

·研究简报·

水分散体系中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸八氟戊酯 嵌段共聚物的合成与表征*

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)

关键词 原子转移自由基聚合, 水分散体系, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸八氟戊酯, 含氟嵌段共聚物

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、化学稳定性、生物相容性和憎水憎油性等. 含氟单体与一般单体共聚是合成含氟共聚物的重要途径. 通过原子转移自由基聚合(ATRP)不仅可以实现多种单体的控制(共)聚合, 而且可以合成出具有预定分子量、窄分子量分布以及结构明晰聚合物^[1], 我们曾报道了溶液体系中用 ATRP 方法合成含氟嵌段共聚物^[2-4]. 众所周知, 大多数含氟聚合物都是通过乳液或悬浮聚合反应合成的. 然而, 普通的乳液或悬浮聚合难以合成结构和组成可控的聚合物, 如嵌段共聚物, 所以近年来, 水性介质中 ATRP 反应的研究与探索尤其受到人们的关注^[5-9]. 迄今为止, 尚无在水分散体系中用 ATRP 方法合成含氟嵌段共聚物的报道. 本文在水分散体系中通过顺序加料法用 ATRP 技术合成了甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸八氟戊酯嵌段共聚物, 对产物的结构进行了表征, 并且初步研究了这类嵌段共聚物对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜表面的改性效果.

1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA, 化学纯, 上海试剂一厂)用 5% NaOH 洗涤 3 次后, 再用去离子水洗至中性, 然后分别用 CaCl_2 、 CaH_2 浸泡 2 天, 最后在高纯氮气保护和 CaH_2 存在下减压蒸馏. 丙烯酸八氟戊酯(OFPA, 实验室自制). 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 , Aldrich, 99%). 溴化铜(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)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.

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第一单体 MMA、引发剂和去离子水, 在设定温度下开始聚合反应, 待 MMA 的转化率达到 90% 左右时(反应 2 h)就地加入第二单体 OFPA 进行嵌段共聚合.

3 分析与表征

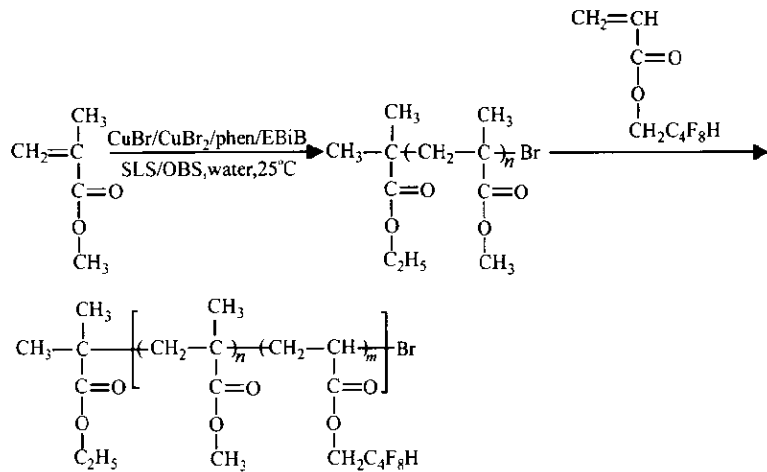
单体转化率用重量法测定. 聚合物的分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)用 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪测定, 流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, $T = 25^\circ\text{C}$, 标样为单分散的聚苯乙烯(PS). 共聚物的组成用 500 MHz Bruker DRX ^1H -NMR 核磁共振仪分析, CDCl_3 为溶剂. 水在聚合物膜表面的接触角用 JC2000A 型静滴接触角/界面张力测量仪测定.

4 水分散体系中 P(MMA-*b*-OFPA)的合成

25°C 时以 $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2/\text{phen}$ 配合物为复合催化剂、EBiB 为引发剂、SLS/OBS 为乳化剂, 在水分散体系中通过顺序加料法用 ATRP 技术合成了 P(MMA-*b*-OFPA), 聚合反应如反应 1 所示. 表 1 列出了聚合反应的结果. 由表 1 可见, 加入第二单体 OFPA 后, 单体转化率和聚合物的 M_n 都随着反应时间的延长而增加; 反应 8 h 后, 单体转化率达到 86% 左右, 聚合物的 M_n 达到 86600, 表明聚合反应可继续进行. 由表 1 还可以看出, 随着反应的进行, 实测聚合物的 M_n 与理论分子量 $M_{n,th}$ 的偏差

* 2003-03-24 收稿, 2003-05-23 修稿; 上海市重点学科建设资助项目; ** 通讯联系人

增加, M_w/M_n 变宽,这可能与 $\text{CuBr/CuBr}_2/\text{phen}$ 配合物与含氟单体 OFPA 及其聚合物的相容性较差等因素有关.



