

H₂O₂/FeCl₃ 在缺电子类烯烃 自由基聚合中的应用研究

邓剑如[†], 钟隆, 庞爱民, 唐根, 崔敏
(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:介绍了一种用于缺电子类烯烃自由基聚合的引发体系,此引发体系使用 H₂O₂ 和 FeCl₃ 两种经济、环保的原料,实现了丙烯酸、甲基丙烯酸等水溶性单体在水中的自由基聚合,同时实现了丙烯腈在水中的连续水相沉淀聚合及在 DMSO、DMF 中的自由基聚合.结果表明,该引发体系在较低的引发剂浓度和较低的反应温度(30~60℃)下,合成的聚丙烯酸钠分子量在 1.0×10⁶~2.0×10⁶ 之间,聚甲基丙烯酸钠分子量在 1.0×10⁵~1.7×10⁵ 之间,且均具有较低的分子量分布(M_w/M_n=1.1~1.4)和较好的转化率(>90%);合成的聚丙烯腈分子量在 2.0×10⁴~8.0×10⁴ 之间,转化率最高可达 94.1%.

关键词:自由基聚合;缺电子类烯烃;环保;引发剂

中图分类号:TQ316.33

文献标志码:A

Research on Application of H₂O₂/FeCl₃ in the Free Radical Polymerization of Electron-Deficient Olefin

DENG Jianru[†], ZHONG Long, PANG Aimin, TANG Gen, CUI Min
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: This study introduces an initiator system applied in the free radical polymerization of electron-deficient olefin, which uses two kinds of economic and environmental benign raw materials, namely H₂O₂ and FeCl₃, and successfully realizes the free radical polymerization of water-soluble monomer like acrylic acid and methacrylic acid in water. Meanwhile, it also realizes the continuous aqueous precipitation polymerization of acrylonitrile in water and free radical polymerization in DMSO and DMF. The results indicate that at a relatively low initiator concentration and low reaction temperature (30~60 °C), the molecular weight of sodium polyacrylate synthesized by the initiator system ranges between 1.0×10⁶ and 2.0×10⁶, while the molecular weight of sodium polymethacrylate ranges between 1.0×10⁵ and 1.7×10⁵, featuring low molecular weight distribution(M_w/M_n=1.1~1.4) and high conversion(>90%); the molecular weight of polyacrylonitrile ranges between 2.0×10⁴ and 8.0×10⁴, and the conversion is as high as 94.1%.

Key words: free radical polymerization; electron-deficient olefin; environmental protection; initiator

* 收稿日期:2019-02-14

基金项目:军工配套资助项目(JPPT-2017-043), Military project(JPPT-2017-043)

作者简介:邓剑如(1964—),男,湖南长沙人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: dengjianru@hnu.edu.cn

自由基聚合操作简单, 单体适用面广, 聚合条件温和, 几乎适用于所有的聚合实施方法^[1-3], 并在高分子功能材料、医药和生物工程等领域得到广泛应用^[4-8]. 尽管自由基聚合具有良好的应用价值, 但其在分子量及其分布和聚合物结构控制上仍存在局限性^[1]. 因此, 开发一种工艺简单、绿色环保的自由基聚合新方法, 成为高分子合成领域的一大热点.

Matyjaszewski 等^[9]相继报道了一种以有机卤化物 (R-X) 为引发剂, 低价态过渡金属化合物 (如 CuCl 、 FeCl_2 等) 和适当的配位剂为催化体系, 通过氧化还原反应来进行活性/可控自由基聚合的方法称为原子转移自由基聚合 (ATRP)^[9-11], ATRP 法可用于合成嵌段、接枝、超支化以及端基功能化等多种聚合物^[12-15]. 但由于低价态过渡金属毒性较大, 容易受到氧气和水的影响, 产物分离较困难, 因此在工业生产中仍受到一定的限制^[16-18]. 针对这一问题, Wang 等^[19]采用传统自由基引发剂 (如偶氮二异丁腈 AIBN) 和高价态过渡金属化合物 (如 CuCl_2) 在联吡啶作配体来引发单体进行原子转移自由基聚合, 此方法称为反向原子转移自由基聚合. 反向原子转移自由基聚合以更价廉易得的传统自由基聚合引发剂代替有机卤代物, 以更稳定安全的高价态过渡金属卤化物代替对环境敏感的低价态过渡金属, 较之 ATRP 法具有更大的工业应用价值^[20-22]. 近年来, 这两种方法广泛应用于苯乙烯^[23-24]、丙烯酸羟乙酯^[25]、甲基丙烯酸羟乙酯^[26]、丙烯酸缩水甘油酯^[27]等单体的聚合中, 但由于常规的 ATRP 与反向 ATRP 法通常需要引入价格昂贵的配体以及大量的易挥发有机溶剂, 聚合温度较高, 过渡金属也难以脱除, 聚合反应条件苛刻, 极大地限制了其在工业化生产中的应用.

