

## 水分散体系中丙烯酸四氟丙酯与苯乙烯的原子转移自由基共聚合

张 彬 张兆斌 万小龙 胡春圃\* 应圣康  
(华东理工大学活性聚合研究室 上海 200237)

**摘要** 以 2-溴代异丁酸乙酯 (EBiB) 为引发剂、CuBr/ CuBr<sub>2</sub>/ 1,10-邻二氮菲 (phen) 配合物为催化剂,在水分散体系中进行了丙烯酸四氟丙酯 (TFPA) 与苯乙烯 (St) 的原子转移自由基共聚合,所得共聚物的分子量 ( $M_n$ ) 随着单体总转化率的增加而增大,分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 较窄 (1.26 ~ 1.65),表现出“活性”聚合的特征.用拓展的 Kelen-Tüdös 法和 Fineman-Ross 法估算了共单体的表观竞聚率,发现 St 的相对反应活性高于 TFPA,因此当 St 和 TFPA 起始组成为 1:1 (摩尔比) 时,反应自发生成了含氟的准梯度或“渐变”共聚物.实验分别考察了三种乳化剂体系,即十二烷基磺酸钠 (SLS)、全氟辛酸钠 (SPFS)/ SLS 和全氟壬烯氧基苯磺酸钠 (OBS)/ SLS 对共聚合反应的影响,发现它们对共聚合的可控制性影响不大,且反应过程中均无破乳现象发生;然而,以 OBS/ SLS 复合乳化剂体系制备的共聚物乳液的贮存稳定性明显优于以 SLS 或 SPFS/ SLS 为乳化剂体系制备的共聚物乳液的稳定性.

**关键词** 原子转移自由基聚合,水分散聚合,丙烯酸四氟丙酯,苯乙烯

## Atom Transfer Radical Copolymerization of 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Acrylate and Styrene in Water Dispersion System

ZHANG, Bin ZHANG, Zhao-Bin WAN, Xiao-Long HU, Chun-Pu\* YING, Sheng-Kang  
(Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Atom transfer radical copolymerization of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate (TFPA) and styrene (St) was successfully conducted in the water dispersion system with ethyl 2-bromoisobutyrate as initiator and CuBr/ CuBr<sub>2</sub>/ phenanthroline as catalyst, respectively. The increase of molar masses with the increase of the total monomer conversion and relatively narrow molar mass distributions of the copolymers exhibited that the good control over the copolymerization was achieved. The apparent monomer reactivity ratios were estimated with extended Kelen-Tüdös method ( $r_{st} = 0.48$ ,  $r_{TFPA} = 0.08$ ) and Fineman-Ross method ( $r_{st} = 0.50$ ,  $r_{TFPA} = 0.11$ ). It was found that the spontaneous fluorinated “gradient copolymer” was produced in this water dispersion copolymerization system due to the difference of relative reactivity between St and TFPA. Three kinds of emulsifier systems, *i. e.*, sodium laurylsulfonate (SLS), sodium perfluorononyloxy benzene sulfonate (OBS)/ SLS and sodium perfluoronocaprylate (SPFS)/ SLS, were used and examined in this work. The results showed that both good controllability and stable copolymer latex were achieved during the course of the copolymerization by using these emulsifier systems, of which the copolymer latex prepared with OBS/ SLS as emulsifier was most stable.

**Keywords** atom transfer radical polymerization, water dispersion polymerization, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate, styrene

自从 1995 年王锦山和 Matyjaszewski 报道了原子转移自由基聚合 (ATRP)<sup>[1]</sup> 以来,由于其宽松的聚合条件和适应单

体范围较广等特点,已受到国内外学术界的广泛关注.通过 ATRP 不仅可以实现多种单体的控制聚合,而且可以制备出

E-mail: cphu@guomai.sh.cn

Received November 25, 2002; revised and accepted February 18, 2003.

上海市重点学科建设项目基金资助.

