

文章编号: 1005—8893 (2005) 03—0006—04

# 二甲基丙烯酸聚乙二醇酯的原子转移 自由基交联聚合\*

张静志<sup>1</sup>, 金晓红<sup>2</sup>, 杜 芬<sup>2</sup>, 俞 强<sup>1</sup>

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对二甲基丙烯酸酯进行原子转移自由基 (ATRP) 交联聚合, 通过示差扫描量热方法研究了过渡金属卤化物、配体和反应温度对二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合动力学的影响。结果表明 CuBr、CuCl 和 FeCl<sub>2</sub> 可以催化二甲基丙烯酸酯的 ATRP 交联聚合, 催化活性的顺序从大到小为 FeCl<sub>2</sub>、CuBr、CuCl。配体对二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合具有较大的影响, TEDETA 作为配体时聚合速率最快, 双键转化率最高。升高温度可以提高聚合反应速率和双键转化率, 其表观活化能为 81.5 kJ/mol。

关键词: 二甲基丙烯酸酯; 原子转移自由基聚合; 过渡金属卤化物; 配体

中图分类号: TQ 316.32

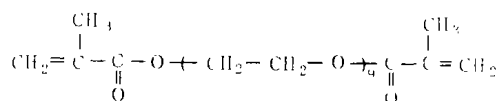
文献标识码: A

二甲基丙烯酸酯的自由基交联聚合表现出强烈的扩散控制行为, 使得反应初期出现明显的自加速现象<sup>[1~3]</sup>, 而且由于聚合体系中单体双键和悬挂双键的反应活性不相同, 局部高浓度的悬挂双键通过与链自由基迅速反应, 形成许多微凝胶, 导致交联网络的结构非常不均匀<sup>[3]</sup>。将 ATRP 用于二甲基丙烯酸酯的交联聚合可以改善交联结构的不均匀性。因为 ATRP 聚合体系中活性自由基和休眠链之间的快速可逆平衡可以使链增长过程放慢, 增长活性链和各种反应物在聚合过程中有充分的时间松弛, 从而避免活性自由基与悬挂双键之间的快速反应, 缓解微凝胶的生成, 得到较为均匀的交联结构。由于交联网络形成体系中的聚合行为强烈依赖于交联网络的形成和发展, 交联体系的 ATRP 聚合行为不同于线型或支化 ATRP 聚合体系<sup>[4,5]</sup>。但是目前关于二乙烯基单体 ATRP 交联聚合行为的研究报道极少。本文使用示差扫描量热方法研究了二甲基丙烯酸酯的 ATRP 交联聚合行为和动力学, 讨论了催化剂、配体和温度对聚合反应速率和双键转化率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

选择二甲基丙烯酸聚乙二醇酯 (PEGDMA) 作为聚合单体, 其结构式为:



PEGDMA 的平均相对分子质量为 550, 在实验条件下不挥发。引发剂采用  $\alpha$ -溴代苯乙酸甲酯。3 种催化剂分别为 CuBr、CuCl 和 FeCl<sub>2</sub>。实验中采用了 4 种配体: N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TMEDA)、1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三乙基四胺 (HMTETA)、N, N, N', N'-四乙基二乙基三胺 (TEDETA)、2, 2'-联二吡啶 (bpy)。除了 FeCl<sub>2</sub> 和 bpy 购自上海化学试剂公司外, 其它原料均来自 Aldrich。

### 1.2 聚合体系

单体与催化体系的物质的量比为  $n$  (乙烯基双

\* 收稿日期: 2005—08—06

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助 (03KJB150027)

作者简介: 张静志 (1978—), 女, 浙江象山人, 硕士; 2—本院 2004 届毕业生; 联系人: 俞强。

键)/ $n$  (催化剂)/ $n$  (引发剂)/ $n$  (配体) = 100/1/1/1。先在配有硅橡胶盖的 5 mL 样品瓶中准确称量单体和催化剂, 用微量注射器加入配体, 然后将样品瓶密封, 用氮气置换空气并摇晃, 使单体、催化剂和配体溶解分散均匀。最后用微量注射器向瓶中加入引发剂, 摇匀后立即进行实验。

