

实验 24 苯乙烯的可控自由基聚合

一、 目的要求

- 1、了解苯乙烯进行原子转移自由基聚合的聚合工艺。
- 2、了解自由基聚合实现可控聚合的思路。
- 3、了解影响自由基可控聚合的因素。

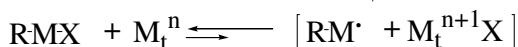
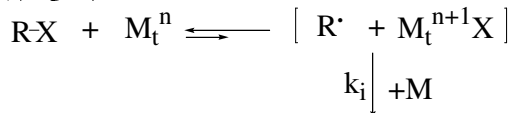
二、基本原理

同离子型聚合相比, 自由基聚合要实现活性聚合存在如下的困难: (1)引发速率慢于增长速率, 活性种难以实现同步增长; (2)自由基活性种之间易发生偶合或歧化终止反应; (3)易发生链转移反应。因此, 增长链难以持续保持活性, 所得聚合物的分子量不易控制, 分子量分布也较宽。

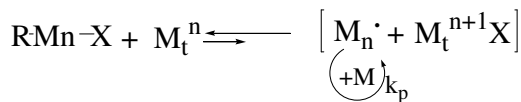
本世纪 80 年代开始,人们通过将活性自由基与某种媒介物可逆形成比较稳定的休眠种的方法,使自由基浓度大幅度下降,有效地抑制了自由基之间的双基终止反应,最终将自由基聚合实现了活性化。但由于动力学原因,还不能完全避免自由基之间的双基终止反应,因此准确地说应将这种活性聚合称为“活性”或可控自由基聚合。

原子转移自由基聚合 (ATRP) 是目前研究比较活跃的一种可控自由基聚合。它是建立在原子转移自由基加成反应 (ATRA) 基础之上的。它的聚合机理如下:

引发反应:



增长反应:



首先, 低价态的过渡金属从引发剂有机卤化物分子 RX 上夺取卤原子生成高价态的过渡金属, 同时生成自由基 $\text{R}\cdot$, $\text{R}\cdot$ 加成到烯烃的双键上, 形成单体自由基 $\text{RM}\cdot$, 随后 $\text{RM}\cdot$ 又与高价态的过渡金属反应得到 RMX , 过渡金属由高价态还原为低价态, 以上是引发反应过程。增长过程同引发过程相象, 所不同的只是卤化物由小分子的有机卤化物分子变成大分子卤代烷 RMX 。从上面的反应式可以看出, 自由基的活化-失活可逆平衡远趋于休眠种方向, 即自由基的失活速率远大于卤代烷的活化速率, 因此体系中自由基的浓度很低, 自由基之间的双基终止得到有效的控制。而且, 通过选择合适的聚合体系组成 (引发剂/过渡金属卤化物/配位剂/单体), 可以使引发反应速率大于 (或至少等于) 链增长速率。同时, 活化-失活可逆平衡的交换速率远大于链增长速率。这样保证了所有增长链同时进行引发, 并且同时进行增长, 使 ATRP 显示活性聚合的基本特征: 聚合物的分子量与单体转化率成正比, 分子量的实测值与理论值基本吻合, 分子量分布较窄。由于聚合所得聚合物的末端为 C-X 键, 以其作为引发剂, 加入第二种单体, 可继续进行原子转移自由基聚合, 从而可制备嵌段共聚物。

三、主要试剂和仪器

1、 主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	苯乙烯	聚合级	20g

引发剂	1-苯基溴乙烷	AR	0.185g
催化剂	溴化亚铜	AR	0.143g
配位剂	2,2'-联吡啶	AR	0.313g
溶剂	甲苯	AR	20g
沉淀剂	甲醇	分析纯	150ml

2、 主要仪器

100ml 聚合瓶一只、 磁力搅拌器一套、油浴一套、控温装置一套、真空装置一套、30ml 注射器一支、10ml 一只、高纯氩气、止血钳、医用厚壁乳胶管。

四、实验步骤

1、连接一套抽排装置，用医用厚壁乳胶管与高纯氩气体系连接。

2、将甲苯和苯乙烯中通入高纯氩气进行除氧（氧是自由基聚合的阻聚剂，因聚合体系中自由基浓度很低，故需将体系中的阻聚力消除），20 min。

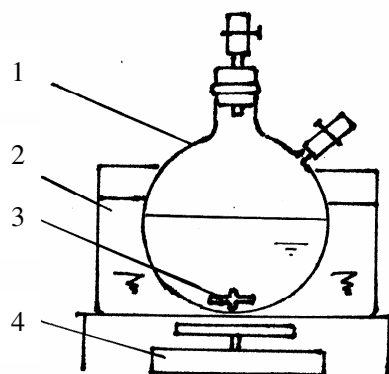


图 2-15 聚合装置

1、聚合瓶 2、油浴 3、磁力搅拌 4、电机

3、聚合瓶中加入磁力转子、溴化亚铜 0.143g (1mmol)、2,2'-联吡啶 0.313g (2mmol)，连接抽排装置上。体系抽真空-充氩气反复进行三次。

