

以 BPO 引发苯乙烯反向 ATRP 水分散体系中催化剂、 乳化剂等在水/油两相分配系数的测定^{*}

高 楠^{1**} 胡春圃² 应圣康²

(¹ 上海应用技术学院材料工程系 上海 200233) (² 华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

摘 要 在以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂、1,10-邻二氮菲(phen)为催化剂配体、十二烷基磺酸钠(SLS)为乳化剂,水分散体系中进行的苯乙烯(St)的反向原子转移自由基聚合体系中,系统地分析了 CuBr₂/phen 络合物、CuBr/phen 络合物、SLS 和 phen 在 St/水两相中的分配行为,发现 CuBr₂/phen 络合物、CuBr/phen 络合物的两相分配系数对温度有一定的依赖性,结合所得的两相分配系数,从理论上分析了 CuBr/CuBr₂/phen/BPO 乳液聚合体系中的“活性”/可控乳液聚合活性种的数目,较详细的讨论了水分散体系中反向 ATRP 反应的机理,并通过分相后的本体聚合实验,佐证了测得的催化体系的两相分配系数具有一定的指导意义。

关键词 反向原子转移自由基聚合, 苯乙烯, 分配系数

自提出反向 ATRP 以来,在本体聚合以及溶液聚合均进行了一定的研究^[1~4]. 至今,有关水分散介质中反向 ATRP 反应的报道并不多. Matyjaszewski 等^[5]研究的单体主要为丙烯酸酯类,他们以长链烷烃取代的 2,2'-联二吡啶(如 4,4'-二烷基-联二吡啶)为配体,以水溶性的引发剂过硫酸钾(KPS)为引发剂,实验发现 pH 值缓冲剂的加入是决定反应与否的关键,但没有进行进一步的研究;1999 年华东理工大学活性聚合研究室^[6]研究了以 CuCl₂/2,2'-联二吡啶/偶氮二异丁腈催化引发 St 的反向 ATRP 反应的水分散聚合,发现 CuCl₂/2,2'-联二吡啶/偶氮二异丁腈催化的乳液反向 ATRP 反应在动力学上表现出典型的一级特征,并且转化率较高,但 M_w/M_n 较宽(在 2.4~2.5 之间);2003 年华东理工大学活性聚合研究室^[7]分别采用 BPO 和 KPS 为引发剂、铜/phen 络合物为催化剂,进行了 St 反向 ATRP 反应的水分散聚合. 为了进一步了解 ATRP 反应的水分散聚合反应机理,本文对 BPO 为引发剂、铜/phen 络合物为催化剂的 St 反向 ATRP 水分散聚合体系中 CuBr/phen 络合物、CuBr₂/phen 络合物、phen 和 SLS 在室温以及 80℃ 下在 St/水两相的分配行为进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St, 化学纯, 上海试剂一厂生产)用

5% 的 NaOH 洗涤两次后,再用去离子水洗至中性,然后分别用 CaCl₂、CaH₂ 干燥 2 天,再在高纯氮气保护和 CaH₂ 存在下减压蒸馏两次. 1,10-邻二氮菲(phen, 分析纯, 上海化学试剂总厂生产)在丙酮中重结晶两次. 过氧化二苯甲酰(BPO, 化学纯, 上海凌峰试剂有限公司生产)先用氯仿溶解,再在无水乙醇中重结晶两次. 溴化亚铜(CuBr, 分析纯, 上海试剂一厂生产)按文献方法精制^[8]. 铜粉(100 目, 化学纯, 上海山海科技研究所生产)使用前在 300℃ 氢气中处理 12 h. 溴化铜(CuBr₂, 化学纯, 上海试剂一厂生产)直接使用. 去离子水使用前用高纯氮气鼓泡 30 min.

