

苯乙烯的单电子转移活性自由基聚合

丁伟^{a*} 吕崇福^{a,b} 孙颖^{a,b} 景慧^a 魏继军^a 栾和鑫^a 于涛^a 曲广森^a

(^a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;

^b同煤广发化学工业有限公司 大同)

摘要 以2,2-二溴甲基-1,3-二溴丙烷(PEBr₄)为引发剂,Cu⁰粉/三(2-二甲氨基乙基)胺(Me₆-TREN)为催化体系,在二甲亚砜(DMSO)和H₂O的混合溶剂中实现了苯乙烯(St)的单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)。通过¹H NMR和GPC分析表明,所得聚合物为星形结构并具有较窄的分子量分布 $M_w/M_n = 1.20$ ($M_n^{GPC} = 25.3 \times 10^3$,转化率为42.6%),且聚合物的链端保留了一Br端基。考察了溶剂、反应温度及相转移催化剂对聚合的影响,结果表明,混合溶剂中H₂O的体积分数由10%增加至20%导致了聚合速率的降低,表观聚合速率常数(k_p^{app})由0.0264 h⁻¹减小至0.0197 h⁻¹;升高反应温度、增加催化剂用量以及相转移催化剂的加入分别导致聚合体系的 k_p^{app} 增加,同时,催化剂用量的增加和相转移催化剂的加入使聚合物的分子量分布系数降低。

关键词 单电子转移活性自由基聚合,聚苯乙烯,相转移催化剂,星形聚合物

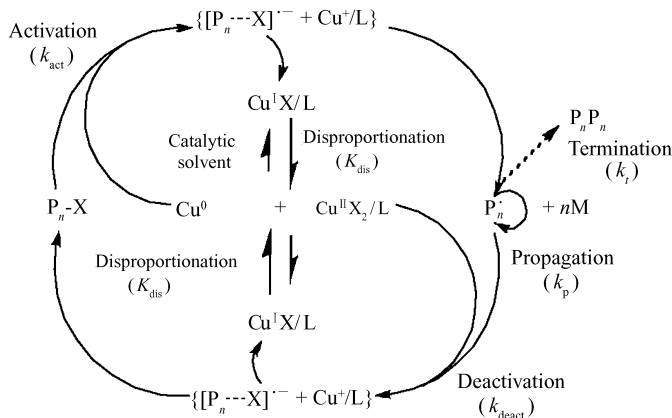
中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)09-0999-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00621

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]、催化剂用量少、产物颜色受其影响小^[4]、聚合速率快、能够获得超高分子量且分散系数小^[1-2,4]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的活性聚合,如氯乙烯^[1,5-7],其机理如 Scheme 1 所示^[8]。星形聚合物是一种特殊功能性材料,与相同分子量的线性聚合物相比,具有较低的结晶度、扩散系数、熔融粘度及流体力学体积等特点,可作为功能涂料、生物药物高分子辅助材料等日用产品,或作为辅助材料用于改善聚合物的加工性能和机械性能和制备复合材料,具有广泛的应用价值^[9-11]。同时,聚苯乙烯是目前广泛用于热塑性树脂的聚合物材料,由于其透明性高、绝缘性好和耐腐蚀等优点,被广泛



Scheme 1 Mechanism of SET-LRP

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

2010-10-19 收稿,2010-12-30 修回

国家科技重大专项(2008ZX05011),黑龙江省自然科学基金重点项目(ZJG0507),黑龙江省自然科学基金青年基金(QC08C33)资助项目,黑龙江省研究生创新科研资金(YJSCX2008-044HLJ)