具有预定分子量、窄分子量分布以及结构明晰的聚合物。在聚合物链上引入氟元素可以赋予聚合物很多优异的性能,如良好的热稳定性和化学稳定性、生物相容性、憎水憎油性等。含氟单体与一般单体共聚是制备含氟共聚物的重要途径,我们曾报道了苯乙烯(St)与甲基丙烯酸 2-全氟壬烯氧基乙酯在溶液中的原子转移自由基无规共聚合<sup>[2]</sup>。众所周知,水廉价易得、无污染,因而以水为分散介质的乳液和悬浮聚合在聚合物生产中占有重要的地位,吸引人们开展水性介质中 ATRP 的研究与探索<sup>[3~7]</sup>。然而,迄今为止尚无含氟单体的水分散 ATRP 的报道。本文将首次报道丙烯酸四氟丙酯(TFPA)与 St 在水分散体系中的原子转移自由基共聚合。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

苯乙烯(St,化学纯,上海试剂一厂)用 5% 的 NaOH 洗涤 3 次后用去离子水洗至中性,再分别用  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{CaH}_2$  浸泡 2 d,然后在高纯氮气保护和  $\text{CaH}_2$  存在下减压蒸馏。丙烯酸四氟丙酯(TFPA)实验室自制。溴化亚铜( $\text{CuBr}$ ,分析纯,上海试剂一厂)按文献方法精制<sup>[8]</sup>。1,10-邻二氮菲(phen,分析纯,上海试剂三厂)在丙酮中重结晶 2 次。2-溴代异丁酸乙酯(EBiB)按文献方法<sup>[9,10]</sup>合成。溴化铜( $\text{CuBr}_2$ ,分析纯,上海试剂一厂)、十二烷基磺酸钠(SLS,化学纯,上海青浦试剂厂)、全氟辛酸钠(SPFS,上海有机氟材料所)和全氟壬烯氧基苯磺酸钠(OBS,上海有机氟材料所)均直接使用。去离子水使用前用高纯氮气鼓泡 30 min。

### 1.2 聚合

聚合反应在装有磁力搅拌子的 30 mL 安瓿瓶中进行。具体操作步骤如下:首先对干燥的安瓿瓶反复抽真空,高纯氮气置换 3 次,然后在高纯氮气保护下加入固体催化剂,搅拌,用注射器依次加入单体、引发剂和乳化剂的去离子水溶液,置入恒温油浴中开始反应,定时取样分析。

### 1.3 仪器测定

单体转化率用重量法和  $^1\text{H}$  NMR 测定。分子量( $M_n$ )和分子量分布( $M_w/M_n$ )用 Waters 150 凝胶渗透色谱仪测定,流动相为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min,标样为单分散的聚苯乙烯(PS)。共聚物的累积组成( $F_{\text{TFPA}}$ )用 Bruker DRX-500 核磁共振仪分析, $\text{CDCl}_3$  为溶剂。共聚物的瞬时组成( $F_{\text{TFPA}}$ )根据  $F_{\text{TFPA}}$  和  $M_n$  计算得到。用 Microtrac UPA150 型粒径仪测定聚合物乳液的粒径和粒径分布。

## 2 结果与讨论

分别以  $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}$  配合物为催化剂、EBiB 为引发剂,反应温度为 70 °C 时,考察了 SLS、SLS/OBS 和 SLS/SPFS 三种乳化剂体系对 TFPA/St 水分散 ATRP 共聚合反应的影响,结果如表 1 所示。实验发现,在反应过程中这三种乳化剂体系均无破乳现象,并且反应产物的分子量( $M_n$ )与理论分

子量( $M_{n,\text{th}}$ )基本一致,分子量分布较窄( $M_w/M_n$  1.40),表明反应的控制性较好。需要指出的是,以 SLS 或 SLS/SPFS 为乳化剂所制备的聚合物乳液在放置一周之后就出现了不同程度的凝聚,而以 SLS/OBS 为乳化剂所制备的聚合物乳液表现出了良好的稳定性,即使放置数月也无凝聚现象。图 1 是以 SLS/OBS 为乳化剂所得的 TFPA/St 共聚物乳液的粒径分布。由图 1 可以看出,聚合物乳液粒子的粒径在 24.0 ~ 40.8 nm 之间,粒径分布也较窄(1.08)。当含氟单体与不含氟单体进行水分散共聚合时,为了改善共聚物乳液的稳定性,往往要含氟乳化剂与不含氟乳化剂复合使用。所以单独以 SLS 为乳化剂获得的含氟共聚物乳液贮存稳定性较差。而以 SLS/SPFS 为乳化剂体系制备的共聚物乳液之所以不稳定,可能是因为 SPFS 中的羧酸根对反应体系中的金属离子和反应介质的 pH 值的变化比较敏感。对于 SLS/OBS 复合乳化剂体系,SLS 和 OBS 中的  $\text{SO}_3^-$  基团对反应介质的 pH 值的变化和金属离子的存在并不敏感,因此使共聚物水分散液具有良好的稳定性。

