

水溶液中单电子转移活性自由基聚合法制备 新型阳离子共聚丙烯酰胺/丙烯酸酯

丁伟* 刘康 栾和鑫 于涛 曲广森

(东北石油大学化学化工学院,石油与天然气化工省重点实验室 大庆 163318)

摘 要 以咪唑、丙烯腈和溴辛烷等为原料,合成了新型阳离子型可聚合离子液体表面活性剂单体:氯化-1-正辛基-3-(4-丙烯酸丁酯基)咪唑(PMOIH₈)。以2-氯丙酰胺为引发剂,Cu⁰粉/三-(2-二甲氨基乙基)Me₆-TREN为催化体系,采用单电子转移活性自由基聚合法对丙烯酰胺(AM)、PMOIH₈进行了二元共聚合反应,合成了一种新型阳离子共聚丙烯酰胺/丙烯酸酯P(AM/PMOIH)。FT-IR、MS和¹H NMR分析表明,所得聚合物为目标产物,采用GPC测得聚合物的相对分子质量为2×10³~14×10³,相对分子质量分布M_w/M_n在1.21~1.75之间。考察了催化剂、引发剂等因素对聚合的影响。结果表明,降低催化剂用量,聚合反应速率变慢,链增长速率常数k_p^{app}由0.0168 min⁻¹降低至0.0065 min⁻¹,M_w/M_n由1.25~1.71增加至1.32~1.75,引发效率I_{eff}=90.24%;增加引发剂用量,M_w/M_n由1.25~1.71减小至1.21~1.68,k_p^{app}由0.0168 min⁻¹增加至0.0201 min⁻¹,I_{eff}增加至93.17%。

关键词 可聚合离子液体表面活性剂,单电子转移活性自由基聚合,丙烯酰胺,二元共聚合

中图分类号:O631

文献标识码:A

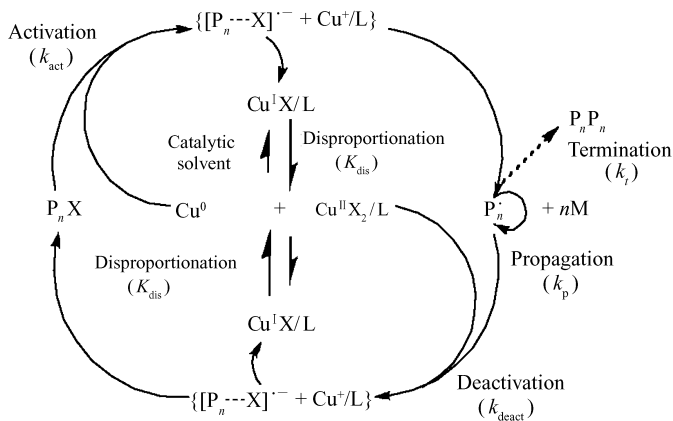
文章编号:1000-0518(2013)06-0648-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20317

单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)^[1]是一种新颖的活性聚合方法,具有反应温度低^[2-3]、催化剂用量小、聚合速率快、产物颜色受其影响小^[4]、能获得超高相对分子质量且分散系数小的聚合物以及适用单体范围广等优点,尤其是能够实现非

活性单体(如氯乙烯^[1,5-7])的活性聚合,其机理如Scheme 1所示^[8],其实质是休眠种和活化种之间的平衡过程,活化剂Cu⁰与含卤素的引发剂发生氧化还原反应,从引发剂上夺取卤元素X生成Cu^IX/L,同时产生自由基P_n·,原位生成的Cu^IX在溶剂化作用和配体的作用下迅速歧化为初生态的Cu⁰和钝化剂Cu^{II}X₂/L,自由基P_n·在引发单体聚合的同时与钝化剂Cu^{II}X₂/L发生氧化还原反应产生Cu^IX/L和休眠种P_n-X·,Cu^IX/L歧化产生的初生态Cu⁰又继续催化聚合的进行,从而控制自由基在较低的浓度,抑制副反应的发生。简而言之,是Cu⁰与P_n-X发生氧化还原反应得到了1个瞬时中间体[P_n---X]⁻自由基阴离子,并迅速异裂为P_n·自由基和X⁻阴离子,X⁻阴离子和Cu⁺/L结合形成Cu^IX/L,从而进入催化循环过程。

