

苯乙烯的原子转移自由基聚合(ATRP) ——一个典型的“活性”/可控自由基聚合实验

何贤哲, 于莹*, 陶磊*

清华大学化学系高分子化学与物理研究所, 北京 100084

摘要: 我国理科院系的高分子化学实验教学内容主要集中于传统聚合方法, 难以满足学科快速发展的现状和人才培养要求。我们将苯乙烯的原子转移自由基聚合引入高分子化学实验教学, 设计了一系列丰富的教学内容, 包括实验操作、聚合过程监控和仪器表征等, 旨在引导学生理解课堂知识, 掌握从事高分子学科研究的基本实验技能。通过结合前沿科研开展教学, 提高学生的综合科研素养, 为培养理科院系的高分子人才提供了全新的思路。

关键词: 高分子化学; 本科实验教学; 原子转移自由基聚合

中图分类号: G64; O6

Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene: A Typical “Living”/Controlled Radical Polymerization Experiment

Xianzhe He, Ying Yu*, Lei Tao*

Institute of Polymer Chemistry & Physics, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

Abstract: Experimental teaching of polymer chemistry in science colleges mainly focuses on traditional polymerization methods, making it difficult to meet the rapid development of polymer science and the requirements of student training. We introduced atom transfer radical polymerization into the experimental course of polymer chemistry and designed a series of contents, including experimental operation, polymerization process monitoring, and instrumental characterization, which are conducive for students to understand polymer research and master the basic skills of the field. We combined cutting-edge scientific research and experimental teaching to cultivate comprehensive scientific research literacy in students, providing new ideas for training students in science colleges.

Key Words: Polymer chemistry; Undergraduate experimental teaching; Atom transfer radical polymerization

1 引言

1920年, 德国科学家H. Staudinger开创性地提出了高分子的概念, 标志着高分子学科的建立^[1]。在此后百余年的发展中, 高分子学科从基础理论到产品都涌现出了诸多翻天覆地的成果, 极大地促进了现代社会的发展与进步^[2]。当今高分子学科快速发展对高分子学科的人才培养提出新的要求, 因而设计面向理科院系本科生的高分子化学实验具有迫切的需求和重要的意义。我国理工科院系的高分子化学实验起步较晚, 且教学内容主要集中于传统聚合方法及材料成型加工工艺, 难以满足高分子学科快速发展的现状和人才培养要求^[3,4]。尤其理科院系本科生侧重学习基础化学原理, 缺乏化工原理、成型加工等工科类理论知识, 对于侧重工艺的学习内容缺乏兴趣, 难以调动学生积极性,

收稿: 2022-09-20; 录用: 2022-12-09; 网络发表: 2023-01-11

*通讯作者, Emails: leitao@mail.tsinghua.edu.cn (陶磊); yingyu@mail.tsinghua.edu.cn (于莹)

基金资助: 自然科学基金(21971141); 清华学堂创新人才培养计划; 清华大学笃实专项(2022Z11DSZ026)

导致教学效果不佳^[5]。如何针对性地设计面向理科院系的高分子化学实验是理科院系高分子教学的重要挑战。

原子转移自由基聚合(ATRP)是一种重要的“活性”/可控自由基聚合方法,它通过对聚合体系中大量的高反应活性的自由基可逆去活性化,避免了聚合反应中不可逆的链转移、链终止等反应,实现了对聚合过程的控制,由此获得具有精确可控分子量及窄分子量分布的聚合物^[6,7]。作为近30年来高分子化学中最重要的“活性”/可控自由基聚合手段之一, ATRP问世以来发展迅速,目前依然是高分子化学最活跃的研究领域之一^[8]。然而,在当下高分子化学实验教学中,仅卡内基梅隆大学^[9,10]、西北工业大学^[11]等少量高校开展了ATRP教学实验,且存在教学难度大、教学时间长、课程容量有限等问题,不利于本科生学习ATRP的知识并掌握相关实验技能。清华大学化学系自2014年起开设了现代高分子化学实验,将苯乙烯的ATRP引入本科生的高分子化学实验教学中。经过多年的调整优化,综合考虑了化学专业实验教学的需求、时间及容量安排,设计了单体纯化、惰性气体保护、聚合过程取样、凝胶渗透色谱(GPC)表征、聚合产物后处理等实验操作流程。该实验通过原理讲解和实际操作帮助学生理解高分子化学课程中活性聚合的概念,掌握ATRP的基本原理和实施方法,为学生在将来科研工作中从容应用相关知识与技能设计制备结构、组成可控的聚合物奠定了扎实的基础。

