

TEMPO 调控下的苯乙烯光聚合

黄剑莹¹, 邹友思²

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002; 2. 厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005)

摘要 在 UV 光照射下, 以 Irgacure 1103/TEMPO 为引发剂, 实现了苯乙烯的低温光引发可控聚合, 得到了低分散性的聚苯乙烯. 与热引发聚合相比较, 光聚合的反应条件更温和, 聚合速率更快. 探讨了聚合体系中光引发剂及光强等因素的影响, 实现了光聚合产物的扩链反应.

关键词 UV 光聚合; 氮氧自由基可控聚合; 苯乙烯

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)08-1689-05

1993 年, Georges 等^[1]第一次成功地实现了 TEMPO 作为调控介质的自由基可控聚合. 二十多年来, 稳定氮氧自由基聚合得到了很大的发展, 可实现分子量在 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 范围内可控, 多分散性系数可控制在 1.1 以下. 但这些研究都集中在热聚合体系中, 而有关光聚合体系的研究较少, TEMPO 调控下光引发剂可控自由基聚合的研究尚处于起步阶段^[2]. 早期的工作主要集中在对 C—O 键在紫外光照射下的断裂可能性及条件进行论证^[3,4]. 目前主要的研究有在含有微量氧存在下对反应型受阻胺进行本体光聚合^[5,6]; 以 TEMPO 类衍生物为调控介质, 研究甲基丙烯酸甲酯的光引发聚合^[7]; 通过引入烷氧胺结构单元, 在紫外光照条件下合成嵌段聚合物^[8].

由于光聚合避免了热聚合过程中所需的高温条件, 以及光聚合自身独特的优势, 如聚合速度快, 操作简单, 反应温度低等, 光引发剂可控自由基聚合的研究已逐渐引起了研究者的关注, 有望利用光聚合的优势开发反应迅速并可获得窄分子量分布聚合产物的聚合方法.

本文以 Irgacure 1103/TEMPO 为引发剂, 在紫外光照射下, 进行苯乙烯低温光引发的自由基光聚合反应, 制得了低分散性的聚苯乙烯, 研究了聚合体系中光引发剂及光强等因素对聚合反应的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St, 中国医药集团上海试剂有限公司), 碱洗, 减压蒸馏后使用; 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 中国医药集团上海试剂有限公司), 经蒸馏纯化后使用; 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物(TEMPO, 美国 Aldrich 公司), 直接使用; 光引发剂 α -羟烷基苯酮(Irgacure 1103, 美国 Ciba 公司), 直接使用.

聚合物的相对分子质量及其分布用 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪测定, 测定温度为 40 °C, 以四氢呋喃(THF)为淋洗剂, 流速 1.0 mL/min, 以单分散性聚苯乙烯为标样; 氢核磁共振谱(¹H NMR)使用 Varian Unity Plus-500 核磁共振仪测定, 以质量体积分数为 5% 的 CDCl₃ 为溶剂, 25 °C, TMS 为内标. ZWLH-5 型紫外老化试验箱, 天津市华北实验仪器有限公司, 照射功率 500 W, 紫外线中心照距 470 ~ 500 nm. 环球牌型自动量程照度计(Auto-Range Illuminance-Meter), 北京师范大学光电仪器厂.

1.2 实验方法

按照设计配方准确称量 TEMPO、单体和引发剂 Irgacure 1103 (TEMPO 与引发剂的摩尔比为 1.2:1), 在棕色瓶中混合均匀后, 分装在玻璃安瓶中, 通氮气驱除氧气后熔封安瓶. 辐照源采用 500 W 的紫外光源. 当光源照射样品达到预定辐照时间后, 关闭光源, 取出样品终止反应.

收稿日期: 2007-12-03.