SET-LRP能够合成确定官能团聚合物、复杂结构的共聚物和结构规整的大分子,且可以在阻聚剂^[9]和O₂^[10]存在下聚合。比包括ATRP在内的传统的活性自由基聚合方法更为优越。SET-LRP常用



Scheme 1 Mechanism of SET-LRP

X = Cl, Br, I; L = nitrogen based ligand

2012-07-16 收稿,2012-09-28 修回

国家重大科技专项基金(2008ZX05011)资助项目;国家重点基础研究发展规划“九七三”项目(2005CB221300)资助;黑龙江省研究生创新科研项目(YJSCX2008-044HLJ)资助

通讯联系人:丁伟,教授; Tel/Fax:0459-6504071; E-mail:dingwei40@126.com; 研究方向:高分子化学-活性自由基聚合

的主要单体是丙烯酸酯类,包括丙烯酸甲酯(MA)^[11]、丙烯酸乙酯(EA)^[12]、丙烯酸丁酯(BA)^[12]和丙烯酸叔丁酯(*t*BA)^[13]等,但有关丙烯酰胺类单体聚合的报道尚甚少^[14-15],且多以线性聚合物为主。具有两亲性的离子液体表面活性剂^[16-18],与传统的表面活性剂相比,有不同寻常的性质。如咪唑类离子液体C_nmimBr^[19],在水溶液中的临界胶束浓度一般小于相同疏水链长的烷基三甲基溴化铵^[20]。本文以自制的阳离子型可聚合离子液体表面活性剂氯化-1-正辛基-3-(4-丙烯酸丁酯基)咪唑(PMOIH₈)与丙烯酰胺(AM)进行 SET-LRP,制备了新型阳离子共聚丙烯酰胺/丙烯酸酯 P(AM/PMOIH)。所合成的可聚合离子液体表面活性剂同时具有表面活性剂与离子液体的特性,为新的功能单体的聚合研究提供了方向,拓展了离子液体表面活性剂在分子领域中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

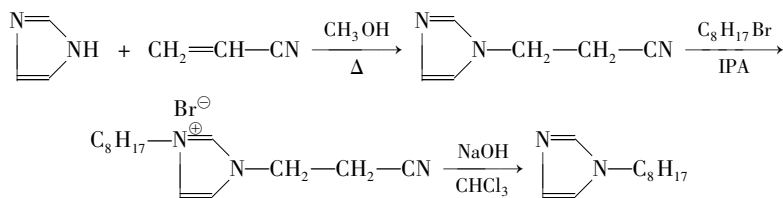
咪唑(C₃H₄N₂,临海市凯乐化工厂),化学纯;丙烯腈(C₃H₃N),甲醇(CH₃OH),氢氧化钠(NaOH),异丙醇(C₃H₈O),二氯甲烷(CH₂Cl₂),氯仿(CHCl₃),三乙胺(C₆H₁₅N),以上试剂均购自天津市大贸化学试剂厂;α-溴辛烷(江苏盐城市龙升精细化工厂);丙烯酰氯(C₃H₃ClO,淄博金彪经贸有限公司);4-氯丁醇(C₄H₉ClO,池州市蓝天化工有限公司);2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT,上海晶纯实业有限公司);无水乙醚(天津市巴斯夫化工有限公司);无水硫酸镁(MgSO₄,天津市科密欧化学试剂有限公司);2-氯丙酰胺(MPC,百灵威科技有限公司);自制二次蒸馏水,除特殊说明外均为分析纯试剂。