### 1.3 聚合反应动力学

在示差扫描量热计 (DSC, Pyris-1, 美国 Perkin-Elmer 公司) 上进行聚合反应。精确称取 20 mg 配制好的反应混合物于小坩埚并置于 DSC 中, 通氮气 5 min 后以 500 °C/min 的升温速率快速升温至所需的反应温度 (100 °C), 在此温度下进行等温反应。反应过程中维持氮气氛围, 由 DSC 记录等温反应过程中热焓 ( $dH/dt$ ) 随时间的变化。对 DSC 谱图进行以下处理, 可以得到聚合反应速率曲线和双键转化率曲线。

$$R_p = \frac{dH/dt}{\Delta H_0^{\text{theor}}} \quad (1)$$

$$C = \frac{\int_0^t dH/dt}{\Delta H_0^{\text{theor}}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{\text{theor}}} \quad (2)$$

式中,  $R_p$  是聚合速率,  $C$  是双键转化率,  $\Delta H_t$  是反应到  $t$  时刻所释放出的热量,  $H_0^{\text{theor}}$  是甲基丙烯酸酯双键的理论反应热, 其值为 54.8 kJ/mol<sup>[1]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过渡金属卤化物对 ATRP 的催化作用

ATRP 是由过渡金属卤化物催化引发的, 在苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯等 ATRP 体系中已经有使用铜、铁、铷、钕等过渡金属卤化物作为催化剂的成功报道。选择 3 种常见的过渡金属卤化物 CuBr、CuCl 和 FeCl<sub>2</sub> 作为催化剂, 考察它们在二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合体系中的催化作用。

图 1 是使用 3 种过渡金属卤化物时二甲基丙烯酸酯的 ATRP 聚合速率曲线。显然, 这 3 种过渡金属卤化物均可以与卤代烃发生氧化还原反应生成活性自由基, 从而引发二甲基丙烯酸酯的 ATRP 交联聚合。比较图 1 中 3 条曲线, 可以得到 3 种过渡金属卤化物的催化活性顺序从大到小为 FeCl<sub>2</sub>、CuBr、CuCl。

ATRP 机理一般认为低价态的过渡金属从休眠链夺取卤原子 X, 生成高价态的过渡金属和活性自

由基, 即可与单体进行加成。另一方面, 活性自由基又可从高价态的过渡金属化合物得到卤原子变成休眠链。这一过程反复进行, 即可生成链聚合物<sup>[6]</sup>。

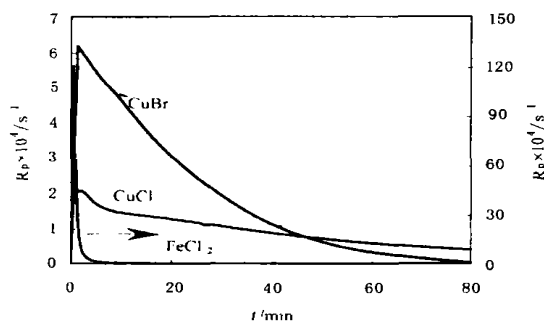


图 1 过渡金属卤化物对 ATRP 交联聚合速率的影响

Fig. 1 Effect of the transition metal halide on polymerization rate of ATRP

在引发剂和催化剂浓度一定时, 活性自由基浓度取决于活化速率常数和去活化速率常数。对于氯化亚铁来说, 由于 Fe<sup>2+</sup> 非常活泼, 容易被氧化, 因此其活化速率常数很大, 去活化速率常数很小, 导致聚合体系中自由基浓度很高, 聚合速率很快。对于 CuBr 和 CuCl 在原子转移过程中碳—卤键的断裂来说, 由于 C—Br 的键能小于 C—Cl 的键能, Br 作为离去基团更易断裂形成活性自由基。

