

由 AIBN 或 V50 引发的苯乙烯反向原子转移 自由基乳液聚合

张 开 张洪文 李宏途 王静媛*

(吉林大学化学学院, 长春 130023. *联系人, E-mail: jingyuanwang_jlu@yahoo.com.cn)

摘要 采用 Cu()为催化剂, 2,2'-联吡啶, 1,10-邻二氮菲为催化剂配体, 偶氮二异丁腈(AIBN)和 2,2'-偶氮(2-甲基丙基脒)二盐酸盐(V-50)为引发剂, 油醇聚氧乙烯(20)醚(Brij-98)和壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)为乳化剂, 以苯乙烯(styrene)为单体进行反向原子转移自由基乳液聚合. 凝胶渗透液相色谱(GPC)测试发现: 当采用 AIBN 作为引发剂时, 两种催化体系在聚合过程中均体现了一定的可控性; 而采用 V50 这种水溶性偶氮类引发剂时, 聚合过程可控性差且单体的转化率很低. 粒径分布测试表明, 以 Brij-98 为乳化剂时, 所得的乳液粒径均一且稳定性较好.

关键词 反向原子转移自由基聚合 苯乙烯 凝胶渗透液相色谱 乳液聚合

1995 年, Matyjaszewski 和王锦山^[1]共同开发了原子转移自由基聚合(ATRP), 这一发现, 标志着“活性”自由基聚合的发展进入了一个新的历史阶段. ATRP 一般采用卤代烃 R-X 为引发剂, 低价态的金属盐与其配合物形成的催化体系, ATRP 与其他活性聚合方法相比具有可适用单体广、反应条件温和、分子设计能力强等优点. 因此, 在近几年来, ATRP 这一领域的研究十分活跃, 其主要包括新的引发催化体系^[2], 新单体和聚合物结构^[3]等方面. 反向原子转移自由基聚合有着同正向原子转移自由基聚合一样的优点, 只是用传统的自由基引发剂代替 R-X、高价态的金属盐代替低价态的金属盐, 此时聚合体系中需加入的催化体系为高价态的金属络合物, 引发剂在加热的条件下分解形成自由基后与单体形成活性种, 而卤原子从高价态的金属催化体系(休眠种)中转移到活性种上, 使整个体系产生较低的活性种浓度, 进而取得活性种与休眠种之间的动态可逆平衡, 达到对反应的控制, 这样聚合反应就具有“活性”/可控的特征. 由于其采用的是高价态的金属盐作为催化剂, 不像正向 ATRP 所采用的低价态金属盐那样容易被氧化, 所以从反应的条件来看反向 ATRP 与正向 ATRP 相比就有着一定的优势.

由于乳液聚合^[4,5]具有廉价安全、聚合速率快、聚合产物分子量高等诸多优点, 因此乳液聚合在聚合物生产工业中占有举足轻重的地位. 更重要的是由于乳液聚合的环境友好, 因此近年来对乳液聚合

的研究日益升温. 然而, 传统的乳液聚合大都采用普通自由基聚合的方式, 往往缺乏对聚合过程的控制以及对目标聚合物分子量的设计, 所得聚合物的分子量分布也较宽. 因此如何在乳液聚合中得到结构规整、分子量可控的聚合物引起了人们的关注, 人们自然想到了把 ATRP 应用到悬浮和乳液聚合中, 但由于 ATRP 的乳液聚合与传统的乳液聚合在机理上存在着一定的差异, 另外在乳液聚合中由于水和乳化剂的引入使反应体系更为复杂, 因此, ATRP 乳液聚合的研究, 引起了人们的关注. 目前已有部分文献报道, Qiu 等^[6-9]采用铜催化体系, 研究了甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)等单体的 ATRP 乳液聚合, 他们大都采用长链烷基取代 2,2'-联吡啶类为配体, 此类配体由于其强疏水性之优点的确在聚合过程中起到了非常重要的作用, 但由于其价格昂贵, 因此与工业化生产还存在一定的距离. 最近, 应圣康研究小组^[10]成功地进行了以 1,10-邻二氮菲为配体(phen)、过氧化二苯甲酰(BPO)或过硫酸钾(KPS)为引发剂, 苯乙烯为单体的反向 ATRP 乳液聚合^[10], 本文在此基础上, 进一步拓宽了催化引发体系, 进行了苯乙烯的反向原子转移自由基乳液聚合, 对反应条件、聚合过程等进行了较为详尽的研究.