联系人简介: 黄剑莹, 女, 博士, 助理研究员, 主要从事活性自由基聚合研究. E-mail: huangjyxmu@hotmail.com

2 结果与讨论

2.1 反应容器的选择

目前的可控光聚合研究领域,主要有三类反应器材:石英反应器^[9]、塑料薄膜袋^[7,10]和玻璃反应器.石英反应器可以避免实验中由于容器之间的差异所造成的实验误差,如容器对紫外光的吸收等.然而保持石英容器反应体系的密闭和低的含氧量却比较困难.在反应过程中不断通入惰性气体可以降低反应体系中的氧浓度^[9].但随着反应的进行,越来越多的单体将随着反应时间的延长而被惰性气体所带走.可控光聚合实验需要长时间的紫外光照射,要求反应容器有很好的密闭性能.在实验中发现,虽然塑料薄膜袋^[7,10]操作简单、方便,但其在热封后经过长时间的紫外光照射后均出现薄膜袋收缩、破裂的现象,难以保持好的密封性能,而且塑料在紫外光照射下会出现自由基生成、老化等现象,增加了反应体系的复杂程度和不可控因素.

以目前的实验条件,我们选择了玻璃容器作为可控光聚合的反应容器.将反应物分装在玻璃安瓶中,通氮气驱除氧气后熔封安瓶.考虑到玻璃容器可能存在的对紫外线吸收等因素,采用尺寸一致的玻璃容器.通过多次的重复实验发现玻璃容器基本能满足实验要求.在实验中选用了裂解型光引发剂 Irgacure 1103 作为引发剂,此引发剂引发效率良好,同时避免了夺氢型光引发剂所需要的氢供体的引入,降低了光引发体系的复杂程度.

2.2 TEMPO 调控下苯乙烯的活性自由基光聚合

2.2.1 聚合过程的动力学特征 在活性聚合体系中,由于没有链终止反应,理想的聚合过程动力学曲线应是一条直线.因此考察聚合过程的动力学曲线,是检验该聚合体系是否为活性聚合的重要依据.同时,聚合过程中产物分子量和转化率是否成线性增长,多分散性系数是否保持较低值也是衡量聚合体系是否为活性聚合体系的重要标志.

在 50 °C, $(1480 \pm 20) \times 100$ lx 光强条件下,进行苯乙烯的紫外光引发自由基聚合反应.当用紫外光照射样品达到预定辐照时间后,关闭光源,取出样品后立刻放入冰浴中冷却以终止反应,并对其进行转化率和分子量的测定.

图 1 为聚合过程的动力学曲线,实线是 UV 光聚合条件下得到的动力学曲线,与时间基本呈线性变化;虚线是热聚合条件下得到的动力学曲线^[11].通过比较发现,50 °C 下,用 UV 光照射反应 10 h,该聚合体系的转化率可以达到 99%.而在 TEMPO 调控下的苯乙烯热聚合则需要在 125 °C 下,反应 69 h 才能达到 90% 的转化率^[11].与稳定氮氧自由基调控下的热聚合反应相比,苯乙烯的光聚合的反应条件温和,即可在较低温度下进行,聚合速率加快.

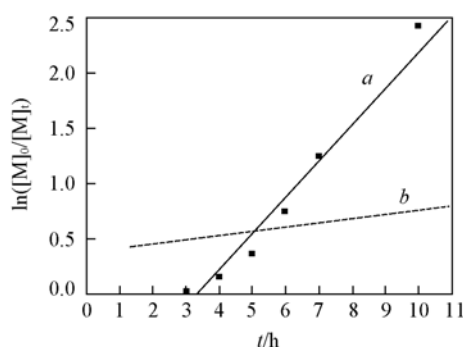


Fig. 1 Curve of $\ln([M]_0/[M]_t)$ as a function of time of the St polymerization in bulk mediated by TEMPO

8.74 mmol St, 0.03 mmol Irgacure 1103, 0.04 mmol TEMPO, $(1480 \pm 20) \times 100$ lx, 50 °C. a. UV-irradiated polymerization; b. thermal-irradiated polymerization.