据此, 本文首次将 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 应用于缺电子类烯烃的自由基聚合中, 该体系无需使用价格昂贵的配体和易挥发有机溶剂, 且以水为反应介质, 利用链增长过程中 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 的双向可逆循环再生, 就可以实现 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 间的持续氧化还原, 从而引发丙烯腈、丙烯酸等单体在水溶液中的自由基聚合. 该方法制备工艺简单、绿色环保, 是一种适用于工业化生产的新型自由基聚合方法.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯腈 (AN), 丙烯酸 (AA), 甲基丙烯酸 (MAA), 分析纯 (阿拉丁试剂有限公司), 双氧水 (30%, Adamas 公司), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeBr_3 , CuCl_2 , NaOH , 乙酸乙酯, 甲苯, 盐酸, DMF, DMSO, 分析纯 (国药集团试剂有限公司), 去离子水.

1.2 丙烯腈在水中的连续沉淀聚合

在 500 mL 三口烧瓶中, 加入 26.50 g (0.500 mol) 丙烯腈、0.54 g (0.002 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 75 mL H_2O , 搅拌至混合均匀; 以 2.0 mL/min 的速度滴加 25 g 过氧化氢-水溶液 (质量分数为 3.4%, 0.025 mol), 直至滴加完毕, 60 °C 下反应 1 h; 反应过程中, 反应液逐渐浑浊最终出现固体悬浮物; 反应液过滤得到粗产物, 用去离子水洗涤 3 次, 干燥得到 24.94 g 白色粉末, 产率为 94.1%.

1.3 丙烯腈在 DMSO 中的聚合

在 500 mL 三口烧瓶中, 加入 26.50 g (0.500 mol) 丙烯腈、0.27 g (0.001 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 75 mL DMSO, 搅拌至混合均匀; 以 2.0 mL/min 的速度滴加 25 g 过氧化氢-DMSO 溶液 (质量分数为 4.1%, 0.030 mol), 直至滴加完成, 60 °C 下反应 1 h; 反应液加水沉淀, 过滤得到粗产物, 用去离子水洗涤 3 次, 干燥得到 21.25 g 白色粉末, 产率为 80.2%.

1.4 丙烯腈在 DMF 中的聚合

在 500 mL 三口烧瓶中, 加入 26.50 g (0.500 mol) 丙烯腈、0.54 g (0.002 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 75 mL DMF, 搅拌至混合均匀; 以 2.0 mL/min 的速度滴加 25 g 过氧化氢-DMF 溶液 (质量分数为 3.4%, 0.025 mol), 直至滴加完成, 60 °C 下反应 1 h; 反应液加水沉淀, 过滤得到粗产物, 用去离子水洗涤 3 次, 干燥得到 22.42 g 白色粉末, 产率为 84.6%.

1.5 丙烯酸在水中的自由基聚合

在 500 mL 三口烧瓶中, 加入 28.80 g (0.400 mol) 丙烯酸、0.27 g (0.001 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 75 mL 去离子水, 搅拌至混合均匀; 以 2.0 mL/min 的速度滴加 25 g 过氧化氢-水溶液 (质量分数为 4.1%, 0.030 mol), 直至滴加完成, 45 °C 下反应 24 h; 反应液加甲苯萃取后取下层水相清液, 加 NaOH 中和至

pH 为 9~10, 过滤除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 将滤液烘干后得到 23.12 g 聚丙烯酸钠, 产率为 61.5%, 聚丙烯酸钠计量酸化、烘干后可得聚丙烯酸。

1.6 甲基丙烯酸在水中的自由基聚合

在 500 mL 三口烧瓶中, 加入 30.10 g (0.350 mol) 甲基丙烯酸、0.27 g (0.001 mol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 75 mL 去离子水, 搅拌至混合均匀; 以 2.0 mL/min 的速度滴加 25 g 过氧化氢-水溶液 (质量分数为 4.1%, 0.030 mol), 直至滴加完成, 45 °C 下反应 24 h; 反应液取出后在乙酸乙酯中沉淀、静置、过滤, 干燥后加 NaOH 溶液中和至 pH 为 9~10, 过滤除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 将滤液烘干后得到 29.64 g 聚甲基丙烯酸钠, 产率为 78.4%, 聚甲基丙烯酸钠计量酸化、烘干后可得聚甲基丙烯酸。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ (ppm) = 0.76 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.51 (s, 2H, $-\text{CH}_2$)。

1.7 核磁共振测试(NMR)