图 2 是 3 种过渡金属卤化物作为催化剂时 ATRP 交联聚合的双键转化率曲线。FeCl<sub>2</sub> 催化体系的双键转化率增加很快, 反应 20 min 后达到稳定, 最终双键转化率约为 80%。CuBr 催化体系双键转化率的增加相对前者较慢。CuCl 催化体系双键转化率的增加最慢, 最终转化率最低。实验结果表明, 双键的最终转化率与聚合速率快慢有关, 聚合速率越快, 最终的双键转化率也越高。

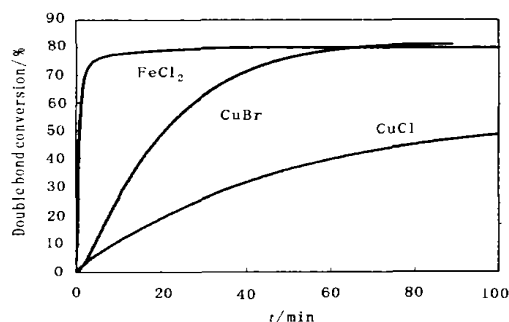


图 2 过渡金属卤化物对 ATRP 交联聚合双键转化率的影响

Fig. 2 Effect of the transition metal halide on double bond conversion of ATRP

值得注意的是, 所有的二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合体系最终的双键转化率都没有达到

100%，这是由于交联网络的特性所决定的。随着交联聚合的进行，交联网络不断的发展，使聚合体系的扩散限制越来越严重，且交联网络也会束缚一部分悬挂双键，这些都会导致双键不能完全反应。

## 2.2 配体对 ATRP 交联聚合的影响

配体是 ATRP 催化体系的重要组分，可以调节过渡金属的氧化还原特性，以自身的立体效应供给催化剂以适当的选择性，同时还可以改善催化剂在反应物中的溶解性能<sup>[7]</sup>。分别考察了 4 种不同含氮配体对二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合的影响，不同配体体系的聚合反应速率曲线如图 3 所示。

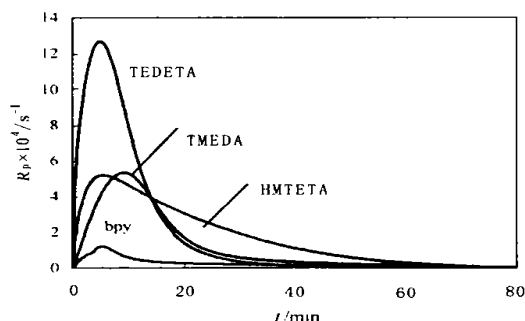


图 3 配体对 ATRP 聚合速率的影响

Fig. 3 Effect of the ligand on polymerization rate of ATRP

配体的结构对二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合行为有重要影响。bpy 由于它在单体中的溶解性不好，产生的催化活性中心浓度很低。此外由于 bpy 上氮原子是  $sp^2$  杂化，不易给出孤对电子，与过渡金属的配位能力较差，导致对 ATRP 的催化能力较低，聚合速率较慢。TEDETA、HMTETA 和 TMEDA 都是脂肪胺类化合物，氮原子是  $sp^3$  杂化，与过渡金属的配位能力较强，它们的 ATRP 聚合速率都比 bpy 快。HMTETA 中氮原子上相连的都是甲基，TMEDA 中氮原子上相连的是乙基，而 TEDETA 其中间的氮原子上相连的是氢原子，空间位阻更小，与过渡金属的配位能力最强，因此聚合反应速率最快。同时配体会使活性链和休眠链之间达到可逆平衡的时间不同，从聚合速率图上可以看出，HMTETA 作配体时达到平衡（聚合速率最快）的时间最短。