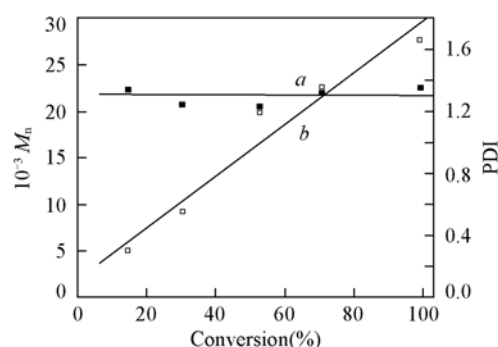


Fig. 2 M_n and PDI vs. conversion plots of the St photo-polymerization in bulk mediated by TEMPO

8.74 mmol St, 0.03 mmol Irgacure 1103, 0.04 mmol TEMPO, $(1480 \pm 20) \times 100$ lx, 50 °C. a. PDI; b. M_n .

图 2 为数均分子量和多分散性系数随转化率的变化曲线.分子量与转化率同步增长,多分散性系

数均小于 1.4. 图 1 和图 2 显示出该聚合体系是一个可控的自由基聚合反应.

2.2.2 光引发剂浓度的影响 在光聚合体系中, 引发剂浓度的增加可引起体系光密度的增加, 使引发剂吸收的光能增大, 链增长速率也增大至一定值^[12]. 但引发剂浓度增大会使得引发自由基的数量增多, 于是就会产生缩短反应的诱导期和增大自由基的偶合反应等现象. 显然后者并不利于聚合过程.

为了考察 TEMPO 调控下的光聚合体系适宜的引发剂用量, 在固定 TEMPO 与引发剂 Irgacure 1103 比例的条件下, 引发剂的用量在单体质量的 0.3% ~ 15% 之间变化.

根据加入引发剂的用量, 可以计算得到聚合物的理论分子量:

$$M_n(\text{Theo.}) = (\text{单体质量} / \text{引发剂的摩尔数}) \times \text{Conversion}(\%)$$

其中 Conversion(%) 为转化率. 引发剂的浓度越大, 理论分子量越小.

控制聚合体系的光照时间, 使聚合体系的转化率达到 98% 以上, 对得到的聚合物进行 GPC 测定, 分子量及其分布见表 1. 相应产物的 GPC 谱图见图 3. 由表 1 可见, 当光引发剂质量分数在 1.5% ~ 5% 范围内时, 即理论分子量在 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 范围内时, 实测分子量和理论分子量的误差较小(< 25%). 当光引发剂质量分数小于 1.5% 或大于 5% 时, 即理论分子量小于 3×10^4 或大于 1×10^5 时, 二者之间的误差增大.

Table 1 Controlled range of molecule weight *

No.	Irgacure 1103 (mass fraction, %)	$10^{-4} M_n(\text{Theo.})$	$10^{-4} M_n(\text{Exp.})$	PDI	Diff. (%)
1	15	0.5	1.08	1.28	116
2	7.5	2	2.77	1.28	39
3	5	3	3.09	1.21	0.03
4	2.5	6	5.98	1.21	0.3
5	1.5	10	7.58	1.35	24
6	1	15	8.15	1.26	48
7	0.5	30	9.48	1.49	68
8	0.3	50	9.91	2.07	80

* UV initiated polymerization of St(8.74 mmol), $(1480 \pm 20) \times 100$ lx using a 1:1.2 (molar ratio) mixture of Irgacure 1103 to TEMPO at 50 °C.

图 3 所示的 GPC 曲线呈单峰分布, 分子量分布较窄. 由图 3 可见, 随着引发剂投入量的减小, 即理论分子量的增大, 得到聚合物的 GPC 的淋出时间逐渐减小, 实测分子量逐渐增大.