表 1 乳化剂类型对 TFPA/St 水分散 ATRP 共聚合的影响<sup>a</sup>

Table 1 The effect of the type of surfactant on water dispersion ATRP of TFPA/St

No.	Surfactant system	Conv. / %	$M_{n,\text{GPC}}$	$M_{n,\text{th}}^b$	$M_w/M_n$
1	SLS	60	19500	13700	1.38
2	SLS/OBS	77	23000	17590	1.40
3	SLS/SPFS	57	17000	13020	1.40

<sup>a</sup> $\text{CuBr}:\text{CuBr}_2:\text{EBiB}=1:0.5:1$  (molar ratio);  $\text{CuBr}:\text{phen}=1:3$  (molar ratio);  $\text{CuBr}_2:\text{phen}=1:3$  (molar ratio); water = 10 mL;  $T=70$  °C; St:TFPA = 1:1 (molar ratio); [total monomer]<sub>0</sub> = 0.013 mol/L; reaction time = 2 h. 1—SLS = 3% (wt, based on water); 2—SLS = OBS = 1.5% (wt, based on water); 3—SLS = SPFS = 1.5% (wt, based on water). <sup>b</sup> $M_{n,\text{th}} = ([W]_0 \times \text{conv.}) / [\text{EBiB}]_0$ ,  $[W]_0$  is the total weight of two monomers.

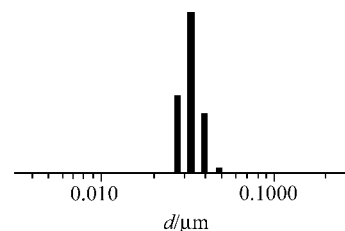


图 1 以 SLS/OBS 为乳化剂制备的 TFPA/St 共聚物乳液的粒径分布

Figure 1 The particle size distribution for the TFPA/St copolymer latex obtained with SLS/OBS as emulsifier system.

Conditions were the same as in No. 2 of Table 1

图 2 列出了所得共聚物的  $M_n$  和  $M_w/M_n$  与单体转化率的关系。由图可见, $M_n$  随着单体转化率的增加而增大, $M_w/M_n$  相对较窄(1.30 ~ 1.60),表现出“活性”聚合的特征。实验测定的共聚物的  $M_n$  高于理论分子量  $M_{n,\text{th}}$ ,可能是由于以单

分散的 PS 为测定  $M_n$  的标样以及由于  $\text{CuBr}_2/\text{phen}$  的高水溶性使得反应场所内缺乏足够的钝化剂 ( $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ ) 来控制反应所致.

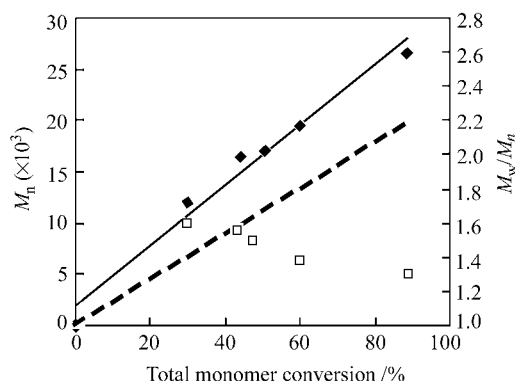


图2 TFPA/St 共聚物的  $M_n$  和  $M_w/M_n$  与共单体转化率的关系

Figure 2 Conversion dependence of  $M_n$  and  $M_w/M_n$  for water dispersion ATRP of TFPA/St