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

用于通讯器材、光学仪器、透明模具、食品包装和日用品^[12]。尽管 SET-LRP 已成功用于合成线性单官能度和双官能度的聚丙烯酸酯类^[1,4,13-14]、聚甲基丙烯酸酯类^[1-2,4,15]、聚氯乙烯^[1,5-7]和聚丙烯酰胺类^[16-18]聚合物,但用于非线性聚合物合成的研究还比较少^[19-20]。本文以 Cu^0 粉/ $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 为催化剂,在 DMSO 和 H_2O 混合溶剂中 PEBr_4 引发苯乙烯(St)的 SET-LRP,采用“先核法”制备星形 PSt,并考察了影响聚合反应的因素。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St),分析纯试剂,上海国药集团化学试剂有限公司,使用前通过中性 Al_2O_3 色谱柱,用质量分数 5% 的 NaOH 水溶液洗涤至无色,用蒸馏水洗涤至中性,去除阻聚剂,无水硫酸钠干燥过夜,减压收集馏分,0 °C 以下保存;二甲基亚砷,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;铜粉,75 μm ,99%,Aldrich; β,β',β'' -三氨基三乙基胺(TREN),含量 >97%,Acros;季戊四醇,含量 $\geq 98\%$;自制二次蒸馏水,除特殊说明外其它试剂均为分析纯。

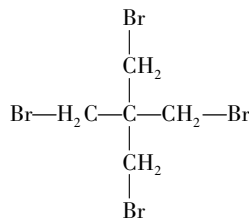
Bruker-Tensor27 型 FT-IR 光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片;Bruker-400MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标;WRS-1B 型数字熔点仪;Waters1515 型 GPC 仪(美国 Waters 公司),流动相为四氢呋喃,柱温 30 °C,流速 1.0 mL/min。

1.2 配体 $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 和引发剂 PEBr_4 的合成

以 TREN 为原料参照文献[21]方法合成 $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 。以季戊四醇为原料,参照文献[22]方法合成引发剂 PEBr_4 ,其结构如 Scheme 2 所示。

1.3 苯乙烯的单电子转移活性自由基聚合

依次将催化剂(Cu 粉,0.011 2 g,0.175 mmol)、溶剂 [$V(\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}) = 10.00 \text{ mL}$, $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$]、单体(St,20.00 mL,0.175 mol)、引发剂(PEBr_4 ,0.169 8 g,0.437 5 mmol)加入 100 mL 带有磁力搅拌子的聚合瓶中,经冷冻-抽真空-充氮-解冻 6 次循环,在 N_2 气保护下加入配体



Scheme 2 The structure of PEBr_4

($\text{Me}_6\text{-TREN}$,50.5 μL ,0.175 mmol)并密封聚合瓶,将其置于带磁力搅拌的水浴中恒温在 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 反应。待反应结束后,将反应混合物缓慢倒入过量的冷甲醇中,有白色沉淀产生,将其溶解在苯中,经中性 Al_2O_3 柱层析色谱柱除去未反应的 Cu 粉和二价铜配合物,用过量的冷甲醇沉淀出聚合物,真空干燥至恒重;称重测其转化率并进行表征。

2 结果与讨论

2.1 引发剂 PEBr_4 的结构表征

PEBr_4 红外谱图中,3 300 cm^{-1} 附近的一OH 吸收峰消失,601 cm^{-1} 处为 C—Br 的吸收峰;其 ^1H NMR 谱图中, δ 3.589(s,8H)是 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 的质子峰;熔点为 162.5 ~ 162.8 °C(文献^[22]值:163 °C),可证明产物确为 PEBr_4 。

2.2 聚合物的 ^1H NMR 谱图分析

图 1 为四臂聚苯乙烯聚合物的 ^1H NMR 谱图。 δ 1.156 是引发剂结构中 $-\text{CH}_2-$ 质子峰; δ 1.256 ~ 1.765 是聚合物主链 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-$ 的质子峰,即 H(b)、H(c)、H(d) 和 H(f);由于 H(e) 受苯环的影响,向高场移动, δ 1.839 是 H(e) 的信号峰,H(h) 的信号峰出现在 δ 2.048 9 附近; δ 6.373 ~ 7.230 是苯环上氢的质子峰,即 H(g);由于聚合物主链中与 α 溴端基相邻的 $-\text{CHC}_6\text{H}_5-$ 质子(H(i))受 $-\text{Br}$ 的影响向低场移动,因此 δ 4.402 是 H(i) 的信号峰,这说明聚合物链段保留了完整的一Br 端基,同时证明聚合过程是按 SET-LRP 机理进行的活性聚合。此外, ^1H NMR 谱图中,引发剂中 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 信号峰

