

学校编码：10384

分类号_____ 密级_____

学号：200136002

UDC_____

厦门大学硕士学位论文

活性自由基聚合新引发体系的研究

Study on the Novel System of Living Free Radical
Polymerization

颜明发

指导老师：邹友思 教授

申请学位级别：硕士

专业名称：高分子化学与物理

论文提交日期：2004.6

论文答辩日期：2004.7

学位授予单位：厦门大学

学位授予日期：

答辩委员会主席：董炎明 教授

评阅人：潘容华 教授

孙祖信 高工

**Study on the Novel System of Living Free Radical
Polymerization**

**A Thesis Presented for the Degree of Master of Science
At Xiamen University**

**Submitted by
Yan Mingfa**

Supervisor: Professor Zou Yousi

**Department of Materials Science and Engineering
Xiamen University**

June 2004

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈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）：颜明发

2004年6月25日

目录

中文摘要	i
英文摘要	i
第一章 活性自由基简介	1
1.1 活性自由基聚合的提出	1
1.2 各种活性自由基简介	2
第二章 TEMPO 存在下活性自由基文献综述	10
2.1 聚合机理	10
2.2 TEMPO 衍生物的对单体聚合控制	12
2.3 增速研究	16
2.4 无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚、星型共聚	19
2.5 聚合方式	22
2.6 $\text{NaNO}_2/\text{FeSO}_4$ 存在下活性自由基聚合介绍	26
第三章 实验仪器、材料和实验方法	33
3.1 仪器与条件	33
3.2 实验材料	33
3.3 聚合物的合成、纯化和表征	33
3.4 理论分子量计算公式	34
第四章 引发体系 $\text{AIBN}/\text{NaNO}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 存在下 苯乙烯的单体聚合	35
4.1 聚合机理	35
4.2 引发剂比例和温度对转化率的交叉影响	37
4.3 引发剂比例和温度对聚合物多分散性系数的影响	39

4.4	活性自由基聚合温度条件的确定	40
4.5	聚合引发体系比例的确定	42
4.6	控制聚合产物分子量的研究	43
4.7	产物分子量及其分布随反应时间的变化	44
4.8	苯乙烯的嵌段共聚	46
4.9	聚合物结构表征	47
4.10	结论	48
第五章 苯乙烯活性自由基聚合的加速研究		49
5.1	不同添加剂对苯乙烯聚合速率的影响	49
5.2	不同 MN/NaNO ₂ 摩尔比对苯乙烯聚合的影响	50
5.3	控制聚合产物分子量的研究	51
5.4	产物的分子量及其分布随反应时间的变化	52
5.5	聚合物结构表征	54
5.6	结论	54
第六章 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合		56
6.1	聚合反应机理	56
6.2	不同温度下 NaNO ₂ /FeSO ₄ ·7H ₂ O/AIBN 的比例对甲基丙烯酸甲酯聚合的影响	57
6.3	乙酸酐量对聚合的影响	61
6.4	时间与转化率、转化率与分子量的关系	61
第七章 AIBN/NaNO₂/FeSO₄·7H₂O 引发体系的改进探讨		63
7.1	AIBN/NaNO ₂ /HAC 体系的研究	63
7.2	AIBN/NaNO ₂ /KI/HAC 体系的聚合研究	65
7.3	聚合物分子量及其分布随反应时间的变化	68
7.4	聚合物结构表征	70

第八章 新引发体系的探索·····	72
8.1 AIBN/FeCl ₃ ·6H ₂ O/KI/Bpy 体系对 MMA 聚合的控制·····	72
8.2 其他聚合体系的研究结果·····	78
第九章 结论·····	80
已发表论文·····	82
致 谢·····	83

摘 要

以 TEMPO 为代表的稳定自由基存在下的活性聚合同时具有自由基聚合和活性聚合的诸多优点、反应条件温和、聚合方式多样化、可以得到分子量可控、分散性窄的聚合物。但其昂贵的价格制约着该聚合方法在工业中的应用。因此寻找更为廉价的稳定自由基引发体系,是稳定自由基活性聚合能否实现工业化的关键,具有重要的现实意义。

本文首先研究了廉价无机盐引发体系 AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对苯乙烯本体聚合的控制,发现亚硝酸钠与硫酸亚铁反应生成的 NO 能够与 AIBN 裂解的自由基,生成氧氮稳定自由基,并能实现对苯乙烯的本体聚合的活性控制。当 AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1/2.5/2.5 时,得到分子量分布较窄,分子量在 4.2 万以下可控的聚合物,实测分子量与理论分子量相近。聚合过程中转化率随反应时间增长而增加,分子量随转化率增高而线性增长,分子量多分散性指数较窄,具有典型活性自由基聚合的特征。

