

胺存在下自由基聚合与活性自由基聚合^{*}

冯新德, 丘坤元

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

谨以此文庆贺中国化学会高分子科学委员会成立 50 周年!

摘要:综述了胺存在下自由基聚合, 包括含胺的过氧化二酰与芳叔胺氧化还原体系、有机过氧化氢物与芳叔胺或脂肪叔胺氧化还原体系、过硫酸盐与脂肪胺氧化还原体系和极性单体的胺光诱导电荷转移引发自由基聚合, 以及活性/控制自由基聚合, 主要为原子转移自由基研究的成果。

关键词:含胺氧化还原体系; 胺光诱导电荷转移自由基聚合; 活性自由基聚合; 原子转移自由基聚合; 引发聚合机理

烯类自由基聚合是通过引发剂分解产生自由基来引发单体的链(式)聚合反应, 因所用的单体的多样性、聚合方法简便、重复性好, 因而不仅成为实验室制备高分子最常用的方法, 同时也成为工业生产高分子产品的重要技术。自由基聚合的特点, 一是慢引发快增长, 二是自由基的活性高很容易进行双分子终止, 因而得到无活性聚合物。上世纪 50~80 年代, 在自由基聚合研究中, 为了提高引发速率而发展了单一组分的高活性自由基引发剂外, 更重要的是使用两组分的氧化还原引发体系。氧化还原引发体系由于具有快速、低温、低活化能的特点甚受瞩目, 已广泛用于乳液、溶液和本体聚合。在自由基聚合机理研究方面采用自由基捕获和电子自旋共振谱(ESR)方法测定初级自由基的精细结构研究也取得了重要进展。上世纪 80 年代, 出现了引发转移终止剂聚合和金属络合自由基聚合“活性”自由基聚合的报道, 而到 90 年代出现了氮氧中间体聚合, 也称稳定自由基聚合; 原子转移自由基聚合, 也称为过渡金属催化自由基聚合; 可逆加成断裂链转移聚合等活性/控制自由基聚合。本文主要介绍作者研究室在胺存在下自由基聚合的研究工作, 包括含胺氧化还原引发体系^[1~3], 主要有过氧化二酰与芳叔胺体系、有机过氧化氢物与芳或脂肪叔胺体系、过硫酸盐与脂肪胺体系, 和极性单体的胺光诱导电荷转移引发自由基聚合^[3,4], 以及活性自由基聚合研究的成果。

1 含胺氧化还原引发体系^[1c, 1d, 4, 5]

由有机过氧化物与芳叔胺组成的体系为有机氧化还原体系^[5], 包括以有机过氧化二酰与芳叔胺或以有机过氧化氢物与芳叔胺组成的二类有机氧化还原体系。如以过氧化苯二甲酰(BPO)-*N,N*-二甲苯胺(DMA)和 BPO-*N,N*-二甲基-对甲苯胺(DMT)体系, 主要用于医用高分子的齿科自凝树脂与骨水泥^[6,7], 以及不饱和聚酯的室温固化剂; 另外是由有机过氧化氢物如异丙苯过氧化氢(CHP)与 DMT 组成的有机氧化还原体系, 主要用于厌氧胶^[8]。第三类是由水溶性的过硫酸盐与脂肪胺组成的体系, 主要用于水溶液、乳液聚合, 其中过硫酸铵-*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺体系用于 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的聚合, 制备 PNIPAM 温度敏感水凝胶。

虽然有关 BPO-DMA 体系的反应机理已有不少研究报道, 但仍有争议。而 CHP-DMT 和过硫酸盐-脂肪胺体系的机理鲜为报道, 主要是由作者研究室孙燕慧、郭新秋等完成的。

1.1 有机过氧化二酰-芳叔胺体系的引发机理

有关过氧化二酰-芳叔胺体系的研究作者已有专述^[4,5], 其中主要分歧是在反应机理方面。Horner

* 本项目获 1987 年国家自然科学奖 3 等奖, 主要完成人为冯新德、丘坤元、曹维孝、孙燕慧。

等^[9]认为 BPO 与 DMA 的反应,生成离子复合物是决定反应速率的一步。但 Imoto 等^[10]由动力学研究,认为反应速率正比于可逆的复合平衡常数。Walling 等^[11]则认为决定反应速率一步是 DMA 对 BPO 的亲核置换反应,生成四级羟胺衍生物。

由于未能得到形成复合物的实验依据,因此一般认为 DMA 与 BPO 的反应,首先是芳叔胺的 N 原子作用于 BPO 的 O 原子,而后发生亲核反应,形成四级羟胺(Quaternary hydroxylamine)衍生物,它进一步分解为苯甲酰氧自由基和胺正离子(正氮离子)自由基(Aminium radical),而后失去质子成为氨基甲基自由基(Aminomethyl radical),如图 1 所示。

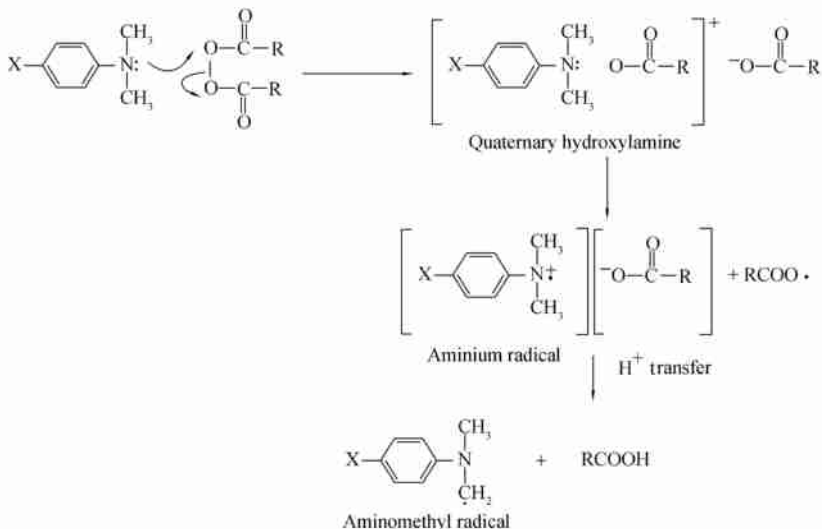
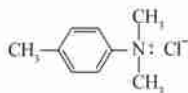