1.2 分配系数的测定

1.2.1 CuBr₂/phen 络合物分配系数的测定 将 CuBr₂ (20 mg) 与 phen (50 mg) 加入安瓿瓶中, 室温搅拌一段时间后, 注入 St 和水在一定温度下(室温或 80℃) 搅拌 1 h, 恒温静置, 取水相 2 mL, 将样品稀释后用 UV-Vis 吸收光谱仪测定水相中 CuBr₂/phen 络合物的吸光度, 然后根据标准曲线求得 CuBr₂/phen 络合物在水相中的浓度, 进而得到 CuBr₂/phen 络合物在 St/水两相的分配系数。

1.2.2 CuBr/phen 络合物分配系数的测定 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 (20 mg) 和 phen (80 mg) 后再抽真空-高纯氮气置换 3 次, 室温搅拌一段时间后, 加入 St 和水. 在一定温度下

(室温或 80℃)搅拌 1 h 后,静置分层,然后取水相 2 mL,稀释放置.待一价铜全部被氧化后,用 UV-Vis 吸收光谱仪测定水相中 $\text{Cu}^{2+}/\text{phen}$ 的吸光度.根据标准曲线求得 $\text{Cu}^{2+}/\text{phen}$ 络合物在水相中的浓度,即为相应的 CuBr/phen 络合物的浓度,进而得到 CuBr/phen 络合物在 St/水两相的分配系数.

1.2.3 SLS 分配系数的测定 在安瓿瓶中加入 SLS (0.1g),然后用注射器加入 St 和去离子水,在室温或 80℃下搅拌 8 h 后,静置、分层.在水、St 两相各取 1 mL,置于 10 mL 左右的盐水瓶中,真空干燥、恒重后测定.

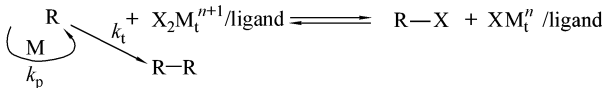
1.2.4 phen 分配系数的测定 实验步骤与测定方法同 1.2.3 节中 SLS 分配系数的测定.

1.3 本体聚合实验

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 后,再抽真空-高纯氮气置换 3 次.室温搅拌一段时间后,加入 St 和水,在室温或 80℃下搅拌 1 h 后,静置分层,然后取油相 2 mL,注入已装有引发剂 BPO 的安瓿瓶(此安瓿瓶抽真空-高纯氮气置换 3 次),最后在 80℃的恒温水浴中进行本体聚合反应.

1.4 表征

$\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 络合物的吸光度用 UV-Vis 光谱分析仪测定,根据标准曲线计算出 CuBr/phen 、 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 络合物在 St/水两相的分配系数.



在水分散体系中,这样的原则同样适用.既然聚合物链是在有机相里增长的,那么可控聚合的首要条件是在有机相中须溶有足够的激活剂(处于还原态的金属络合物)和钝化剂(处于氧化态的金属络合物),否则聚合反应不能发生,或者失控.因此配体的选择是非常重要的.在以前的实验中,我们采用 phen 为配体取得了较好的结果,实验中也曾尝试采用(双二甲氨基乙基醚)BDE 为配体,但反应失控,这可能与金属络合物在水/油两相分配行为的不同有关.为进一步研究催化剂在油/水两相的分配行为,我们测定了 CuBr/phen 络合物、 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 络合物(Cu/phen 的比例保持在 1/3)、SLS 和 phen 在 St/水两相中的分配系数.

2.1.1 CuBr/phen 、 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 络合物的两相分配

配制 4 个已知浓度的 $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 的水溶液,根据 $\text{Cu}^{2+}/\text{phen}$ 络合物在 677 nm 处的特征吸收峰,绘制一条吸光度随浓度变化的标准曲线(图 1).

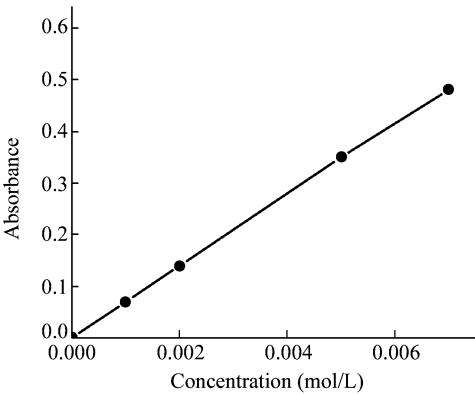


Fig. 1 Standard curve of Cu(II) complex

1.5 转化率的测定

采用重量法测定转化率.单体的转化率=(聚合物质量/取样质量)×100%.

2 结果与讨论

2.1 分配系数的测定

可控自由基聚合的关键是要维持活性种休眠种之间的快速平衡,在 ATRP 聚合和反向 ATRP 聚合中,通过金属络合物在还原态和氧化态之间的转换来保持这一平衡.