4、称取引发剂 0.185g、单体 20g、甲苯 20g，混匀。用注射器加入到聚合瓶中。聚合瓶置于冷冻盐水中，将聚合体系抽真空-充氩气反复进行三次。

5、聚合瓶置于 110℃油浴中进行聚合。约 10h 后结束聚合，将聚合液倒入大量的乙醇中沉淀，然后过滤，凉置，置于真空烘箱中（40-50℃）干至恒重。

五、 实验拓展

1、相对分子质量~转化率曲线的测定

同其它活性聚合一样，可控自由基聚合的一个特点是相对分子质量随转化率提高而线性增加。

根据聚合配方，计算出每克聚合液所含单体的重量。

聚合过程中，在预定时间（聚合时间分别为 1.0、2.5、4.0、6.0、8.0h）时用注射器取样（约 5ml 聚合液），称重，计算出样品中所含单体的重量。用乙醇沉淀聚合物，过滤，干燥，称重，计算出转化率。

将所得的样品各称取 10mg，用 5ml 四氢呋喃溶解，配制 GPC 测试用样品。用 GPC 测定样品的相对分子质量及其分布。

根据上面的测试结果做出相对分子质量~转化率曲线。

2、聚苯乙烯-b-聚丙烯酸乙酯共聚物的制备

将实验中所得的聚苯乙烯用四氢呋喃溶解后，用碱性氧化铝吸附其中的过渡金属化合物。滤液倒入乙醇中沉淀，凉置，于真空烘箱中干燥。

取精制后的聚苯乙烯（1mmol），用 20g 甲苯溶解，再加入 20g 丙烯酸乙酯（均通入氩气以除去氧）。100ml 聚合瓶中加入磁力转子、溴化亚铜 0.1434g（1mmol）、2,2'-联吡啶 0.3124g（2mmol），然后按照本实验的操作在 100℃的油浴中进行聚合，可得到聚苯乙烯-b-聚丙烯酸乙酯二嵌段共聚物。

六、 结果与讨论

1、 根据实验结果绘出聚合时间 t 和单体转化率 x 的关系图，即 $-\ln(1-x)$ 与 t 应呈线性关系，这表示聚合过程中自由基的浓度保持不变。试从聚合动力学推导出这一结论。

2、 聚合过程中要进行比较严格的除氧操作，如果体系中有微量的氧存在，分析对聚合反应和聚合物会有怎样的影响。

3、 可控自由基聚合与活性阴离子聚合相比，有那些优点和缺点？

七、 背景知识

1、目前研究比较活跃的其它可控自由基聚合主要有以下几种：（1）基于引发转移终止剂（**Iniferter**）的“活性”自由基聚合。（2）链增长自由基被氮氧稳定自由基（如 **TEMPO**）可逆钝化的“活性”自由基聚合。（3）可逆加成-碎裂链转移（**RAFT**）剂的可控自由基聚合。它们实现活性聚合的思路都是将活性自由基与某种媒介物可逆形成比较稳定的休眠种的方法，使自由基浓度大幅度下降，有效地抑制了自由基之间的双基终止反应，从而将自由基聚合实现了活性化。

2、以上的各种可控自由基聚合各有特点。例如，**TEMPO** 法较适用于苯乙烯的聚合，而不适用于其它的单体；**iniferter** 所得聚合物的分子量分布较宽；**RAFT** 适用的单体范围广泛，但引发剂的合成十分繁琐，因此研究群体较少；**ATRP** 相对有较多的优点，如适用的单体很广泛，原料也易得到，是目前可控自由基聚合中研究最为活跃的一个方向，但 **ATRP** 需使用大量的过渡金属催化剂，因此聚合后残余催化剂的脱除问题难以解决，等等。

3、可控自由基聚合的一大缺点是聚合速率过慢，这是由于聚合体系中活性种的浓度很低造成的；可控自由基聚合的另一大缺点是聚合物的分子量难以做到很高，因为它毕竟实现的是可控聚合，换言之，是聚合过程对聚合物的分子量、分子量分布以及分子结构在一定程度上可控，但是活性种之间的双基终止还不能完全避免，因而不是真正的活性聚合。高分子量的聚合物的生成需很长时间，在此聚合过程中，双基终止所占的比例要大为增加，因此可控自由基聚合难以做出很高分子量的聚合物。因此，可控自由基目前限于理论基础研究、聚合物改性、各种新型聚合物的制备等。要实现大批产品的工业化，还需解决许多问题。