图 4 是不同配体对 ATRP 交联聚合双键转化率的影响。TEDETA 为配体的聚合体系双键转化率增加最快，最终的双键转化率也最高；对于 bpy 体系，经过 80 min 反应后，双键转化率还不到 20%。显然，配体与 PEGDMA 交联聚合双键转化率的关系与配体对聚合速率的影响有关，聚合速率

越快，双键转化率越高。

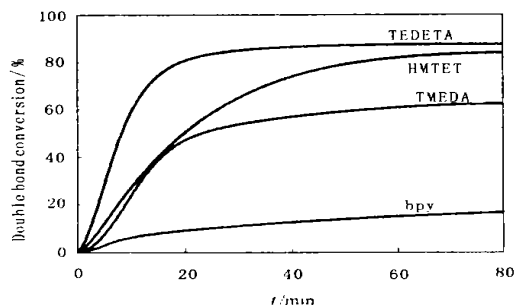


图 4 配体对 ATRP 双键转化率的影响

Fig. 4 Effect of the ligands on double bond conversion of ATRP

## 2.3 温度对聚合的影响

图 5 和图 6 分别是反应温度对二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合速率和双键转化率的影响。升高温度会使引发剂分解速率加快，较高的温度也会使聚合物卤化物的反应活性增强，从而导致自由基浓度上升。因此，随着温度升高，聚合速率呈增加趋势，双键的反应加快。

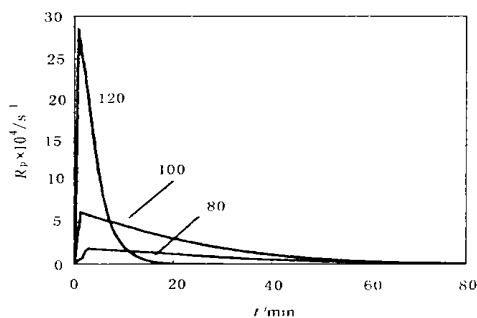


图 5 反应温度对 ATRP 聚合速率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on polymerization rate of ATRP

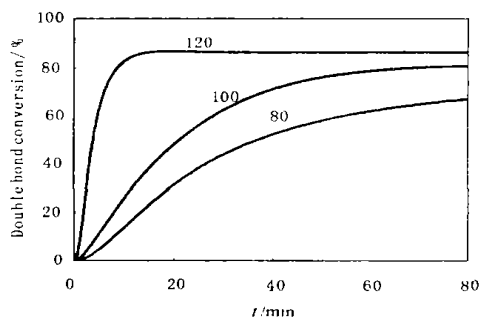


图 6 反应温度对 ATRP 双键转化率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on double bond conversion of ATRP

另一方面，随着反应温度升高，二甲基丙烯酸酯 ATRP 交联聚合的最终双键转化率也随之增大。这是因为随反应温度升高，聚合体系内各反应物的运动能力加强，交联网络对扩散的限制作用减弱，增加了活性链与悬挂双键以及单体双键的反应几

率, 从而导致最终双键转化率增加。虽然温度升高后交联网络形成速度的加快, 这会增强交联网络对扩散的限制作用, 对单体双键和悬挂双键的进一步反应带来不利影响, 但从实验结果看, 升高温度对双键转化的促进作用似乎更强。

根据 ATRP 的机理,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [P^\bullet] = k_p^{\text{app}} [M] \quad (3)$$

式中  $k_p^{\text{app}} = k [M]$  为表观速率常数, 则(3)式为:

$$\frac{R_p}{[M]} = \frac{R_p}{[M]_0 (1-C)} = k_p^{\text{app}} = k_p [M] [P^\bullet] \quad (4)$$