Bruker-Tensor27 型 FT-IR 光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片;Waters1515 型 GPC 仪(美国 Waters 公司),流动相为四氢呋喃,柱温 30 ℃,流速 1.0 mL/min;Bruker-400MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),CDCl₃为溶剂,TMS 为内标;LCMSMS 型质谱仪(美国 Waters 公司),毛细管电压 3 kV,一级锥孔电压 8 V,ESI+ 模式。

1.2 实验方法

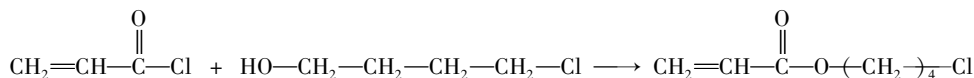
参照文献[21]方法合成六甲基三(2-氨基乙基)胺(Me₆-TREN)。

1.2.1 阳离子型可聚合离子液体表面活性剂氯化-1-正辛基-3-(4-丙烯酸丁酯基)咪唑(PMOIH₈)的合成 参照文献[22]方法合成 1-正辛基咪唑。其合成反应如 Scheme 2 所示。



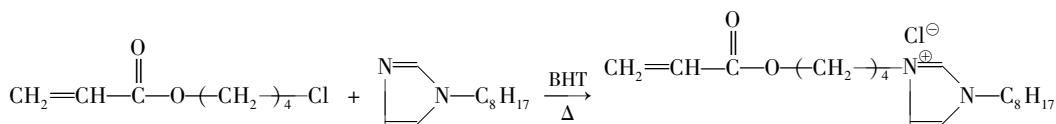
Scheme 2 Synthesis of 1-octyl-1H-imidazole

参照文献[23]方法合成丙烯酸-4-氯丁酯。其合成反应如 Scheme 3 所示。



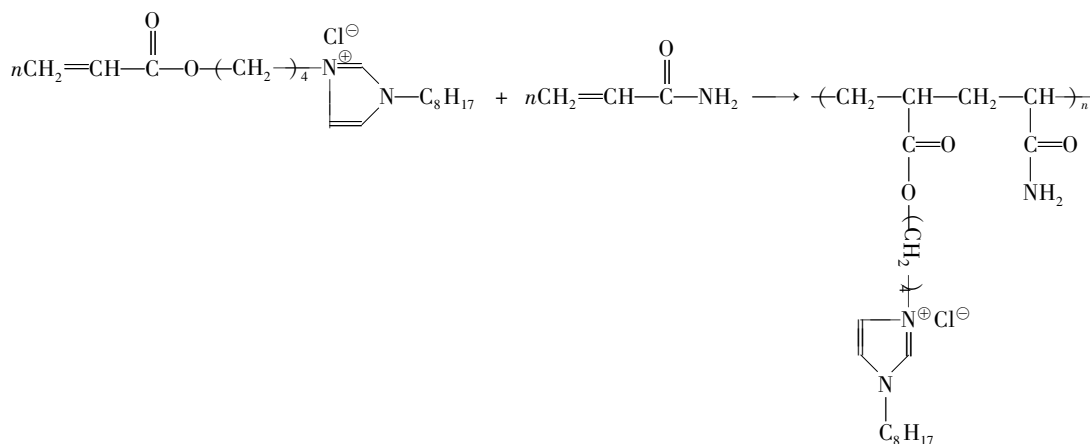
Scheme 3 Synthesis of acrylate-4-chlorobutyl

在四口瓶中分别加入 0.04 mol(8.32 g) 1-正辛基咪唑、0.04 mol 丙烯酸-4-氯丁酯、0.1426 g 2,6-二叔丁基对甲基苯酚(BHT)(作阻聚剂),将四口瓶置于带有磁力搅拌的油浴中,50.0 ℃下恒温搅拌反应 48 h,反应结束后将产物倒入装有乙醚的烧杯中,析出粘稠液体,分液,将粘稠液体用乙醚多次洗涤得到目标产物 PMOIH₈。其合成反应如 Scheme 4 所示。