(δ 3.589) 消失, 而且只存在 $-\text{CH}_2-$ 质子峰(δ 1.156)和 $\text{H}(\text{i})$ 的信号峰, 说明引发剂的4个官能团全部引发单体聚合, 因此可断定聚合物为星形结构。

2.3 反应条件对聚合的影响

尽管 DMSO 是 SET-LRP 的最佳溶剂, 但是 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 在纯的 DMSO 中的歧化速率常数较低, 造成体系聚合速率常数较低不利于聚合动力学研究, 而 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 在水中具有较高的歧化速率常数^[4], 因此, 实验中选择 DMSO/ H_2O 的混合物作为溶剂。

2.3.1 混合溶剂的配比对聚合的影响 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 的自发歧化过程是实现 SET-LRP 的关键步骤^[3], 而在不同溶剂中, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 的歧化速率常数有很大的差异^[4,22], 因此, 考察了 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下含不同比例水的混合溶剂对聚合的影响。聚合反应条件为: $V(\text{St}) = 20.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0 = 5.8\text{ mol/L}$, $V(\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}) = 10.00\text{ mL}$, $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O})$ 为 9:1 和 8:2, $c(\text{St})_0:c(\text{PEBr}_4)_0:c(\text{Cu}^0\text{粉})_0:c(\text{Me}_6\text{-TREN})_0 = 200:0.5:0.2:0.2$, 结果见图 2 ~ 图 4。

由图 2 可知, 在 2 种溶剂中, $\ln(c(\text{St})_0/c(\text{St}))$ 与时间均保持着良好的线性增加关系; 所得聚合物的分子量(M_n^{GPC})与理论分子量(M_n^{th})接近, 引发剂的引发效率(I_{eff})分别为 88% 和 90%, 且 M_w/M_n 在 1.2 ~ 1.4 之间(图 3 和图 4), 因此, 可证明聚合反应是活性聚合过程, 聚合机理为 SET-LRP 机理。

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 在水中的歧化速率常数是在 DMSO 中的 $10^5 \sim 10^7$ 倍^[23], 因此从理论上讲, 增加混合溶剂中水的比例应该能够促进 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 的歧化, 加快反应速率, 但由图 2 可知, H_2O 的体积分数由 10% 增加至 20% 却导致了 k_p^{app} 由 0.0264 h^{-1} 降低至 0.0197 h^{-1} , 这是因为尽管增加水的含量加速了 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$ 歧化, 但同时造成了两相分离以致原位生成的“原子态”的 Cu^0 不能及时扩散到有机相中活化休