Conditions were the same as in No. 1 of Table 1

— $M_n$ ; — $M_{n,th}$ ; — $M_w/M_n$

图3 是所得共聚物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图. 图中 6.2 ~ 7.5 之间的峰为 St 链节中苯环上质子氢的特征化学位移; 3.4 ~ 4.5 之间和 5 ~ 6 之间的峰分别是 TFPA 链节中  $\text{OCH}_2$  基团和  $\text{CF}_2\text{H}$  基团的特征化学位移. 3.4 ~ 4.5 之间  $\text{OCH}_2$  的特征峰分裂为多重峰, 说明两种单体确实发生了共聚反应. 鉴于 TFPA 均聚物在甲苯中不溶解, 而 PS 在 TFPA 中不溶解, 所以分别用甲苯或 TFPA 来溶解共聚产物, 发现产物极易在甲苯或 TFPA 中完全溶解, 这说明产物中不存在两种单体的均聚物. 因此, 由 6.2 ~ 7.5 处和 5 ~ 6 处特征峰的面积可以计算出共聚物的组成.

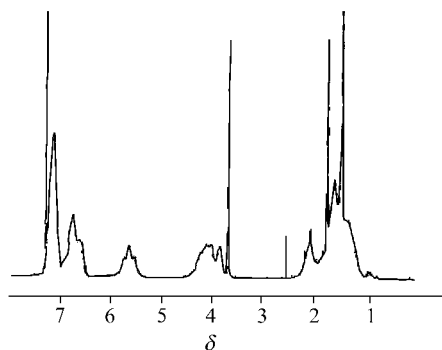


图3 TFPA/St 共聚物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Figure 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum for TFPA/St copolymer (prepared under the same conditions as in Fig. 2)

Ross<sup>[13]</sup>法估算的共单体的表观竞聚率. 由表可见, 用拓展的 Kelen-Tüdös 法估算的表观竞聚率 ( $r_{\text{St}} = 0.48$ ,  $r_{\text{TFPA}} = 0.08$ ) 与 Fineman-Ross 法估算的表观竞聚率 ( $r_{\text{St}} = 0.50$ ,  $r_{\text{TFPA}} = 0.11$ ) 基本一致. 从所得的表观竞聚率的数值可以看出, 在该聚合体系中 St 的反应活性明显高于 TFPA 的反应活性.

表2 用拓展的 Kelen-Tüdös 和 Fineman-Ross 法估算的 TFPA/St 的表观竞聚率

Table 2 Apparent monomer reactivity ratios of TFPA/St estimated from extended Kelen-Tüdös method and Fineman-Ross method

Method	St	TFPA
Extended Kelen-Tüdös	0.48 $\pm$ 0.025	0.08 $\pm$ 0.014
Fineman-Ross	0.50 $\pm$ 0.021	0.11 $\pm$ 0.027

当两种具有不同反应活性 ( $r_1 > r_2$ ) 的单体以等摩尔当量进行“活性”或控制自由基共聚合时, 活性高的单体的反应速度大于活性低的单体, 这样就会自发地生成一种准梯度或“渐变”共聚物<sup>[14,15]</sup>, 即随着共聚物分子链的增长, 大分子链的组成由一种单体链节占多数逐渐变到另一种单体链节占多数. 上述 St 和 TFPA 单体等摩尔起始组成的水分散 ATRP 共聚就是这种情况 (图4). 从图4可见, 当 St 和 TFPA 的起始组成为 1:1 (摩尔比) 时, St 的反应速度明显快于 TFPA 的反应速度; 当 St 的转化率达到 60% 以上时, TFPA 的转化率只有 40% 左右. 同时, 由图5可见, 共聚物中 TFPA 链节的瞬时组成 ( $F_{\text{TFPA}}$ ) 随着共聚物链长的增加而增加, 其中某一时刻的聚合物链长为该时刻的  $M_n$  与聚合反应终止时的  $M_n$  的比值. 结合图4,5 可见, 反应确实生成了含氟的准梯度或“渐变”共聚物.

