

原子转移自由基聚合中铁系催化剂研究进展

张立武¹, 李园园^{1*}, 郑妍¹, 熊邦虎²

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 2. 上海泰格聚合物技术有限公司 上海 201203)

摘要:综述了铁系催化剂在原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)中的应用, 其中着重介绍了在常规 ATRP 和 AGET ATRP 聚合中铁类催化体系的研究进展, 并且对其它体系如反向 ATRP(R-ATRP)中的铁类催化剂的研究也作了简要介绍, 同时概括了铁类催化剂的配体以及产物中残留的该类催化剂的脱除; 众多的研究表明铁系催化剂在 ATRP 中不仅有良好的催化作用而且易于脱除, 该类催化剂在设计新型高分子材料方面也有很好的应用价值; 最后总结了铁系催化剂的无毒、易脱除等优点, 并对其前景进行了展望。

关键词: 原子转移自由基聚合; 铁系催化剂; 配体; 催化剂的脱除

引言

催化剂在高分子材料的合成应用中具有非常重要的作用, 而过渡金属是原子转移自由基聚合的比较有代表性的催化剂^[1], 这种聚合技术广泛应用于新型高分子材料的合成, 并且在实验室和工业都有很好的应用^[2], 已成为研究的热点之一。以铁盐和亚铁盐形成的催化体系受到了很多的关注, 这种催化剂易得且价廉, 并且是环境友好型过渡金属。

在 ATRP 中, 铁系催化剂具有以下特征^[3]: (1) 所得聚合物的理论分子量与实际分子量接近, 且分子量分布窄($PDI < 1.5$); (2) 对于许多新型结构(如嵌段、星型、超支化等)的功能高分子材料具有良好的可控性及较高的单体转化率; (3) 适用单体范围广(如苯乙烯、丙烯酸类等); (4) 由于含铁催化剂具有良好的生物相容性, 因此广泛应用于生物医学材料中, 而避免了重金属催化剂带来的不利影响。铜系催化剂是 ATRP 众多催化体系中比较常见的催化剂, 其催化性能也较好, 但是铜类催化剂具有生理毒性^[4], 因此铁类配合物的无毒性, 使得铁系催化剂受到了越来越多研究者的关注。本文对铁系催化剂的体系、配体以及催化剂的脱除进行了概述。

1 铁系催化体系的分类

1.1 常规 ATRP 催化体系

对于常规 ATRP 而言, 其催化剂是低价态的过渡金属配合物, 目前已有大量的过渡金属络合物应用于 ATRP 中, 常规 ATRP 机理如图 1 所示。

Zhu 等^[5]在 2006 年首次提出了以 FeX_2 ($X = Cl, Br$)/TDA-1[三(3,6-二氧杂庚基)胺]为催化体系, 用 ATRP 法合成聚苯乙烯, 结果显示基于铁的 FeX_2 ($X = Cl, Br$)/TDA-1 催化体系在合成聚苯乙烯时有很高的催化活性。随后 Zhu 等^[6]用 $FeCl_2/CH_3COOH$ 作催化体系, CCl_4 作引发剂, 用 ATRP 法合成了分子量可控的聚苯乙烯和聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PMMA)嵌段聚合物。

Ibrahim 等^[7]报道了在常规 ATRP 中, 以 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 做催化剂, 三苯基膦(PPh_3)为配体, 成功合成了聚丙烯酸丁酯的均聚物, 以及三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PEO(聚环氧乙烷)-*b*-PMMA 和 PBMA-*b*-PEO-*b*-PBMA(聚甲基丙烯酸正丁酯)。

作者简介: 张立武(1965—), 男, 副教授, 主要从事原子转移自由基聚合的理论及应用研究;

* 通讯联系人, E-mail: lyy513517@163.com, Tel: 15902305519.

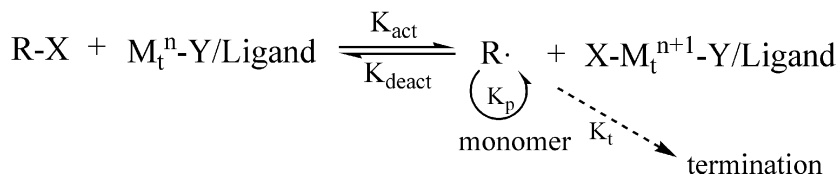


图 1 ATRP 原理图

Figure 1 Mechanism of ATRP

常规 ATRP 是引发剂中可转移的原子或者基团和低氧化态的过渡金属组成的催化体系发生的氧化还原反应。这种低价态的过渡金属很容易被氧化成高价态,因此催化体系对空气和湿度敏感。为了使反应过程中的催化剂保持不被氧化,反应体系需要进行特殊处理。催化剂需储存在惰性气体氛围中,氧气和它的氧化性气体都必须从体系中除去以确保催化剂处于低氧化状态,因此常规 ATRP 中的催化剂有很多局限性。

