationic Nanoparticles Synthesized Using ARGET ATRP for Drug Delivery [J]. Eur J Pharm Biopharm, 2013,84:472 - 478.

[19] Pan J M, Hang H, Li X X, et al. Fabrication and Evaluation of Temperature Responsive Molecularly Imprinted Sorbents Based on Surface of Yeast via Surface - initiated AGET ATRP[J]. Appl Surf Sci, 2013,287:211 - 217.

[20] Kwak Y, Magenau A J D, Matyjaszewski K. ARGET ATRP of Methyl Acrylate with Inexpensive Ligands and ppm Concentrations of Catalyst[J]. Macromolecules, 2011,44:811 - 819.

[21] Mueller L, Jakubowski W, Matyjaszewski K, et al. Synthesis of High Molecular Weight Polystyrene Using AGET ATRP under High Pressure[J]. Eur Polym J, 2011,47:730 - 734.

[22] Pietrasik J, Hui C M, Chaladaj W, et al. Silica - Polymethacrylate Hybrid Particles Synthesized Using High - Pressure Atom Transfer Radical Polymerization[J]. Macromol Rapid Commun, 2011,32:295 - 301.

(下转第 35 页)

万方数据

[8] 门长有,王荣华,谭年熊. 一种用于谐波测量的全数字同步采样算法[J]. 电力系统自动化,2008,32(22):83 - 86.
[9] 李晓龙,白连平. 电网电压高精度同步采样方法研究[J]. 北京信息科技大学学报,2012,27(5):81 - 85.
[10] 戴先中. 准同步采样及其在非正弦功率测量中的应用[J]. 仪器仪表学报,1984,5(4):390 - 396.

A Synchronous Sampling Method for Power System Based on DSP

LIANG Yan, WANG Kunfan, KAN Jiarong
(School of Electrical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: In order to detect the power system harmonic information and adjust sampling frequency along with grid frequency in time, this paper presents a real - time computation grid frequency method using sampling datum. This method can realize synchronous sampling through dynamically adjusting sampling frequency. The proposed method is verified by experiment prototype based on DSP. The experimental results show that the method effectively reduce the impact of non - synchronous sampling according to a leaked spectrum, this algorithm is simple and with high precision.

Keywords: power harmonic; synchronous sampling; DSP; spectral leakage

(责任编辑:张英健)

(上接第 17 页)

[23] Chatterjee D P, Chatterjee U, Mandal B M. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at Ambient Temperature Using Soluble Cu(I) Complex Catalysts Formed with Mixed Ligands of Multidentate Amines and Halide Ions [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004,42:4 132 - 4 142.
[24] Jiang J G, Zhang K D, Zhou H, et al. Atom Transfer Radical Polymerization Initiated by N - bromosuccinimide[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004,42:5 811 - 5 816.
[25] Min K, Gao H F, Matyjaszewski K. Preparation of Homopolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using Activators Generated by Electron Transfer (AGET)[J]. J Am Chem Soc, 2005,127:3 825 - 3 830.
[26] Matyjaszewski K, Xia J X. Atom Transfer Radical Polymerization[J]. Chem Rev, 2001,101:2 921 - 2 990.

AGET ATRP of Methyl Methacrylate Initiated by N - Bromosuccinimide at Room Temperature

ZHANG Liang, LIU Fang
(School of Material Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: N - bromosuccinimide was used as the initiator for the atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer (AGET ATRP) of methyl methacrylate at ambient temperature (25 ℃) with $CuBr_2$/PMDETA as the catalyst complex, tin(II)$_2$ - ethylhexanoate [Sn(EH)$_2$] as the reducing agent, and anisole as the solvent. The effects of factors such as the reaction temperature, solvent, mole ratio of the monomer and initiator, and so on, on the AGET ATRP system are discussed in the present paper. The polymerization showed the linear increase in the average - number molecular weights with monomer conversion and the narrow molecular weight distributions for the obtained polymers (1.15 ~ 1.31). The "living" feature of the obtained polymer was further confirmed via a chain - extension experiment.

Keywords: N - bromosuccinimide (NBS); methyl methacrylate (MMA); atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer (AGET ATRP); ambient temperature

(责任编辑:李华云)

万方数据

由NBS引发的MMA的室温电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者： 张良， 刘方， ZHANG Liang， LIU Fang
作者单位： 盐城工学院材料工程学院,江苏盐城,224051
刊名： 盐城工学院学报（自然科学版）
英文刊名： Journal of Yancheng Institute of Technology(Natural Science Edition)
年，卷(期)： 2014,27(3)

引用本文格式：张良.刘方.ZHANG Liang.LIU Fang 由NBS引发的MMA的室温电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)[期刊论文]-盐城工学院学报（自然科学版） 2014(3)