1 实验

1.1 试剂的制备与纯化

苯乙烯(St), 分析纯, 使用前依次经过 5%的

NaOH 水溶液洗涤 3 次, 去离子水洗涤 3 次, 再分别经过无水 Na_2SO_4 干燥过夜, CaH_2 干燥过夜, 再于 N_2 保护下减压蒸馏两次, 提纯后的单体置于 -15°C 的冰箱中备用; 偶氮二异丁腈(AIBN)北京化工厂, 分析纯, 无水乙醇重结晶两次; 2,2'-偶氮(2-甲基丙基脒)二盐酸盐(V-50)和油醇聚氧乙烯(20)醚(Brij-98)均为 Aldrich 产品, 直接使用; CuCl_2 , 分析纯, 重结晶处理; 壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10) (天津天泰, 进口分装), 未经处理, 直接使用; 配体 2,2'-联吡啶(bpy)和 1,10-邻二氮菲(phen), 分析纯, 上海化学试剂总厂生产), 均在丙酮中重结晶两次; 实验过程中所使用的水均是规格为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

1.2 聚合

整个聚合过程在带有支管和盖有胶塞的 50 mL 单口瓶中进行。将反应瓶火烤、抽真空、充高纯氩气循环操作三次后, 依次加入催化剂, 配体, 乳化剂和引发剂(引发剂: 催化剂: 配体: 单体 = 1: 1.5: 3: 400(摩尔比); 乳化剂为单体质量的 13.5%), 再反复抽真空, 充高纯氩气 3 次; 苯乙烯和高纯水(单体与水的质量比为 15: 100)均用高纯氩气鼓泡 20 min 以上, 然后采用惰性气体清洗过的注射器注入反应瓶; 待所有原料加完并充分混合后, 将反应瓶彻底封牢, 置于预先设定好温度的油浴中。每隔一段时间从反应瓶中抽出一定量的样品, 立即置于真空烘箱中烘干至恒重, 计算其转化率, 烘干之后的聚合物经过除催化剂等杂质的处理后以备对该聚合物的分子量及分子量分布进行测定。

1.3 仪器测定

单体转化率采用重量法测定; 聚合物的分子量及分子量分布指数在 SHIMADZU CTO-10A VP 凝胶渗透色谱仪(GPC)上测定, 以四氢呋喃为流动相, 检测器为 RID-10A 检测器, 单分散聚苯乙烯为标准样品校正, 柱温箱温度为 40°C , 流速 1 mL/min, 将溶解完全的聚合物样品用 $0.2 \mu\text{m}$ 的过滤薄膜过滤, 再用微量进样器进样 20 μL ; 乳胶粒的尺寸及分布采用 Malvern Instruments Zetasizer 3000 HAS 进行测定。