系数的测定 Cu 络合物的表观分配系数(λ)可用 $\lambda = [\text{Cu}]_{\text{org}}/[\text{Cu}]_{\text{aq}}$ 计算.

表 1 列出了 CuBr/phen 络合物分别于 25℃ 和 80℃ 下,在 St/水两相中的分配系数.由表 1 可见,

Table 1 Partition coefficient of $\text{CuBr}_2/\text{phen}$ and CuBr/phen between the St phase and aqueous phase^a

	$\text{CuBr}_2/\text{phen}$		CuBr/phen	
	25℃	80℃	25℃	80℃
λ	0.36	0.24	4.82	0.45
$[\text{Cu}]_{\text{org}}/[\text{Cu}]_{\text{init}}^b$	0.26	0.19	0.82	0.31

^aSt/water = 18/100 (g/g), the concentration of metal complex in organic phase were calculated by the difference between the total concentration and the concentration in aqueous phase; ^bThe concentration of CuBr/phen complex was calculated by the relevant concentration of $\text{Cu}^{2+}/\text{phen}$.

对于 CuBr/phen 络合物, 25℃时 λ 值为 4.82, 而在 80℃下只有将近 1/3 的络合物溶在油相里(λ 值为 0.45), 故 CuBr/phen 络合物在 St/水的两相分配系数随温度的升高而减小; 对于 CuBr₂/phen 络合物, 25℃时 λ 值为 0.36, 80℃时为 0.24, λ 随温度的变化相对较小.

图 2 和图 3 分别为 CuBr₂/phen、CuBr/phen 络

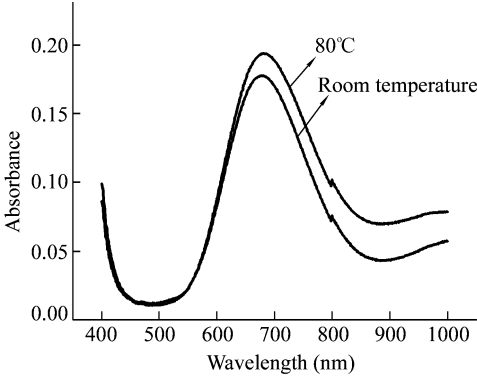


Fig. 2 Absorption spectra of CuBr₂/phen at room temperature and 80°C

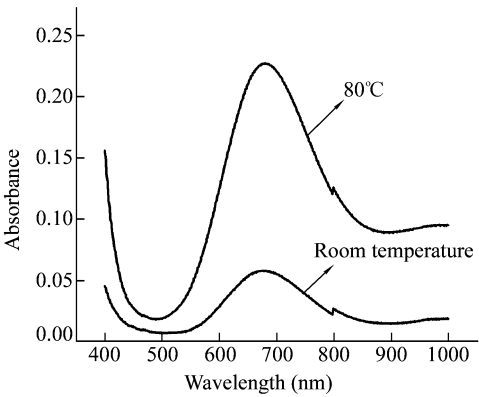
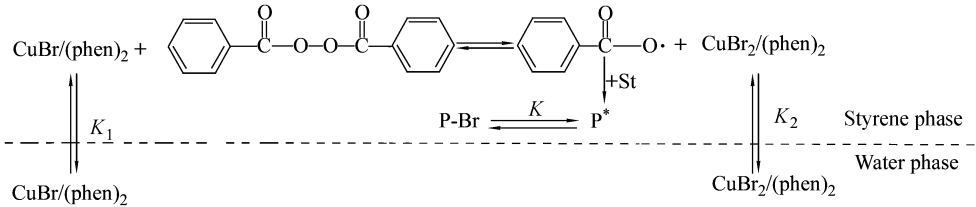


Fig. 3 Absorption spectra of CuBr/phen after oxidation at room temperature and 80°C

合物(氧化成 Cu²⁺/phen)络合物在 25℃和 80℃下在两相中分配后所取水相样品稀释后的 UV-Vis 吸收光谱图.

2.1.2 理论分析 乳液 ATRP 体系是一个非常复杂的体系, 根据 Matyjaszewski 的聚合机理^[9], 并同相平衡结合, 乳液聚合过程可用示意式 1 表示(以 CuBr₂/CuBr/phen/BPO 体系为例).



