

活性自由基聚合中活性种与休眠种的电子效应对平衡的影响

倪才华*, 陈明清, 刘晓亚, 石 刚

(江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要:对活性自由基聚合的几种典型反应体系进行了分析,总结了活性种与休眠种的电子效应对平衡体系的影响,对活性自由基聚合反应进行和控制本质原因进行了阐述。得到结论如下:活性种与休眠种互为依存,共存于平衡体系中,参与反应物质的电子效应对平衡体系稳定性至关重要。只有稳定的平衡体系、以及活性种与休眠种的快速可逆变化才是活性聚合的保障。认识到这些,有助于学生们加深对活性聚合本质的理解,并能够对知识灵活应用。

关键词:活性自由基聚合; 电子效应; 平衡体系; 活性种; 休眠种

近年来活性聚合技术获得快速发展,随着该技术在高分子合成中显示的优越性及其理论上的不断完善,活性自由基聚合内容进入了高分子化学的教科书^[1~5]。为了深刻理解活性聚合的实质,本文分析了活性自由基聚合体系中有关组分的分子结构,考察了电子效应对于平衡体系的影响,认为活性种的结构稳定性对于反应的进行以及控制至关重要。将这种影响认识清楚后,不但可以牢固理解活性聚合方法原理,还可以将知识灵活运用,对未知体系进行预测,设计新的活性聚合反应体系。

传统自由基聚合不可控的根本原因是不可逆的链转移和链终止,初级自由基生成缓慢,而一旦引发反应,将在极短的时间内形成高聚物。由于各个自由基生成的时间、周围单体浓度、体系粘度、反应热效应等微观条件都不一样,因此聚合反应速度和分子量都不可控。

而在活性自由基聚合体系中,加进的某种组分与自由基反应形成休眠种,体系内自由基浓度大大降低,休眠种与活性种快速可逆转化,保证链增长而又不致增长过快,同时这种可逆转化对分子量的大小进行不断调节、使其分布趋于均一。对于可逆化学反应,必须使正反应速度和逆反应速度均衡,任何一方过快或过慢都将导致不可逆发生。由此看来,平衡体系的稳定性是保证活性聚合的根本原因。下面以活性自由基聚合的几种典型体系为例,分析活性种与休眠种的电子效应对平衡的影响,从而解释活性聚合的原理及适用条件。

1 TEMPO 体系

上世纪70年代,Rizzardo等首次将TEMPO用于自由基聚合,制备了丙烯酸酯齐聚物。TEMPO是常用的自由基捕捉剂,结构稳定(见图1)。在此结构中,氧原子采取不等性 sp^2 杂化,自由基单电子落在氧原子未杂化的 p 轨道上;六元环内的氮原子也采取 sp^2 杂化,一对孤电子在未杂化的 p 轨道上。N和O原子未杂化的 p 轨道平行,形成分子轨道,分布着3个电子。由于形成了分子轨道,所以结构上具有一定稳定性,同时由于氧上的富电子性,因此具有捕捉体系内其它自由基的能力。TEMPO捕捉自由基形成休眠种后,N、O原子杂化方式改变,分子能量有所提高。当体系中活性自由基浓度过低时,休眠种又

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.010

收稿:2014-04-25;修回:2014-09-18;

基金项目:江苏省科技支撑计划(BE2012017);国家自然科学基金(21401079)资助;

作者简介:倪才华(1956—),男,教授,博士,主要从事高分子化学研究,E-mail: nicaihua2000@163.com;

* 通讯联系人。

会分解释放活性种, TEMPO 回到低能量自由基状态, 如此构成一种稳定的平衡态, 控制着聚合反应进行。

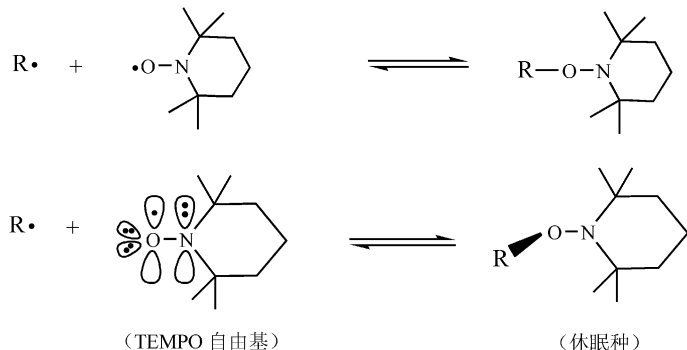


图 1 TEMPO 体系中自由基与休眠种的可逆变化

Figure 1 The reversible change of free radical and dormant species in TEMPO system