2 结果与讨论

为了在聚合过程中建立和保持原子转移可逆的动态平衡, 必须使自由基活性种和休眠种均能溶于进行聚合反应的有机相, 即油相中, 否则聚合反应不

会发生或不可控。配体的作用之一是调节金属络合物在两相中的分配行为, 显然并非所有适用于本体或溶液 ATRP 的配体都能适用于水分散体系, 只有那些具有足够的疏水性(如长链烷基取代 2,2'-联吡啶), 或能至少将部分活性种和休眠种引入到有机相的配体才适用, 如在丙烯酸酯类的正向和反向乳液 ATRP 中^[6,9]bpy, PMDETA 等配体都是无效的, 因此配位剂的合理选择是原子转移自由基乳液聚合能否顺利进行的关键。但是 bpy 和 phen 与金属铜离子产生的金属络合物催化体系在单体有机相中, 尤其是在苯乙烯这种单体中也会有一定的溶解度, 因为从单体的结构上来看, 苯乙烯同丙烯酸酯类单体有较大的差异, 苯乙烯的结构与吡啶类极其相近, 因此催化体系在有机相中就会有更大的浓度, 这样就为在油相中建立有效的活性种与休眠种之间的可逆平衡创造了条件, 从而为(正向或反向)乳液 ATRP 的顺利进行提供了可能。

要成功地进行乳液 ATRP, 必须具有稳定的乳液, 同时要想实现对反应的控制, 所以乳化剂的选择也非常重要。乳化剂选择的原则是既要获得稳定的乳液, 又不能影响到 ATRP 独特的可逆钝化平衡。由于离子型乳化剂^[6,7]可以与体系中的金属铜离子产生作用, 使催化剂中毒导致 ATRP 不能顺利进行, 而非离子型乳化剂的存在不但可以提高金属配合物在有机相中分布, 还可以降低金属配合物在两相中的扩散速率, 这样都可以使有机相中存在一定量的休眠种, 使聚合反应显示出“活性”的特征, 因此乳化剂即表面活性剂的选择也是乳液聚合应考虑的一个重要因素, 本文采用 OP-10 和 Brij-98 这两种非离子型乳化剂进行反向乳液 ATRP。

2.1 AIBN/ CuCl_2 /bpy 引发苯乙烯的反向原子转移自由基乳液聚合

首先我们采用 AIBN/ CuCl_2 /bpy 为催化引发体系, OP-10 作为乳化剂, 进行了反向 ATRP 乳液聚合。

图 1 是此聚合过程的数均分子量及分子量分布指数同单体转化率之间的关系曲线。从图中可以看出, 数均分子量 M_n 随着转化率的增大呈线性增长, 且分子量分布指数在 1.5~1.8 之间, 这都体现了“活性”聚合的基本特征。从反应现象判断: 体系的颜色从一开始的淡绿色, 逐渐加深至棕色, 这就意味着二价铜被还原, 可以断定体系中可逆的钝化平衡正在

逐步建立, 因为 AIBN 存在于油相中, 只能在油相中产生自由基, 另外二价铜金属络合物在水相中和油相中存在一个扩散平衡, 油相中因为二价铜转化为一价铜而使水相中的二价铜向油相中扩散加剧, 使得油相中二价铜离子浓度相对增高, 这样就使有机相中存在一定量的催化体系来降低活性种的浓度, 从而控制反应的顺利进行. 聚合物在反应初期分子量迅速达到很高, 从而不能使实际分子量与理论值相符, 呈现出不可控的状态, 但是随着活性种与休眠种之间可逆动态平衡的建立, 此体系的聚合反应就呈现出“活性”/可控的特征. 另外由于乳液聚合涉及到的平衡至少存在两个, 可逆的钝化平衡和变价金属离子络合物在两相中的相平衡过程, 因此反应体系复杂, 在反应场所内缺乏足够的钝化剂来控制反应, 表现为反应初期的速度很快, 后期速度变慢, 为非一级动力学反应特征, 同时我们也可以观察到聚合体系在单体转化率超过了 80% 之后还有着较好的聚合效果.