图 1 过氧化二酰与芳叔胺的反应机理

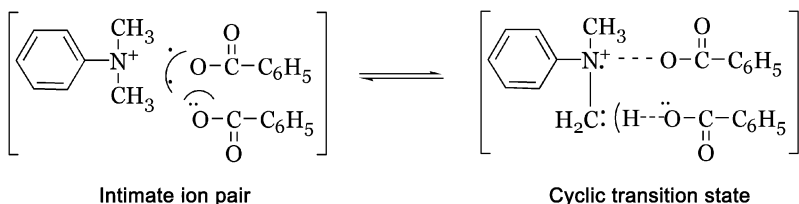
Figure 1 Reaction mechanism of diacyl peroxide with tertiary aromatic amine

(X=H, DMA; CH₃, DMT; R = C₆H₅, BPO; C₁₁H₂₃, LPO)

按图 1 的机理最终生成氨基甲基自由基,这自由基经自由基捕获和 ESR 波谱所证实并由紫外吸收光谱(端基分析法)所佐证。虽然 Latowski 等^[12]报道了 DMT 与 CCl₄ 在光照下生成紫色的物质,认为这是铵正离子自由基。作者研究室杨钢等^[1a,1d]深入研究该反应发现 O₂ 是必要的,反应形成的是氯化铵正离子(Aminium radical chloride)。



它能溶于水并保持紫色的稳定盐。这氯化铵正离子自由基在水溶液中是稳定的,它不能引发丙烯腈聚合,即使加入 C₆H₅COONa。由于 C₆H₅COO⁻ 具有捉质子作用,按理应能使铵正离子脱质子转变成氨基甲基自由基而引发聚合,但实验表明不行。因此作者认为溶剂化的铵正离子自由基不能被负离子脱质子,而 BPO 与 DMT 反应生成的铵正离子自由基,只有在紧密离子对或按环状过渡态的形式下才能脱质子,如下所示:



作者研究了 BPO、LPO(过氧化十二酰)分别与 DMA 及其衍生物组成的体系引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合,发现过氧化物的活性是 BPO>LPO,而芳叔胺的顺序为 DMT>N,N-(二羟甲基)-苯胺

(DHMA) > DMA > *p*-硝基-*N,N*-二甲苯胺(NDMA) > *p*-*N,N*-二甲氨基苯甲醛(DMAB)。即芳叔胺氮原子上的电子密度愈大, 则其亲核反应能力增强有利于过氧化物的分解, 而过氧化物异裂分解产生一个自由基外, 同时产生一个羧酸负离子离去基团, 而具有较强酸的负离子将是更活泼的离去基团, BPO 比 LPO 活性大。这顺序是符合上述反应机理。

我们还研究了由 BPO 与含羟烷基取代的芳叔胺组成的氧化还原体系^[7, 13, 14], 如 *N*-2-羟乙基-*N*-甲苯胺(HMA)、*N*-2-羟乙基-*N*-甲基-对甲苯胺(HMT)、*N,N*-二(2-羟乙基)-对甲苯胺(DHET)、*N,N*-二(2-羟丙基)-对甲苯胺(DHPT)。研究结果芳叔胺中的与 N 相连的甲基被羟烷基取代后, 其氧化还原引发 MMA 聚合速度反而有所提高, 结果见表 1。

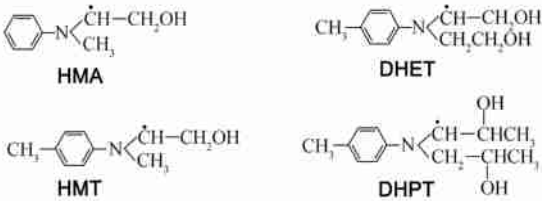
表 1 BPO-芳叔胺体系引发 MMA 聚合
Table 1 MMA polymerization initiated with BPO-aromatic tertiary amine systems

引发体系	$R_p \times 10^4 \text{ (mol/L} \cdot \text{s)}$	R_t	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
BPO-DHET	9.30 ^a	1.7	43.5
BPO-DHPT	8.31 ^a	1.5	44.6
BPO-DMT	5.45 ^a	1.0	39.4
BPO-DMA	2.19 ^a	0.4	45.5
BPO-HMT	9.07 ^b	1.6	41.3
BPO-DMT	5.78 ^b	1.0	39.4
BPO-HMA	3.30 ^b	0.6	43.4
BPO-DMA	2.34 ^b	0.4	45.5

^a [MMA]/[甲苯]=1/1 在 45℃, [BPO]=[芳叔胺]= 2.0×10^{-2} mol/L

^b MMA 40℃ 在本体聚合, [BPO]=[芳叔胺]= 2.0×10^{-2} mol/L

通过自由基捕获和 ESR 波谱测出形成芳胺烷基自由基的结构如下:



结果表明与 N 相连的羟烷基的 α-C 上脱氢形成自由基, 它能引发单体聚合形成聚合物的端基, 这也由聚合物的溶液经紫外光谱 UV 分析证实 PMMA 的端基有芳胺碎片。

以上研究表明, 由过氧化物与芳叔胺两组分分别产生的 2 种自由基均可引发单体聚合。生成氨基甲基自由基或氨基羟烷基自由基, 经自由基捕获和 ESR 波谱证实其存在, 并得到聚合物端基分析的佐证。

1.2 有机过氧化物-胺体系^[15~18]

这类体系中过氧化物(ROOH)主要为叔丁基过氧化氢(TBH)、异丙苯过氧化氢(CHP)和四氢呋喃过氧化氢(THFHP), 而胺既可以是芳叔胺如 DMA、DMT 等也可以是环脂胺如哌啶、*N*-甲基吗啉(NMP)及多元脂肪胺 *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA)。