在 Bruker Avance-III 400 仪器 ($^1\text{H-NMR}$ 为 400 MHz) 下记录 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。化学位移以 ppm(δ) 表示, 以氘代二甲基亚砜 (DMSO-d_6) 为溶剂测试聚丙烯腈的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 以氘代水 (D_2O) 为溶剂测试聚甲基丙烯酸钠的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

1.8 凝胶渗透色谱(GPC)

使用 Agilent-1260 Infinity 仪器测定聚丙烯酸钠/聚甲基丙烯酸钠的分子量及分子量分布, 流动相为 Na_2HPO_4 水溶液, 柱温为 25 °C, 流速为 0.8 mL/min, 色谱柱为 SB-802.5HQ, SB-804HQ, 标样为 PEO。使用 Water 1515 仪器测定聚丙烯腈分子量及分子量分布, 流动相为 DMF, 柱温为 35 °C, 流速为 1 mL/min, 色谱柱为 WAT054466、WAT044226、WAT044223, 标样为 PS。

2 结果与讨论

2.1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发丙烯腈在水中的聚合

H_2O_2 可与 Fe^{2+} 构成氧化还原引发体系直接引发丙烯腈的聚合, 其氧化还原引发机理如图 1 所示, 该引发体系在 5 °C 下仍有较高的聚合速率。

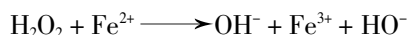


图 1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原引发机理

Fig.1 The mechanism of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ redox initiation

为了得到结构清晰、分子量较低的聚合物, 本课题组曾欲在 H_2O_2 /亚铁盐引发体系中引入 FeCl_3 作为链转移剂, 利用 FeCl_3 的高阻聚效率调控聚合物的结构和分子量。在实验过程中发现, 当体系中 Fe^{2+} 含量为 0 (即引发体系中只有 H_2O_2 与 FeCl_3) 时, 聚合反应反而具有更高的活性, 可得到结构更为清晰的聚合物, 这说明 H_2O_2 与 FeCl_3 间也可构成引发体系并产生活性自由基, 我们将这种新的引发体系 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$) 应用于丙烯腈的自由基聚合, 经过进一步的实验及表征, 得到如图 2 所示的反应机理, 其中式 (1)(2) 为基本的芬顿反应^[28]。

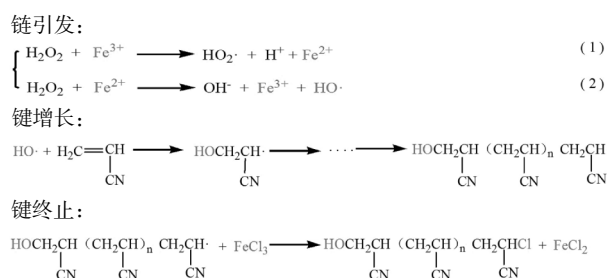


图 2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发丙烯腈在水中的连续水相沉淀聚合引发机理

Fig.2 Initiation mechanism of continuous aqueous phase precipitation polymerization of acrylonitrile in water by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$

FeCl_3 可将 H_2O_2 氧化成 HO_2^\cdot , 同时生成 FeCl_2 , 体系中生成的 FeCl_2 又可与 H_2O_2 构成新的氧化还原体系产生 HO^\cdot , HO^\cdot 首先加成到丙烯腈中生成羟基丙烯腈自由基, 链增长到一定程度后, FeCl_3 上的一个氯原子与聚丙烯腈自由基结合终止聚合, 同时 FeCl_3 被还原成 FeCl_2 , FeCl_2 又会被 H_2O_2 重新氧化成 FeCl_3 并生成 OH^- 和一个新的 HO^\cdot 继续引发丙烯腈的聚合。只需在反应体系中加入极少量的 FeCl_3 , 利用 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ 的双向可逆循环再生, 即可实现反应体系中的持续氧化还原引发, 得到结构清晰可控且具有较高转化率的端羟基聚丙烯腈。

图 3 为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发体系引发丙烯腈聚合所得到的端羟基聚丙烯腈的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 丙烯腈的转化率为 94.1%。图中信号 a 对应与羟基相连的亚甲基上的质子, 信号 b 对应主链上靠近氰基的质子, 信号 c 对应主链上远离氰基的质子, 信号 d 对应靠近端基氯上的质子, 其受到氯原子和氰基的吸电子作用影响向低场移动, 从而偏离其它亚甲基质子

的吸收峰. 从 ^1H-NMR 谱图的分析可知, 合成的聚丙烯腈中有端羟基和端基氯的存在, 进一步验证了图 2 的反应机理, 说明聚合反应受到 H_2O_2 和 $FeCl_3$ 的共同作用.