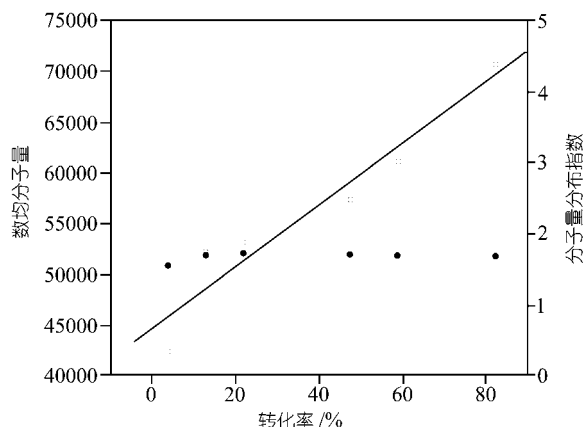


图 1 分子量及分子量分布指数与单体转化率的关系曲线
□, 数均分子量; ●, 分子量分布指数

为了进一步证明催化剂在整个反应过程中所起到的控制作用, 将催化剂 CuCl_2 取消, 结果见表 1, 我们可以看到单体的转化率同分子量无线性关系, 分子量分布也较大, 整个反应过程完全是按照传统自由基聚合的方式进行, 没有任何可控的趋势, 因此催化剂 CuCl_2 在反应过程中所起到的控制作用是至关重要的.

由于采用乳化剂 OP-10 最终得到的乳液稳定性

较差, 并且在聚合过程中有相当多的残渣出现, 为了改善聚合过程中及反应结束后乳液的稳定性, 我们又采用了另外一种非离子型乳化剂 Brij-98, 聚合过程见图 2.

表 1

反应时间/min	15	30	60	120	180	300
转化率/%	16.3	29.5	65.6	66.1	66.8	66.0
M_n	45098	46132	46160	47114	47265	47178
M_w/M_n	1.92	2.14	2.36	2.64	2.66	2.69

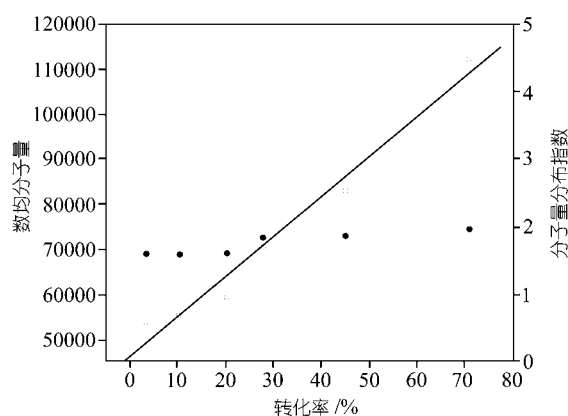


图 2 分子量及分子量分布指数与单体转化率的关系曲线
□, 数均分子量; ●, 分子量分布指数

从图 2 中我们同样可以看到数均分子量随着单体转化率增加而线性增长, 分子量分布指数相对于传统乳液聚合来说也比较小, 小于 2.0, 一定程度上体现了“活性”/可控的特征. 同样聚合反应在反应初期分子量迅速达到很高(5 分钟内达到 55000), 呈现不可控状态, 这也是由于体系中钝化可逆平衡没有充分地建立. 对比以 OP-10 为乳化剂的反应体系, 我们发现 Brij-98 体系数均分子量随单体转化率增加而增长的线性关系要好, 这主要是由于这两种乳化剂结构的不同造成的, OP-10 中含有酚基而 Brij-98 中的油醇含有不饱和双键, 所以 Brij-98 对于以苯乙烯为单体的体系乳化效果要好. 但是我们同时也发现, 以 Brij-98 为乳化剂的反向 ATRP 的分子量分布指数比 OP-10 的要大, 这主要是因为 Brij-98 中含有不饱和双键, 在聚合反应进行时能够参与聚合, 使聚合反应在两相界面中发生的可能性显著增大, 此外, 因为水对活性种的影响较大, 甚至能使活性种失活, 这也就造成了以 Brij-98 为乳化剂所得到聚合物的分子量分

布要比 OP-10 的宽。

从最终得到的乳液来看,采用乳化剂 Brij-98 所得到的乳液的稳定性明显好于采用 OP-10 所得到的乳液(无残渣出现),另外粒径分析图 3 也证实了这一点,采用乳化剂 Brij-98 所得到乳胶粒的粒径较 OP-10 要均匀许多,该乳液在经过较长时间(大于 3 个月)的放置以后,体系仍然呈现稳定的状态。