2 教学实验部分

2.1 实验原理

传统自由基聚合引发速率慢,链增长速率极快,自由基一经形成就会迅速与单体分子加成完成链增长反应。这一过程中存在大量高反应活性的链增长自由基($\sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12],极易发生不可逆的链终止和链转移反应,使得目标聚合物分子量分布较宽,且可能产生支化、交联等现象。

为了实现对聚合反应的控制,需要从自由基聚合反应动力学进行分析。在自由基聚合中,链增长反应和链终止反应的速率方程分别为 $R_p = k_p[P\cdot][M]$ 及 $R_t = k_t[P\cdot]^2$,即链增长和链终止反应对增长链自由基浓度分别是一级和二级反应,链终止反应对于增长链自由基浓度的依赖性显著高于链增长反应。因此通过降低增长链自由基浓度至较低的浓度($\sim 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),即可实现 $R_p \gg R_t$,从而不仅维持了一定的链增长反应速率(聚合速率),也将链终止反应速率降低至可以忽略不计的程度^[13]。

ATRP使用烷基卤化物(R-X)作为引发剂,提供R端自由基供聚合物链生长(图1);同时利用过渡金属配合物(金属存在两个易得的氧化价态,通常为Cu)为卤原子X的载体,卤原子X先从烷基卤化物转移到低氧化价态的过渡金属配合物,再从高氧化价态的过渡金属配合物转移至自由基上。ATRP通过这一可逆的氧化还原反应,实现了增长链自由基和休眠自由基之间的快速平衡,进而降低增长链自由基浓度至合适的低浓度,避免了不可逆的链终止和链转移反应,而每一条高分子链又具有相同的链增长几率,从而实现对聚合反应的控制^[8]。

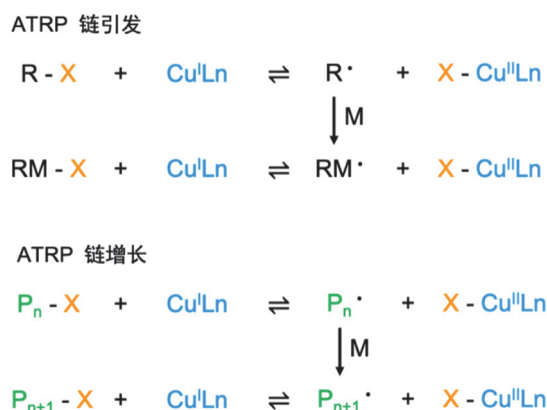


图1 ATRP聚合机理

2.2 试剂和材料

本实验所用试剂如表1所示。

表1 实验所用主要化学药品

试剂名称	纯度	生产厂家
苯乙烯	98%	阿拉丁试剂
溴化亚铜	98%	国药试剂
五甲基二乙烯三胺	98%	ACROS
2-溴丁酸乙酯	98%	百灵威试剂
苯甲醚	99%	Alfa Aesar
甲醇	99%	General
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	98%	ACROS
丙酮	99%	通广试剂
醋酸	99%	国药试剂
碱性氧化铝(100–200目)	98%	国药试剂
中性氧化铝(100–200目)	98%	国药试剂