有研究发现^[6,7], 加入酸性物质到 TEMPO 体系中能够显著提高聚合反应速度。此现象可解释为: H^+ 与 TEMPO 体系中 N 原子反应形成铵基(见图 2), 强烈吸引邻近氧原子上的电子, 导致 TEMPO 对自由基的捕捉能力下降, 使聚合反应速度加快。由此可以设计不同结构的 TEMPO 体系, 利用基团的电子效应调节聚合反应速度。

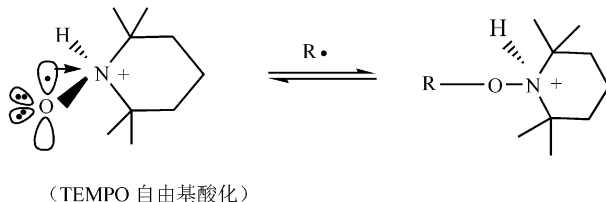


图 2 酸性条件下 TEMPO 的结构变化

Figure 2 The structural change of TEMPO under acidic conditions

2 Iniferter 体系

引发转移终止剂(Iniferter)同时具有自由基的引发、转移和终止功能。以热引发转移终止剂 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPST)为例说明如下: 普通 C—C 键在一般加温下很难断裂, 但是在 DCDPST 分子中, 由于两个氰基和两个酯基的吸电子性, 使得 $C_2 \sim C_3$ 之间的电子密度下降, 键能减弱, 在 $50^\circ C$ 就可以断裂形成自由基。从该自由基的电子云分布来看(见图 3), 自由基中心 C 原子采取 sp^2 杂化, 未杂化的 p 轨道与其邻近碳原子上未杂化的 p 轨道形成共轭体系, 具有较高的稳定性。该自由基可以引发聚合, 同时可与 DCDPST 发生链转移以及与引发剂自由基发生可逆链终止。Iniferter 试剂对反应的控制是因为引发、转移和终止的每一步都是可逆的, 这种可逆的根本原因是所生成自由基的稳定性和引发活性的均衡。

3 ATRP 体系

原子转移自由基聚合(ATRP)中的引发剂通常是 α -卤代酸酯等化合物。在这些分子中, 因为受 α 位吸电子基团的影响, C—X 键电子云密度下降, 键能减弱, 容易断裂产生自由基, 同时卤素原子转移到催化剂 CuX 上。自由基活性种的结构如图 4 所示, 其中 α 碳原子、羰基上碳、氧原子均采取 sp^2 杂化, 杂化轨道形成分子骨架; 另外三个未杂化的 p 轨道平行形成分子轨道, 电子处于离域状态, 因此体系获得稳定性。同时铜原子的氧化还原反应也是可逆的, 这是休眠种与活性种互变的推动力。卤代酸酯离去 X 原

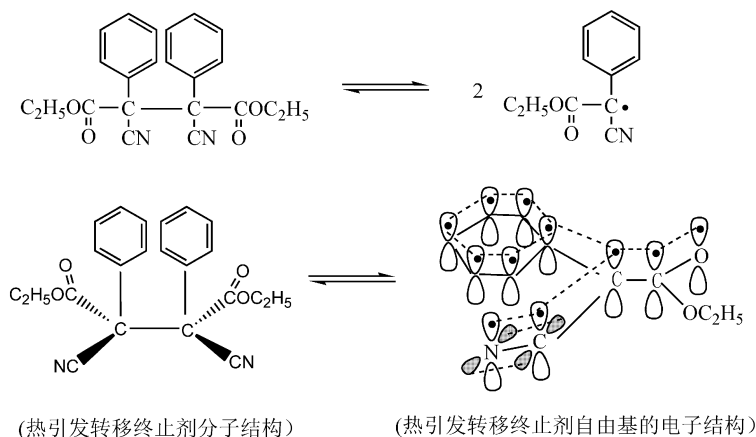


图 3 热引发转移终止剂及其自由基的结构

Figure 3 Structures of the iniferter agent and free radical

子后转变成自由基,将引发单体的聚合,进行链增长。然而一旦自由基活性种浓度升高,又将夺去 X 原子形成休眠种,使反应暂时停止。X 原子在自由基与催化剂之间的可逆转移,保证了聚合反应在控制中进行。