与前述的 BPO-芳叔胺体系比较, ROOH-芳叔胺体系中, 芳叔胺结构对 MMA 聚合速率(R_p)的影响较小, 无论取代基是给电子或吸电子 R_p 变化不如在 BPO-胺体系中芳叔胺结构的影响大, 其数值对照如表 2 所示。

表 2 ROOH-芳叔胺和 BPO-芳叔胺体系引发 MMA 本体聚合的 R_r 与 E_a
Table 2 R_r and E_a of MMA polymerization in bulk initiated with ROOH-aromatic tertiary amine and BPO-aromatic tertiary amine systems

胺	TBH-胺		CHP-胺		BPO-胺	
	R_r	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R_r	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R_r	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
DMT	1.07	51.7	1.32	38.9	2.43	35.9
DMA	1.00	52.7	1.00	45.5	1.00	44.7
NDMA	0.93	57.4	1.07	55.7	0.32	54.4
DMAB	0.86	50.4	0.57	62.4	0.31	50.9

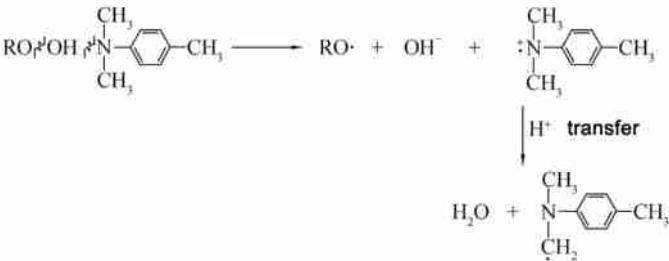
NDMA:对硝基二甲苯胺
NDMA:对-二甲氨基苯甲醚
ROOH-胺: $[\text{ROOH}]=[\text{胺}]=2.0\times10^{-2}\text{mol/L}$ 在 50°C 聚合
BPO-胺: $[\text{BPO}]=[\text{胺}]=1.0\times10^{-2}\text{mol/L}$ 在 45°C 聚合

1.3 ROOH-叔胺体系的引发机理

ROOH-叔胺体系与 BPO-芳叔胺体系虽然同属于氧化还原体系,但其引发机理与 BPO-DMT 不同,第 1 步是由 ROOH 的 H 原子与给电子的 N 原子形成氢键。孙燕慧等^[16]通过 TBH-三乙胺、TBH-DMT 和 CHP-DMT 的 IR 光谱分析,发现三个体系中 ROOH 的 OH 伸缩振动吸收峰都不同程度地向低频位移,同时吸收峰带变宽,这表明 ROOH 与叔胺间形成了氢键复合物。对于 TBH-TEA 体系 TBH 自身缔合的 OH 吸收峰几乎全部消失,在 3120cm^{-1} 处生成新的吸收峰。TBH-DMT 体系中的 OH 吸收峰位移到 3336cm^{-1} 处,而 CHP-DMT 体系则在 3257cm^{-1} 处出现新的吸收峰。因此提出了引发反应第 1 步为形成氢键:



应用 MNP(2-甲基-亚硝基丙烷)自由基捕获和 ESR 波谱,也检测出 N-甲基-对甲苯胺甲基自由基的信号,因此支持了作者原先^[15]提出的 ROOH-叔胺体系的如下反应机理:



N 原子上的孤对电子向过氧化氢的 OH 发生单电子转移,生成烷氧自由基、OH⁻ 离子和铵正离子自由基。反应形成的铵正离子自由基在去质子(H⁺ 转移)反应前,它与 OH⁻ 形成紧密离子对,经摘取一个质子生成 H₂O 和 N-甲基-对甲苯胺甲基自由基。通过 TBH-DMT 反应产物的色谱分析,证实有 H₂O 的生成。而产生的 N-甲基-对甲苯胺甲基自由基引发单体聚合成为聚合物的端基,也通过 UV 谱图,端基分析方法所证实。

1.4 过硫酸盐-脂肪胺体系

郭新秋等^[19~23]详细研究了过硫酸铵-脂肪胺体系引发丙烯酰胺(AAM)水溶液聚合,发现不仅开链和环状叔胺、仲胺乃至开链的脂肪伯胺及多元脂肪胺都能促进聚合。而芳叔胺不适用于此体系,这与其在水中低溶解性有关。对于脂肪胺 R 为丙基一元胺,以过硫酸铵单独引发 $R_r=1$,则添加胺时其顺序为仲胺 R₂NH($R_r=2.68$)>伯胺 RNH₂($R_r=1.47$)>叔胺 R₃N($R_r=1.20$);三乙胺对聚合无显著影响可能是由于空阻。但脂环叔胺如 N-甲基吗啉(NMMP)的 R_r 为 1.8,表明无空阻作用。

在过硫酸盐-脂肪二胺体系中,从脂肪二胺结构来看,二叔胺的活性最高,二仲胺次之,而二伯胺活性最小。其顺序为:二叔胺 (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂($R_r=4.92$) > 二仲胺 CH₃NHCH₂CH₂NHCH₃($R_r=3.47$) > 二伯胺 NH₂CH₂CH₂NH₂($R_r=1.37$)。

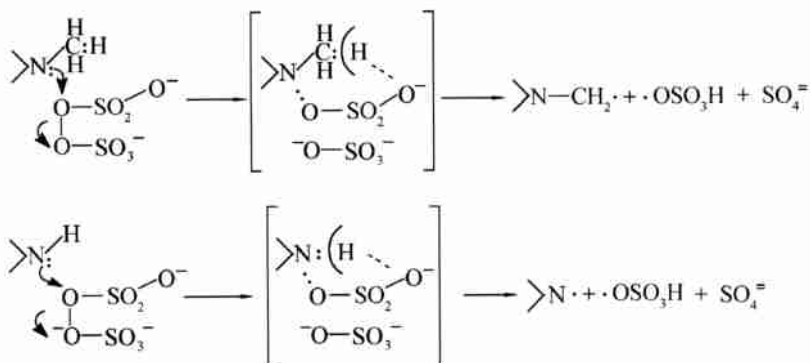
二个叔胺间相连的烷基—CH₂CH₂—, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂, (*R_t* = 4.92) > —CH₂CH₂CH₂—, (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂, (*R_t* = 4.07) > —CH₂CH₂CH₂CH₂—, (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂, (*R_t* = 3.57)。