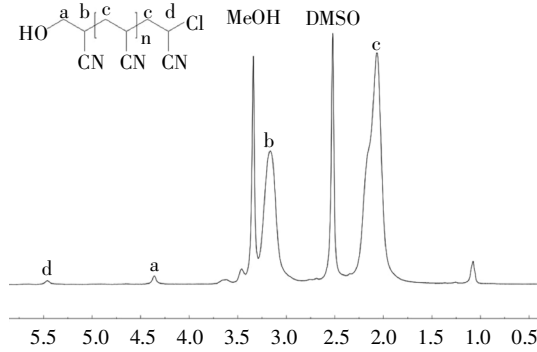


图 3 端羟基聚丙烯腈的 ^1H-NMR 谱图
Fig.3 ^1H-NMR spectrum of hydroxyl terminated polyacrylonitrile

2.1.1 时间、温度对丙烯腈聚合的影响

图 4 为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时丙烯腈转化率随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 当 $[AN]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0$ 的比例从 $100/0.2/10$ 变化到 $100/1/10$ 时, 丙烯腈转化率(转化率=聚合物质量/单体总质量 $\times 100\%$)在经过快速增长后均在 60 min 内趋于平缓并达到最高值, 单体转化率均在 92% 以上, 说明此聚合体系具有较高的工业利用价值. 图 5 为不同温度下丙烯腈反应 60 min 后的转化率变化曲线. 从图中可以看出, 当反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 丙烯腈转化率最高, 这主要是因为温度较低时, $H_2O_2/FeCl_3$ 的反应活性较低无法快速生成足够的 Fe^{2+} 用于与 H_2O_2 反应生成羟基自由基; 温度较高时, 生成的过量 Fe^{2+} 又将进一步与羟基自由基反应, 使自由基活性消失, 从而影响聚合反应速率.

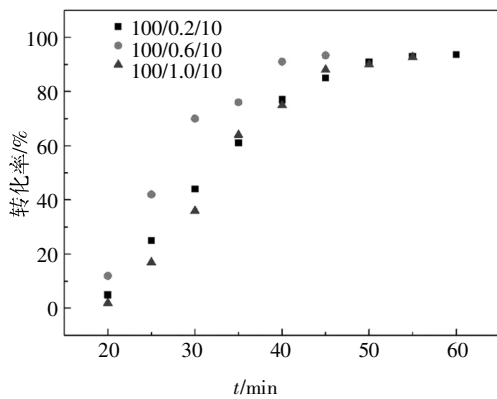


图 4 丙烯腈转化率随时间变化曲线
Fig.4 Changing curve of acrylonitrile conversion versus time

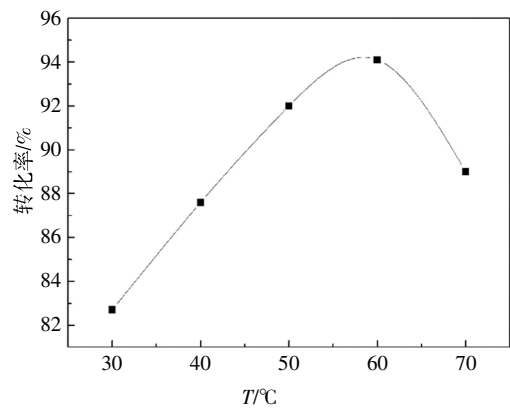


图 5 丙烯腈转化率随温度变化曲线
Fig.5 Changing curve of acrylonitrile conversion versus temperature

2.1.2 $FeCl_3 \cdot 6H_2O/H_2O_2$ 用量对丙烯腈聚合的影响

图 6、图 7 为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时聚丙烯腈分子量、单体转化率随 $FeCl_3 \cdot 6H_2O/H_2O_2$ 用量变化曲线. 图 6 聚合条件为: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 $t = 60\text{ min}$, $[AN]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0 = 100/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/10$; 图 7 聚合条件为: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 $t = 60\text{ min}$, $[AN]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0 = 100/0.4/[H_2O_2]_0$. 从图中可以看出, 随着 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 H_2O_2 用量增加, 聚丙烯腈分子量均逐渐降低, 转化率在 $[AN]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0$ 比例为 $100/0.4/10$ 时达到最大值. 这主要是因为 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 在体系中除了通过 $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ 的双向可逆循环再生为反应体系提供初始自由基外, 在丙烯腈的聚合过程中还起到链终止的作用, 利用 $FeCl_3$ 的高阻聚效率可 $1:1$ 的消灭自由基从而达到控制分子量的作用. 在其它条件一定时, H_2O_2 用量的增加提高了初始自由基的生成速率, 进而降低了聚丙烯腈的分子量.

