

室温下甲基丙烯酸甲酯原子转移自由基乳液聚合反应研究

张 彬 张兆斌 万小龙 胡春圃* 应圣康
(华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

摘要 以卤化亚铜(CuX)/1,10-邻二氮菲(phen)配合物为催化剂、2-溴代异丁酸乙酯(EBiB)为引发剂、十二烷基硫酸钠(SLS)为乳化剂,进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原子转移自由基乳液聚合(ATRP)反应.结果表明,与较高温度(70~90℃)下的聚合反应相比,室温(25℃)时聚合反应有更好的可控性,通过外加钝化剂的复合催化引发体系 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}/\text{EBiB}$ 或利用 $\text{CuCl}/\text{phen}/\text{EBiB}$ 催化引发体系的“卤素交换反应”,可进一步改善聚合反应的可控性.紫外光谱测定结果表明, CuBr/phen 配合物在 MMA 相中的分配倾向随着温度的降低而增大,使得室温下 MMA 的乳液 ATRP 保持了较好的可控性和较快的反应速度.

关键词 原子转移自由基聚合,乳液聚合,室温,甲基丙烯酸甲酯

Atom Transfer Radical Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate at Room Temperature

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 polymerization of methyl methacrylate (MMA) was studied at 25℃ in emulsion with $\text{CuX}/\text{phenanthroline}$ (phen) as catalyst, ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) as initiator, and sodium lauryl sulfonate as surfactant, respectively. The controllability of the polymerization was further improved through the addition of deactivator $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ into the polymerization system or by “halogen exchange reaction” between CuCl/phen and EBiB. Increase of the partition of CuBr/phen in MMA phase with decreasing the temperature of polymerization was observed by means of UV measurements, giving rise to the fast polymerization of MMA with good controllability at room temperature.

Key words atom transfer radical polymerization, emulsion polymerization, room temperature, methyl methacrylate

通过原子转移自由基聚合(ATRP)^[1]反应不仅可以实现多种单体的控制聚合,而且可以制备具有预定分子量、窄分子量分布和结构明晰的聚合物.ATRP不但适用于本体和溶液聚合,还可以像传统自由基聚合那样在水及水分散体系中进行.近年来,水性介质中 ATRP 反应的研究尤其受到人们的重视.Sawamoto 等^[2]报道了 80℃下甲基丙烯酸甲酯(MMA)在水和甲苯混合介质中的悬浮 ATRP 反应. Matyjaszewski 等^[3~6]以长链烷烃取代的 2,2-联吡啶(如 4,4'-二烷基-2,2'-联吡啶)为配体,在非离子型乳化剂的存在下,研究了 60~90℃下(甲基)丙烯酸酯类单体的乳液 ATRP 反应,发现配体和乳化剂的选择是聚合成功与否的关键因素.Armes 等^[7,8]在室温下以水为溶剂进行了一系列水溶性

单体的溶液 ATRP 反应,发现聚合速度很快.Rannard 等^[9]在室温下以异丙醇/水为混合溶剂进行了甲基丙烯酸丁酯的溶液 ATRP 反应.迄今为止,尚无室温下乳液 ATRP 反应报道.本文研究了室温下 MMA 的乳液 ATRP 反应,合成了分子量分布较窄的聚甲基丙烯酸甲酯,并讨论了室温下聚合反应可控性提高和反应速度较快的原因.

1 实验部分

1.1 原料

MMA(化学纯,上海试剂一厂)用 5%NaOH 洗涤 3 次后,

* E-mail: cphu@uomai.sh.cn

Received January 26, 2003; revised July 4, 2003; accepted July 24, 2003.
上海市重点学科建设项目基金资助.

再用去离子水洗至中性,然后分别用 CaCl_2 , CaH_2 浸泡 2 d,最后在高纯氮气保护和 CaH_2 存在下减压蒸馏.氯化亚铜(CuCl ,分析纯,上海试剂一厂)和溴化亚铜(CuBr ,分析纯,上海试剂一厂)均按文献方法精制^[10].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^[11,12]合成.溴化铜(CuBr_2 ,分析纯,上海试剂一厂)和十二烷基磺酸钠(SLS,化学纯,上海青浦试剂厂)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和乳化剂,搅拌下用注射器依次加入单体、引发剂和去离子水,在设定温度下开始反应,定时取样分析.