对图 5 和图 6 的实验数据进行处理, 以  $k_p^{\text{app}}$  对双键转化率作图, 结果见图 7。

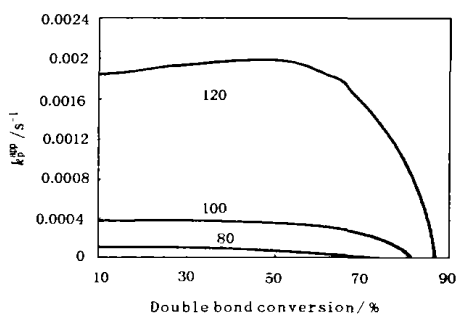


图 7 不同温度下随双键转化率的变化曲线

Fig. 7  $k_p^{\text{app}}$  versus double bond conversion for the ATRP of PEGDMA at different temperatures

从图 7 可以看出, 在很大的转化率范围内  $k_p^{\text{app}}$  基本不变。根据 Arrhenius 关系式求出 PEGDMA 的 ATRP 交联聚合表观活化能为 81.5 kJ/mol。该数值与甲基丙烯酸酯 ATRP 的反应活化能 ( $E_a =$

32.4 kJ/mol<sup>[8]</sup>) 相比, PEGDMA 的 ATRP 聚合反应的活化能高得多。

## 参考文献:

- [1] Cook W D. Photopolymerization Kinetics of Oligo (ethylene Oxide) and Oligo (methylene) Oxide Dimethacrylates [J]. J Polym Sci, Polym Chem, 1993, 31 (6): 1 053—1 067.
- [2] Anseth K S, Wang C M, Bowman C N. Reaction Behavior and Kinetic Constants for Photopolymerizations of Multi (meth) acrylate Monomers [J]. Polymer, 1994, 35 (10): 3 243—3 250.
- [3] Anseth K S, Anderson K J, Bowman C N. Radical Concentrations, Environments, and Reactivities During Crosslinking Polymerizations [J]. Macromol Chem Phys, 1996, 197 (5): 833—848.
- [4] Anseth K S, Bowman C N, Peppas N A. Polymerization Kinetics and Volume Relaxation Behavior of Photopolymerized Multifunctional Monomers Producing Highly Crosslinked Networks [J]. J Polym Sci, 1994, 32 (2): 139—147.
- [5] Yu Q, Zeng F, Zhu S. Atom Transfer Radical Polymerization of Poly (ethylene glycol) Dimethacrylate [J]. Macromolecules, 2001, 34 (6): 1 612—1 618.
- [6] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled Living Radical Polymerization—Habgen Atom—Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu (I) /Cu (II) Redox Process [J]. Macromolecules, 1995, 28 (23): 7 901—7 910.
- [7] Matyjaszewski K, Gobelt B, Paik H, et al. Tridentate Nitrogen—Based Ligands in Cu—Based Atrp: A Structure—Activity Study [J]. Macromolecules, 2001, 34 (3): 430—440.
- [8] Zeng F, Shen Y, Zhu S, et al. Synthesis and Characterization of Comb—Branched Polyelectrolytes. 1. Preparation of Cationic Macromonomer of 2—(Dimethylamino) ethyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 2000, 33 (5): 1 628—1 635.

## Kinetic Behavior of Atom Transfer Radical Polymerization of Dimethacrylates

ZHANG Jing—zhi<sup>1</sup>, JIN Xiao—hong<sup>2</sup>, DU Fen<sup>2</sup>, YU Qiang<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The reaction kinetics for the atom transfer radical polymerization (ATRP) of polyethylene glycol dimethacrylates (PEGDMA) was investigated by differential scanning calorimetry. The effects of transition metal halides, ligands and reaction temperatures on the polymerization rate and double bond conversion were discussed. The results showed that CuBr, CuCl and FeCl<sub>2</sub> could serve as the catalyst to initiate the ATRP of PEGDMA, with the activity order: FeCl<sub>2</sub>, CuBr, CuCl. The structure of ligand strongly influenced the kinetics of the ATRP. The fastest polymerization rate and the highest double bond conversion were observed when TEDETA was used as the ligand. Raising temperature could increase both polymerization rate and double bond conversion. The activation energies for the ATRP of PEGDMA was 81.5 kJ/mol.

**Key words:** dimethacrylate; ATRP; transition metal halides; ligand