Scheme 1 Process of emulsion polymerization by Matyjaszewski's mechanism

示意式 1 中 K 为可逆钝化平衡中的平衡常数, K_1 和 K_2 分别为 CuBr/phen 和 CuBr₂/phen 的相平衡常数, 假定忽略乳化剂和引发剂的影响, 由于 K_1 和 K_2 是热力学常数, 故可认为在数值上近似等于相对应的分配系数, 可按 (1) 和 (2) 式计算, $[P^*]$ 是活性/可控聚合反应中的活性种浓度. 根据示意式 1 的描述, 可知:

(1)

(2)

K_1 和 K_2 的表达形式等同于其相应的分配系数. 由 (1) 和 (2) 式可以得到 $[CuBr/(phen)_2]_{styrene}$ 和 $[CuBr_2/(phen)_2]_{styrene}$ 的表达式:

(3)

(4)

$[CuBr/(phen)_2]$ 和 $[CuBr_2/(phen)_2]$ 为体系中相应络合物的总摩尔浓度, $[CuBr/(phen)_2]$ 与 $[CuBr_2/(phen)_2]$ 的和为 $[CuBr/(phen)_2]_0$ 即起始浓度.

(5)

把 (3)、(4) 式代入 (5) 式得:

(6)

在理想的情况下, 即无链转移、链终止的条件下 (本体聚合和溶液聚合近似此情况), 则 (7) 式成立:

(7)

因为 K 为热力学常数, 在温度相等时, 平衡常数

和采用的聚合方式无关(乳液聚合的平衡常数和本体及溶液聚合相等),即 $K = K'$. 在前面已经提及, $[P^*]$ 为乳液“活性”/控制聚合活性种浓度, $[P^*]_{\text{living}}$ 为理想“活性”/控制聚合活性种浓度,根据(6)和(7)式,可求得 $[P^*]$ 与 $[P^*]_{\text{living}}$ 的关系如下:

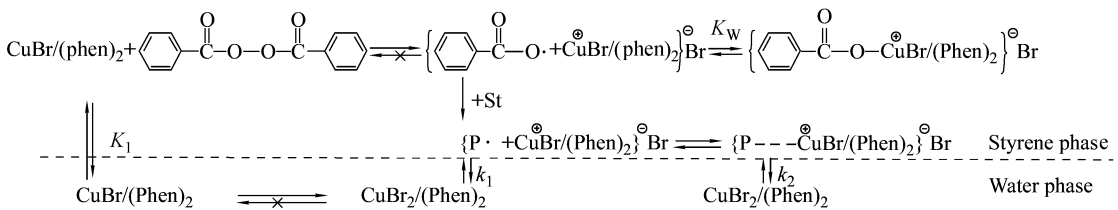
$$[P^*] = \frac{1 + K_2}{1 + K_1} \cdot [P^*]_{\text{living}} \quad (8)$$

根据(8)得知,当 $(1 + K_2)/(1 + K_1) = 1$ 时, $[P^*]_{\text{living}} = [P^*]$, 在理论上乳液聚合完全为“活性”聚合,为满足 $(1 + K_2)/(1 + K_1) = 1$ 的条件,则 $K_1 = K_2$. 如果 K_1 和 K_2 很大,则催化剂大部分在水相,从而导致苯乙烯相的可逆钝化平衡不成立,也就不能实现活性乳液聚合,Mayjaszewski 已定性地说明了这一点. 因此,实现“活性”自由基乳液聚合的必要条件是在保证 $(1 + K_2)/(1 + K_1) = 1$ 的条件下,使 K_1 和 K_2 应尽可能小,这样的理想活性自由基聚合体系是很难找到的.

当 $(1 + K_2)/(1 + K_1) > 1$ 时,则 $[P^*]_{\text{living}} > [P^*]$, 表明 $[P^*]$ 活性种中除含有 $[P^*]_{\text{living}}$ 可控的活性聚合活性种成分外,应该还包含可其它活性种. Matyjaszewski 等以为此活性种为普通自由基活性种 $[P \cdot]$. 在此情况下,“活性”聚合体系可能表现出两种可能性,(1)聚合物分子量增长到较大的数量后,表现出随单体转化率增大而增长(活性种之间存在可逆钝化平衡);(2)除具有活性聚合特征外,还具有普通自由基聚合的性质,从而导致出现双峰分子量分布的聚合物(活性种之间不存在可逆钝化平衡).