1.3 CuBr/phen 和 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 在 MMA/水两相分配比例的测定

1.3.1 CuBr/phen 配合物

首先将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 CuBr 和 phen,搅拌下用注射器加入 MMA,搅拌一段时间,再用注射器加入去离子水,在设定温度下搅拌 1 h 后,在此温度下静置分层.然后取水相 5 mL,稀释后放置一段时间,待 Cu^+ 全部被氧化为 Cu^{2+} 后,用 CARY 500 Scan 型紫外-可见光吸收光谱仪分析 Cu^{2+} 的浓度,即可求得 Cu^+ 的浓度.

1.3.2 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 配合物

在干燥的安瓿瓶加入 CuBr_2 和 phen,搅拌下用注射器加入 MMA,搅拌一段时间,再用注射器加入去离子水,在设定温度下搅 1 h 后,在此温度下静置分层.然后取水相 5 mL,稀释后用 CARY 500 Scan 型紫外-可见光吸收光谱仪分析 Cu^{2+} 的浓度.

1.4 仪器测定

单体转化率用重量法测定.数均分子量(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).用 LS230 型粒径仪测定了聚合物乳液的粒径和粒径分

布.

2 结果与讨论

2.1 以 CuBr/phen 或 $\text{CuBr/CuBr}_2/\text{phen}$ 为催化剂的 MMA 乳液 ATRP 反应

以 CuBr/phen 为催化剂、EBiB 为引发剂、SLS 为乳化剂,进行了 MMA 的乳液 ATRP 反应,所得结果如表 1 所示.由表 1 可以看出,温度对聚合反应的可控性影响较大,当反应温度为 90 时,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 M_w/M_n 高达 2.70,引发剂的引发效率(f)仅为 0.30(表 1, No. 1);当反应温度降到 70 时, M_w/M_n 变窄(1.90), f 提高到 0.42(表 1, No. 2);进一步降低反应温度至 25, M_w/M_n 继续变窄(1.67), f 提高到 0.52(表 1, No. 3),表明降低反应温度有利于聚合反应的控制.由表 1 中的 No. 4 和 No. 5 可见,预先向反应体系中加入钝化剂($\text{CuBr}_2/\text{phen}$),可进一步改善聚合反应的可控性;相同反应条件下, $\text{CuBr}_2/\text{CuBr}$ 的摩尔比由 0.25/1(表 1, No. 4)增加到 0.5/1(表 1, No. 5)时, PMMA 的 M_w/M_n 由 1.60 降低到 1.51,与最近我们报道的苯乙烯的乳液 ATRP 反应的结果一致^[13].

图 1 列出了 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 的添加量对 MMA 乳液 ATRP 反应速度的影响.由图 1 可见,相同反应条件下,聚合反应速度随着 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 添加量的增加而减慢,无 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 时反应速度最高.在 CuBr/phen/EBiB 催化引发的乳液 ATRP 反应中,反应初期 CuBr/phen 与 EBiB 反应生成 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 和活性种,引发聚合反应.但是高水溶性的 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 容易向水相迁移,使控制 ATRP 的可逆钝化平衡反应向生成 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 和活性种的方向移动,导致反应场所内活性种的浓度超过 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 的浓度,从而使反应速度尤其是聚合初期的反应速度非常快.预先向反应体系中加入一定量的钝化剂 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 后,增加了反应场所内钝化剂的浓度,故增加了聚合反应的可控性.

图 2 是图 1 条件下聚合反应的动力学曲线.由图 2 可见,聚合反应体系中不存在 CuBr_2 ,或 $\text{CuBr}_2/\text{CuBr}$ 的摩尔比较小(0.25/1)时, $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的关系表现为非一

表 1 CuBr/phen 或 $\text{CuBr}_2/\text{CuBr/phen}$ 催化的 MMA 乳液 ATRP 反应结果^a

Table 1 Results of emulsion ATRP of MMA catalyzed by CuBr/phen or $\text{CuBr}_2/\text{CuBr/phen}$

No.	$T/$	Catalyst	Time/min	Conv./ %	$M_{n,th}^b$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	f^c
1	90	CuBr	60	100	20100	67000	2.70	0.30
2 ^d	70	CuBr	60	100	12000	28000	1.90	0.42
3	25	CuBr	10	58	11680	23300	1.66	0.50
			90	86	17320	33400	1.67	0.52
4	25	$\text{CuBr}_2/\text{CuBr} = 0.25/1$ (molar ratio)	90	82	16500	28000	1.60	0.60
5	25	$\text{CuBr}_2/\text{CuBr} = 0.50/1$ (molar ratio)	10	24	4830	9300	1.56	0.52
			90	72	14500	22000	1.51	0.66

^aMMA: CuBr : EBiB = 20:1:1 (molar ratio); $\text{CuBr/phen} = 1:2$ (molar ratio); $\text{CuBr}_2/\text{phen} = 1:2$ (molar ratio); 10 mL water; 14.1% MMA (wt, based on water); 1% SLS (wt, based on water). ^b $M_{n,th} = W_0 \times \text{conv.} / [\text{EBiB}]_0$, W_0 is the initial weight of MMA. ^c $f = M_{n,th} / M_{n,GPC}$. ^dMMA: CuBr : EBiB = 120:1:1 (molar ratio).