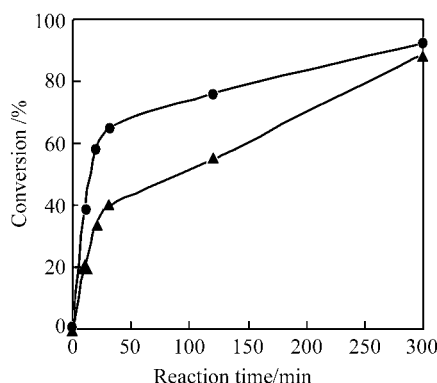


图4 水分散 ATRP 共聚中 TFPA 与 St 聚合反应速度的对比

Figure 4 Comparison of polymerization rate of TFPA and St for water dispersion ATRP

Conditions were the same as in Fig. 2

—St; —TFPA

表2 列出了用拓展的 Kelen-Tüdös 法<sup>[11,12]</sup>和 Fineman-

固定共单体的总摩尔含量, 考察了共单体起始组成对共聚反应的影响, 所得结果如表3和图6所示. 表3是反应

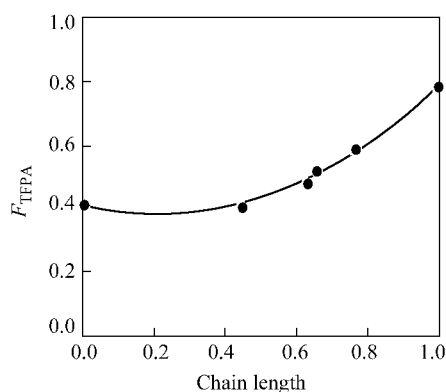


图5 共聚物中 TFPA 链节的瞬时含量 ( $F_{TFPA}$ ) 随大分子链长的变化趋势

**Figure 5** Evolution of the instantaneous copolymer composition ( $F_{TFPA}$ ) of TFPA unit with the chain length for water dispersion ATRP of TFPA/St

Conditions were the same as in Fig. 2

时间为 2 h 的聚合结果,由表 3 可见,在所考察的单体起始组成范围内,共聚物的  $M_{n,GPC}$  与理论分子量  $M_{n,th}$  较为接近,  $M_w/M_n$  较窄 (1.26 ~ 1.65),但是  $M_w/M_n$  随着单体起始组成中 TFPA 含量的增加而变宽。由图 6 可知,聚合速率随着单体起始组成中 TFPA 含量的增加而变慢。为了考察其原因,我们在水分散体系进行了 TFPA 均聚反应,发现反应体系的颜色在反应初期为红棕色 (CuBr/phen 配合物的颜色),但不久就逐渐地变为蓝色 (CuBr<sub>2</sub>/phen 配合物的颜色),表明反应体系中的 CuBr/phen 较快地转变为 CuBr<sub>2</sub>/phen。聚合初期反应速度较快,0.5 h 后单体的转化率就达到 30%,其后反应速度变慢,即使延长至 8 h 转化率也只有 50% 左右,且所得聚合物的  $M_w/M_n$  接近 2.0,这说明该反应体系对 TFPA 的可控制性较差。这可能与钝化剂 CuBr<sub>2</sub>/phen 在 TFPA 中的溶解性较差等因素有关。在 St 与 TFPA 的共聚合中也观察到类似的现象,反应体系的红棕色随着单体起始组成中 TFPA 含量的增加而变浅,即聚合反应的可控性随着单体起始组成中

TFPA 含量的增加而变差,故所得共聚物的  $M_w/M_n$  变宽,共聚合反应速度变慢。

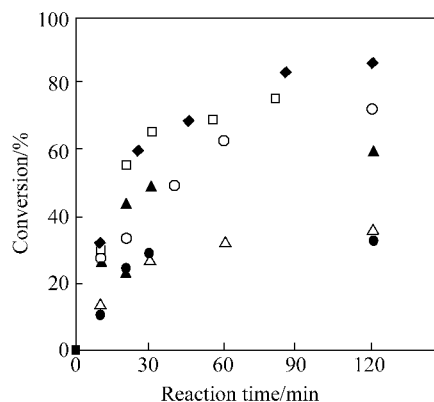


图6 不同 St/TFPA 比例下共单体转化率与反应时间的关系

**Figure 6** The relationship between conversion of copolymer and reaction time for water dispersion ATRP of St and TFPA with different St/TFPA feed ratios