Scheme 4 Synthesis of PMOIH₈

1.2.2 水溶液中 PMOIH₈ 与 AM 的 SET-LRP 在带有磁力搅拌器的反应瓶中,依次加入溶剂(H₂O)、单体(AM,PMOIH₈)、催化剂(Cu)、引发剂 2-氯丙酰胺(MPC)、CuCl₂后密封反应瓶,通 N₂ 气 20 min,在 N₂ 气保护下,加入配体(Me₆-TREN),密封反应瓶。将反应瓶置于(30.0 ± 0.1) °C 水浴中,反应结束后,将反应物缓慢倒入过量的丙酮中,析出白色沉淀,过滤,真空干燥至恒重。计算产率。其合成反应如 Scheme 5 所示。



Scheme 5 Synthesis of P(AM/PMOIH)

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

2.1.1 PMOIH₈ 的红外光谱分析 图1为合成的单体 PMOIH₈ 的红外光谱图。1619.4 cm⁻¹ 为 C=C 双键的伸缩振动峰,1720.2 cm⁻¹ 为 C=O 键的伸缩振动峰,1561.3 cm⁻¹ 为咪唑环骨架振动峰,1216.2 cm⁻¹ 为咪唑环上 C—N 伸缩振动峰,1164.1 cm⁻¹ 处为咪唑环上 C—H 伸缩振动,2931.1 和 2858.8 cm⁻¹ 为长烷基链上 C—H 伸缩振动峰,由于离子液体具有很强的吸潮性,所以在 3386.2 cm⁻¹ 处出现分子间氢键 O—H 伸缩振动吸收峰。以上产物分析结果表明为目标化合物。

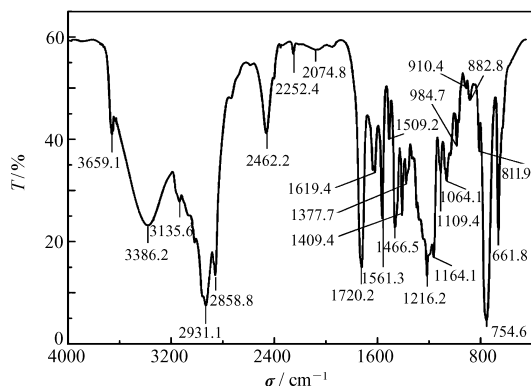


图1 PMOIH₈ 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of PMOIH₈

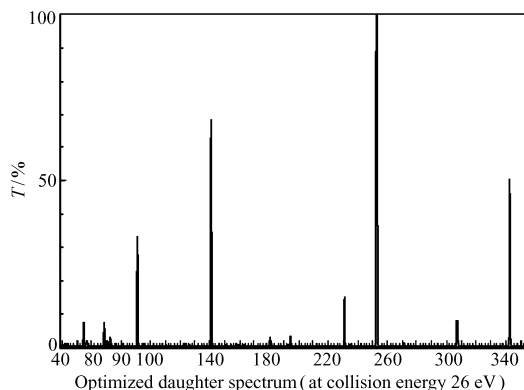
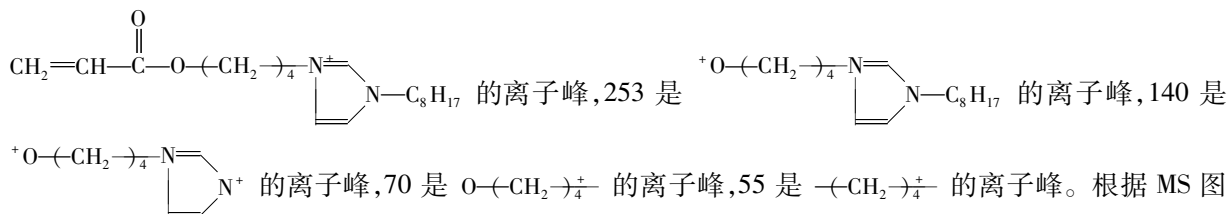