为了克服普通 ATRP 的缺陷,一些改进的 ATRP 技术出现,Matyjaszewski 教授先后在 1995 年提出了反向原子转移自由基聚合(Reverse Atom Transfer Radical Polymerization, R-ATRP)^[8],在 2005 年提出了电子活化再生原子转移自由基聚合(Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, AGET ATRP)^[9]。

1.2 AGET ATRP 催化体系

AGET ATRP 中铁系催化剂原理如图 2 所示^[10]:

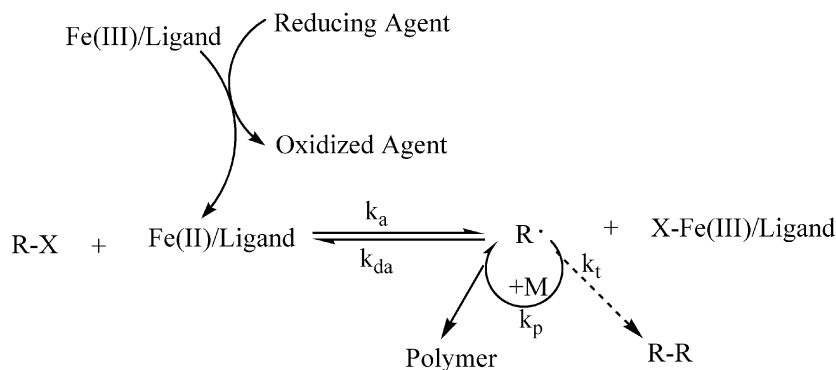


图 2 铁系催化剂的 AGET ATRP 原理图

Figure 2 Proposed mechanism for AGET ATRP of iron-based catalyst

在 AGET ATRP 体系中,过渡金属配合物处于一个稳定的氧化态,Fe(Ⅲ)的配合物,它代替了常规 ATRP 中的 Fe(Ⅱ)的配合物做催化剂,ATRP 中的卤化物引发剂同样适用于 AGET ATRP 中,这种 Fe(Ⅱ)活化剂是由 Fe(Ⅲ)通过还原剂作用而得。可见 AGET ATRP 的催化体系克服了常规 ATRP 易被氧化的缺点,这种主体天然具有的储存和传输离子的能力并且在操作过程中耐空气的优势使得 Fe(Ⅲ)特别适合作 AGET ATRP 的催化剂。

Matyjaszewski^[11]以甲苯或者苯甲醚为溶剂,辛酸亚锡(Sn(EH)₂)为还原剂,用 AGET ATRP 法合成了结构明确的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯等不同单体的聚合物。Sen^[12]报道了以铁为基础的 AGET ATRP 法合成苯乙烯类聚合物以及苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物;Zhu 等^[4]用 FeCl₃ 做催化剂,AGET ATRP 法合成了 PMMA。Chen 等^[13]通过反向 ATRP 法以 FeCl₃/间苯二甲酸为催化体系成功合成聚苯胺后,又用 AGET ATRP 法以无毒的 FeCl₃/间苯二甲酸做催化体系,2-溴代异丁酸乙酯(EBiB)为引发剂,抗坏血酸为还原剂,N'-N-二甲基甲酰胺为溶剂,首次成功地合成了良好可控的聚苯胺。

1.3 其它反应体系

除了常规 ATRP 和 AGET ATRP 体系外,铁系催化剂还适用于 R-ATRP 体系、原位 ATRP 等, Ludwig 等^[14]最早在 R-ATRP 中,采用 FeCl_3 和 PPh_3 催化 MMA 本体(或溶液)聚合,得到分子量较高,分子量分布较低(可低至 1.26)的聚合物; Moineau 等^[15]采用 R-ATRP 法,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, FeCl_3 和 PPh_3 为催化体系,合成了相对分子量较高、分子量分布较窄的 PMMA。Hou 等^[16]通过反向原子转移自由基聚合以 $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ 为催化体系,二乙基-2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS)为引发剂合成了聚丙烯腈,结果表明,当催化剂比例为 $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3 = 1/3$ 时,不仅让分子量和分子量分布得到了很好的控制,而且反应速率非常快。