Conditions were the same as in Table 2

$f_{TFPA}$ : —0.19; —0.25; —0.35; —0.50; —0.65; —0.75

### 3 结论

在水分散体系中成功地进行了 TFPA 与 St 的原子转移自由基共聚合反应,表现出“活性”聚合的特征,即所得共聚物的  $M_n$  随着单体转化率的增加而增大,  $M_w/M_n$  较窄 (1.26 ~ 1.65)。由于 St 的相对反应活性高于 TFPA,聚合反应自发生成了含氟的准梯度或“渐变”共聚物。研究发现,不论是用 SLS 为乳化剂还是以 SPFS/SLS 或者 OBS/SLS 为复合乳化剂,都可以实现控制共聚合,且反应过程中均无破乳现象发生;然而以 OBS/SLS 复合乳化剂体系制备的共聚物乳液的贮存稳定性明显优于以 SLS 或 SPFS/SLS 为乳化剂体系制备的共聚物乳液。

表3 共单体组成对 TFPA/St 水分散 ATRP 共聚合的影响<sup>a</sup>

**Table 3** Effect of the comonomer composition on water dispersion ATRP of TFPA/St

No.	$f_{TFPA}$	Total monomer conversion/ %	$M_{n,th}^b$	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$	$F_{TFPA}^c$
1	0.25	76	14610	18400	1.26	0.29
2 <sup>d</sup>	0.35	73	15330	19800	1.34	0.37
3	0.50	60	13700	19500	1.38	0.40
4	0.65	37	9180	12900	1.46	0.49
5	0.75	34	9010	12800	1.65	0.55

<sup>a</sup> CuBr:CuBr<sub>2</sub>:EBiB = 1:0.5:1 (molar ratio); CuBr:phen = 1:3 (molar ratio); CuBr<sub>2</sub>:phen = 1:3 (molar ratio); water = 10 mL;  $T = 70^\circ\text{C}$ ; SLS = 3% (wt, based on water); [total monomer]<sub>0</sub> = 0.013 mol/L; reaction time: 2 h. <sup>b</sup>  $M_{n,th} = ([W]_0 \times \text{conv.}) / [EBiB]_0$ ,  $[W]_0$  is the total weight of the comonomer. <sup>c</sup>  $F_{TFPA}$ , cumulative composition of TFPA in copolymer. <sup>d</sup>  $t = 85$  min.

## References

- 1 Wang, J.-S. ; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- 2 Zhang, Z.-B. ; Ying, S.-K. ; Zhang, Q.-L. ; Xu, X.-D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2670.
- 3 Gaynor, S. G. ; Qiu, J. ; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5951.
- 4 Qiu, J. ; Gaynor, S. G. ; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2872.
- 5 Matyjaszewski, K. ; Qiu, J. ; Tskarevsky, N. V. ; Charleux, B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4724.
- 6 Wan, X.-L. ; Ying, S.-K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 802.
- 7 Zhang, B. ; Zhang, Z.-B. ; Wan, X.-L. ; Hu, C.-P. ; Ying, S.-K. *Chin. J. Polym. Sci.* **2002**, *20*(5), 445.
- 8 Keller, R. N. ; Wycoff, H. D. *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 1.
- 9 Volhardt, J. *Ann.* **1887**, *242*, 161.
- 10 Aunvers, K. ; Bernhardt, R. *Ber.* **1891**, *24*, 2220.
- 11 Roos, S. G. ; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331.
- 12 Kelen, T. ; Türlös, F. ; Turcsányi, B. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Edn.* **1977**, *15*, 3047.
- 13 Kotani, Y. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5582.
- 14 Gresza, D. ; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr.* **1996**, *37*(1), 569.
- 15 Gresza, D. ; Matyjaszewski, K. ; Pakula, T. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*(1), 709.

(A0211252 SHEN, H. ; LING, J.)