叔胺基(CH₃)₂N—, TMEDA, (*R_t* = 4.92) > (C₂H₅)₂N—, TEEDA, (*R_t* = 3.47)。

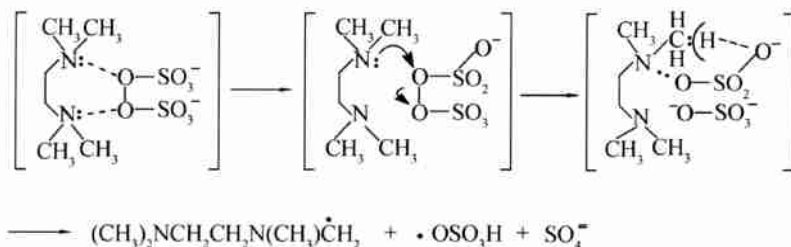
由此可见过硫酸盐-TMEDA 体系的活性最高, 因而成为制备温度敏感水凝胶的首选引发体系。

1.5 过硫酸盐与胺体系的引发机理

应用自由基捕获和 ESR 波谱和 UV 端基分析, 分别提出了过硫酸盐与一元胺体系的引发机理, 一元叔胺与过硫酸盐反应时, 叔胺上与 N 相连的亚甲基上的 H 失质子被摘去而形成碳原子自由基, 而仲胺或伯胺则与 N 相连的 H 失质子被摘去而形成氮原子中心的自由基。



二元叔胺特别是 TMEDA 与过硫酸盐的反应时具有最高的活性^[21, 22], 这是因为在过硫酸盐的分解时受到以亚乙基相连的二个氨基的协同效应所致, 提出如下引发机理:



综上所述, 在含胺氧化还原引发体系中, 过氧化二酰 BPO 只能与芳叔胺匹配, 有机过氧化氢物能与芳叔胺匹配外, 也能用脂肪胺, 而过硫酸盐能与脂肪一元或二元叔胺匹配外, 也能用仲胺或伯胺。含胺氧化还原体系能产生两类不同的初级自由基, 一类来自胺, 一类来自过氧化物, 两种自由基都能引发单体聚合。

2 胺存在下的光诱导电荷转移引发极性单体的自由基聚合

光诱导电荷转移聚合研究在上世纪 60~70 年代兴起, 主要是给电子的正性乙烯基单体, 如乙烯基吡啶(VCZ)的光诱导电荷转移聚合^[24]。VCZ 单体可作为强电子给体与各种强电子受体在基态形成电荷转移复合物(CTC), 既能进行热聚合也能在光诱导下进行聚合。有关吸电子的负性乙烯基单体的光诱导电荷转移聚合研究是由我们的研究室完成的。这些单体是工业生产常用的单体如丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酰胺(AAM), 而它们的吸电子能力又不是很强, 可作为电子受体, 虽然不足于能在基态下与很强的电子给体形成稳定的 CTC, 但能发生光聚合。曹维孝等^[25, 26]研究了芳胺 DMA、DMT 和苯肼(PHZ)存在下, 引发 MMA、AN、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯(MEMA)、甲基丙烯酸羟基丙酯(HPMA) 等单体的吸氧和聚合, 发现聚合体系中的微量氧对含有双键 α-甲基和含有酯基中醚键的单体的聚合有明显地影响, 经深入细致研究发现在 DMA、DMT、PHZ 存在下, α-甲基和醚基容易氧化成相应的过氧化氢, 因而是按

过氧化氢物与芳叔胺或 PHZ 的氧化还原引发聚合反应,而不是电荷转移聚合反应。芳叔胺可作为电子给体,在光照下能引发作为电子受体的单体 MA^[27]、AN^[28,29] 发生电荷转移聚合。

2.1 芳叔胺引发 AN 光聚合

一般认为芳叔胺是不能引发 AN 聚合的。曹维孝等^[28, 29]发现芳叔胺在散射光或紫外光照下能引发聚合。芳叔胺的结构对光聚合速率有显著影响,当苯环上引入给电子基团时,引发能力增加,引入吸电子基团时,引发能力下降。芳叔胺的活性顺序是:DMT>DHET>DMA>N,N-二甲氨基苯甲醛(DMB)>N,N-二甲基对硝基苯胺(DNA)。聚合反应为自由基聚合,氧对聚合有明显的影响,氧含量增加聚合诱导期增加,聚合速率下降^[30]。测出 DMT 引发 AN 光聚合的聚合速率 R_p 与 DMT 浓度的 0.66 次方成正比,而聚合物平均聚合度的倒数 $1/DP$ 与 DMT 浓度的 0.5 次方成正比。初步提出其反应机理是在紫外光激发下,芳叔胺与分子生成激发态电子转移络合物,再分解产生自由基,引发单体聚合。

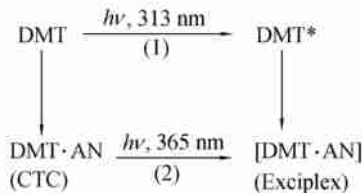
李麟等^[29]报道了 DMT 引发 AN 光聚合动力学研究,测定了聚合动力学方程:

$$R_p = K[AN]^{1.62}[DMT]^{0.62}$$

表明聚合速率 R_p 与 AN 浓度的 1.62 次方、DMT 浓度的 0.62 次方成正比;AN 本体聚合与在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中溶液聚合的聚合活化能分别为 32.64 kJ/mol 和 17.57 kJ/mol。研究了不同溶剂对聚合的影响,极性大,聚合速率快,其顺次为:二甲基亚砷 > 乙腈 > DMF > 乙醇 > 异丙醇 > 环己烷。