当 $(1 + K_2)/(1 + K_1) < 1$ 时,则 $[P^*]_{\text{living}} < [P^*]$. 从理论上分析,只要 K_1 和 K_2 尽可能小,也有可能实现“活性”自由基乳液聚合,但可能导致聚合速率减慢,单体转化率较低.

根据王晓松^[10]、程广楼等^[11]提出的机理,可以把乳液聚合过程描述为示意式 2 的反应机理(以 BPO/CuBr/CuBr₂/phen 体系为例).



Scheme 2 Process of emulsion polymerization by Wang's mechanism

示意式 2 中 K_w 为休眠种和活性种达到平衡时,王晓松等提出的机理中的可逆钝化平衡常数, K_1 为 $\text{CuBr}/(\text{Phen})_2$ 的相平衡常数(见式(1)), k_1 和 k_2 分别为活性种和休眠种的相平衡常数,根据示意式 2, K_w 可用式(9)来表示:

$$K_w = \frac{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]}{[\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]} \quad (9)$$

令

$$C = \frac{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]}{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]^r} \quad (12)$$

$$[\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br] = [\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]_r \cdot C \quad (13)$$

根据程广楼等的 UV 分析结果^[11],达到平衡时 $\text{Cu}/(\text{phen})_2$ 全部转化为活性种和休眠种

对于理想活性聚合体系(假定非水体系为理想活性聚合体系),则有公式(10)

$$K_w^r = \frac{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]_r}{[\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]_r} \quad (10)$$

由于 K_w 和 K_w^r 为热力学常数,故 $K_w = K_w^r$, 则有公式(11)

$$[\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br] = \frac{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]_r \cdot [\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]}{[\{P - \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}Br]_r + [\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}Br]} = [\text{CuBr}/(\text{phen})_2]_0^{\text{styrene}} \quad (11)$$

理想聚合:

$$[\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}Br]_r + [\{P \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}Br]_r = [\text{CuBr}/(\text{phen})_2]_0 \quad (15)$$

乳液聚合:

从(14)、(15)和(12)式得到:

C =

$$\frac{[\text{CuBr}/(\text{Phen})_2]_{0,\text{styrene}} - [\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}]_r}{[\text{CuBr}/(\text{Phen})_2]_0 - [\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}]_r} \quad (16)$$

若将(16)式代入(13)式,得到乳液聚合体系中的控制“活性”聚合活性种 $[\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}\text{Br}]$ 与非水体系中理想活性聚合的活性种 $[\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}\text{Br}]_r$ 之间的关系为:

$$\frac{[\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}] = [\text{CuBr}/(\text{Phen})]_{0,\text{styrene}}}{[\text{CuBr}/(\text{Phen})_2]_0} [\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}]_r \quad (17)$$

假定乳液聚合体系中的起始 $\text{CuBr}/(\text{phen})_2$ 的浓度与非水理想聚合体系中的起始 $\text{CuBr}/(\text{phen})_2$ 浓度一致,则可以得到(18)式:

$$[\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}] = \frac{1}{1 + K_1} [\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{Phen})_2\}\text{Br}]_r \quad (18)$$

把式(18)与式(8)比较,发现以王晓松机理进行乳液聚合,体系中的“活性”/控制聚合活性种只与 $\text{CuBr}/(\text{phen})_2$ 的分配系数无关.但是在 K_1 足够小的情况下,实现乳液体系的“活性”自由基聚合式有可能的,这一点和式(8)的结论不谋而合.

根据 Matyjaszewski 机理(示意式 1),可以从方程式(8)得知油相中的“活性”/控制聚合活性种为乳液聚合总活性种的 $(1 + K_1)/(1 + K_2)$ 倍,即:

$$[\text{P}^*]_{\text{living}} = \frac{1 + K_1}{1 + K_2} \cdot [\text{P}^*] \quad (19)$$

将表 1 中的 80℃ 的分配系数数据代入得 $[\text{P}^*]_{\text{living}} = 0.63 [\text{P}^*]$. 因为完全的活性聚合是不可能的,所以理论分子量同实际分子量总是有一定的差距的,这个偏差可能是实际活性种浓度与理论活性种浓度的不同造成的.而我们从 0.63 这个系数可以看出它同 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}/\text{BPO}$ 体系的引发效率很接近^[7],因为只有理想的活性种才能对链增长作出贡献,所以说明上述推导是可信的.