在光聚合体系中, 光引发剂是主要的吸光物质. Bush 等^[13]推导了最大固化速率和厚度及引发剂含量的关系, 发现光引发剂质量分数越大时, 光穿透的厚度越小. 当引发剂质量分数大于 5%, 光引发时产生的自由基会因含量太大而相互猝灭, 降低其引发效率, 且光引发剂浓度过高, 会导致底层的吸收光强太小, 表层和底层的聚合速率不一致, 从而降低了分子量的控制效果. 当引发剂质量分数小于 1.5% 时, 由于体系的粘度增大, 链增长自由基扩散缓慢, 容易引起偶合和歧化终止反应, 影响大分子量产物的生成, 产物的分子量变化不大. 因此, 在 TEMPO 调控的苯乙烯光聚合体系中, 引发剂用量的适宜范围是 1.5% ~ 5%, 分子量在 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 范围内可控.

2.2.3 聚合过程中光强的影响 动力学研究结果表明^[9], 在其它条件固定不变的情况下, 聚合过程的表现速率随着光强的增加而增大. 固定反应体系其它反应条件不变, 降低了样品光照处的光强, 考察在较低的光照强度下, TEMPO 调控下苯乙烯的光聚合反应.

图 4 为数均分子量和多分散性系数随转化率的变化曲线. 分子量与转化率同步增长, 多分散性系数保持在 1.4 ~ 1.5 之间. 图 5 为动力学曲线, 其中实线表示照度为 $(400 \pm 2) \times 100$ lx 条件下测得的动

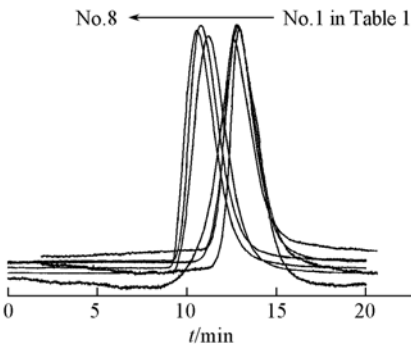


Fig. 3 GPC curves of PST with different designed molecule weights

$(1480 \pm 20) \times 100$ lx, 50 °C.

力学曲线, 虚线表示照度为 $(1480 \pm 20) \times 100$ lx 条件下测得的动力学曲线.

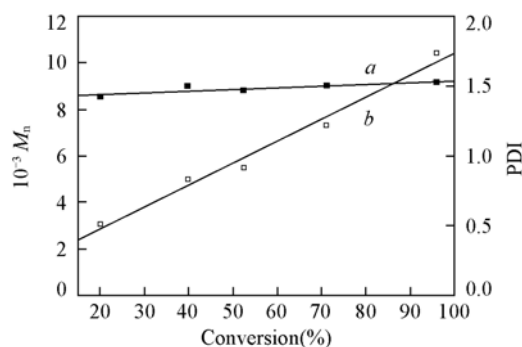


Fig. 4 M_n and PDI vs. conversion plots of the St photo-polymerization in bulk mediated by TEMPO
St 8.74 mmol, Irgacure 1103 0.03 mmol, TEMPO 0.04 mmol, at $(400 \pm 2) \times 100$ lx, 50 °C.
a. PDI; b. M_n

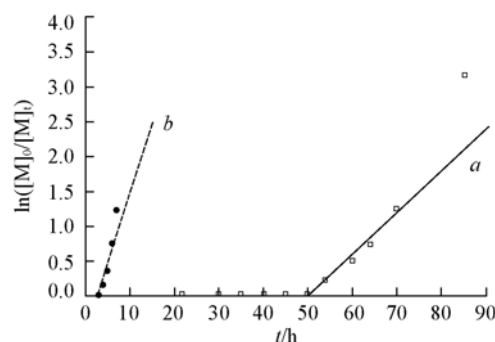


Fig. 5 Curve of $\ln([M]_0/[M]_t)$ as a function of time of the St photo-polymerization in bulk mediated by TEMPO
8.74 mmol St, 0.03 mmol Irgacure 1103, 0.04 mmol TEMPO, 50 °C. a. $(400 \pm 2) \times 100$ lx; b. $(1480 \pm 20) \times 100$ lx.