本实验所用材料包括：三口圆底烧瓶、搅拌磁子、橡皮塞(2个14#, 1个19#), 注射器(2 mL、10 mL), 简易氮气导入装置(1 mL注射器以及长针头), 量筒(5 mL), 烧杯(250 mL), 移液枪及枪头(100 μ L), 药勺, 锥形瓶(10 mL), 塑料滴管, 0.22 μ m聚醚砜有机相滤膜, 布氏漏斗, 抽滤瓶。

2.3 仪器

本实验所用主要仪器如表2所示。

表2 实验所用主要仪器设备

试剂名称	型号	生产厂家
电子天平	ML-204	梅特勒-托利多仪器有限公司(美国)
磁力搅拌器	RCT basic	艾卡仪器设备有限公司(德国)
凝胶渗透色谱仪	1260 Infinity	安捷伦科技有限公司(美国)
循环水真空泵	SHB-111	上海振捷实验设备有限公司(中国)
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科学仪器有限公司(中国)

2.4 表征方法

本实验采用安捷伦凝胶渗透色谱仪, 以HPLC级DMF作为流动相, 以窄分布的聚苯乙烯作为标样拟合分子量标准曲线, 用于表征不同聚合时间的聚合物样品的分子量及其分子量分布。

2.5 实验步骤

2.5.1 准备工作

(1) 简易柱色谱纯化苯乙烯单体: 取10 mL注射器, 利用长针头在注射器底部塞入并压紧少量棉花, 向注射器中加入碱性氧化铝至5 mL刻度附近, 即得到一根简易的碱性氧化铝柱(图2a)。将30 mL的苯乙烯分批次加入碱性氧化铝柱中, 过滤即可除去单体中的酚类阻聚剂(图2b)。收集纯化后的苯乙烯单体, 观察色谱柱顶层的颜色变化并分析原因(图2c)。

(2) 纯化溴化亚铜: 将溴化亚铜浸泡于50%的醋酸水溶液中, 搅拌后静置, 弃去上层清液。重复该操作2–3次直至上层液体变为无色, 抽滤得到白色固体, 经丙酮洗涤2–3次, 在50 $^{\circ}$ C下真空干燥至恒重后保存。

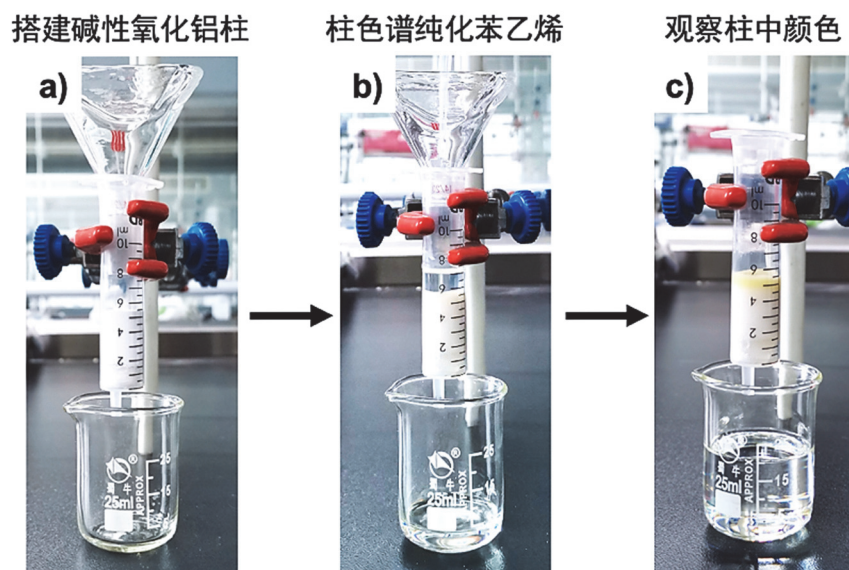


图2 简易柱色谱纯化苯乙烯单体

2.5.2 ATRP聚合步骤

(1) 在100 mL三口圆底烧瓶中放入搅拌磁子, 根据实验设计加入配体五甲基二乙烯三胺(90 μL , 0.076 g, 0.436 mmol)、引发剂2-溴丁酸乙酯(32 μL , 0.043 g, 0.218 mmol)、单体苯乙烯(5 mL, 43.6 mmol)、催化剂溴化亚铜(20 mg, 0.218 mmol)和溶剂苯甲醚(5 mL)。在三口瓶上安装翻口橡皮塞, 再插入氮气导入装置(针头处于液面下)并建立氮气通路(图3a), 用高纯氮气鼓泡30 min以除去反应体系中存在的氧气。