氧氮稳定自由基存在下的活性自由基聚合的一大缺点是聚合速度很慢,由于无机盐引发体系 AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的引发单体聚合的机理类似于氧氮稳定自由基的可逆链增长机理,其聚合速率也很慢。因此寻找有效的增速剂,具有明显的现实意义。实验中研究了丙二酸二乙酯 (DEM)、乙酰丙酮 (AAT)、乙酰乙酸乙酯 (AAE)、丙二腈 (MN) 对苯乙烯聚合的加速作用,发现在少量丙二酸二乙酯 (DEM)、乙酰丙酮 (AAT)、乙酰乙酸乙酯 (AAE)、丙二腈 (MN) 存在下,聚合速率都有显著的增加。但只有 MN 不但起到加速作用,而且使聚合产物具有活性自由基聚合的特征,当 MN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 比例为 4/1/1 时,加速效果最佳。将廉价无机盐引发体系应用于苯乙烯等油性单体的本体聚合,并加入增速剂加快聚合速度,得到具有明显的活性自由基聚合特征产物,迄今未见报道。

接着, 本文研究了 AIBN/NaNO₂/FeSO₄·7H₂O 对极性单体甲基丙烯酸甲酯的本体聚合的控制。将该体系用于甲基丙烯酸的本体聚合时, 产物的分子量分布较宽, 不属于活性聚合。在实验中发现: 加入少量乙酸酐 (Ac₂O=1.0mol/L) 可以有利于 NaNO₂ 与 FeSO₄·7H₂O 反应释放 NO, 使得该体系对甲基丙烯酸甲酯的本体聚合的活性控制较为理想。

为改善无机盐引发体系 AIBN/NaNO₂/FeSO₄·7H₂O 与油相单体的相溶性和避免 Fe³⁺ 的生成 (因为 Fe³⁺ 对聚合有阻聚作用), 把体系改为 AIBN/NaNO₂/HAc 并利用该体系对苯乙烯本体聚合进行控制, 发现该体系对苯乙烯本体聚合控制不好, 分子量分布较宽。如把体系改为 AIBN/NaNO₂/KI/HAc 发现该体系对苯乙烯本体聚合的控制效果与 AIBN/NaNO₂/FeSO₄·7H₂O 体系下的控制效果相差不大, 但聚合速度比 AIBN/NaNO₂/FeSO₄·7H₂O 快。

原子转移自由基聚合是一种成功的活性自由基聚合方法。但是实现原子转移自由基聚合需要用到有机卤代试剂 (RX)。由于有机卤代试剂的制备过程困难, 毒性大, 价格昂贵, 制约着原子转移自由基聚合的进一步应用。为避免使用有机卤代试剂, 本文尝试以无机盐体系 AIBN / FeCl₃·6H₂O/KI/Bpy 进行 MMA 的本体聚合。实验发现在 AIBN / FeCl₃·6H₂O/KI/Bpy=1/4/4/8, 80 °C 下, MMA 本体聚合的转化率随时间的增加而线性增长, 分子量随转化率的增长而缓慢增大, 表明聚合具有部分活性聚合特征。该引发体系迄今为止未见报道, 待确定各物质的合适比例后, 有望成为低成本、高效的活性自由基新引发体系, 具有明显创新。此外, 本文还研究了 CS₂ 与 AIBN、BPO、NH₂CH₂CH₂NH₂ 等物质组成的一些引发体系, 对苯乙烯、MMA 的本体聚合进行控制, 尽管这些体系对聚合的控制并不理想, 但仍有借鉴的价值。

关键词: 活性聚合; 亚硝酸钠 (NaNO₂); 碘化钾 (KI); 六水合三氯化铁 (FeCl₃·6H₂O); 七水合硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)

ABSTRACT

The free radical polymerization mediated by TEMPO contains both the benefits of conventional free radical polymerization and the living polymerization, such as the mildness of reaction condition, the diversification of polymerization methods, the ability of control of the macromolecular structure, the molecular weight and the molecular weight distribution, and so on. But the high price of TEMPO restricts the versatile use of this highly simple and attractive technique in the industry. So it is very necessary to seek cheaper reagents to replace TEMPO. In this paper, we try to use the inorganic-reagents to control the monomer (St/MMA) polymerization and have gotten some important results.