图2 PMOIH₈ 的 MS 谱图

Fig. 2 MS spectrum of PMOIH₈

2.1.2 PMOIH₈ 的 MS 谱分析 图2为单体 PMOIH₈ 的 MS 谱图。由图2可知,342.5 是分子离子峰,即该化合物的相对分子质量为 342.5,这与 PMOIH₈ 的相对分子质量相符。307 是



谱解析可以判断出该化合物的结构与 PMOIH₈ 的结构相符。

2.1.3 PMOIH₈ 的¹H NMR 谱图分析 图3为单体 PMOIH₈ 的¹H NMR 谱图。数据处理结果:¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ: 0.85 ~ 0.88 (t, 3H, Ha), 1.25 ~ 1.27 (m, 10H, Hb), 1.82 ~ 1.88 (m, 4H, Hf, Hg), 3.09 ~ 3.15 (m, 2H, Hc), 4.25 ~ 4.38 (m, 4H, Hd, He), 4.69 ~ 4.72 (t, 2H, Hh), 5.85 ~ 5.87 (d, 1H, Hj), 6.12 ~ 6.14 (t, 1H, Hi), 6.38 ~ 6.42 (d, 1H, Hk), 7.48 ~ 7.51 (d, 2H, Hn, Ho), 7.75 (s, 1H, Hm)。根据¹H NMR 图谱解析可以判断出该化合物的结构与 PMOIH₈ 的结构相符。

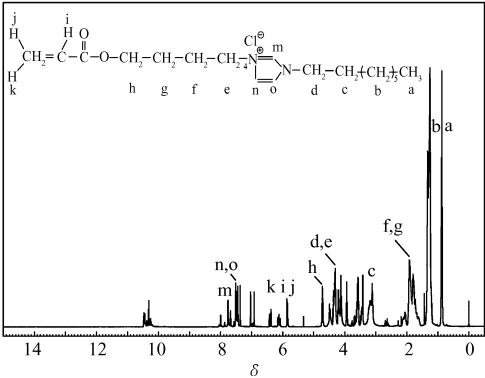


图3 PMOIH₈ 的¹H NMR 谱图
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of PMOIH₈

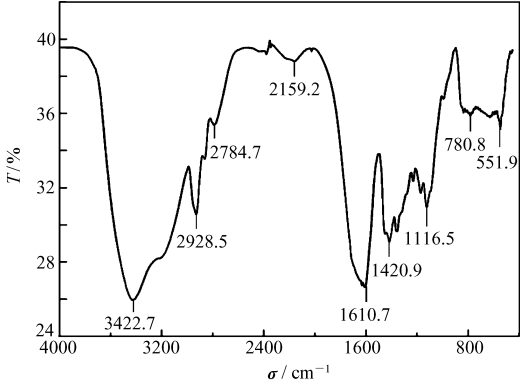


图4 P(AM/PMOIH) 的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectrum of P(AM/PMOIH)
 $n(\text{AM})_0:n(\text{PMOIH}_8)_0:n(\text{MPC})_0:n(\text{Cu})_0:n(\text{Me}_6\text{-TREN})_0:n(\text{CuCl}_2)_0 = 228.6:6.53:1:0.5:0.6:0.1$, reaction time: 30 min

2.1.4 共聚物 P(AM/PMOIH) 的红外光谱 图4为 AM 与 PMOIH₈ 二元共聚物的红外光谱图。551.9 cm⁻¹ 为 C—Cl 吸收峰, 1116.5 cm⁻¹ 为咪唑环上 C—H 伸缩振动, 2159.2 cm⁻¹ 为咪唑环骨架振动峰, 2928.5 cm⁻¹ 为长烷基链上 C—H 伸缩振动峰, 3422.7 cm⁻¹ 处为分子间氢键 O—H 伸缩振动吸收峰, 共聚物中有酰胺和酯 C=O, 图中的大宽峰(1600 ~ 1750 cm⁻¹) 重叠了酰胺和酯 C=O 伸缩振动及酰胺 II 带的振动信号。以上分析结果表明为目标产物。