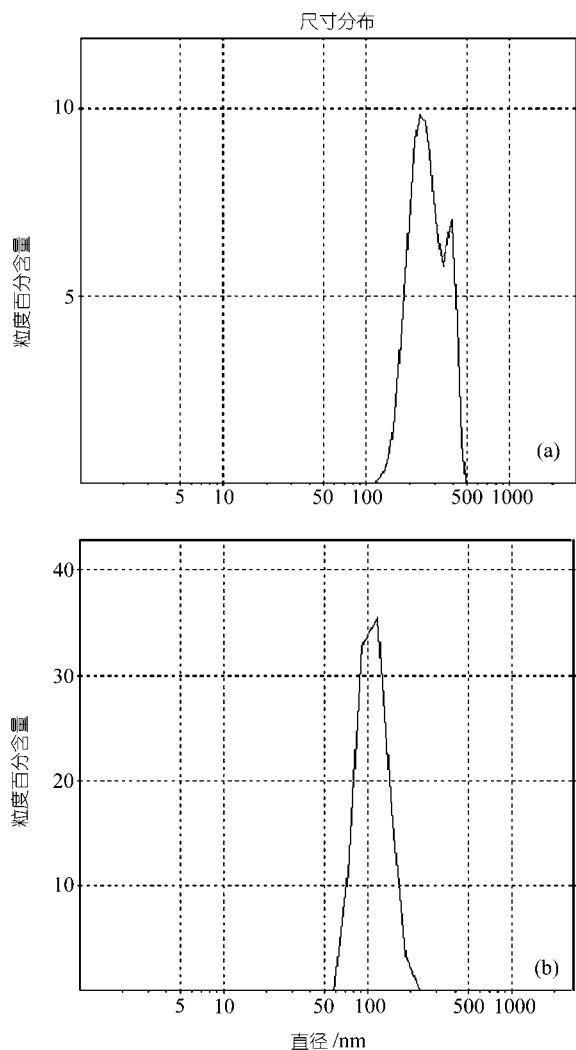


图3 粒子尺寸及分布曲线
(a) 以 op-10 为乳化剂; (b) 以 brij-98 为乳化剂

2.2 AIBN/CuCl₂/phen 引发苯乙烯的反向原子转移自由基乳液聚合

phen 作为一种廉价的配体在正向原子转移自由基乳液聚合中体现了较好的可控性,因此我们也采

用了这种配体进行反向乳液 ATRP。

图 4 是以 AIBN 为引发剂, CuCl₂ 为催化剂, phen 为配位剂, OP-10 为乳化剂的反向乳液 ATRP 的数均分子量及分子量分布与单体转化率之间的关系曲线。从图中可以看到数均分子量随单体转化率增加而线性增长,基本上体现了聚合体系“活性”的特点。体系在反应初期 5 min 内分子量迅速达到 38000, 同样说明在反应初期聚合体系为不可控, 钝化可逆平衡没有充分建立, 随着反应进行, 体系建立了较好的活性种与休眠种间的可逆动态平衡, 体系就进入可控阶段, 体现了“活性”/可控的特点(多分散系数小于 1.8)。此外我们还发现, 在失控阶段分子量要小于以 bpy 为配体, OP-10 为乳化剂的体系, 这是因为在一定程度上, phen 与二价铜形成的金属络合物在油相中溶解度要高于 bpy 与二价铜形成的金属络合物, 因此在反应中 phen 体系能较早地建立钝化可逆平衡, 表现为失控阶段较短, 数均分子量在失控阶段较小。另外从反应现象看, 我们观察到了类似于采用 bpy 作为配位剂反应时的现象, 即体系的颜色从一开始的淡绿色, 逐渐加深至棕色, 这也充分证明了体系已经建立了钝化可逆平衡。我们同样以 Brij-98 代替 OP-10 进行了聚合, 得到了与以 bpy 为配体时相同的结论。