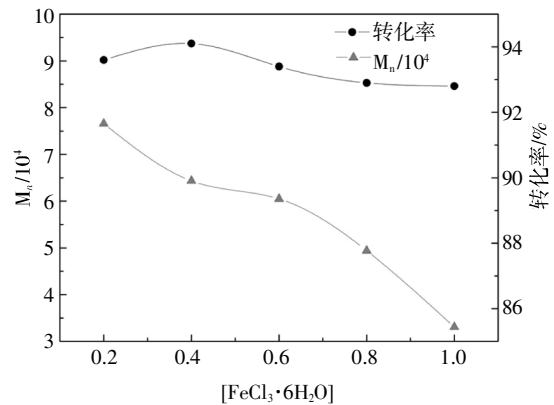


图 6 聚丙烯腈分子量、单体转化率随 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量变化曲线
Fig.6 Changing curve of molecular weight and monomer conversion of polyacrylonitrile with $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dosage

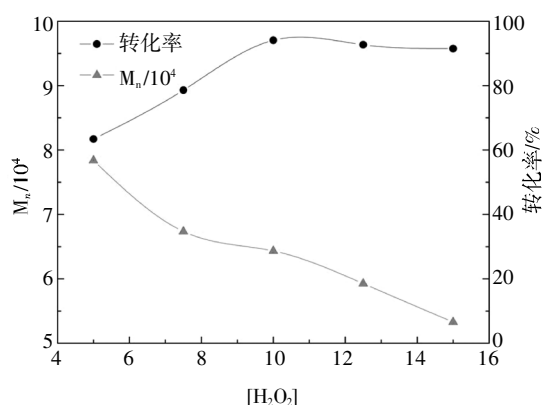
图7 聚丙烯腈分子量、单体转化率随 H_2O_2 用量变化曲线Fig.7 Changing curve of molecular weight and monomer conversion of polyacrylonitrile with H_2O_2 dosage

表1为不同条件下丙烯腈聚合结果.从表中可以看出,以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 为引发体系,反应温度、 $[\text{AN}]_0/[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 的比例对单体转化率、聚丙烯腈的分子量及分子量分布都有一定的影响, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 用量的增加都会显著降低聚合物的分子量, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量的变化对聚丙烯腈分子量分布影响较大, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量过低或过高都会导致聚丙烯腈分子量分布变宽.这主要是由于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量过低时,当链增长到一定程度时过少的 FeCl_3 不足以完全终止聚合,增加了其它链转移、链终止副反应发生的可能; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量过高时,一方面 FeCl_3 会与 H_2O_2 反应生成更多的羟基自由基,增加了聚丙烯腈活性中心偶合终止、歧化终止的可能,导致聚丙烯腈分子量分布变宽;另一方面,过多的 FeCl_3 生成的过量 Fe^{2+} 又将进一步与羟基自由基反应使自由基失活,从而影响聚合反应速率.

单独使用 H_2O_2 或 FeCl_3 时,如实验1、6,均没有产物产生,说明聚合需要 H_2O_2 和 FeCl_3 的共同参与.实验9、10为使用 FeBr_3 、 CuCl_2 代替 FeCl_3 引发丙烯腈在水中的自由基聚合的结果.使用类似的高价态过渡金属 Cu^{2+} 代替 Fe^{3+} 、卤素原子 Br 代替 Cl 进行聚合,发现两者都可与 H_2O_2 作用引发丙烯腈的聚合,且均具有较高的转化率;但 CuCl_2 对环境污染较大, FeBr_3 性质不稳定,因此本文选用更为绿色环保的 FeCl_3 作为丙烯腈连续水相沉淀聚合的链转移引发剂.实验11、12为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发体系引发丙烯腈分别在 DMSO 、 DMF 中聚合的结果.改变溶剂体系后,丙烯腈的聚合由连续沉淀聚合变为均相溶液聚

合,反应条件更为温和,转化率虽有所降低但分子量分布变窄,仍然具有较大的工业价值.

表1 不同条件下丙烯腈的聚合结果

Tab.1 Polymerization results of acrylonitrile under different conditions

实验序号	引发体系 ^a	比例 ^b	$T/^\circ\text{C}$	转化率/%	$M_{n,\text{GPC}} \times 10^{-4}$	$M_{w,\text{GPC}} \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0/10	60	—	—	—	—
2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0.4/10	60	94.1	6.43	18.96	2.95
3	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/1/10	60	92.8	3.31	8.63	2.61
4	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/1.6/10	60	85.7	2.04	7.39	3.62
5	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0.4/20	60	93.7	3.83	12.68	3.31
6	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0.4/0	60	—	—	—	—
7	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0.4/20	30	83.5	1.33	4.53	3.41
8	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$	100/0.4/10	30	84.8	2.66	9.00	3.38
9	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeBr}_3$	100/0.8/10	60	82.7	4.42	16.98	3.84
10	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuCl}_2$	100/0.8/10	60	85.8	2.35	6.50	2.77
11	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ /DMSO	100/0.2/6	60	80.2	2.56	4.11	1.61
12	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ /DMF	100/0.4/5	60	84.6	1.01	1.82	1.80

注:反应时间 $t=60$ min; a: 序号1~10溶剂为去离子水,序号11溶剂为 DMSO ,序号12溶剂为 DMF ; b: $[\text{AN}]_0/[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$.