Scheme 1 Synthesis of P(MMA-*b*-OFPA) in water dispersion system

Table 1 Synthesis of P (MMA-*b*-OFPA) in water dispersion system catalyzed and initiated by CuBr/CuBr₂/phen/EBiB^a

No	Sample	Time (h)	Conv. (%)	<i>M</i> _{n,th}	<i>M</i> _{n,GPC}	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
1	PMMA-Br	2	90	16920 ^c	27200	1.55
2 ^b	P (MMA- <i>b</i> -OFPA)	4	65	25100 ^d	41300	1.87
		8	86	33250 ^d	86600	2.00

^aCuBr: CuBr₂: phen: EBiB = 1:0.5:3:1 (molar ratio); Water = 10 mL; MMA = 14.1 wt% (based on water); OFPA = 14.9 wt% (based on water); SLS = OBS = 1 wt% (based on water); *T* = 25 °C.

^bOFPA was added after 2 h and the reaction time was the overall reaction time of the two reaction steps. The value of monomer conversion was measured for two monomers (*i. e.* MMA and OFPA) added in the system.

^c*M*_{n,th} = *W*_{MMA} × Conv./[EBiB]₀, *W*_{MMA} is the initial weight of MMA

^d*M*_{n,th} = (*W*_{MMA} + *W*_{OFPA}) × Conv./[EBiB]₀, *W*_{OFPA} is the initial weight of OFPA

Table 2 Synthesis of P (MMA-*b*-OFPA) in water dispersion system catalyzed and initiated by CuCl/phen/EBiB^a

No	Sample	Time (h)	Conv. (%)	<i>M</i> _{n,th}	<i>M</i> _{n,GPC}	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
1	PMMA-Br(Cl)	2	91	17100 ^c	25600	1.45
2 ^b	P (MMA- <i>b</i> -OFPA)	8	82	31710 ^d	106600	2.40

^aCuCl: phen: EBiB = 1:2:1 (molar ratio); water = 10 mL; MMA = 14.1 wt% (based on water); OFPA = 14.9 wt% (based on water); SLS = OBS = 1 wt% (based on water); *T* = 25 °C.

^bOFPA was added after 2 h and the reaction time was the overall reaction time of the two reaction steps. The value of monomer conversion was measured for two monomers (*i. e.* MMA and OFPA) added in the system.

^c*M*_{n,th} = *W*_{MMA} × Conv./[EBiB]₀, *W*_{MMA} is the initial weight of MMA

^d*M*_{n,th} = (*W*_{MMA} + *W*_{OFPA}) × Conv./[EBiB]₀, *W*_{OFPA} is the initial weight of OFPA

表 2 列出了与表 1 相同聚合反应条件下,以 CuCl/phen/EBiB 为催化引发体系合成 P (MMA-*b*-OFPA) 的结果.由表 2 可见,虽然以 CuCl/phen/EBiB 为催化引发体系时 MMA 聚合的可控性($M_w/M_n = 1.45$,表 2 No. 1) 优于以 CuBr/CuBr₂/phen/EBiB 为催化引发体系时聚合的可控性($M_w/M_n = 1.55$,表 1 No. 1),但是当加入第二单体 OFPA 进行嵌段共聚时,后者的可控性($M_w/M_n = 1.87 \sim 2.00$,表 1 No. 2) 好于前者($M_w/M_n = 2.40$,表 2 No. 2). 这可能是因为 CuCl/phen/EBiB 体系的“卤素交换反应”,使聚合反应第一阶段生成了 PMMA-Br 和 PMMA-Cl 的混合物,两者在引发 OFPA 聚合时活性不同导致聚合结果变差.

5 P(MMA-*b*-OFPA)的表征

图 1 示出了表 1 中 PMMA-Br 和 P (MMA-*b*-OFPA) 的 GPC 谱图.图中曲线 a 是 MMA 的转化率为 90% 时所得 PMMA-Br (表 1 No.1) 的 GPC 谱图,曲线 b 和 c 分别为在加入第二单体 OFPA 后单体总转化率为 65% 和 86% 时 (表 1 No.2) 所得嵌段共聚物的 GPC 谱图.由图 1 可见,随着反应的进行,聚合物的 GPC 谱图向高分子量方向移动,且都为比较对称的单峰,表明嵌段共聚反应能够顺利进行.