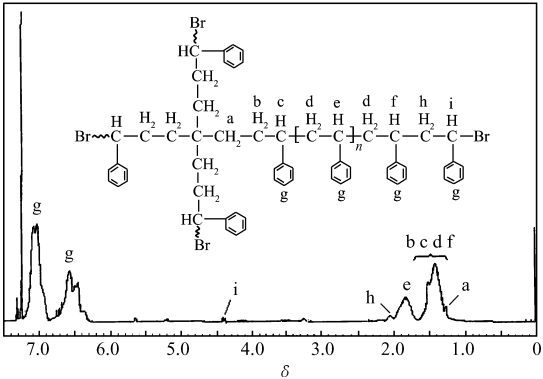


图1 聚苯乙烯的¹H NMR 谱图
Fig.1 ¹H NMR spectrum of polystyrene

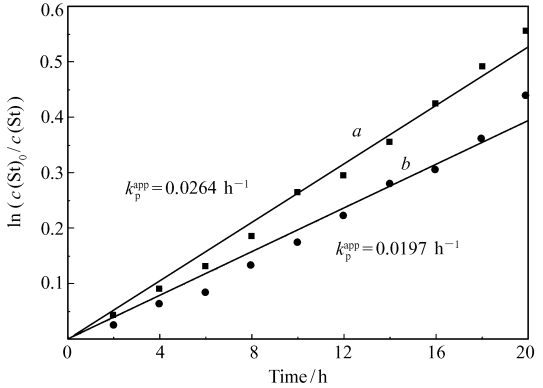


图2 不同配比混合溶剂中的聚合动力学曲线
Fig.2 The kinetic plots of polymerization for different mixtures of DMSO and H_2O
a. DMSO + 10% H_2O ; b. DMSO + 20% H_2O

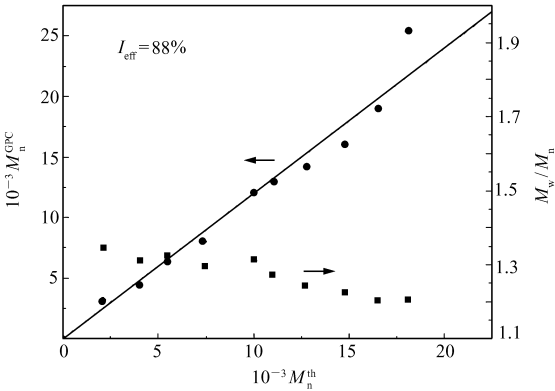


图3 DMSO + 10% H_2O 中所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n
Fig.3 The M_n and M_w/M_n of polymers prepared in DMSO + 10% H_2O

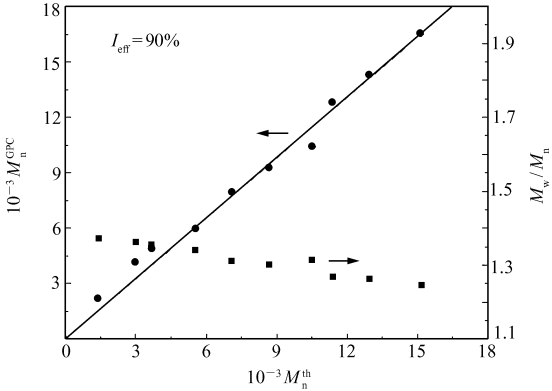


图4 DMSO + 20% H_2O 中所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n
Fig.4 The M_n and M_w/M_n of polymers prepared from DMSO + 20% H_2O

眠种进行聚合。此外, H_2O 的体积分数增加, 导致歧化生成的钝化剂 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 在水中的溶解量增加, 且由于两相分离不能及时扩散到有机相中使活性种“休眠”控制聚合反应过程, 从而导致了随着含水量的增加所得聚合物的分子量分布整体变宽 (M_w/M_n 由 1.2 ~ 1.35 增加至 1.25 ~ 1.37)。