2.2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发丙烯酸类单体在水中的自由基聚合

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发体系在丙烯腈的聚合中得到应用后,本文尝试采用其他单体进行聚合以探索更多的可能性. FeCl_3 常用于原子转移自由基聚合中,其通过与有机化合物(如联吡啶、有机酸、离子液体等)形成配合物使体系具有更高反应活性,但配体以及易挥发有机溶剂的引入增加了聚合难度,限制了其在工业化生产中的应用.本文将 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发体系应用于丙烯酸类单体在水中的自由基聚合中,丙烯酸、甲基丙烯酸在体系中既可作为单体进行链增长,还与 FeCl_3 具有较好的络合作用,可形成用于原子转移自由基聚合的催化体系,通过建立活性种与休眠种之间的动态平衡,降低自由基浓度,进而实现对聚合过程的控制.图8为 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$ 引发丙烯酸类单体在水中的自由基聚合机理.

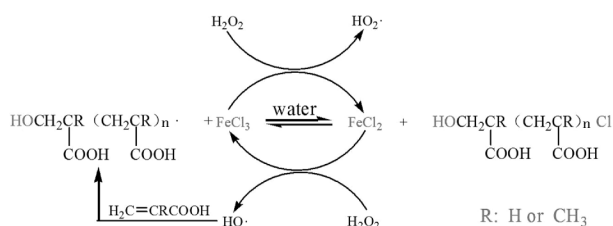


图 8 $H_2O_2/FeCl_3$ 引发丙烯酸类单体在水中的自由基聚合机理

Fig.8 The mechanism of $H_2O_2/FeCl_3$ initiator system the living/controlled radical polymerization of acrylic monomer in water

2.2.1 不同单体用量对聚丙烯酸(钠)分子量及转化率的影响

通过采用不同比例的丙烯酸单体,考察聚合物分子量、转化率及分子量分布的变化,结果如表 2 所示。

表 2 不同单体用量对聚合反应的影响

Tab.2 Effect of different initiator dosages on polymerization

实验序号	比例 ^a	T/°C	转化率 ^b /%	$M_{n,GPC}$ $\times 10^{-5}$	$M_{w,GPC}$ $\times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	400/1.5/45	12	36.4	1.033	1.090	1.06
2	400/1.5/45	24	53.8	1.336	1.505	1.13
3	600/1.5/45	24	61.5	1.633	1.804	1.10
4	1 200/1.5/45	12	27.0	1.561	2.079	1.33
5	1 200/1.5/45	24	51.6	2.013	3.126	1.55

注:聚合条件: $T=45\text{ }^\circ\text{C}$;比例 $a=[AA]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0$;转化率 $b = \text{聚合物质量}/\text{单体总质量} \times \frac{M_{MA}}{M_{MA} - N_a} \times 100\%$ 。

从表 2 可以看出,在丙烯酸的聚合过程中,实验 1、2 号对比,聚合时间增加,产物分子量增大;2、3、5 号对比,随着 $[AA]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0$ 的比例由 400/1.5 增加至 1 200/1.5,所得聚合物的分子量逐渐增大,但分子量分布变宽,这主要是因为随着单体浓度的增加,体系产生自由基的相对含量变少,体系可控性变差,从而影响了聚合物的分子量分布。

2.2.2 不同链转移引发剂用量对聚甲基丙烯酸(钠)分子量及转化率的影响

通过采用不同比例的链转移引发剂,考察聚合

物分子量、转化率及分子量分布的变化,结果如表 3 所示。

表 3 不同链转移引发剂用量对聚合反应的影响

Tab.3 Effect of different chain transfer initiator dosages on polymerization

实验序号	比例 ^a	T/°C	转化率 ^b /%	$M_{n,GPC}$ $\times 10^{-5}$	$M_{w,GPC}$ $\times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	350/0.5/30	48	87.5	1.264	1.507	1.19
2	350/1.0/30	48	98.1	1.453	1.615	1.11
3	350/1.5/30	48	71.8	1.187	1.558	1.31

注:聚合条件为: $T=45\text{ }^\circ\text{C}$;比例 $a=[MAA]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0$;

转化率 $b = \text{聚合物质量}/\text{单体总质量} \times \frac{M_{MA}}{M_{MA} - N_a} \times 100\%$ 。