根据王晓松、程广楼等提出的机理,将表 1 中 80℃ 时 $\text{CuBr}/(\text{phen})_2$ 的分配系数数据代入推导得到的(18)式,可以得到下式:

$$\frac{[\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}\text{Br}] = 0.33 [\{\text{P} \cdot + \text{CuBr}/(\text{phen})_2\}\text{Br}]_r}$$

也就是说如果理想活性聚合时的可控活性种为 100 个,那么该乳液聚合体系的“活性”/控制聚合的活性种则为 33 个,其余不可控的自由基活性种为 67 个.已知可控的活性种才能使乳液聚合体系显现分子量随转化率线性增长,分子量分布较窄.若可控部分仅占 0.33 的话,则 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}/\text{BPO}$ 催化引发的 St 反向 ATRP 反应所得 PS 的分子量分布不可能较窄,引发效率也不会很高^[7].由此可见,王晓松等提出的 ATRP 历程并不适用于乳液体系.

2.1.3 SLS 两相分配系数的测定 表 2 列出了 SLS 分别于 25℃ 和 80℃ 下在 St/水两相的分配系数.由表 2 可见,在 25℃ 时,有 79% 左右的 SLS 在 St 相里;但是,当温度升高到 80℃ 时,只有 31% 的 SLS 在 St 相里,这说明,随着温度的升高 SLS 的水溶性增加.

Table 2 Partition coefficient of SLS between St phase and aqueous phase^a

	25℃	80℃
λ^b	3.76	0.5
$[\text{SLS}]_{\text{org}}/[\text{SLS}]_{\text{init}}$	0.79	0.31

^aSt/water = 18/100(g/g); ^b $\lambda = [\text{SLS}]_{\text{org}}/[\text{SLS}]_{\text{aq}}$

2.1.4 phen 两相分配系数的测定 表 3 列出了 phen 分别在 25℃ 和 80℃ 下的 St/水两相分配系数.由表 3 可以看出,无论是在 25℃ ($\lambda = 2.7$) 还是在 80℃ ($\lambda = 3.4$) 下,大部分的 phen 是溶在 St 相里的,说明温度对 phen 在 St/水两相分配系数的影响不大.

Table 3 Partition coefficient of phen between St phase and aqueous phase^a

	25℃	80℃
λ^b	2.7	3.4
$[\text{phen}]_{\text{org}}/[\text{phen}]_{\text{init}}$	0.73	0.80

^aSt/water = 18/100(g/g); ^b $\lambda = [\text{phen}]_{\text{org}}/[\text{phen}]_{\text{aq}}$

2.2 本体聚合反应

为了进一步了解催化剂在 St/水两相中的分配行为对聚合反应的影响,设计了如下实验.将 CuBr/phen 分别在 25℃ 和 80℃ 下恒温搅拌 1 h,经 St/水两相分配之后,取油相 2.0 mL 注入到已经加入 BPO 的安瓿瓶中进行本体聚合,进行动力学研究,结果如图 4 所示.

由图 4 可见,在 25℃ 时,催化剂两相分配后进行的本体聚合反应速度明显快于 80℃ 时催化

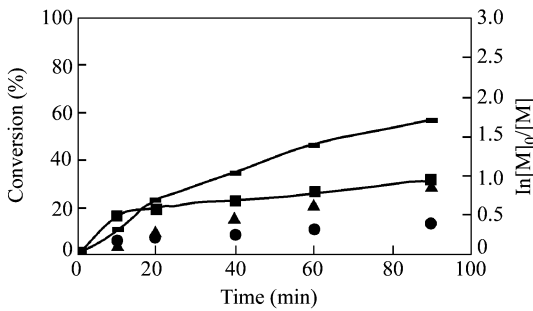


Fig. 4 Kinetics plots for the bulk polymerization of St with different partitioning temperature of catalyst
St/BPO=166/1(molar ratio); CuBr/phen=1/3(molar ratio); $T=80^{\circ}\text{C}$
—■— Conv. plot after catalyst partitioning at 25°C ; —□— Conv. plot after catalyst partitioning at 80°C ; ▲ Ln plot after catalyst partitioning at 25°C ; ● Ln plot after catalyst partitioning at 80°C