Firstly, polymerization of styrene was studied in the presence of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in this paper. It was found that polymerization of styrene was living when temperature was higher than 100°C , and when the molar ratio of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was 1/3/3, the molecular weight polydispersities were narrow, which was between 1.1 and 1.8. With the increasing of time, the conversion of monomer and the molecular weight of polymer also increased.

Secondly, the rate-accelerating additives for the free radical polymerization of styrene in the presence of Sodium nitrite and Iron(II)sulfate were studied. It was found that the styrene polymerization mediated by AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was distinctly accelerated by the addition of small amounts of diethylmalona-

te(DEM), acetylacetone(AAT), ethyl-acetoacetic ester (AAE), or malonitrile(MN). Only the malonitrile(MN) not only was an accelerator, but also preserved the character of living free radical polymerization. the polymerization rate was very quick when $[MN]:[NaNO_3]:[FeSO_4 \cdot 7H_2O]=4:1:1$, which the conversion reached 80.0% within 5h at $120^\circ C$, $[MN] = 0.312 mol/L$. The polymerization rate was twenty times as fast as that of the no adding MN [$t=5h$, $Conv.=4.0(\%)$]. The molecular weight distribution was narrow, and the molecular weight was well controlled under 10^5 , and the difference between the theoretical molecular weight and the experimental molecular weight was below 20%. With the increased of the conversion of monomer, the molecular weight of polymer also increasing in line. The other three additions can enhance the rate of polymerization of styrene, but would affect living free-radical polymerization of styrene mediated by $NaNO_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and couldn't preserved the character of living free-radical polymerization.

Thirdly, mediated by $AIBN/NaNO_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O/(CH_3CO)_2O$, polymerization of MMA was investigated in this paper. It was found when the molar ratio of $AIBN/NaNO_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ was 1/3/3, $[(CH_3CO)_2O]=1.0 mol/L$, and temperature was $95^\circ C$, polymerization of MMA was living and well controlled. With the increasing of time, the conversion of monomer and the molecular weight of polymer also increased.

In order to improve the dissolution of $AIBN/NaNO_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in styrene and avoid the produre of Fe^{3+} (Fe^{3+} have the function of blocking

polymerization), using the system of AIBN/ NaNO_2 /HAc substituted the system of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Though dissolution of AIBN/ NaNO_2 /HAc was better than AIBN / NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, the control of polymerization of St didn' t succeed ,which the molecular weight distribution was broad. Using the system of AIBN/ NaNO_2 /HAc/KI replaced the system of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, the effect of the control of polymerization of St was not better than that under the system of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$., but the polymerization rate was faster compared with that under the system of AIBN/ NaNO_2 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ATRP was a successful living free radical polymerization strategy, but the reagents it used contained the organic halogen reagents (RX), which was expensive and noxious in the process of preparation. In order to avoid using RX, we used the system of AIBN / $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /KI/Bpy to control the polymerization of MMA. It was found that polymerization of MMA was partly living When the ratio of AIBN / $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /KI/Bpy equal to 1/4/4/ 8, $[\text{AIBN}]=3.13 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, 80°C . With the increasing of time , the conversion of monomer increased in line. But the molecular weight of polymer increased slowly with the conversion of monomer increasing.

At last, we also studied the polymerization of MMA or St under CS_2 /AIBN、 CS_2 /BPO、 CS_2 / $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ / BPO、 CS_2 / $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ /AIBN. Though it was not successful in the living free radical polymerization , it have the value of reference.

Key word: Living/Control polymerization; NaNO_2 ;KI; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

第一章 活性自由基聚合简介

1.1 活性自由基聚合的提出

自由基聚合是高分子材料合成的重要方法 自由基聚合具有很多优点如可聚单体多、反应条件温和 聚合方式多样化等，因此绝大多数有商业价值的产品是由自由基聚合得到的 传统自由基聚合反应一般包括四个基元反应即：链引发、链增长、链转移和链终止。

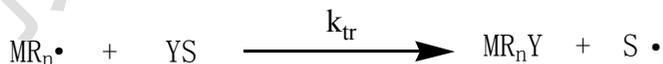
- a. 链引发 形成单体自由基活性种的反应，其中包括引发剂 I 的分解和初级自由基与单体加成，生成单体自由基 $RM \cdot$ 。