总之,铁的配合物作为催化体系,在自由基活性聚合中以 ATRP、AGET ATRP 和 R-ATRP 最为常见。

2 铁系催化体系的配体

在 ATRP 体系中,配体对催化剂的活性起着至关重要的作用,催化体系中配体对过渡金属催化原子转移自由基聚合的聚合过程有着很大的影响,配体不仅在有机介质中溶解过渡金属盐发挥重要的作用,而且能够调整金属中心的氧化还原电势来满足原子转移聚合所要的活性和动力^[1]。对于铁系催化体系来说,配体种类分为以下几种:含氮配体、含磷配体(如膦、亚磷酸酯)、含氧配体(如酸根阴离子)、含碳配体(如芳环、环戊二烯基等),以及其它的配体等。

氨基类配体如联二吡啶(bpy)和膦基类配体(例如 PPh_3)是最常用的 ATRP 铁系催化体系的配体, PPh_3 是 ATRP 中铁系催化体系的一种常用的配体。Xue 等^[17]报道了一种新的催化体系,三丁基膦(TBP)或者亚磷酸三甲酯(TMP)作为 FeBr_3 的配体,以甲基丙烯酸作为还原体系的 ATRP 法合成了分子量可控,分子量分布窄的聚甲基丙烯酸甲酯。李忠辉等^[18]研究了 $\text{FeBr}_3/\text{Me}_6\text{TREN}$ [三-(N,N-二甲基氨基乙基)胺]催化 MMA 的反向原子转移自由基聚合,讨论了 Me_6TREN 配体与 FeBr_3 形成的配合物对 MMA 聚合可控性的影响,发现其催化的聚合反应具有极好的可控性,能制得分子量分布极窄的聚合物。Zhang 等^[19]以 $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,1-溴乙基苯(PBr)为引发剂,抗坏血酸为还原剂,TDA-1 为配体,采用 AGET ATRP 法合成聚苯乙烯,这种催化体系对聚合反应有很高的催化活性。

但是这些配体都对人的身体有害,因此,找到一种没有毒性的,特别是能应用在生物医学材料上的新型 AGET ATRP 催化体系显得尤为重要,苯均四酸^[20]、亚氨乙酸^[21]、琥珀酸^[22]、异酞酸^[23]已经被成功应用在铁系催化剂的配体中。Zhang 等^[4]报道了以 FeCl_3 为催化剂,低毒性的亚氨乙酸为配体,抗坏血酸为还原剂,采用 AGET ATRP 法合成聚甲基丙烯酸甲酯,以此发现了这种新型的 AGET ATRP 反应体系。

除上述配体外,朱申敏等^[24]以各种有机酸,如乙酸、丁二酸、亚氨基二乙酸和间苯二酸作为新的配体,成功地用于铁催化的均聚和嵌段共聚的乙烯基单体包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。该类新配体不仅比传统的 ATRP 配体(联吡啶类及其衍生物、有机胺、有机膦类化合物)成本低,而且对人体伤害较小。

3 铁盐催化剂的脱除

对于 ATRP 而言,催化剂的作用尤为重要,在 ATRP 中,催化剂的用量比较大,这些催化剂就随着产物被沉淀出来,成为产物中的杂质,而产物中的这些残留的金属杂质会导致合成的聚合物的性能变差。因此,如何经济有效的去除/减少产物中的催化剂含量成为目前研究的一大热点,聚合物中残留催化剂的脱除已经在两相系统中得到研究。

铁系催化体系应用于 ATRP 中,其用量比其它体系的催化剂少,最理想的条件下,铁系催化剂的用量可以减少到引发剂用量的 $1/20$ ^[3]。Niibayashi^[25]、Moreland 等^[26]所报道的三核铁(II)催化剂中的一种配体——1,4,7-三甲基-1,4,7-三硫唑嘌呤环壬烷(Me_3TACN),这种配体组成的催化剂对合成苯乙烯有很好的催化效率,该催化剂只要用甲醇清洗就可以从聚合物中脱除,并且催化剂可以回收利用。通常

铁盐催化剂的脱除比铜盐要容易。Matyjaszewski^[27]等发现用 FeBr₂ 或 FeCl₂ 做 ATRP 催化剂时,其催化体系不需要配体。这种催化体系利于回收并且对聚合物毒性较小,还降低了反应成本。由于多数配位剂毒性很大,因此这种方法也符合环保要求。