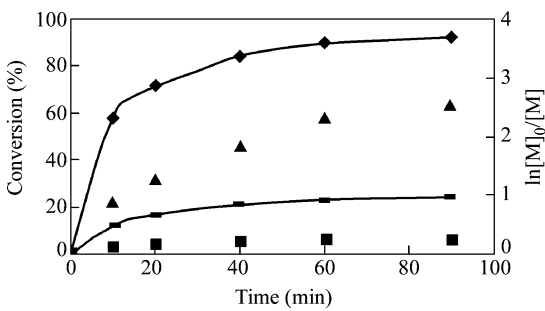


Fig. 5 Kinetics plots for the bulk polymerization and emulsion polymerization of St
St/BPO = 166/1 (molar ratio); CuBr/phen = 1/3 (molar ratio); Water=10 mL; St = 14.5 wt% (based on water); SLS = 2 wt% (based on water); $T=80^{\circ}\text{C}$
—◆— Conv. plot of emulsion polymerization; —■— Conv. plot of bulk polymerization; ▲ Ln plot of emulsion polymerization; □ Ln plot of bulk polymerization

剂两相分配后进行的本体聚合的反应速度,这同 CuBr/phen 在 St/水中两相分配系数的测定结果是相一致的。

以 BPO/ CuBr/CuBr₂/phen 为催化引发体系,进

行了 St 的本体聚合和乳液聚合,结果如图 5 所示。由图 5 可见,乳液聚合比相同条件下本体聚合的反应速度的快得多,这与传统的本体聚合与乳液聚合的规律是相一致的。

REFERENCES

- 1 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32(16), 5199~5202
- 2 Wu H, Wang W X, Yan D Y, Chen X K. *Polym Prep*, 2000, 41(1), 438~439
- 3 Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2001, 59(1), 119~123
- 4 Yi Y, Fan X H, Zhao Y F, Chen X F, Wan X H, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23(3), 249~253
- 5 Qiu Jian, Matyjaszewski K. *Macromolecule*, 1999, 32, 2872~2875
- 6 Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1), 27~31
- 7 Gao Nan(高楠), Zhang Bin(张彬), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5), 688~692
- 8 Keller R N, Wycoff H D. *Inorg Synth*, 1946, 2, 1
- 9 Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 7901~7909
- 10 Wang Xiaosong(王晓松). *Atom Transfer Radical Polymerization and Its Molecular Design in Cu System(铜体系中原子转移自由基聚合及其分子设计的研究)*. Doctoral Dissertation of East China University of Science and Technology(华东理工大学博士论文), 1998
- 11 Cheng Guanglou(程广楼), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1997, (2), 116

PARTITION COEFFICIENTS OF CATALYST AND EMULSIFIER BETWEEN STYRENE PHASE AND WATER PHASE IN REVERSE ATOM TRANSFER RADICAL EMULSION POLYMERIZATION SYSTEM OF STYRENE INITIATED BY BPO

GAO Nan¹, HU Chunpu², YING Shengkang²

(¹ Department of Material Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200233)

(² Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The partitions coefficients of $\text{Cu(I)}/\text{phen}$, $\text{Cu(II)}/\text{phen}$, SLS and phen between the styrene (St) phase and water phase were measured respectively in the reverse atom transfer radical polymerization reaction system of styrene initiated by benzoyl peroxide (BPO) with phenanthroline (phen) as ligand and sodium lauryl sulfate as surfactant. The results indicated that the partition behavior of $\text{Cu(I)}/\text{phen}$ and $\text{Cu(II)}/\text{phen}$ could be affected by the temperature. Based on the partition coefficients measured, the number of controlled active species in the $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}/\text{BPO}$ reverse ATRP emulsion polymerization system was theoretically calculated, and the reaction mechanism of reverse ATRP was discussed in detail. Though the bulk polymerization after the catalyst partitioning between the St phase and the water phase, we proved that the calculated results was reasonable.

Key words Reverse atom transfer radical polymerization, Styrene, Partition coefficient