2.3.2 催化剂用量对聚合反应的影响 考察了 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下, 初始物料比为: $V(\text{St}) = 20.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0 = 5.8\text{ mol/L}$, $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$, $V(\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}) = 10.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0:c(\text{PEBr}_4)_0:c(\text{Cu}^0\text{粉})_0:c(\text{Me}_6\text{-TREN})_0$ 为 200:0.5:0.2:0.2 和 200:0.5:0.4:0.4 的聚合动力学、所得聚合物的 M_n^{GPC} 和 M_n^{th} 关系及 M_w/M_n , 结果如图 5 和图 6。由图 5 可知, 催化剂用量的加倍, 引起了 k_p^{app} 由 0.0264 h^{-1} 增加至 0.0387 h^{-1} , 且所得聚合物的 M_n^{GPC} 与 M_n^{th} 更加接近 ($I_{\text{eff}} = 94\%$) 及整体的 M_w/M_n 数值也有所降低 (图 6 所示), 说明催化剂用量的增加对聚合的可控性增强。这是因为 SET-LRP 的活化过程发生在铜粉的表面, 是个非均相过程, 且聚合反应速率和铜粉比表面积 0.44 次幂成正比^[4,24], 因此增加铜粉的质量相当于增加了铜粉的表面积, 为活化过程提供了更多的反应场所, 进而加快了整个反应过程; 同时, 铜粉的增加间接引起了钝化剂 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 的增加, 从而对反应的可控性增加, 表现为引发效率 ($I_{\text{eff}} = 94\%$) 增加和所得聚合物的分子量分布变窄 (M_w/M_n 由 1.2 ~ 1.35 下降至 1.18 ~ 1.31)。

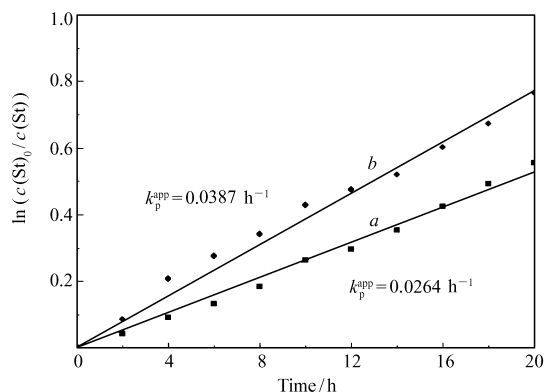


图 5 催化剂用量加倍的聚合动力学曲线

Fig. 5 The kinetic plots of polymerization after doubling the amount of catalyst

$c(\text{Cu}^0\text{ powder})_0/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 5.8; b. 11.6

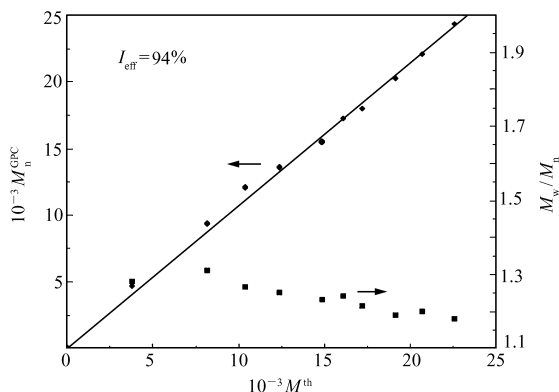


图 6 催化剂用量加倍条件下所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n

Fig. 6 The M_n and M_w/M_n of polymers after doubling the amount of catalyst

2.3.3 温度对聚合反应的影响 分别考察了反应物料比为: $V(\text{St}) = 20.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0 = 5.8\text{ mol/L}$, $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$, $V(\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}) = 10.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0:c(\text{PEBr}_4)_0:c(\text{Cu}^0\text{粉})_0:c(\text{Me}_6\text{-TREN})_0 = 200:0.5:0.2:0.2$, 在 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 和 $(40 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下的聚合动力学, 如图 7 和图 8 所示。由图中可知, 反应温度由 35°C 升至 40°C 时, 聚合体系所对应的 k_p^{app} 也由 0.0264 h^{-1} 增加至 0.0343 h^{-1} , 引发剂的引发效率也有所增加, 同时, 所得聚合物的分子量分布也有微小的增加 (M_w/M_n 由 1.2 ~ 1.35 增加至 1.26 ~ 1.37)。尽管 SET-LRP 的活化过程是由非均相的外层单电子转移过程实现的^[1,4], 所需活化能较低, 在较低温度下就能反应, 但在一定范围内提高温度能够促进活化过程, 加速聚合反应, 同时将副反应抑制在较低程度。