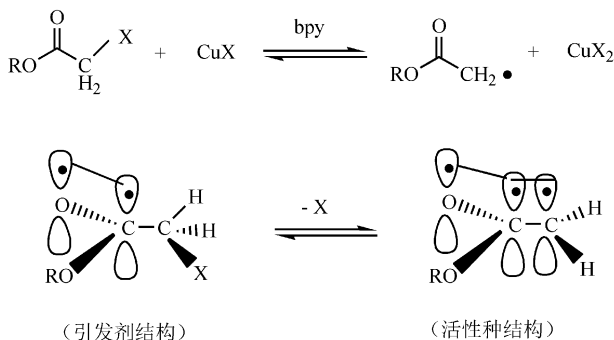


图 4 ATRP 反应中引发剂与活性种的可逆变化

Figure 4 The reversible change of the initiator and active species in ATRP

活性种的电子结构也可以解释 ATRP 聚合对于单体的选择性。能够发生 ATRP 聚合的单体有(甲基)苯乙烯单体系列和(甲基)丙烯酸酯单体系列等,而乙酸乙烯酯则不能发生 ATRP 反应。其原因可以从图 5 中看到:当初级自由基(R)与(甲基)丙烯酸酯单体反应后,形成 a 所示的轨道结构,C—C—O 三个 p 轨道平行,电子离域化,因此自由基活性种有一定稳定性。(甲基)苯乙烯单体活性种形成图中 b 所示结构,自由基电子在更大离域范围内活动,稳定性更好,该类单体具有优异的活性聚合特征。然而乙酸乙烯酯单体与初级自由基(R)反应后,生成了如图中 c 所示的结构,由于氧原子的分隔,自由基单电子不能与羰基共轭,体系具有较高的能量,体系不稳定,活性聚合所需要的可逆平衡无法建立,因此不能进行 ATRP 聚合反应。然而光引发转移终止剂(Iniferter 试剂)却能够使乙酸乙烯酯发生活性聚合^[8],这是因为 Iniferter 试剂中的 N,N' -二乙基二硫代氨基甲酸根自由基具有特殊的稳定性,可以控制乙酸乙烯酯自由基的偶合和再生成,实现活性聚合目标。这一实例再次说明,成功的活性聚合是活性种与休眠种在特定条件下和谐统一的结果,这是活性聚合的本质原因。

氟代酸酯(酮)等试剂不能做 ATRP 引发剂,一方面,F 原子具有最强的电负性,F—C 键极性很强,难以均裂产生自由基;另一方面,C、O、F 同属第二周期,F 原子中的 p 电子与 C=O 具有很强的 $p-\pi$ 共轭效应,使 F—C 键难以断裂。这两种原因都使得 F 不能形成自由基离去;如果卤代酸酯(酮)中的卤素是碘原子,则由于 C—I 键过于活泼,将使休眠种碘代酸酯(酮)活性太高,导致反应不可控。

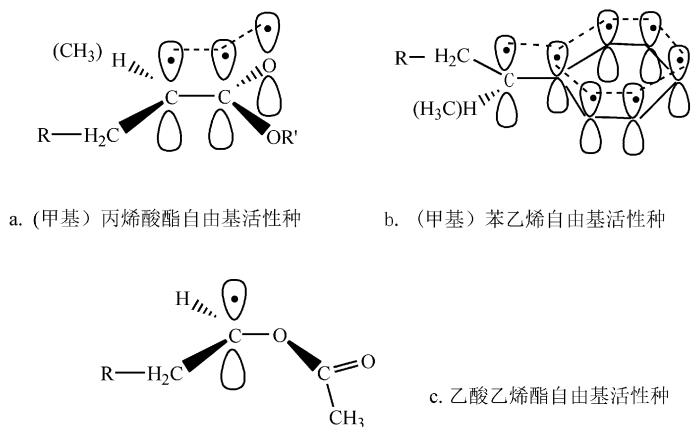


图 5 几种自由基的原子轨道及电子分布结构

Figure 5 Atomic orbitals and electronic distribution structures of several free radicals

