

## 2,2-联吡啶与丙二腈对苯乙烯活性自由基聚合的影响\*

黄剑莹, 林建, 李万利, 颜明发, 林明华, 邹友思

(厦门大学材料科学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福州 厦门 361005)

**摘要:** 研究了稳定自由基存在下苯乙烯的活性聚合。发现在 2,2-联吡啶的存在下, 苯乙烯聚合的分子量控制效果提高, 分子量可控, 分子量分布较窄。在与丙二腈共同作用时, 可在 4h 内达到 85% 的转化率, 分子量分布在 1.5 以下, 分子量控制误差在 20% 以下。设计分子量在 10,000 左右, 实测分子量和理论分子量相近。

**关键词:** 稳定自由基; 活性自由基聚合; 丙二腈; 2,2-联吡啶

**中图分类号:** O621.3, O623.13, TQ316.32<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-1511(2002)06-551-03

## 2,2-Bipyridine and Malononitrile as Additives for Styrene Living Radical Polymerization

HUANG Jian-ying, LIN Jian, LI Wan-li,

YAN Ming-fa, LIN Ming-hua, ZOU You-si

(Department of Material Science and State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Living free radical polymerizations of styrene were studied using benzoyl peroxide as an initiator in the presence of TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy). The effect of MN/bpy malononitrile/2,2-bipyridine additives on the control of molecular weight is explored. It was found that styrene polymerization was distinctly accelerated by MN/bpy additives and the theoretic molecular weight tallie well with the experimental molecular weight. Using the additives in a 1:1:2 molar mixture of BPO and TEMPO with  $\text{mol}_{\text{bpy}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2/1$ ,  $\text{mol}_{\text{MN}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2.5$  at 135 °C, the conversion of the styrene polymerization reached 85%, the polydispersity is below 1.5 and the difference between the theoretic molecular weight and the experimental molecular weight was controlled below 20%.

**Key words:** living free radical polymerization; TEMPO; malononitrile; 2,2-bipyridine

近年来,氧氮自由基存在下活性自由基聚合获得了重大进展<sup>[1]</sup>。氧氮自由基可以使聚苯乙烯增长链封端,从而得到可控分子量和分散性较窄的聚苯乙烯<sup>[2]</sup>。该体系的主要缺点是体系达到高转化率的反应时间长、反应温度高。本课题组在聚合体系中加入三氟乙酸酐、乙酰丙酮、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯等加速剂,苯乙烯(St)聚

合速率显著提高<sup>[3]</sup>。最近又发现当加入少量丙二腈时,125 °C,1h内转化率可达71%<sup>[4]</sup>,是已报道的最快的增速剂。但存在产物的理论分子量与实测分子量误差偏大的缺点。本文研究了2,2-联吡啶(bpy)和丙二腈(MN)共存时对苯乙烯活性自由基聚合的影响,发现二者共同使用时,既有明显的加速效果,又能实现较好的分子量控制。

\* 收稿日期: 2002-09-19

基金项目: 固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目(1130)

作者简介: 黄剑莹(1981-)女,汉族,硕士研究生,主要从事活性自由基聚合研究。

通讯联系人: 邹友思, Tel. (0592)-2186960, E-mail: yszou@xmu.edu.cn

## 1 实验部分

将一定量的 St (减压蒸馏), 过氧化苯甲酰 (BPO) 和 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物 (TEMPO) ( $\text{mol}_{\text{TEMPO}}/\text{mol}_{\text{BPO}} = 1.2$ ) 混合后, 再分别加入一定量不同种类的添加剂, 通氮气驱除氧气后熔封安瓶, 升温至设定温度聚合, 反应结束后空气冷却至室温。反应物在 50 °C 真空干燥去除单体后称重, 测得转化率, 并进行分子量测定。真空干燥后的产物用 THF 溶解, 以石油醚为沉淀剂, 纯化

后测  $^1\text{H NMR}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度 bpy 添加剂对苯乙烯聚合速率的影响

bpy 能提高苯乙烯聚合的分子量控制效果。由表 1 可见, bpy 的加入能使实测分子量  $M_n$  (exp.) 与理论分子量  $M_n$  (theo.) 的误差 (Difference) 基本控制在 20% 以下, 综合转化率和控制误差考虑, bpy 与 TEMPO 的最佳摩尔比为 2:1。