2.3.4 相转移催化剂对聚合反应的影响 随着混合溶剂中水含量的增加, 聚合体系发生相分离不利于聚合反应的进行, 因此, 考察了 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 条件下在含有体积分数 20% H_2O 的混合溶剂中加入相转移催化剂——四丁基溴化铵 (TBAB) 对聚合反应的影响。反应物料比为: $V(\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}) = 10.00\text{ mL}$, $V(\text{DMSO}):V(\text{H}_2\text{O}) = 8:2$, $c(\text{St})_0:c(\text{PEBr}_4)_0:c(\text{Cu}^0\text{粉})_0:c(\text{Me}_6\text{-TREN})_0:c(\text{TBAB})_0 = 200:0.5:0.2:0.2:0.2$, $V(\text{St}) = 20.00\text{ mL}$, $c(\text{St})_0 = 5.8\text{ mol/L}$, 图 9 和图 10 分别是聚合动力学曲线和所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n 。可知, 聚合体系中加入少量的相转移催化剂 TBAB, 聚合反应速率增加表现为 k_p^{app} 由 0.0197 h^{-1} 增加至 0.0251 h^{-1} , 同时引发剂的引发效率 I_{eff} 由 90% 增加至 92% 以及所制备的聚合物的分子量分布整体也有所下降 (M_w/M_n 由 1.25 ~ 1.37 下降至 1.21 ~ 1.33), 证明 TBAB 的加入增强了对聚合反应的可控性, 有效解决了两相分离引起的问题, 并抑制了副反应发生的程度。这是由于相转移催化

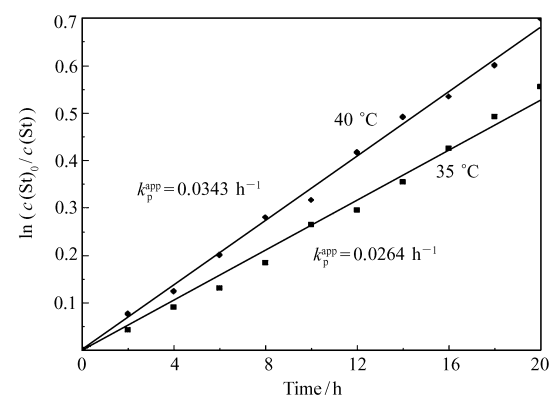


图 7 不同温度下的聚合反应动力学曲线

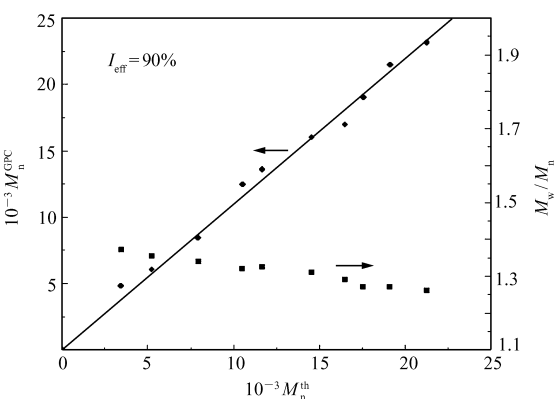


图 8 40 °C 条件下所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n

Fig. 7 The kinetic plots of polymerization at different temperatures

Fig. 8 The M_n and M_w/M_n of polymers prepared at 40 °C

剂的加入,改善了油水两相的界面性质,有利于水相中由 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X/L}$ 自发歧化原位生成的极其活泼的原子态 Cu^0 和钝化剂 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ 向有机相中扩散,从而实现加速反应过程和增强对聚合反应的可控性;此外,实验中采用含溴基团的化合物为引发剂,在可逆钝化和活化过程产生的钝化剂为 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$,TBAB 的加入,可能由于“同离子效应”减少了 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$ 在水相中的溶解力,更有利于其进入到有机相,增强对聚合反应的可控性。