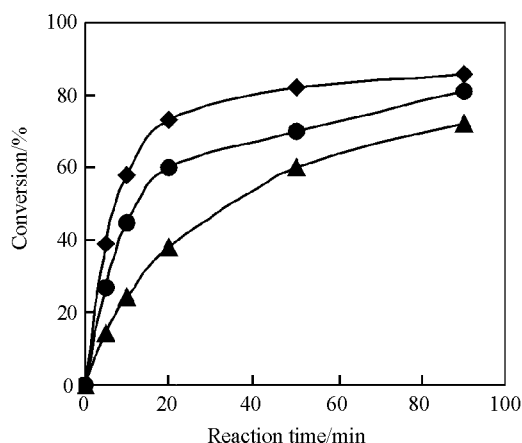


图1 25 °C 时 CuBr₂/phen 添加量对 MMA 乳液 ATRP 反应速度的影响

Figure 1 Effect of CuBr₂/phen amount on the polymerization rate for the emulsion ATRP of MMA at 25 °C

—Conditions were the same as in No. 3 of Tab. 1; —as in No. 4 of Tab. 1; —as in No. 5 of Tab. 1

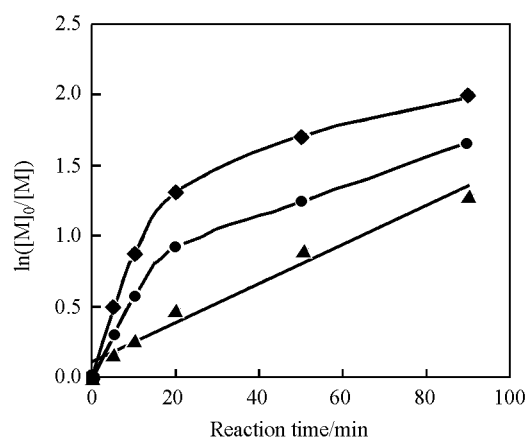


图2 25 °C 时 CuBr₂/phen 添加量对 MMA 乳液 ATRP 反应速度的影响

Figure 2 Effect of CuBr₂/phen amount on the kinetics for the emulsion ATRP of MMA at 25 °C

—Conditions were the same as in No. 3 of Tab. 1; —as in No. 4 of Tab. 1; —as in No. 5 of Tab. 1

$\ln[M]_0/[M]$ 级动力学曲线;当 CuBr/ CuBr₂ 的摩尔比增加到 0.50/1 时,与反应时间的关系近似为直线关系。

催化剂(CuBr/phen 配合物)和钝化剂(CuBr₂/phen 配合物)在水和 MMA 两相中必然存在一个分配问题。由于 CuBr/phen 配合物和 CuBr₂/phen 配合物在 MMA 相中的浓度决定着聚合反应的可控程度,所以用紫外-可见光谱测定了不同温度时 CuBr/phen 配合物和 CuBr₂/phen 配合物在水/MMA 两相中的分配情况,如表 2 所示。70 °C 时在 MMA 相中只有 17% (摩尔含量) CuBr/phen 配合物,25 °C 时 MMA 相中 CuBr/phen 配合物的含量提高到 36% (摩尔含量),这表明降低温度有利

于 CuBr/phen 配合物在 MMA 相分配;相比之下,温度对 CuBr₂/phen 配合物在水/MMA 两相中的分配影响很小,但是其在 MMA 相中的含量非常低,70 °C 时只有 4% (摩尔含量),25 °C 时也只有 5% (摩尔含量)。因此,通过降低反应温度和在催化剂中添加一定量的 CuBr₂/phen 配合物的方法较大地提高了聚合反应的可控性。由此可见,温度对乳液 ATRP 反应速度的影响是较复杂的,因为降低温度虽然降低了 MMA 的反应活性,但却使得 MMA 相中 CuBr/phen 配合物的浓度增加,显然这两种情况对聚合反应速度的影响是相反的,所以在室温下 MMA 的乳液 ATRP 反应仍有较快的聚合反应速度。

表2 温度对 CuBr/phen 和 CuBr₂/phen 配合物在水和 MMA 两相分配行为的影响

Table 2 Effect of temperature on the partition behavior of CuBr and CuBr₂ between the water phase and MMA phase in the presence of phen

<i>T</i> /	[CuBr] _{MMA} / [CuBr] ₀ ^a	[CuBr ₂] _{MMA} / [CuBr ₂] ₀ ^b
	(mol %)	(mol %)
70	17	4
25	36	5

^aCuBr/phen = 1/2 (molar ratio); CuBr = 0.087 mmol; 10 mL MMA; 10 mL water; ^bCuBr₂/phen = 1/2 (molar ratio); CuBr₂ = 0.087 mmol; 10 mL MMA; 10 mL water.