(2) 撤除通氮气装置, 用真空硅脂密封通气针眼。将反应瓶置于110 $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴中进行聚合反应, 观察体系的颜色及粘度变化。

(3) 在聚合进行1 h后, 从反应体系中取样进行分析。取样过程中重新搭建氮气通路(图3b), 在氮气下用注射器及长针头从聚合体系中取约0.5 mL样品, 完成后撤除氮气装置并用真空硅脂密封针孔。将取出的样品以5 mL苯甲醚稀释, 经简易中性氧化铝柱过滤除去铜盐(操作与单体纯化步骤一致, 仅将碱性氧化铝替换为中性氧化铝), 观察色谱柱顶层的颜色变化并判断铜盐是否去除干净; 滤液经0.22 μm 聚醚砜有机相滤膜过滤后, 即可用于凝胶渗透色谱(GPC)分析, 测试聚合1 h后得到的样品的分子量以及分子量分布。

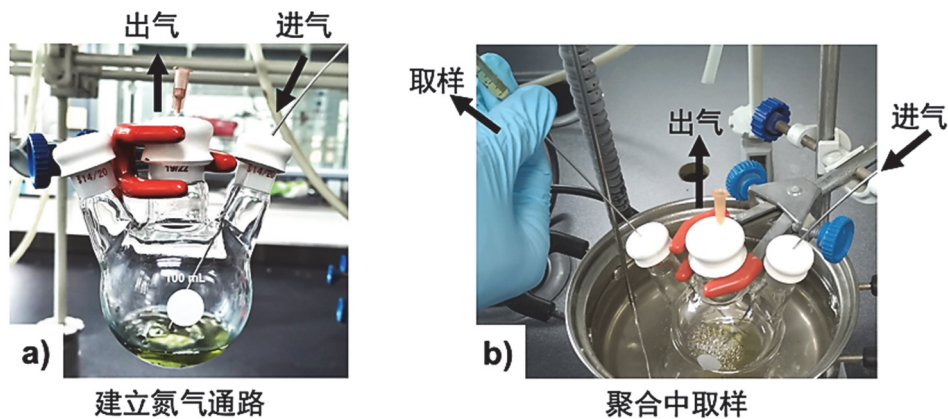


图3 聚合前除氧及聚合过程中取样的操作

(4) 聚合反应进行2.5 h后, 撤除加热装置结束反应。从三口瓶中取约0.5 mL反应液, 通过与步骤(3)相同的操作进行柱色谱纯化, 再通过GPC测定分子量及分子量分布。随后, 在烧杯中加入150 mL甲醇, 在搅拌条件下逐滴加入剩余反应液以沉淀聚合物。沉淀的聚合物经过布氏漏斗过滤、甲醇洗涤、干燥后称重, 计算聚合物产率。

3 结果分析

本教学实验内容丰富, 时间安排紧凑。为保证优异的教学效果, 每次安排3–4名同学同时进行实验操作, 以确保聚合及产物表征顺利完成。本文统计了本学期参与本实验的10名本科生的实验结果, 如表3所示。

表3 实验结果统计

组别	1 h数均分子量/Da	1 h分子量分布	2.5 h数均分子量/Da	2.5 h分子量分布	产物质量/g	产率
1	2900	1.07	7300	1.21	0.61	13.5%
2	2300	1.05	4700	1.25	0.22	4.9%
3	2200	1.05	4600	1.12	0.31	6.9%
4	2700	1.07	6400	1.16	0.38	8.4%
5	2500	1.06	4400	1.09	0.06	1.3%
6	2700	1.06	4500	1.10	0.11	2.4%
7	2400	1.06	2800	1.16	未沉淀	/
8	2200	1.05	3000	1.21	未沉淀	/
9	2400	1.06	2800	1.16	未沉淀	/
10	2000	1.04	2900	1.07	未沉淀	/