从表 3 可以看出,在甲基丙烯酸的聚合过程中,随着链转移引发剂用量的增加,单体转化率先增大后减小,当 $[MAA]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0$ 的比例为 350/1.0/30 时,单体转化率较高,分子量分布较窄,这是由于链转移引发剂较少时,单体自由基无法完全与 $FeCl_3$ 形成络合,生成的活性自由基较少;链转移引发剂较多时,链转移引发剂中的过渡金属离子又会对链的增长产生阻聚作用,影响聚合反应速率。

2.2.3 反应时间对聚甲基丙烯酸(钠)分子量及转化率的影响

通过控制不同的反应时间,考察聚合物分子量、转化率及分子量分布的变化,结果如表 4 所示,其聚合反应前后转化率及分子量变化如图 9、图 10 所示。表 4、图 9、图 10 中,聚合条件均为: $T=45\text{ }^\circ\text{C}$, $[MAA]_0/[FeCl_3 \cdot 6H_2O]_0/[H_2O_2]_0 = 350/1/30$ 。

表 4 不同反应时间对聚合反应的影响

Tab.4 Effect of different reaction time on polymerization

序号	时间/h	转化率/%	$M_{n,GPC} \times 10^{-5}$	$M_{w,GPC} \times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	6	14.4	1.185	1.370	1.16
2	12	49.7	1.212	1.281	1.06
3	24	78.4	1.262	1.602	1.27
4	48	98.1	1.453	1.615	1.11

注:转化率=聚合物质量/单体总质量 $\times \frac{M_{MA}}{M_{MA} - N_a} \times 100\%$ 。

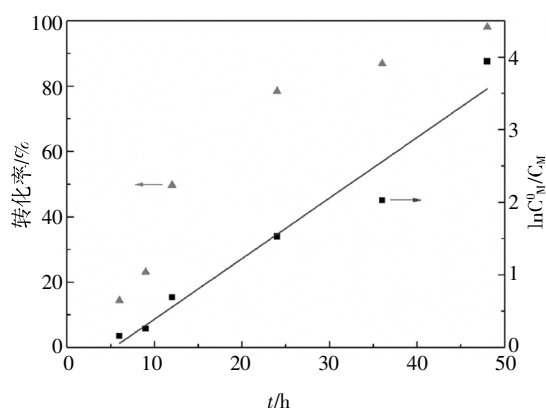


图9 聚甲基丙烯酸转化率随时间变化曲线

Fig.9 Changing curve of polymethacrylic acid conversion with time

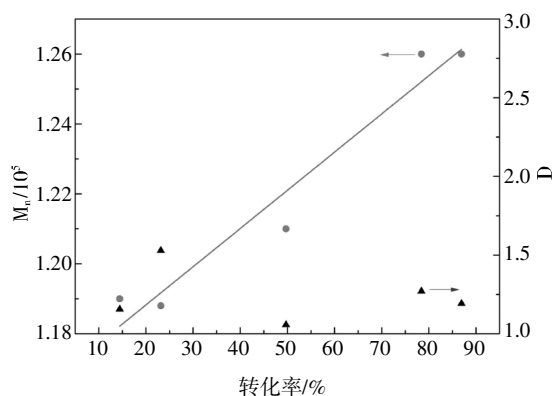


图10 聚甲基丙烯酸分子量及分子量分布随转化率变化曲线

Fig.10 Changing curve of molecular weight and molecular weight distribution of polymethacrylic acid with conversion

从表4可以看出,在甲基丙烯酸的聚合过程中,随着反应的进行,单体转化率逐渐增加,聚合物分子量也逐渐增加,均具有较好的分子量分布,且反应在较低温度(45℃)时就可得到较优结果,说明 $H_2O_2/FeCl_3$ 引发体系在水中具有很好的可控活性聚合能力,完全适用于丙烯酸、甲基丙烯酸等水溶性烯炔在水中的自由基聚合。

3 结论

以 H_2O_2 和 $FeCl_3$ 为引发体系,对丙烯腈、甲基丙烯酸等缺电子类烯炔的自由基聚合进行了研究。该引发体系中只有引发剂 H_2O_2 、链转移引发剂 $FeCl_3$ 、溶剂 H_2O 及单体共4种组分,无需使用价格