2.2 影响聚合反应的因素

在下面的叙述中, 若不作说明, 反应条件为: 温度为 30 ℃, $V(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ mL}$, $m(\text{AM}) = 1.42 \text{ g}$ ($c_0(\text{AM}) = 4 \text{ mol/L}$)。

2.2.1 反应时间 固定初始物料比为 $n(\text{AM})_0:n(\text{PMOIH}_8)_0:n(\text{MPC})_0:n(\text{Cu})_0:n(\text{Me}_6\text{-TREN})_0:n(\text{CuCl}_2)_0 = 228.6:6.53:1:0.5:0.6:0.1$, 反应时间对聚合反应转化率的影响如图5所示。

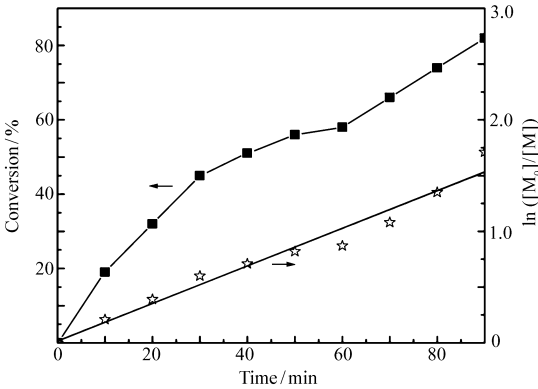


图5 时间对聚合转化率的影响
Fig. 5 Effects of time on the conversion rate

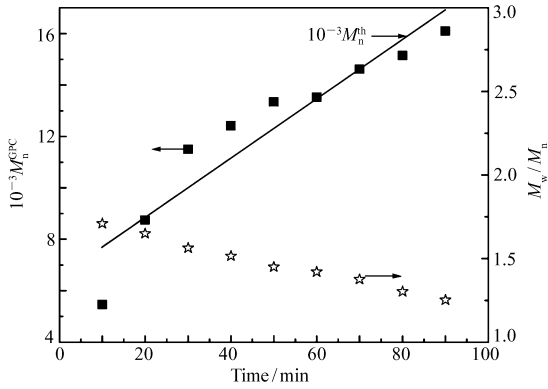


图6 反应时间对聚合物的 M_n 和 M_w/M_n 的影响
Fig. 6 Effects of reaction time on M_n and M_w/M_n of the polymer

从图5可以看出, 转化率随时间呈线性增加, 在反应时间为 90 min 时, 转化率可以达到 82.1% ;

活性种浓度的增加,当单体总量一定时,“链接”到每个活性种上的单体分子数减少,导致 M_w/M_n 由 1.25 ~ 1.71 (图 6) 减小至 1.21 ~ 1.68 (图 10)。说明改变引发剂的用量可以控制聚合反应的相对分子质量分布以及引发效率。

3 结 论

采用单电子转移活性自由基聚合方法, Cu^0 粉/ $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 为催化体系, 2-氯丙酰胺为引发剂, H_2O 为溶剂, 合成了阳离子型可聚合离子液体表面活性剂氯化-1-正辛基-3-(4-丙烯酸丁酯基)咪唑与丙烯酰胺的二元共聚物。红外光谱和 ^1H NMR 及质谱分析表征为目标产物。减少催化剂的用量, 导致对聚合的可控性降低, 引发效率 I_{eff} 由 92.41% 降低至 90.24%, 相对分子质量分布 (M_w/M_n) 由 1.25 ~ 1.71 增加至 1.32 ~ 1.75; 增加引发剂的用量, M_w/M_n 由 1.25 ~ 1.71 减小至 1.21 ~ 1.68, 引发效率 I_{eff} 由 92.41% 增加至 93.17%, 提高了对聚合反应的可控性。