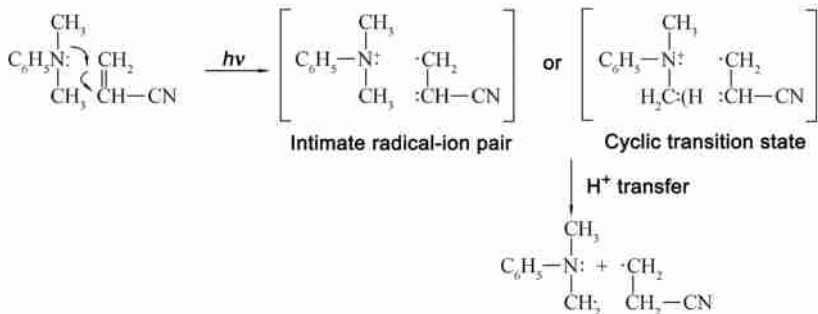
2.2 芳叔胺引发 AN 光聚合的引发机理

李麟等^[31]通过紫外光谱和荧光光谱分析,研究了芳叔胺引发 AN 光聚合的机理。提出了芳叔胺引发 AN 光聚合是通过形成激基复合物(Exciplex)进行的。经紫外光谱证实,芳叔胺 DMT 在基态可以和 AN 形成 CTC,CTC 经 365 nm 光照可激发形成激基复合物,称为 CTC 激发。而 DMT 在 313 nm 光照激发,可和基态 AN 形成激基复合物,称为定域激发。因而芳叔胺和 AN 在不同波长光照下,可以通过这两种激发方式形成激基复合物,如下所示:



定域激发引起光聚合速率为 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 > p\text{-HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$,与芳胺荧光被 AN 淬灭的 Stern-Volmer 常数顺序一致。CTC 激发引起的光聚合顺序为: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 > p\text{-HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$,与芳胺上取代基给电子能力一致。

由 CTC 激发形成的激基复合物,既可以通过形成紧密的离子对中间体或通过环状过渡态,发生质子转移而生成两种活性自由基,其中一个为芳胺自由基,再引发单体聚合。这已由端基分析法证实聚合物有芳胺端基。反应表示如下:



仅限于苯乙烯类,今已能用其到丙烯酸酯类。从单体的多样性来看主要是 ATRP 和 RAFT 两种方法。活性自由基聚合的特征是聚合物分子量与转化率(或反应时间)成正比,可以加入新单体继续聚合制备嵌段共聚物,所以称为活性/控制自由基聚合(Living/controlled radical polymerization)或控制/活性自由基聚合(Controlled/living radical polymerization, CRP)。所谓控制自由基聚合是指聚合物分子量是可预测的,即其计算值与实验值相符,分子量分布窄 $M_w/M_n < 1.3$ 。我们对引发转移终止剂和 ATRP 做了研究,下面阐述一些取得的结果。

3.1 光引发转移终止剂和可聚合光引发转移终止剂

光引发转移终止剂为含 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)基团,杨晓敏等^[43~45]报道了 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酰对甲苯胺(TDCA)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸乙酯和丁酯(EDCA 和 BDCA)和 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸苄酯(BzDCA),可作为光引发转移终止剂进行苯乙烯聚合,其聚合物分子量随反应时间和转化率而增加,得到的 PSt 含有 DC 端基,它可以进一步发生链增长反应。说明聚合具有“活性”自由基聚合的特征,但分子量分布较宽。由于聚合得到带有 DC 端基的聚合物 PSt-DC,这样的聚合物也可作为大分子引发剂,引发 MMA,BA 共聚得到 AB 嵌段共聚物^[46,47]。

另外还报道了由聚乙二醇(PEG)和聚氧化四亚甲基(聚四氢呋喃,PTHF)经两步反应分别合成两端带有 DC 基团聚合物 PEG-I 和 PTHF-I。在紫外光照下大分子引发剂的端基断裂形成两端为碳中心的自由基,由此引发 St, MMA,BA 等单体聚合得到 ABA 型嵌段共聚物^[48,49]。

可聚合光引发转移终止剂是一具有 DC 基团和能自由基聚合的双键化合物。有关这类体系鲜为报道。钦曙辉等^[50]从甲基丙烯酸 2-羟乙酯为起始原料经二步反应合成了一类可聚合的光引发转移终止剂:2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸(β -甲基丙烯酸酰氧基乙酯)(MAEDCA),以此引发 MMA 聚合制得聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体(PMMA-macromer)。通过调节 MMA 和 MAEDCA 的配比以及控制聚合反应转化率,可以制备分子量 $M_n = 7000 \sim 32000$ 的一系列 PMMA-macromer。大单体与苯乙烯共聚能合成梳状接枝共聚物,也可进行 MAEDCA 与 St 的共聚,而后光引发接枝聚合。另外, MAEDCA 用于苯乙烯聚合制得聚苯乙烯大分子单体 PSt-macromer。MAEDCA 自身的聚合可制备高枝化聚合物(Hyperchain branch polymer)^[51,52]。

3.2 正向和反向原子转移自由基聚合

ATRP 是在 1995 年由世界上三个研究小组同时报道的一种活性/控制自由基聚合^[38~41,53]。其引发体系组分很类似,都由有机卤化物(R-X)或磺酰氯为引发剂,低价过渡金属盐 Cu(I), Fe(II), Ru(II), Ni(II)等为催化剂,电子给体化合物 2,2'-联吡啶(bpy),三苯基膦(PPh₃),以及多齿脂肪族多元胺等为配体(L)三部分组成,聚合反应机理也相似,也称为正向原子转移自由基聚合(Normal ATRP)。聚合过程是 R-X 与 $Mt^n X_n L_m$ 反应, R-X 的 X 原子转移成高价金属配合物 $X-Mt^{n+1} X_n L_m$ 和 R·, R·引发单体聚合成增长链自由基 P·,它与 $X-Mt^{n+1} X_n L_m$ 又可生成 P-X 休眠种与 $Mt^n X_n L_m$ 。能进行 ATRP 反应的单体有 St, MMA,MA,AN 等。

由于正向 ATRP 体系中有有机卤化物的毒性,低价过渡金属在空气中易氧化的不稳定性,出现了一类新的 ATRP,即反向原子转移自由基聚合,简称为反向 ATRP (RATRP),同样可以实现活性/控制自由聚合。所用的引发剂是传统的自由基引发剂如 2,2'-二偶氮异丁腈(AIBN)代替有机卤化物,而用高价的金属盐代替低价的金属盐,而配体则与正向 ATRP 一样,反应如图 2 所示(配基 L_m 省略未注出)。