昂贵的配体和易挥发有机溶剂,实验条件温和,工艺简单,具有很好的应用价值,为缺电子类烯炔的聚合提供了一种新的方法。

参考文献

- [1] WANG Y P, PEI X W, HE X Y, *et al.* Synthesis of well-defined, polymer-grafted silica nanoparticles via reverse ATRP [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(6): 1326—1332.
- [2] UEDA J, SATO S, TSUNOKAWA A, *et al.* Scale-up synthesis of vinyl polymer-grafted nano-sized silica by radical polymerization of vinyl monomers initiated by surface initiating groups in the solvent-free dry-system [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(2): 193—200.
- [3] CHEN R, WEI F, ZHU S, *et al.* Surface initiated atom transfer radical polymerization grafting of poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) from flat silicon wafer surfaces [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 44(3): 1252—1262.
- [4] DE GRAAF A J, MASTROBATTISTA E, VERMONDEN T, *et al.* Thermosensitive peptide-hybrid ABC block copolymers obtained by ATRP: synthesis, self-assembly, and enzymatic degradation [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 842—851.
- [5] RAO J, KHAN A. Enzyme sensitive synthetic polymer micelles based on the azobenzene motif [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14056—14059.
- [6] 徐伟箭, 李海军, 彭桦, 等. RAFT聚合制备两亲性嵌段共聚物及其应用研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(2): 56—59.
- [7] XU W J, LI H J, PENG H, *et al.* RAFT polymerization preparation amphiphilic block copolymers and its application [J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2010, 37(2): 56—59. (In Chinese).
- [8] VILLARROYA S, THURECHT K J, HOWDLE S M. HRP-mediated inverse emulsion polymerisation of acrylamide in supercritical carbon dioxide [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(8): 863—867.
- [9] MEEK K M, EATON T R, RORRER N A, *et al.* Emulsion polymerization of acrylonitrile in aqueous methanol [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(23): 5299—5310.
- [10] MATYJASZEWSKI K, GAYNOR S, WANG J S. Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 2093—2095.
- [11] WANG J S, MATYJASZEWSKI K. Controlled/"living" radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process [J]. *European Polymer Journal*, 1995, 30(28): 7901—7910.
- [12] GAYNOR S G, WANG J S, MATYJASZEWSKI K. Controlled

- radical polymerization by degenerative transfer: effect of the structure of the transfer agent [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(28): 8051—8056.
- [12] LIU T Q, JIA S J, KOWALEWSKI T, *et al.* Water-dispersible carbon black nanocomposites prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization in protic media [J]. *Macromolecules*, 2017, 39(2): 548—556.
- [13] JIE H, ZHAO S, XIANG G, *et al.* Ab initio raft emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(18): 7688—7695.
- [14] MATYJASZEWSKI K, TSAREVSKY N V. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(4): 276—288.
- [15] AND N V T, MATYJASZEWSKI K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 38(36): 2270—2299.
- [16] FLEISCHMANN, ROSEN B N, PERCEC V, *et al.* SET-LRP of acrylates in air [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(5): 1190—1196.
- [17] LORANDI F, FANTIN M, ISSE A A, *et al.* Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization of N-Butyl acrylate on non-platinum cathodes [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(34): 5357—5365.
- [18] MUNIRASU S, AGGARWAL R, BASKARAN D. Highly efficient recyclable hydrated-clay supported catalytic system for atom transfer radical polymerization [J]. *Chemical Communications*, 2009, 30(30): 4518—4520.
- [19] WANG J S, MATYJASZEWSKI K. Controlled/living radical polymerization: atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(20): 5614—5615.
- [20] OZTURK T, CAKMAK I. Synthesis of poly (ethylene glycol-b-styrene) block copolymers by reverse atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Polymer Research*, 2008, 15(3): 241—247.
- [21] ZHOU W, HOU C, YING L, *et al.* Synthesis of poly (methyl methacrylate) via reverse atom transfer radical polymerization catalyzed by $\text{FeCl}_3/\text{lactic acid}$ [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 114(3): 1593—1597.
- [22] CHI C, SUN B, ZHOU N, *et al.* Anticoagulant polyurethane substrates modified with poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylethanolamine) via si-atrpf [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 163: 301—308.
- [23] 卢彦兵, 孙荣欣, 孙丽丽, 等. 含活性基团马来酰亚胺的 RAFT 聚合 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2008, 35(9): 70—72.
LU Y B, SUN R X, SUN L L, *et al.* Controlled radical copolymerization of N-(4-hydroxyphenyl) maleimide and styrene based on RAFT process [J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2008, 35(9): 70—72. (In Chinese).
- [24] ZHANG X, MATYJASZEWSKI K. Synthesis of functional polystyrenes by atom transfer radical polymerization using protected and unprotected carboxylic acid initiators [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 1316—1321.
- [25] VARGÜN E, USANMAZ A. Polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate in bulk and solution by chemical initiator and by atrp method [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 43(17): 3957—3965.
- [26] DALTON P D, FLYNN L, SHOICHET M S. Manufacture of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hydrogel tubes for use as nerve guidance channels [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(18): 3843—3851.
- [27] MATYJASZEWSKI K, COCA S, JASIECZEK C B. Polymerization of Acrylates by atom transfer radical polymerization. homopolymerization of glycidyl acrylate [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(12): 4011—4017.
- [28] LI M, WEN D, QIANG Z, *et al.* VUV/UV light inducing accelerated phenol degradation with a low electric input [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(13): 7640—7647.