10组实验1 h的聚合物样品数均分子量均在2000–2900 Da范围内, 分子量分布窄(1.04–1.07), 符合ATRP的特征, 说明通过简易惰性气体保护法可以满足ATRP教学实验的要求。进一步分析反应终点(2.5 h)聚合物的分子量、分子量分布及产率, 6位同学成功利用劣溶剂甲醇沉淀获得了聚合物, 且聚合物的分子量在4400–7300 Da之间, 分子量分布基本符合ATRP要求(1.09–1.25)。干燥后测得聚合物产率在1.3%–13.5%之间, 符合短时间ATRP反应现象, 即ATRP降低了链增长自由基浓度, 实现聚合过程可控。有四位同学沉淀步骤未出现沉淀, 且聚合物分子量在2800–3000 Da之间, 与1 h分子量数值差距不大。实验失败的原因可能是因为取样过程中操作不严谨、通氮气不足、反应液倒吸等因素导致空气进入反应瓶等。这一现象也说明, 本实验设计的实验条件可满足简易条件下对ATRP的聚合动力学研究, 同时可通过观察后处理过程中沉淀的出现与否, 判断操作过程中是否有空气进入导致ATRP实验失败。

4 教学设计、目标及成效

本教学实验将聚合方法的实施及仪器的表征作为训练的重点。氧气和阻聚剂的存在都会影响聚合反应的顺利进行, 因此实施ATRP对实验条件有严格的要求。本实验的表征方法主要使用GPC测量聚合物的分子量及分子量分布, 教学重点放在GPC原理的理解、GPC测试样品的制备及GPC的数据分析上。

(1) 鉴于本科教学实验条件的限制及实验安全的考虑, 本实验仅在教学中讲解高真空严格除氧方法, 实际操作采用的是简易惰性气体保护法, 通过简单的高纯氮气鼓泡实现较好的除氧效果。同时为了降低学生的操作难度, 本实验选择三口圆底烧瓶而非聚合管作为聚合反应的容器。该方法可以确保ATRP聚合的顺利进行, 但所制备的聚合物的分子量分布会略大于高真空法制备的聚合物。经

过本次实验的学习, 学生们均熟练掌握简易惰性气体保护法的操作要点, 了解高真空除氧法操作流程, 具备了操作复杂化学实验的技能, 为后续科研工作中使用活性聚合技术设计相对可控的聚合物奠定坚实的基础。

(2) 聚合反应动力学是研究ATRP的重要内容, 也是帮助学生理解ATRP机理的重要数据支撑。通过在不同时间点从聚合体系中取样分析, 研究聚合物分子量随时间的变化关系, 由此判断聚合过程是否符合ATRP的聚合机理。本教学实验综合考虑教学时间以及教学目的, 设计在反应1 h取样, 帮助学生掌握动力学研究的取样操作。学生熟练掌握聚合反应动力学的研究方法, 通过比较ATRP聚合在1 h与2.5 h时样品分子量大小及分子量分布, 加深学生对ATRP机理的理解, 即体系中每一条高分子链段具有相同的链增长概率, 聚合物分子量大小应与聚合转化率呈线性关系。在本学期实验中, 60%学生顺利完成聚合取样操作, 顺利获得了研究聚合反应动力学的实验数据。40%学生虽取样操作失败, 不慎导致空气进入聚合反应体系中, 但学生通过详细分析失败的现象及原因, 总结经验教训, 往往能更深刻理解ATRP体系及其对反应条件的敏感性。