需要指出的是,表 2 中的数据是在无乳化剂和引发剂存在的情况下测定的,不能完全真实地反映乳液体系中 CuBr/phen 配合物和 CuBr₂/phen 配合物在水/MMA 两相的分配情况,但是可以为分析温度对催化剂在水/MMA 两相分配的影响提供参考。

2.2 以 CuCl/phen 为催化剂的 MMA 乳液 ATRP 反应

表 3 列出了 CuCl/phen/EBiB 催化引发的 MMA 乳液 ATRP 反应的结果。由表 3 可见,相同反应条件下,以 CuCl/phen 为催化剂时聚合反应的可控性优于以 CuBr/phen 为催化剂时聚合反应的可控性,说明在乳液聚合反应中也可以通过 CuCl 和含活泼溴的引发剂之间的“卤素交换反应”,来改善聚合反应的可控性。由表 3 还可以看出,与 CuBr/phen/EBiB 体系类似,CuCl/phen/EBiB 催化引发聚合反应的可控性与反应温度之间也存在着较大的依赖性。当反应温度为 90 °C 时,PMMA 的 M_w/M_n 为 1.85,引发剂的引发效率为 0.52 (表 3, No. 1);当反应温度降到 70 °C 时, M_w/M_n 变窄(1.65) (表 3, No. 2);进一步降低反应温度至 25 °C, M_w/M_n 继续变窄(1.40~1.45), f 提高到 0.60~0.68 (表 3, No. 3),表明降低反应温度有利于聚合反应的控制。

图 3 给出了 PMMA 的 M_n 和 M_w/M_n 与单体转化率的关系。由图 3 可见,PMMA 的 M_n 随着 MMA 转化率的增加而增大, M_w/M_n 较窄(小于 1.50),表现出“活性”聚合的特征。所测聚合物的 M_n 高于理论分子量 $M_{n,th}$,可能是由于 PS 标样校正带来的测量误差以及由于 Cu²⁺/phen 向水相扩散导致反应场所内缺乏足够的钝化剂来抑制反应所致。

图 4 列出了 CuCl/phen 为催化剂时 MMA 乳液 ATRP 反应

表 3 CuCl/phen 催化的 MMA 乳液 ATRP 反应结果^a

Table 3 Results of emulsion ATRP of MMA catalyzed by CuCl/phen

No.	T/	Time/ min	Conv. / %	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	f
1	90	60	100	20100	38400	1.85	0.52
2 ^b	70	60	100	16200	32000	1.65	0.51
3	25	5	32	6450	10700	1.45	0.60
		10	53	10680	17000	1.43	0.63
		20	68	13700	21000	1.42	0.65
		90	80	16200	24000	1.40	0.68

^aMMA CuCl phen EBiB = 201 1 2 1 (molar ratio); 10 mL water; 14.1 % MMA (wt, based on water); 1 % SLS (wt, based on water). ^bMMA CuCl phen EBiB = 162 1 2 1 (molar ratio).

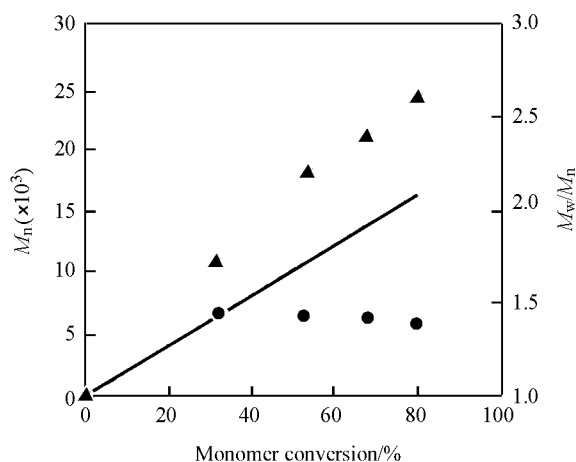


图 3 25 °C 时以 CuCl/phen 为催化剂所得 PMMA 的 M_n 和 M_w/M_n 与单体转化率的关系

Figure 3 Dependence of M_n and M_w/M_n on monomer conversion for emulsion ATRP of MMA catalyzed by CuCl/phen at 25 °C