Table 1 Effect of bpy Additive on the Rate of Styrene Polymerization Mediated by TEMPO

$\text{mol}_{\text{bpy}}$	$\text{mol}_{\text{TEMPO}}$	$M_n (\times 10^3)$		Difference (%)	PD	Conversion (%)
		theo.	exp.			
0		6.89	4.15	39.73	1.322	22.95
0.25		10.30	7.99	22.27	1.087	34.26
0.5		10.10	8.57	15.12	1.122	33.64
1		9.00	7.56	16.00	1.152	30.00
2		10.30	9.05	12.02	1.131	34.28
3		9.60	7.27	24.27	1.119	32.01
4		7.40	8.62	16.43	1.118	24.68

St (20mmol) at 135 °C using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.070mmol) and TEMPO (0.084mmol), reaction time 2h

### 2.2 MN/ bpy 混合添加剂在不同温度下对苯乙烯聚合物分子量的控制

MN/ bpy 混合添加剂能在较宽的温度范围内

较精确地控制分子量, 误差均控制在 20% 以内, 同时也起到了较大的加速作用。结果列于表 2。

Table 2 Effect of MN/ bpy Additives on the Molar Mass Control of Polystyrene

Temperature (°C)	$M_n (\times 10^3)$		Difference (%)	PD	Conversion (%)
	theo.	exp.			
120	10.1	8.89	11.6	1.404	33.53
125	11.8	9.69	17.71	1.396	39.25
130	15.0	16.0	6.96	1.375	49.91
135	17.4	19.4	11.32	1.283	57.95
140	20.5	22.9	11.64	1.335	68.39
145	21.4	24.8	15.89	1.302	71.39
150	23.0	27.4	18.97	1.343	76.69

St (10mmol) using a 1:1.2 molar mixture of BPO (0.035mmol) and TEMPO (0.042mmol) with  $\text{mol}_{\text{bpy}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2$ ,  $\text{mol}_{\text{MN}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2.5$

Table 3 Effect of MN bpy Additives on the Control Range of Molecular Weight

Entry	Time(h)	Mn( $\times 10^3$ )			Difference( % )	PD	Conversion( % )
		desn.	theo.	exp.			
1	1	3.0	1.98	5.8	192.61	1.033	66.12
2	1.5	10.0	5.73	6.02	5.14	1.056	57.28
3	2	30.0	17.4	19.0	9.08	1.283	57.95
4	2	60.0	33.3	35.2	5.47	1.148	55.56
5	2	90.0	47.1	40.4	14.36	1.056	52.37
6	4	120	72.9	43.3	40.61	1.127	60.78
7	4	150	90.1	44.0	51.15	1.099	60.05

St(10mmol) at 135 using a 1:1.2 molar mixture of BPO(0.035mmol) and TEMPO(0.042mmol) with  $\text{mol}_{\text{bpy}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2/1$ ,  $\text{mol}_{\text{MN}}/\text{mol}_{\text{TEMPO}} = 2.5$ , reaction time 30min

### 2.3 MN/ bpy 混合添加剂对分子量控制范围的影响

设计不同的分子量,研究 MN/ bpy 混合添加剂对分子量控制范围的影响,结果列于表 3。当设计分子量在 10,000-90,000 实测分子量与理论分子量相近(Entry 25)。当理论分子量大于 100,000 时,理论分子量和实测分子量的误差增大,达到高转化率所用的时间加长(Entry 6,7)。因此 MN/ bpy 对聚苯乙烯的分子量控制范围为 10,000-90,000。

综上所述,把 MN/ bpy 结合起来一起使用,集二者之长,达到了较好的加速效应和分子量控

制效果,可在 4h 以内达到 85% 的转化率,分子量分布在 1.5 以下,分子量控制误差在 20% 以下。

### 参考文献

- [1] Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**:3904 - 3909.
- [2] Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M. . Macromolecules[J], 1993, **26**:2987 - 2991.
- [3] 林建,李万利,邹友思. 高等学校化学学报[J], 2002, **23**:318 - 320.
- [4] Zou Y. S., Lin J., Zhuang R. C. . Macromolecules [J], 2000, **33**:4745 - 4749.