3.2.1 C-C 型化合物为引发剂的 RATRP 作者研究室将 RATRP 的引发剂由已报道的通用型偶氮或过氧化物类的引发剂拓展到 C-C 型热引发转移终止剂,如 1,1,2,2-四苯基-1,2-乙二醇(TPED),2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS),2,3-二氰基-2,3-二对甲苯基丁二酸二乙酯(DCDTS)。以 C-C 型化合物为引发剂,在高价的 Fe(III),Cu(II)配合物催化体系的作用下实现了 MMA,St 的活性自由基聚合^[54~62]。其优点是这类引发剂的热分解是可逆的,能使初级自由基的浓度降低,即便是在非均相体系中,使用较少量的催化剂就可以有效地可逆纯化反应,很快地在活性种和休眠种之间建立平衡,使活性高的单体 MMA 聚合也得到了很好的控制。

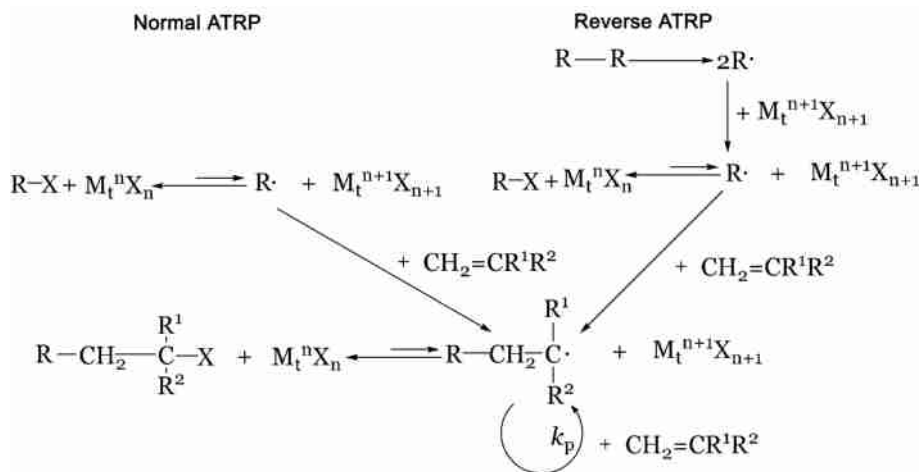


图2 正向与反向原子转移的过程

Figure 2 The process of normal and reverse ATRP

陈小平、丘坤元^[54]用TPED/FeCl₃/PPh₃新引发体系进行MMA的活性自由基聚合,得到高分子量、窄分子量分布($M_n=171,800$, $M_w/M_n=1.13$), α -H和 ω -Cl为端基的结构明确的PMMA聚合物。这是由于分解形成的二苯基羟基甲基自由基经氢转移引发单体聚合形成H端基,而按ATRP聚合另一端基为Cl。TPED/FeCl₃/PPh₃引发St聚合时,得到 $M_n=2500\sim 4500$, $M_w/M_n=1.3\sim 1.5$ 的PSt,但分子量不能很好的控制,得到的 M_n 比理论计算值低^[55]。

秦东奇等在DCDTS/CuCl₂/bpy体系引发MMA聚合研究中,用相对低的催化剂浓度下(DCDTS/CuCl₂=1/2)实现了MMA的活性自由基聚合,是一RATRP^[56];而文献报道用AIBN/CuCl₂/bpy体系时,MMA聚合是不可控的^[63]。从动力学研究得出聚合速率与单体浓度呈一次方关系,聚合物分子量与转化率为一直线关系,以及得到窄分子量分布的聚合物($M_w/M_n<1.3$),这些特征表明为一活性自由基聚合。这聚合物可作为大分子引发剂在CuCl/bpy催化下进行St的正向ATRP,制备PMMA-*b*-PSt嵌段共聚物。

用DCDPS为引发剂时,其活性比DCDTS稍小,但也能很好地以CuCl₂/bpy,FeCl₃/PPh₃和NiCl₂/PPh₃配合物催化作用进行MMA,St的活性自由基聚合,其反应机理均为RATRP。以DCDPS为引发剂的反向ATRP体系还有:

Cu(II)催化体系:DCDPS/CuCl₂/bpy/St^[57],DCDPS/CuCl₂/bpy/MMA^[58];

Fe(III)催化体系:DCDPS/FeCl₃/PPh₃/St^[59],DCDPS/FeCl₃/PPh₃/MMA^[60];

Ni(II)催化体系:DCDPS/NiCl₂/PPh₃/St^[62]。

3.2.2 假卤原子转移(Pseudo-halogen transfer) ATRP 李鹏和丘坤元^[64~67]用Cu(S₂CNEt₂),Cu(S₂CNEt₂)Cl为催化剂的ATRP,实现了以S₂CNEt₂为假卤原子的ATRP从而方便的用ATRP来合成 ω 端基为S₂CNEt₂的聚合物。以对甲苯磺酰氯(*p*-TsCl)为引发剂、Cu(S₂CNEt₂)为催化剂、bpy为配体,在 $[p\text{-TsCl}]/[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]/[\text{bpy}]=1/1/3$ 进行MMA本体和溶液聚合是一活性自由基聚合,聚合反应为一级动力学,聚合物分子量与转化率呈线性增长关系,分子分布很窄($M_w/M_n<1.15$),紫外端基分析证实聚合物端基为S₂CNEt₂。按正向ATRP机理,由*p*-TsCl与Cu(S₂CNEt₂)反应生成Cu(S₂CNEt₂)Cl,进行转移的是S₂CNEt₂,为假卤原子转移的ATRP^[64,65]。