参 考 文 献

- [1] Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, *et al.* Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(43):14156-14165.
 - [2] Eylem T, Adem Z, Tuncer C. Synthesis of Poly (*N*-isopropylacrylamide) with a Low Molecular Weight and a Low Polydispersity Index by Single-electron Transfer Living Radical Polymerization [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, **49**(23):5116-5123.
 - [3] Wang W X, Zhang Z B, Zhu J, *et al.* Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Fluoroalcohol: Dual Control over Molecular Weight and Tacticity [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(22):6316-6327.
 - [4] Ding W, Lv C F, Sun Y, *et al.* Synthesis of Star Polymethyl Acrylate by SET-LRP at Ambient Temperature [J]. *Polym Bull*, 2011, **8**(67):1499-1505.
 - [5] Percec V, Popov A V, Ramirez C E, *et al.* Aqueous Room Temperature Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(18):4940-4941.
 - [6] Percec V, Popov A V, Ramirez C E, *et al.* Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride Initiated with Iodoform and Catalyzed by Nascent Cu^0/Tris (2-aminoethyl) Amine or Polyethyleneimine in Water at 25 °C Proceeds by A New Competing Pathways Mechanism [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, **41**(21):3283-3299.
 - [7] Percec V, Popov A V, Ramirez C E, *et al.* Non-transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride Initiated with Iodoform in Water at 25 °C [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, **42**(24):6267-6282.
 - [8] Guliashvili T, Percec V. A Comparative Computational Study of the Homolytic and Heterolytic Bond Dissociation Energies Involved in the Activation Step of ATRP and SET-LRP of Vinyl Monomers [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, **45**(9):1607-1618.
 - [9] Lligadas G, Percec V. SET-LRP of Acrylates in the Presence of Radical Inhibitors [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, **46**(10):3174-3181.
 - [10] Fleischmann S, Rosen B M, Percec V. SET-LRP of Acrylates in Air [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, **48**(5):1190-1196.
 - [11] Ladislav J S. Precision Synthesis of Covalent and Supramolecular Polymers [D]. Philadelphia: University of Pennsylvania, 2008.
 - [12] Rosen B M, Percec V. Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(11):5069-5119.
 - [13] Lligadas G, Percec V. Synthesis of Perfectly Bifunctional Polyacrylates by Single-Electron-Transfer Living Radical Polymerization [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, **45**(20):4684-4695.
 - [14] Nguyen N H, Rosen B M, Percec V. SET-LRP of *N,N*-Dimethylacrylamide and of *N*-Isopropylacrylamide at 25 °C in Protic and in Dipolar Aprotic Solvents [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, **48**(8):1752-1763.
 - [15] Ding Wei, Lv Chongfu, Sun Ying, *et al.* Synthesis of Zwitterionic Polymer by SET-LRP at Room Temperature in Aqueous [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, **49**(2):432-440.
 - [16] YI Fengping, LI Jizong, CHEN Bin. Research on Ionic Liquid Surfactant [J]. *Acta Chim Sin*, 2008, **66**(2):239-245 (in Chinese).
- 易封萍, 李积宗, 陈斌. 离子液体型表面活性剂研究 [J]. 化学学报, 2008, **66**(2):239-245.