与较高光强条件下得到的图 2 和图 3 比较, 在低的光强条件下, 动力学曲线仍保持随反应时间增长呈线性变化的趋势, 但聚合速率明显降低, 且聚合产物的分散性也有所增大. 可见相同引发剂浓度条件下, 在较低的光强反应条件下得到的聚合物分子量增大; 多分散性系数变大; 聚合速率减缓.

在 UV 光引发的聚合体系中, 若光强小则链引发速率慢, 总的聚合速率低, 单位时间产生的自由基数目较少, 从而导致聚合物的分子量增大; 若光强大, 则单位时间内产生的自由基浓度增加, 聚合速率迅速增大, 而且增大光强将会由更多的能量传递给休眠种, 使 C—ON 键之间的断裂几率增加, 有利于休眠种与活性种之间的平衡控制. 因此在一定的辐照光强范围内, 光强的增大有利于控制 TEMPO 调控下苯乙烯聚合体系聚合物的分子量及其分布.

2.2.4 扩链反应 在聚合反应结束后, 大分子链末端是否仍然保持着活性, 也是衡量反应体系是否是活性聚合的一个重要标志. 用经过纯化的分子量为 2×10^4 , 多分散性系数为 1.16 的聚苯乙烯光聚合产物作为大分子引发剂, 分别引发苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合, 在紫外光照下进行扩链反应.

由表 2 的结果可见, 光聚合得到的产物能在无另加引发剂的条件下, 引发单体继续聚合, 得到窄分布分子量的聚合物, 具有活性聚合物分子量的特征.

Table 2 Extended reaction of PSt irradiated with UV light

Sample	t/h	Conversion(%)	$10^{-4} M_n$	PDI
P(St-b-St)	4.5	43.2	8.22	1.418
P(St-b-MMA)	4.5	27.8	5.91	1.541

* Using PSt($M_n = 2 \times 10^4$, PDI = 1.16) as an initiator, $(1480 \pm 20) \times 100$ lx, at 50 °C.

对扩链后产物的结构进行核磁共振表征, 结果如图 6 所示. 图 6(A) 为 UV 光聚合条件下得到的 P(St-b-St) 核磁共振谱图. δ 1.4 ~ 2.2 为聚合物主链上的 H; δ 3.8 为聚合物末端与 TEMPO 上的氧相连的碳上的 H; δ 6.4 ~ 7.2 为聚合物侧链苯环上的 H; δ 7.4 ~ 8.2 为 Irgacure 1103 光引发剂碎片的 ArH.

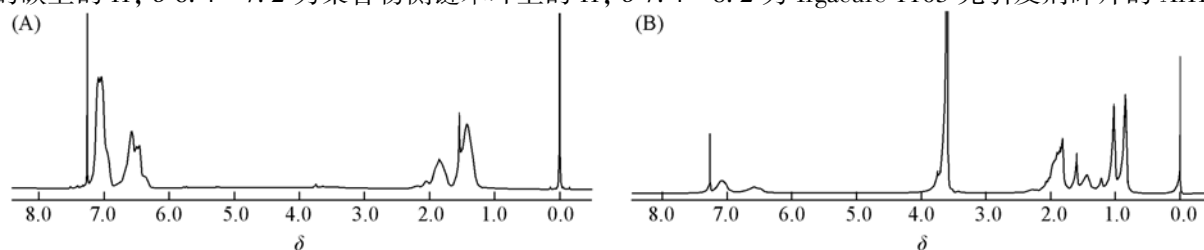


Fig. 6 ^1H NMR spectra of polymer irradiated with UV light
(A) PSt-b-PSt; (B) PSt-b-PMMA.