(3) GPC利用体积排除的原理测量聚合物的分子量, 是高分子化学研究中表征分子量和分子量分布的重要方法, 但现在从事高分子研究的本科生在本科阶段往往缺少GPC仪器操作的充分训练。本实验强调要让每一位学生多次上机动手操作仪器, 熟练掌握GPC样品的制备和仪器的使用。教学过程中通过让学生自主处理GPC数据, 分辨聚合物、单体及溶剂的信号峰, 加深对GPC原理的理解。GPC对测试样本也有严格的要求, 本实验要求学生对所取聚合原液进行稀释, 稀释液通过中性氧化铝柱纯化除去铜盐, 再经0.22 μm 聚醚砜有机相滤膜过滤除去大尺寸颗粒后, 才允许进行GPC的表征。经上述实验操作后, 学生均已具备独立制备GPC样本、操作GPC仪器并分析数据的能力。

(4) 市售得到的苯乙烯单体添加了微量的酚类阻聚剂以实现长时间保存, 阻聚剂若不除去, 增长链自由基会夺取酚羟基上的氢原子而终止, 导致聚合失败^[14]。科研实验中常采用减压蒸馏对单体进行纯化, 为缩短教学实验时间, 本实验设计简易碱性氧化铝柱色谱纯化单体。通过这一方法纯化的单体可以满足聚合的要求, 同时学生可通过单体纯化后色谱柱顶层颜色的变化, 直接观察阻聚剂的去除过程并判断去除效果。本课程中其他实验同时开展洗涤、重结晶等不同单体纯化实验, 学习后学生可掌握多种单体纯化技能, 熟练应用于活性聚合等复杂反应体系。

5 结语

本实验设计旨在将高分子研究前沿引入本科生实验教学, 通过设计丰富的实验内容, 加深学生对理解ATRP的基本原理, 体会ATRP与传统自由基聚合的差异; 引导学生走出课本, 亲自进行实验操作及仪器使用, 培养学生掌握高分子科研中必备的实验技能。本实验贴合化学专业本科实验教学的需求, 有效拓展了学生的研究视野, 有望吸引并培养更多的本科生加入高分子化学的研究中。本实验目前综合考虑教学学时及现有表征仪器, 在实验中进行了部分的简化操作, 后续可考虑增加气相色谱法或者核磁共振氢谱法表征不同反应时间点单体的转化效率, 结合GPC测试结果, 绘制聚合反应转化率与分子量的关系曲线; 本实验后续亦可考虑对学生进行分组, 安排组内同学在不同反应时间点进行取样, 汇总数据并绘制聚合物分子量及其分布与反应时间的关系曲线, 加深学生对ATRP机理的认识。

致谢: 本文作者感谢清华大学化学系高分子化学与物理研究所全体教师对高分子实验课程建设的大力支持。

参考文献

- [1] Staudinger, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073.
- [2] 张希. 高分子学报, **2020**, 51 (1), 1.

-
- [3] 姚明, 姜志国. 化工高等教育, **2021**, 38 (4), 110.
- [4] 秦建彬, 史学涛, 张广成, 狄西岩, 顾军渭, 闫毅. 大学化学, **2022**, 37 (3), 2105050.
- [5] 于莹, 陶磊, 许华平. 大学化学, **2015**, 30 (3), 9.
- [6] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- [7] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- [8] Truong, N. P.; Jones, G. R.; Bradford, K. G. E.; Konkolewicz, D.; Anastasaki, A. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, 5, 859.
- [9] Beers, K. L.; Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 544.
- [10] Tsarevsky, N. V.; Woodruff, S. R.; Wisian-Neilson, P. J. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 1452.
- [11] 颜静, 耿旺昌, 姚东东, 闫毅. 化学教育, **2020**, 41 (14), 32.
- [12] 田元, 郑莹光, 王国斌, 袁祖文, 沈家骢. 高等学校化学学报, **1987**, 8 (9), 851.
- [13] 卢江, 梁晖. 高分子化学. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 179–182.
- [14] 潘祖仁. 高分子化学. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 100–102.