- [17] WANG Jianying, ZHAO Fengyun, LIU Yumin, *et al.* Research on Surface Tension of Series of Room Temperature Ionic Liquids Named 1-Alkyl-3-methylimidazole[J]. *Acta Chim Sin*, 2007, **65**(15):1443-1448 (in Chinese).
王建英, 赵风云, 刘玉敏, 等. 1-烷基-3-甲基咪唑系列室温离子液体表面张力的研究[J]. *化学学报*, 2007, **65**(15):1443-1448.
- [18] Zhou L M, Jiang X H, Li Y T, *et al.* Synthesis and Properties of a Novel Class of Gemini Pyridinium Surfactants[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(23):11404-11408.
- [19] WANG Tengfang, SHANG Yazhuo, PENG Changjun, *et al.* Research on Mixed Nature Between Ionic Liquid Surfactants C₁₂mimBr and Conventional Surfactants[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(11):1159-1165 (in Chinese).
王腾芳, 尚亚卓, 彭昌军, 等. 离子液体型表面活性剂 C₁₂mimBr 与普通表面活性剂混合性质的研究[J]. *化学学报*, 2009, **67**(11):1159-1165.
- [20] Vanyúr R, Biczók L, Miskolczy Z. Micelle Formation of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bromide Ionic Liquids in Aqueous Solution[J]. *Colloids Surf, A*, 2007, **299**(3):256-261.
- [21] Ciampolini M, Nardi N. Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl) amine[J]. *Inorg Chem*, 1966, **5**(1):41-44.
- [22] AO Mingqi. Synthesis and Aggregation Behavior of Imidazolium Gemini Surfactants[D]. Ji'nan: Shandong University, 2010:36-38 (in Chinese).
敖明祺. 咪唑 Gemini 表面活性剂的合成及聚集行为的研究[D]. 济南: 山东大学, 2010:36-38.
- [23] Ding S H, Tang H D, Radosz M, *et al.* Atom Transfer Radical Polymerization of Ionic Liquid 2-(1-Butylimidazolium-3-yl) ethyl Methacrylate Tetrafluoroborate[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, **42**(22):5794-5801.

Synthesis of Novel Cationic Copolymer Acrylamide/Acrylic Acid Ester by Single Electron Transfer Living Radical Polymerization in Aqueous Solution

DING Wei*, LIU Kang, LUAN Huoxin, YU Tao, QU Guangmiao

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Chemistry and Chemical Engineering College of Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract The imidazole, acrylonitrile, bromooctane were used to synthesize a new cationic polymerizable ionic liquid surfactant named chlorinated-1-octyl-3-(4-butylacrylate-based) imidazole (PMOIH₈). Using 2-chloropropylamide (MPC) as the initiator, Cu⁰ powder and tris-(2-dimethylamino ethyl) amine (Me₆-TREN) as the catalyst, a new kind of copolymer acrylamide/acrylic ester was synthesized *via* single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) of acrylamide with PMOIH₈. The resulting polymers were analyzed by FT-IR, MS and ¹H NMR, and the results showed that the polymers were target products. The relative molecular mass and the distribution of the resulting polymer were determined by GPC. The relative molecular mass of polymers is within the range of $2 \times 10^3 \sim 14 \times 10^3$, and the relative molecular mass distribution is within the range of 1.21 ~ 1.75. Various factors which might affect the SET-LRP such as catalyst and initiator were discussed. The results showed that as the amount of catalyst reduced, the polymerization rate decreased and the polymerization rate constant (k_p^{app}) reduced from 0.0168 min^{-1} to 0.0065 min^{-1} , while the relative molecular mass distribution M_w/M_n increased from 1.25 ~ 1.71 to 1.32 ~ 1.75, and the initiator efficiency decreased, $I_{eff} = 90.24\%$. As the amount of initiator increased, the relative molecular mass distribution of the resulting polymer was narrower with M_w/M_n reduced from 1.25 ~ 1.71 to 1.21 ~ 1.68, while the polymerization rate constant (K_p^{app}) increased from 0.0168 min^{-1} to 0.0201 min^{-1} , and the initiator efficiency increased, $I_{eff} = 93.17\%$.

Keywords polymerizable ionic liquid surfactant, single electron transfer living radical polymerization, acrylamide, binary copolymerization