4 RAFT 体系

在可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合方法中,具有高链转移常数和特定结构的链转移剂双硫酯(ZCS_2R)是成功控制自由基聚合的关键。在图 6 所示结构中,Z 是甲基或苯基,甲基的供电子性或苯基的电子流动性使其具有活化双键的作用,可促使自由基对 $C=S$ 的加成。而 ZCS_2R 中的 R 则是叔碳自由基或苄基自由基,容易离去。在反应的进程中,双硫酯的结构发生可逆变化。当活性种 1 与 RAFT 试剂 1 发生可逆加成-断裂链转移后,变成了另一结构活性种 2 和 RAFT 试剂 2。在双硫酯的两种结构中,除了两个硫原子上连接不同的自由基外,其余部分电子云结构完全一样,因此双硫酯的两种结构变化更加容易。在链增长过程中,自由基活性种除了链长差别外,自由基碳原子的结构也完全一样,因此平衡体系可逆化程度更高,转变也会更加容易。

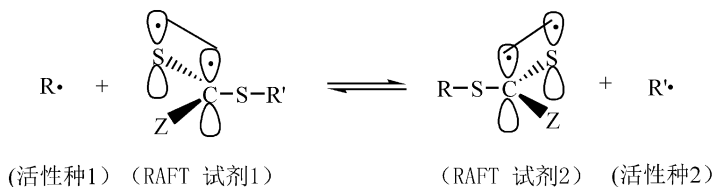
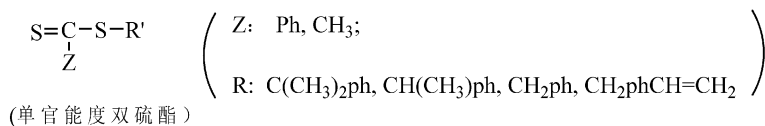


图 6 RAFT 试剂与自由基活性种反应平衡体系

Figure 6 Equilibrium system of RAFT agent and free radical living species

5 结语

总结上述几类活性自由基聚合体系的特点发现,它们的共性是都存在活性种与休眠种的平衡。休眠种转变成活性种的推动力在于弱键的均裂和所生成自由基的稳定性,这种稳定性与电子效应密切相关;而活性种转变成休眠种的推动力在于自由基浓度的增加以及与特定试剂的反应活性。如果平衡稳定性被破坏,将出现反应不可控或者无法发生。对不同的单体,选择合适的体系,建立活性种与休眠种之间的可逆、快速动态平衡是活性聚合的关键。掌握这一原理可以加深对于活性聚合反应本质的理解,有利于

设计新的反应体系,使我们在学习知识的同时增强创新能力。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第五版),北京:化学工业出版社,2011,109.
- [2] 潘才元.《高分子化学》,合肥:中国科学技术大学出版社,2012,161.
- [3] 卢江,梁晖. 高分子化学(第二版),北京:化学工业出版社,2010,194.
- [4] 王槐三,寇晓康. 高分子化学教程(第二版),北京:科学出版社,2009,193.
- [5] 张兴英,程珏,赵京波,鲁建民. 高分子化学(第二版),北京:化学工业出版社 2013,69.
- [6] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. Polym Prepr, 1994, 35: 870.
- [7] Odell P G, Veregin R P N, Michalak L M, et al. Macromolecules, 1995, 28: 8453.
- [8] 王国建. 高分子合成新技术,北京:化学工业出版社,2004.

Electronic Effects of Active and Dormant Species on the Equilibrium in Living Free-Radical Polymerization

NI Cai-hua*, CHEN Ming-qing, LIU Xiao-ya, SHI Gang

(The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Several typical living free-radical polymerization (LFRP) systems were studied, the electronic effects of active species and dormant species on the equilibrium systems were analyzed, and the essential reasons for the occurrence and control of LFRP were investigated. It was concluded that active species and dormant species coexist in equilibrium system; The electronic effect of the materials was significant for the equilibrium systems; Stable equilibrium systems and the rapid reversible changes between active species and dormant species resulted in the living free-radical polymerization. Recognizing this principle was helpful for students to understand the nature of living free-radical polymerization, and to use the knowledge smartly.

Key words: Living radical polymerization; Electronic effects; Equilibrium system; Active species; Dormant species