4 结论与展望

ATRP 的优点使其成为一种有用的高分子聚合方法,其中以铁系配合物为催化体系的 ATRP 研究现在已经逐渐发展起来,铁系催化剂的无毒、易脱除等优点也越来越突出。在铁系催化剂受到更多研究者关注的同时,很多的问题也被提出,比如催化体系中配体昂贵,反应成本高等。因此今后开发高效、价廉催化体系,研究催化剂的脱除与再生仍是 ATRP 研究的重要方向。

参考文献:

- [1] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101; 2921~2990.
- [2] Matyjaszewski K, Spanswick J. *Mater Today*, 2005, 3; 26~33.
- [3] Kawamura M, Sunada Y, Kai H, Koike N, Hamada A, Hayakawa H, Jin R H, Nagashima H. *Adv Synth Catal*, 2009, 351; 2086~2090.
- [4] Zhang L F, Cheng Z P, Shi S P, Li Q H, Zhu X L. *Polymer*, 2008, 49; 3054~3059.
- [5] Wang G, Zhu X L, Zhu J, Cheng Z P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44; 483~489.
- [6] Zhu S, Yan D Y, Zhang G S. *Polym Bull*, 2001, 45; 457~464.
- [7] Ibrahim K, Löfgren B, Seppälä J. *Eur Polym J*, 2003, 39; 939~944.
- [8] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28; 7572~7573.
- [9] Jakubowski W, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38; 4139~4146.
- [10] Zhang L F, Cheng Z P, Tang F, Li Q, Zhu X L. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(16); 1705~1713.
- [11] Jakubowski W, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38; 4139~4146.
- [12] Luo R., Sen A. *Macromolecules*, 2008, 41; 4514~4518.
- [13] Chen H, Yang L X, Liang Y, Hao Z H, Lu Z X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47; 3202~3207.
- [14] Ludwig B, Tillman E. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206; 2143~2152.
- [15] Moineau G, Dubois P, Jérôme R, Jérôme R, Senninger T, Teyssie P. *Macromolecules*, 1998, 31(2); 545~5471.
- [16] Hou C, Qu R J, Ji C N, Wang C H, Wang C G. *Polym Int*, 2006, 55; 326~329.
- [17] Xue Z G, Hyun S O, Seok K N, Won S L. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29; 1887~1894.
- [18] 李忠辉,张永明,刘燕飞,薛敏钊,刘燕刚. *高等学校化学学报*. 2005, 26; 1574~1578.
- [19] Bai L J, Zhang L F, Zhu J, Cheng Z P, Zhu X L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47; 2002~2008.
- [20] Wang G, Zhu X L, Cheng Z P, Zhu J. *Eur Polym J*, 2003, 39; 2161~2165.
- [21] Hou C, Qu R J, Liu J S, Guo Z L, Wang C H, Ji C N, Sun C M, Wang C G. *Polymer*, 2006, 47; 1505~1510.
- [22] Zhu S, Yan D, Zhang G, Li M. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(18); 2666~2669.
- [23] Zhu S, Yan D. *Macromolecules*, 2000, 33; 8233~8238.
- [24] Zhu S M, Yan D Y, Zhang G S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(6); 765~774.
- [25] Niibayashi S, Hayakawa H, Jin R H, Nagashima H. *Chem Commun*, 2007, 1855~1857.
- [26] Moreland A C., Rauchfuss T B. *Inorg Chem*, 2000, 39; 3029~3036.
- [27] Sarbu T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202 (17); 3379~3391.

Progress in Iron Catalyst System of Atom Transfer Radical Polymerization

ZHANG Li-wu¹, LI Yuan-yuan^{1*}, ZHENG Yan¹, XIONG Bang-hu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Shanghai Tech Polymer Technology Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract; This paper mainly summarized the application of iron-based catalyst in ATRP, which accentuated the development of iron catalyst system of common ATRP and AGET ATRP. Other systems such as R-ATRP of iron catalysts was also introduced briefly in this paper, including ligands of the catalyst and removal of the catalyst residue from its products. Many studies show that iron-based catalyst not only have good catalysis but also easy to remove in ATRP. It also has high value in the design of new polymer materials. At last, the advantages of iron-based catalyst system such as innocuity, easy removal, etc. were summed up and its prospect was proposed.

Key words: Atom transfer radical polymeriation; Iron catalyst system; Ligand; Removal of catalyst