图 6(B) 为 UV 光聚合条件下得到的 P(St-b-MMA) 核磁共振谱图. δ 1.0 ~ 2.4 为共聚物主链上的 H; δ 3.6 为共聚物中 PMMA 链段上与酯基相连的碳上 H; δ 3.4 为聚合物末端与 TEMPO 上的氧相连的碳上的 H; δ 6.4 ~ 7.2 为共聚物中苯乙烯结构单元的 ArH; δ 7.4 ~ 8.2 为光引发剂碎片的 ArH.

GPC 数据及结构的表征说明 UV 光聚合条件下得到的聚苯乙烯具有活性聚合物的特征, 可作为大分子引发剂在 UV 光引发下进行进一步的扩链反应.

3 结 论

实现了低温条件(50 °C)下的苯乙烯在 TEMPO 调控下的可控自由基光聚合, 得到的产物分子量可控, 具有活性聚合反应的特征. 与 TEMPO 调控下的热聚合相比, 光聚合反应的速率快且条件温和; 在光聚合反应体系中, 引发剂用量的适宜范围是 1.5% ~ 5%, 分子量在 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 范围内可控; 光强的增大可以缩短反应的诱导期, 加快聚合速率, 提高分子量的控制效果.

参 考 文 献

- [1] George M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., *et al.*. *Macromolecules*[J], 1993, **26**(11): 2987—2988
- [2] Scaiano J. C., Connolly T. J., Mohtat N.. *Can. J. Chem. Rev. Can. Chim.* [J], 1997, **75**(1): 92—97
- [3] Hu S., Malpert J. H., Yang X., *et al.*. *Polymer*[J], 2000, **41**(2): 445—452
- [4] Step E. N., Turro N. J.. *Macromolecules*[J], 1994, **27**: 2529—2539
- [5] Liu X. X., Zhang X. H., Wu G. G., *et al.*. *Chin. Chem. Lett.* [J], 2003, **14**(10): 1085—1088
- [6] Liu X. X., Zhang X. H., Zhang X. H., *et al.*. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* [J], 2004, **42**(11): 2659—2665
- [7] LIU Xiao-Xuan(刘晓喧), REN Ya-E(任亚娥), ZHANG Ting(张婷), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(1): 192—195
- [8] Sieczkowska B., Millaruelo M., Messerschmidt M., *et al.*. *Macromolecules*[J], 2007, **40**(7): 2361—2370
- [9] Allen N. S., Mallon D., Sideridou I., *et al.*. *Eur. Polym. J.* [J], 1993, **29**: 1473—1475
- [10] Liu P., Guo J. S.. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2006, **102**(4): 3385—3390
- [11] Georges M. K., Veregin R. P. N., Hamer G. K., *et al.*. *Macromol. Symp.* [J], 1994, **88**: 89—103
- [12] Roffey C. G.; Translated by HUANG Yu-Li(黄毓礼). *Applications of Photo-Polymerized Polymer Materials*(光聚合高分子材料应用) [M], Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing, 1990
- [13] WU Shi-Kang(吴世康). *Guide of Polymer Photochemistry: Fundamentals and Applications*(高分子光化学导论: 基础和应用) [M], Beijing: Science Press, 2003

Notroxide Mediated Radical Polymerization of Styrene Irradiated by TEMPO with UV Light

HUANG Jian-Ying^{1*}, ZOU You-Si²

(1. *Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;*

2. *Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract Nitroxide mediated radical polymerization(NMRP) was employed to synthesize polystyrene in the presence of TEMPO irradiated with UV light at 50 °C. The polymerization exhibited the characteristic of a controlled polymerization. In comparison with the thermal-initiated polymerization, the condition of UV-irradiated polymerization is milder and the rate is faster. The photopolymerization can be realized at 50 °C and the conversion can reach 99% within 10 h. The influence of concentration of photo-initiator and light intensity was discussed. The molecular weight can be controlled in the range of $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ and the higher light intensity is good for controlling the polymerization.

Keywords UV-irradiated polymerization; Nitroxide mediated radical polymerization(NMRP); Styrene
(Ed.: D, Z)