- b. 链增长 在链引发阶段形成的单体自由基 $RM \cdot$ ，继续跟其他单体分子结合成单体单元更多的链自由基，这个过程称做链增长反应。



- c. 链转移 在自由基聚合过程中，链自由基有可能从单体 溶剂 引发剂等低分子或大分子上夺取一个原子而终止，并使这些失去原子的分子成为自由基 这些自由基继续引发新链的增长，使聚合反应继续进行下去，这一反应过程称为链转移反应。



- d. 链终止 由于自由基活性高，有互相作用而终止的倾向，这称为链终止反应 链终止反应分为偶合终止和歧化终止，两链自由基相互结合生成共价键而发生的终止反应称为偶合终止 链自由基夺取另一链自由基的氢原子或其他原子而发生的反应称为歧化终止。



尽管自由基聚合有很多优点，但在聚合过程中易发生双基偶合或歧化

终止,从而导致反应活性种的失活分子量不可控以及分子量多分散性宽等缺点。为了克服这些缺点,高分子化学家们提出了活性自由基聚合。

所谓的活性聚合主要是指聚合过程中没有链终止反应步骤,大分子可以无限期地存活,加入新的单体,活性端可以进一步增长^[1]。活性自由基聚合是指活性增长种为自由基的活性聚合。活性聚合具有对聚合产物的分子量、分子量分布以及序列结构进行控制的能力,是合成各种新型高分子材料,并对高分子进行分子设计的重要手段之一。阴离子聚合就是一种典型的活性聚合,但是由于其可聚合的单体少,反应条件苛刻,因而应用受到很大的限制。活性自由基聚合由于其活性种是自由基,因此具有自由基聚合的众多优点,同时兼有活性聚合的优点。

实现活性聚合的原理是基于自由基聚合中链增长对自由基浓度呈一级反应,而链终止则呈二级反应,因此当自由基浓度很低时,终止反应降到可以忽略的程度,而链增长速度则没有降得那么厉害,从而有望达到无终止的活性聚合。

实现活性聚合的手段一般是利用链自由基与某种化合物反应生成活性休眠种,活性休眠种在某个条件下可以重新分解成自由基并构成可逆平衡,平衡偏向于活性休眠种,以保持低的自由基浓度和终止速率,这是实现活性自由基聚合的关键。经过高分子化学家的努力,目前比较成功的活性自由基聚合主要有:引发转移终止剂活性自由基聚合(iniferter)^[2]、原子转移自由基聚合^[3](Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)、稳定自由基存在下活性自由基聚合(Stable Free Radical Polymerization, SFRP)^[4]、可逆加成-断裂链转移聚合(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization)^[5]。

1.2 各种活性自由基简介

1.2.1 引发转移终止剂活性自由基聚合(iniferter)

引发转移终止剂是指那些能同时起引发剂 转移剂和终止剂作用的物质^[6]。其活性自由基聚合特征在于聚合产物的分子量随聚合时间的增大而增加,当转化率在 40%以下,聚合物的聚合分子量和转化率随时间成较好的线性关系,但是其分子量分布控制得不好,一般在 2.0 左右^[7],聚合产物的两个端基都为引发转移终止剂碎片 聚合产物可用做大分子引发剂引发其他单体,生成嵌段共聚物^[8]。

从高分子合成设计的观点出发,分子引发转移终止剂主要分为以下几类^[9]:

- (1) 单、双、三、多官能团度的引发转移终止剂。
- (2) 热 光引发转移终止剂 典型的热引发终止剂是 1, 2-二取代四苯基乙烷类衍生物 Braun 在这方面做了很多工作^[10]。另外, Qiu K Y 等^[11]用六取代的乙烷类化合物如 2, 3-二氰基-2, 3-二苯基(或二对甲基)丁二酸二乙酯(DCDPS 或 DCDTS)进行聚合,发现聚合为活性聚合 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-一二乙基二硫代氨基甲酸苄酯类^[12, 13]。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^[14]。此外,既可受热引发 又可受光引发的新型引发转移终止剂也取得了一定进展^[15]。
- (3) 单体型、聚合物型大分子引发转移终止剂。