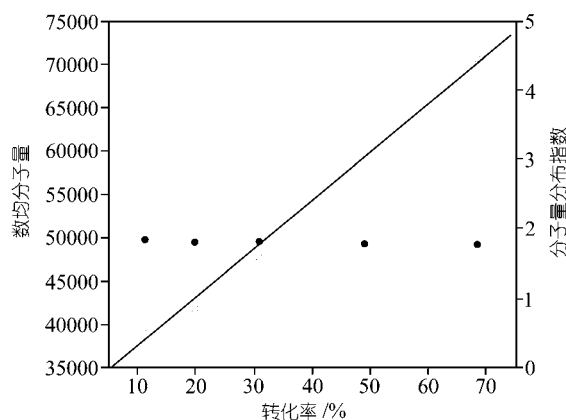


图4 分子量及分子量分布指数与单体转化率的关系曲线
□, 数均分子量; •, 分子量分布指数

2.3 以 V50 为引发剂的反向原子转移自由基乳液聚合

在以甲基丙烯酸丁酯为单体的反向乳液 ATRP^[7] 中, V-50 作为一种水溶性偶氮类引发剂取得了很好的

可控聚合效果, 所以我们又选用了 V-50 对苯乙烯进行了反向乳液 ATRP。但是从聚合结果来看, 单体的转化率很低(小于 10%), 整个过程也是不可控的, 我们试图提高反应温度、改变单体浓度等条件, 也无法提高苯乙烯的转化率。这可能是因为可控的聚合反应主要是在油相中进行, 而水溶性引发剂大都分散在水相中, 引发剂和苯乙烯单体在两相中很难建立起活性种与休眠种之间的动态可逆平衡; 另一方面, 进入油相中的少量引发剂, 引发聚合后, 由于亲水性也更趋向于在界面间反应, 从而使聚合向水相中扩散, 使反应失活甚至终止, 这部分工作仍在进行中。

3 结论

成功实现了以苯乙烯为单体的反向原子转移自由基的乳液聚合, 聚合过程表现出了活性聚合的基本特征, 由 AIBN, CuCl_2 , phen 或 bpy 组成的催化引发体系在聚合过程中体现了较好的可控性, 数均分子量与转化率呈线性增长关系, 所得聚合物的分子量分布较窄, 当采用 Brij-98 为乳化剂时, 最终所得到的乳胶粒, 粒径规则均一且非常稳定。此催化引发体系具有简单、廉价、实用等优点, 对于聚合物工业的生产, 有着非常好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614~5615 [\[DOI\]](#)

- 2 Wang J L, Grimaud T, Shipp D A, et al. Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems. *Macromolecules*, 1998, 31(5): 1527~1534 [\[DOI\]](#)
- 3 Zhang X, Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined amphiphilic block copolymers with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate by controlled radical polymerization. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 1763~1766 [\[DOI\]](#)
- 4 Lovell P A, El-Aasser M S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*. New York: Wiley, 1997
- 5 Gilbert R G. *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*. London: Academic Press, 1995
- 6 Gaynor S G, Qiu J, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization applied to water-borne systems. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5951~5954 [\[DOI\]](#)
- 7 Qiu J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Emulsion polymerization of *n*-butyl methacrylate by reverse atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 1999, 32(9): 2872~2875 [\[DOI\]](#)
- 8 Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, et al. Mechanistic aspect of reverse atom transfer radical polymerization of *n*-butyl methacrylate in aqueous dispersed system. *Macromolecules*, 2000, 33(20): 7310~7320 [\[DOI\]](#)
- 9 Jousset S, Qiu J, Matyjaszewski K, et al. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in water-borne system. *Macromolecules*, 2001, 34(19): 6641~6648 [\[DOI\]](#)
- 10 高楠, 张彬, 胡春圃, 等. 水分散体系中由 BPO 或 KPS 引发的苯乙烯反向原子转移自由基聚合. *高分子学报*, 2003, (5): 688~692

(2004-10-30 收稿, 2004-12-14 收修改稿)