AIBN/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy在100℃引发MMA的本体聚合^[67],保持恒定摩尔配比AIBN/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy=1/2/6, $[\text{MMA}]_0=9.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同MMA/AIBN投料比200/1,500/1和1000/1下,聚合过程中活性中心的浓度保持不变,反应速率与单体浓度呈一次方关系。单体转化率随反应时间的增长而增加,在220min内单体消耗可达到近80%。得到的PMMA分子量与单体转化率均呈线性增长关系,数均分子量高达48000,分子量分布很窄($M_w/M_n<1.25$),聚合物端基为S₂CNEt₂,为假卤原子转移的RATRP。此外,

假卤原子转移的 ATRP 还有: MMA/BPO/Cu(S₂CNEt₂)/bpy^[68,69], MMA/BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy 和 St/BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy^[70], MMA/DCDPS/Fe(S₂CNEt₂)₃ 和 St/DCDPS/Fe(S₂CNEt₂)₃^[71,72]。

3.3 原位原子转移自由基聚合 (In situ ATRP)

陈小平^[73,74]、李鹏等^[75]报道了 ATRP 的新分支, 原位 ATRP (in situ ATRP)。以 S—S 型热引发转移终止剂四甲基狄兰姆 (TD) 分别与 FeCl₃、CuCl₂ 及配体组成的引发体系, 如 TD/FeCl₃/PPh₃^[73,74] 和 TD/CuBr₂/bpy^[75] 能分别用于 MMA 和 St 的活性自由基聚合。由于引发剂 Et₂NCS₂Cl (Et₂NCS₂Br) 和催化剂 FeCl₂ (CuBr), 是由组分间的反应原位产生的而后按 ATRP 反应, 故称为原位 ATRP。得到 α-S₂CNEt₂, ω-Cl 原子为端基的 PMMA 和 PSt, 分子量测量值接近理论值, PMMA 分子量分布很窄 ($M_w/M_n = 1.04 \sim 1.1$), PSt 则 $M_w/M_n = 1.3$ 。此外, 一种既不含有机卤化物也不含普通自由基引发剂的引发体系, 三(二乙基二硫代氨基甲酸)铁盐 [Fe(S₂CNEt₂)₃]/FeCl₃/PPh₃ 引发 MMA 聚合时, 反应具有活性/控制自由基聚合的特征, 机理也属于原位 ATRP^[76]。

4 结束语

研究了胺存在下乙烯基单体的聚合, 无论是过氧化二酰-芳叔胺, 有机过氧化氢-芳叔胺, 过硫酸盐-胺和芳胺作用下负性单体的电荷转移光聚合, 其聚合都经过形成铵正离子自由基过程, 再按紧密离子对或环状过渡态形成碳原子中心的氨基甲基自由基 (芳叔胺或脂肪叔胺), 或氮原子中心的胺自由基 (仲胺与伯胺) 引发单体聚合。在活性自由基聚合方面, 用 C—C 型化合物为引发剂和 FeCl₃/PPh₃, CuCl₂/bpy, NiCl₂/PPh₃ 催化剂能实现 MMA、St 的 RATRP; 用 Cu(S₂CNEt₂)、Cu(S₂CNEt₂)Cl 为催化剂, 在正向 ATRP 和 RATRP 中, 转移的是 S₂CNEt₂, 属于假卤原子转移 ATRP, 比光引发转移终止剂法得到的聚合物分子量分布窄; 而 S—S 型化合物 TD 为引发剂和 FeCl₃/PPh₃、CuBr₂/bpy 催化剂组成的体系, 由于进行 ATRP 的引发剂卤化物 (Et₂NCS₂X) 和催化剂 (FeCl₂, CuBr) 是原位产生的, 是一原位 ATRP。

致谢: 本文研究工作得到了国家自然科学基金国家自然科学基金重大项目 (批准号: 9287008), 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 29234093-1) 和国家教委博士点基金 (批准号: 32750682) 等的资助。北京大学曹维孝教授, 博士研究生孙燕慧、李鹏、郭新秋、杨晓敏、陈小平、钦曙辉、秦东奇、李鹏博士和硕士研究生等以及在博士站从事博士后研究工作的董建华博士对本文均做出了诸多贡献, 在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 冯新德著, 冯新德文集, 北京大学出版社, 北京, 1999, (a) 97~111; (b) 112~162; (c) 163~181; (d) 182~223.
- [2] Feng X D. Chin J Polym Sci, 1986, (2), 109~118.
- [3] Feng X D. Makromol Chem, Macromol Symp, 1992, 63, 1~18.
- [4] Feng X D, Qiu K Y, Cao, W X. in Cheremisinoff NP ed. "Handbook of Engineering Polymeric Materials", Marcel Dekker, New York, 1997, 227~242.
- [5] Feng X D, Qiu K Y. Advance in Science of China, Chemistry, 1992, 4, 39~64.
- [6] Brauer G M, Argenter H. in Jr Bailey F E. ed. "Initiation of Polymerization", American Chemical Society, Washington D C, 1983, p. 359.
- [7] 傅杰, 郭新秋, 丘坤元, 冯新德, 吴秋纫. 高分子学报, 1990, (1), 67~75.
- [8] 曹维孝, 仲全福, 冯新德. 高分子学报, 1978, (2), 80~87.
- [9] Horner L, Schwenk E. Ann, 1950, 566, 69.
- [10] Imoto M, Choe S, J Polym Sci, 1955, 15, 485.
- [11] Walling C, Indicator N. J Am Chem Soc, 1958, 80, 5814.
- [12] Latowski T, Jelent B. J Org Chem, 1979, 64, 3559.
- [13] 丘坤元, 郭大捷, 冯新德. 高分子学报, 1991, (1), 84~90.
- [14] 丘坤元, 张璋华, 冯新德. 高分子学报, 1993, (2), 178~183.
- [15] 冯新德, 丘坤元. 科学通报, 1966, 17 (4), 166~168.
- [16] 孙燕慧, 丘坤元, 冯新德. 中国科学, B 辑, 1983, (12), 1061~1070.
- [17] 丘坤元, 郭新秋, 王显仑, 冯新德. 高等学校化学学报, 1984, 5(2), 238~244.
- [18] 丘坤元, 张景义, 胡元洁, 冯新德. 高分子通讯, 1985, (1), 58~61.