Conditions were the same as in No. 3 of Tab. 3; — M_n ; — M_w/M_n ; Solid line — $M_{n,th}$

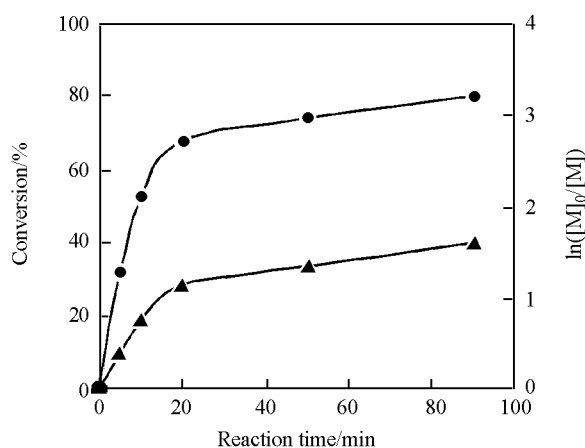


图 4 25 °C 时 CuCl/phen 催化的 MMA 乳液 ATRP 反应的动力学曲线

Figure 4 Kinetics plots for the emulsion ATRP of MMA at 25 °C catalyzed by CuCl/phen

Conditions were the same as in No. 3 of Tab. 3; —conversion; — $\ln([M]_0/[M])$

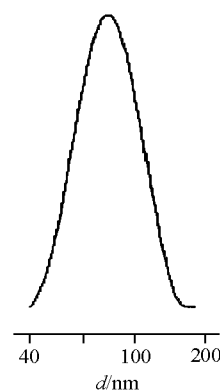


图 5 聚合物乳液的粒径分布图

Figure 5 Particle size distribution of the polymer latex

Conditions were the same as in No. 3 of Tab. 3

的动力学曲线. 由图 4 可见, 反应初期的速度较快, 20 min 内转化率便达到了 70 % 左右, $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的关系表现为非一级动力学曲线, 与前述 CuBr/phen 体系的聚合反应结果类似. 图 5 列出了表 3 中 No. 3 条件下制备的聚合物乳液的粒径分布图. 由图 5 可见, 乳液粒子的平均粒径在 81 nm 左右, 属于微乳液粒径的范畴^[14], 说明乳液 ATRP 反应与一般的乳液聚合反应存在较大的差异.

3 结论

在 25 °C 时进行了 MMA 的乳液 ATRP 反应, 通过外加钝化剂的复合催化引发体系 CuBr/ CuBr₂/ phen/ EBiB, 或利用 CuCl/ phen/ EBiB 催化引发体系的“卤素交换反应”, 进一步改善了聚合反应的可控性. 降低聚合反应温度有利于 CuBr/phen 配合物在 MMA 相中的分配, 使得室温下 MMA 的乳液 ATRP 反应可控性变好, 并且保持了较快的聚合反应速度.

References

- Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(20), 5614.
- Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*

- 1999, 32, 2204.
- 3 Gaynor, S. G.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, 31, 5951.
- 4 Matyjaszewski, K.; Qiu, J.; Tskarevsky, N. V.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 4724.
- 5 Qiu, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 2872.
- 6 Qiu, J.; Pintauro, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B.; Vairon, J. P. *Macromolecules* **2000**, 33, 7310.
- 7 Wand, S. A.; Armes, S. P. *Polym. Prepr.* **2000**, 41 (1), 450.
- 8 Wang, X.-S.; Jackson, R. A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2000**, 33, 255.
- 9 McDonald, S.; Rannard, S. P. *Macromolecules* **2001**, 34, 8600.
- 10 Keller, R. N.; Wycoff, H. D. *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 1.
- 11 Volhardt, J. *Ann.* **1887**, 242, 161.
- 12 Aunvers, K.; Bernhardt, R. *Ber.* **1891**, 24, 2220.
- 13 Zhang, B.; Zhang, Z.-B.; Wan, X.-L.; Hu, C.-P.; Ying, S.-K. *Chin. J. Polym. Sci.* **2002**, 20(5), 445.
- 14 Cao, T.-Y.; Liu, Q.-P.; Hu, J.-S. *Synthetic Principle, Property and Application of Polymeric Emulsion*, Chemical Industry Press, Beijing, **2000**, pp. 426 ~ 433 (in Chinese).
(曹同玉, 刘庆普, 胡金生, 聚合物乳液合成原理、性能及应用, 化学工业出版社, 北京, **2000**, pp. 426 ~ 433.)

(A0301264 SHEN, H.)