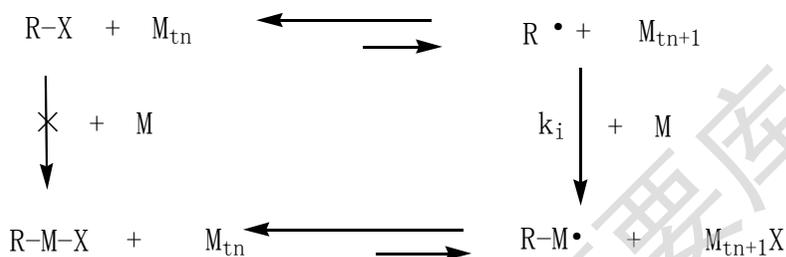
1.3 原子转移自由基聚合(ATRP)简介

1.3.1 正相原子转移自由基聚合

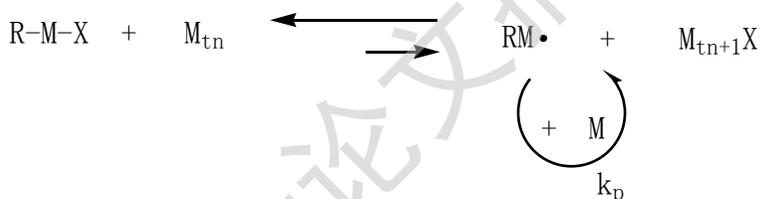
正相原子转移自由基聚合主要是以有机卤化物 RX 低价过渡金属卤化物 M_x (如卤化亚铜 CuX) 作为卤的载体 联吡啶(Bpy)及其衍生物为配体(L)构成的三元引发体系,其反应历程如下(Scheme 1):

Scheme 1

链引发



链增长



单独的有机卤代烃比较难均裂或失去卤而生成自由基，低价过渡金属卤化物（如 CuX ）可以夺取有机卤代烃中的卤原子而成为高价过渡金属卤化物（如 CuX_2 ），同时使有机卤化物 RX 生成自由基 $R \cdot$ ， $R \cdot$ 引发单体增长，生成链自由基 $RM \cdot$ ，而 $RM \cdot$ 可以从高价卤化物如（ CuX_2 ）再夺得卤原子而生成休眠种 $RM-X$ ，活性种和休眠种之间构成动态可逆平衡，可逆平衡偏向休眠种，从而降低了自由基的浓度，抑制了终止反应，实现了活性聚合。由于整个引发增长反应都是通过卤原子或其他原子的转移而完成的，故称为原子转移自由基聚合。在原子转移自由基聚合的引发体系里，联吡啶配体及其衍生物的作用是提提高低价过渡金属催化剂在单体中的溶解度，并使过渡金属的电极电位发生改变。

1.3.2 反相原子转移自由基聚合

王锦山等以通常的自由基引发剂 AIBN 加 $CuCl_2$ 和 bpy 构成三元引发体系对苯乙烯进行聚合得到了分散性窄的聚合物^[16, 17, 18]，其原理为：高氧化态的过渡金属向初级自由基和链自由基提供卤原子，本身被还原成还原态，同时实现了卤原子的可逆转移。类似的引发体系还有： $FeCl_3/AIBN/pph_3$ ^[19]、钆为

催化剂/有机铝化物为助催化剂体系^{【20】}等。

原子转移自由基聚合对单体的聚合控制获得很大的成功对于常见的单体如苯乙烯及其取代物（甲基）丙烯酸酯类都可以得到分子量可控（约在 $10^3 \sim 10^5$ ），分散性窄的均聚物（ $PDI = 1.04 \sim 1.55$ ）^{【21, 22, 23, 24】}，同时在合成嵌段共聚物^{【25】}、接枝共聚物^{【26, 27, 28】}、高度分支的聚合物^{【29】}、星形聚合物^{【30】}以及一些特殊链端的聚合物^{【31, 32, 33, 34】}也取得很大的成功。

原子转移自由基聚合是一种活性自由基聚合方法，因此原子转移自由基聚合不仅具备了传统自由基聚合的可聚单体多（如可适用极性单体和非极性单体的均聚和共聚）反应条件温和聚合方式多样化（如可进行本体聚合 溶液聚合^{【35】}、乳液聚合^{【36】}以及微乳液聚合^{【37】}）等优点，同时具备了其他活性聚合如阴离子聚合 阳离子聚合等活性聚合所具有的对聚合物分子量及其分散性的控制 可以进行嵌段共聚 无规共聚 合成星形聚合物等优点，克服了离子型聚合物的反应条件苛刻，可聚单体少等缺点以及传统自由基聚合产物的分子量不可控以及分散性宽等缺点，具有明显的工业化应用前景。

原子转移自由基聚合的缺点在于：聚合物中的过渡金属催化剂以及配体（如联吡啶）难以去除，影响了聚合物的一些性能（如光性能，电性能），以及卤代有机试剂的价格昂贵，制备过程毒性大，这些缺点制约着原子转移自由基聚合的进一步应用，需加以改进。

1.4 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。其机理图如下（Scheme 2）：

Scheme 2

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库