- [19] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德. 中国科学, 1986, B(11), 1121~1128.
- [20] Feng X D, Guo X Q, Qiu K Y. Polym Bull, 1987, 18, 19~26.
- [21] Feng X D, Guo X Q, Qiu K Y. Makromol Chem, 1988, 189, 77~83.
- [22] Guo X Q, Qiu K Y, Feng X D. Chin J Polym Sci, 1989, 7(2), 165~173.
- [23] Guo X Q, Qiu K Y, Feng X D. Makromol Chem, 1990, 191, 577~587.
- [24] Shitrota Y, Mikawa H J. Macromol Sci, Rev Macromol Chem, 1977~1978, C16, 129.
- [25] 曹维孝, 冯新德. 科学通报, 1980, 25, 310~314.
- [26] 曹维孝, 冯新德, 高分子通讯, 1980, (6), 362~366.
- [27] 危岩, 曹维孝, 冯新德. 科学通报, 1982, 27, 1238~1240.
- [28] 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, 1980, (6), 357~361.
- [29] 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, 1982, (1), 43~48.
- [30] 李骥, 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, 1983, (2), 127~131.
- [31] 李骥, 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, 1983, (4), 260~265.
- [32] Li T, Gao W X, Feng X D. Scientia Sinica, 1987, B 30, 1260~1267.
- [33] 李骥, 曹维孝, 冯新德. 中国科学, B 辑, 1987, (5), 457~462.
- [34] Qiu K Y, Feng X D. In Cheremisinoff NP ed. "Handbook of Engineering Polymeric Materials", Marcel Dekker, New York, 1997, 541~553.
- [35] Otsu T, Yoshida M. Makromol Chem, Rapid Commun, 1982, 3, 127.
- [36] Otsu T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38, 2121.
- [37] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier PM and Hamer GK. Macromolecules, 1993, 26, 2987
- [38] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117, 5614.
- [39] Matyjaszewski K, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101, 2921.
- [40] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1995, 28, 1721.
- [41] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101, 3689.
- [42] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1998, 31, 5559.
- [43] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1997, A34(2), 315~325.
- [44] Yang X M, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 1996, 61, 513.
- [45] 田士英, 董建华, 丘坤元. 高分子学报, 1999, (5), 571~575.
- [46] Yang X M, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 1997, 64, 1169~1174.
- [47] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1997, A34(5), 793~805.
- [48] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1997, A34(3), 543~549.
- [49] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 1997, A34(6), 991~1001.
- [50] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 1999, (4), 509~512.
- [51] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2002, (1), 102~107.
- [52] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2002, (2), 127~136. 以及所引的有关文献.
- [53] Percec V, Barboiu B. Macromolecules, 1995, 28, 7970.
- [54] Chen X P, Qiu K Y, Macromolecules, 1999, 32, 8711~8715.
- [55] Chen X P, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 77, 1607~1613.
- [56] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. Macromolecules, 2000, 33, 6987~6992
- [57] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. Chinese J Polym Sci, 2001, 19 (1), 59~64.
- [58] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 2001, 81 (9), 2237~2245.
- [59] Qin D Q, Qin S H, Chen X P, Qiu K Y. Polymer, 2000, 41, 7347~7353.
- [60] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38, 101~107
- [61] 秦东奇, 丘坤元. 高分子学报, 2001, (3), 281~287. 以及所引的有关文献.
- [62] 秦东奇, 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2002, (1), 108~112.
- [63] Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28, 7572~7573.
- [64] Li P, Qiu K Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40, 2093~2097.
- [65] Li P, Qiu K Y. Macromol Chem Phys, 2002, 203, 2305~2311.
- [66] 李鹏, 丘坤元. 高分子学报, 2003 (5), 612~619. 以及所引的有关文献.
- [67] Li P, Qiu K Y. Macromol Rapid Commun, 2002, 23, 1124~1129.
- [68] Li P, Qiu K Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40, 2093~2097.
- [69] Li P, Qiu K Y. Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 2002, 43(2), 183~184.

- [70] Li P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 2002, 35, 8906~8908.
- [71] Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2001, 39, 3464~3473.
- [72] 秦东奇, 钦曙辉, 丘坤元. *高等学校化学学报*, 2001, 22(5), 866-868.
- [73] Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 233.
- [74] Chen X P, Qiu KY. *New J Chem*, 2000, 24, 865.
- [75] Li P, Qiu K Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 4001.
- [76] Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 1403.

Radical Polymerization in The Presence of Amine and Living Radical Polymerization

FENG Xin-De QIU Kun-Yuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: The polymerizations of vinyl monomers in the presence of amine including benzoyl peroxide-tertiary aromatic amine, organic peroxide-amine and persulfate salt-aliphatic amine redox initiation system as well as the photo-induced charge transfer polymerization of vinyl monomer as electron acceptor using amine as electron donor were reviewed. Living radical polymerization and some new initiation systems for atom transfer radical polymerization (ATRP) developed in our lab, including the C—C type compound as initiator in conjunction with Fe(III), Cu(II) catalyst in reverse ATRP; the pseudo-halo transfer in normal ATRP using Cu(S₂CNEt₂) as catalyst or in reverse ATRP using Cu(S₂CNEt₂)Cl as catalyst; the in situ ATRP using S—S type compound tetraethylthiuram disulfide (TD) as initiator and FeCl₃ or CuBr₂ as catalyst were briefly summarized.

Key words: Amine-containing redox initiation system; Photo-induced charge transfer polymerization; Living radical polymerization; Atom transfer radical polymerization; Initiating polymerization mechanism

(上接第 50 页)

Application of the Statistic Theory in Polymer Reactions

TANG Xinyi

(*Jilin University, Department of Polymer, Changchun, 130023, China*)

Abstract: The project entitled "Statistic Theory of Polycondensation, Polyaddition and Crosslinking Polymers", signed by Tang Aoqing, Shen Jiacong, Tang Xinyi, Chen Xinfang and Yan Deyue, was awarded the fourth national nature science second class prize. The basic content of the project has been reviewed briefly in this article.

Key words: Gelation; Chain length distribution; Sol gel distribution