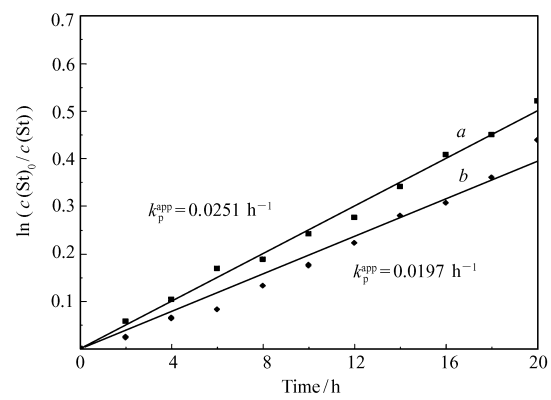


图 9 含有 TBAB 体系的聚合动力学曲线

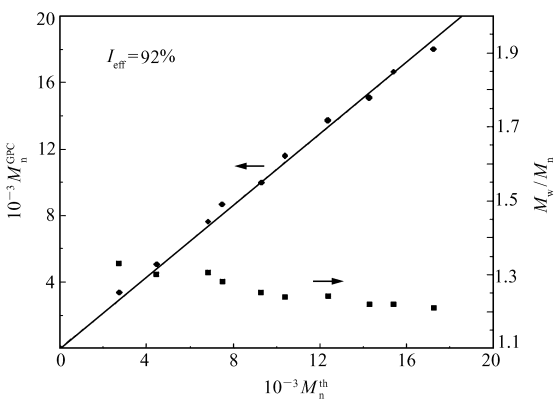


图 10 含有 TBAB 体系所得聚合物的 M_n 及 M_w/M_n

Fig. 9 The kinetic plots of polymerization for the system containing TBAB

Fig. 10 The M_n and M_w/M_n of polymers for the system containing TBAB

$c(\text{TBAB})_0/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 5.8; b. 0

3 结 论

在 DMSO 和水的混合溶剂中, PEBr_4 为引发剂, Cu^0 粉/ $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 作为催化体系, 实现了 St 的单电子转移活性自由基聚合, 并通过“先核法”合成了星形结构的聚苯乙烯; 增加催化剂用量可有效提高聚合反应速率并增强对聚合反应的可控性, 一定范围内升高温度也有利于聚合反应的进行; 混合溶剂中水的含量增加会使聚合体系发生相分离, 并不利于聚合反应的进行, 但少量的相转移催化剂 TBAB 的加入, 可以改善这种情况, 促进反应的进行。

参 考 文 献

[1] Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, *et al.* Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass 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] Ladislaw J S. Precision Synthesis of Covalent and Supramolecular Polymers[D]. Philadelphia:University of Pennsylvania, 2008.
- [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] 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.
- [5] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo 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 $\text{Cu}^0/\text{Tris}(2\text{-aminoethyl})\text{amine}$ 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] Huang H M, Liu I C, Tsiang R C C. Studies of Hydrodynamic Properties for Characterizing Star-Shaped Poly(ethylene-co-propylene)[J]. *Polymer*, 2005, **46**(3): 955-963.
- [10] Zhang X, Xia J H, Matyjaszewski K. End-Functional Poly(tert-butyl acrylate) Star Polymers by Controlled Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(7): 2340-2345.
- [11] HUA Jing, ZHANG Yifeng, CHEN Dianbao. Atom Transfer Radical Polymerization and Synthesis of Novel Polymeric Materials[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2002, **18**(5): 21-25 (in Chinese).
华静, 张一峰, 陈滇宝. 原子转移自由基聚合及其在新型高分子材料合成中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, **18**(5): 21-25.
- [12] SUN Jiaying. Synthesis and Analytical Characterization of Four-Arm Star-shaped Polystyrene[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007 (in Chinese).
孙家英. 四臂星形聚苯乙烯的合成及分析表征[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [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] Coelho J F J, Cavalho E Y, Marques D S, *et al.* Synthesis of Poly(ethyl acrylate) by Single Electron Transfer-Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization in Water Catalyzed by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, **46**(21): 421-432.
- [15] Zhang Z B, Wang W X, Xia H D, *et al.* Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP) of Methyl Methacrylate (MMA) with a Typical RAFT Agent as an Initiator[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(19): 7360-7366.
- [16] 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.
- [17] YANG Cui. Synthesis of Acrylamide Polymers by SET-LRP[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2010 (in Chinese).
杨翠. 单电子转移活性自由基法制备丙烯酰胺类聚合物[D]. 大庆: 东北石油大学, 2010.
- [18] Ding W, Lv C F, Sun Y, *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.
- [19] Michael R W, Carl N U, Michael J M. Synthesis of Linear and 4-Arm Star Block Copolymers of Poly(methyl acrylate-*b*-solketal acrylate) by SET-LRP at 25 °C[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, **46**(18): 6346-6357.
- [20] Rosen B M, Lligadas G, Hann C, *et al.* Synthesis of Dendritic Macromolecules Through Divergent Iterative Thio-bromo "Click" Chemistry and SET-LRP[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(15): 3940-3948.
- [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] Schurink H B. Pentaerythrityl Bromide and Iodide[J]. *Org Synth*,1937,**17**:73.
- [23] Rosen B M, Jiang X, Wilson C J, *et al.* The Disproportionation of Cu(I)X Mediated by Ligand and Solvent into Cu(0) and Cu(II)X₂ and Its Implications for SET-LRP[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*,2009,**47**(21):5606-5628.
- [24] Nguyen N H, Rosen B M, Lligadas G, *et al.* Surface-Dependent Kinetics of Cu(0)-Wire-Catalyzed Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization of Methyl Acrylate in DMSO at 25 °C [J]. *Macromolecules*,2009,**42**(7):2379-2386.

Single Electron Transfer Living Radical Polymerization of Styrene

DING Wei^{a,*}, LV Chongfu^{a,b}, SUN Ying^{a,b}, JING Hui^a,

WEI Jijun^a, LUAN Hexin^a, YU Tao^a, QU Guangmiao^a

(^aProvincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Chemistry and Chemical Engineering College of Northeast Petroleum University, Daqing 163318;

^bGuangfa Chemical Industry of Datong Coal Mine Group Co., Ltd, Datong)

Abstract The polystyrene (PSt) was synthesized by a single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) in a binary mixture of dimethyl sulfoxide (DMSO) and water using 2,2-dibromomethyl-1,3-dibromopropane as the multifunctional initiator, Cu⁰ powder and tris-(2-dimethylamino ethyl) amine (Me₆-TREN) as catalytic system. The resulting polymers were analyzed by ¹H NMR and GPC, the results showed that the distribution of the resulting polymer was narrow ($M_w/M_n = 1.20$, $M_n^{GPC} = 25.3 \times 10^3$, 42.6% conversion) and the polymers prepared were star shape and had perfect chain ends —Br retention. In addition, the kinetic plots of polymerization were first order, which indicated a living polymerization process. The various factors which had affected the SET-LRP of St such as solvent, polymerization temperature and phase transfer catalyst (PTC) were studied, and the results showed that the H₂O content in the binary mixtures increasing from 10% to 20% (volume fraction) led to a reduction in polymerization rate, which could be revealed by the apparent polymerization rate constant (k_p^{app}) of 0.019 7 h⁻¹ reducing from 0.026 4 h⁻¹. Meanwhile the k_p^{app} increased in according with enhancing the polymerization temperature, increasing the amount of catalyst or adding the PTC. The addition of PTC or increasing the amount of catalyst could improve the control of the polymerization.

Keywords single electron transfer living radical polymerization, polystyrene, phase transfer catalyst, star polymer