图 2 为图 1 中曲线 c 所对应嵌段共聚物的 ¹H-NMR 谱图.化学位移在 3.6 ~ 3.8 之间的峰为 MMA 链节中 -OCH₃ 基团的特征峰;化学位移在

2.3~2.6、4.0~5.0 和 5.7~6.4 之间的峰分别为 OFPA 链节中—CHCOO—基团、—OCH₂CF₂—基团和—CF₂H 基团的特征峰. 化学位移在 3.6~3.8 之间 MMA 链节中—OCH₃ 基团的特征峰分裂为多重峰, 其中化学位移在 3.76 处的面积较小的峰是因为反应体系中残留的 10% 左右的 MMA 与 OFPA 进行一般共聚合的结果. 由 3.6~3.8 之间 MMA 链节中—OCH₃ 基团的特征峰和 5.7~6.4 之间 OFPA 链节中—CF₂H 基团的特征峰的相对面积, 可计算共聚物中 MMA 链节和 OFPA 链节的质量比, 进而求得共聚物的组成为 52.5/47.5. 聚合反应中选择在第一单体 MMA 的转化率为 90% 左右时加入第二单体 OFPA, 是因为避免由于 MMA 转化率太高而导致活性种过多的失活反应. 结合图 1 和 2 可见, 确实主要生成了 MMA 和 OFPA 的嵌段共聚物.

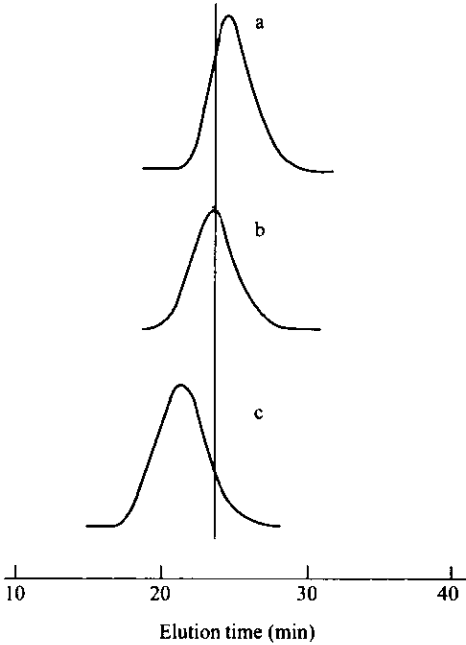


Fig. 1 The GPC curves of PMMA-Br macroinitiator and P(MMA-*b*-OFPA)
a) No.1 in Table 1; b) c) No.2 in Table 1

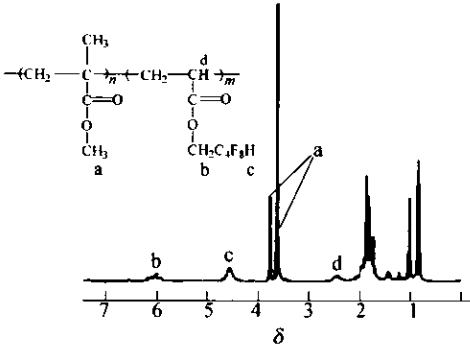


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of P(MMA-*b*-OFPA)

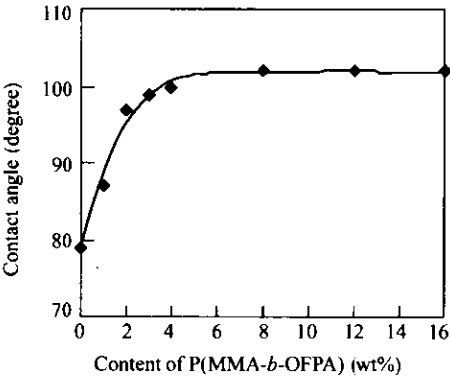


Fig. 3 Water contact angle on the surface of PMMA films with adding different amounts of P(MMA-*b*-OFPA)

在 PMMA 中加入不同量的 P(MMA-*b*-OFPA) 成膜后, 测定了水在 PMMA 膜表面的接触角, 结果如图 3 所示.

由图 3 可见, 在 PMMA 中添加少量 P(MMA-*b*-OFPA) 后, PMMA 膜表面的憎水性能得到较大的提高. 当 P(MMA-*b*-OFPA) 的添加量为 2 wt% (相对于 PMMA) 时, 水在 PMMA 膜表面的接触角接近 100 度; 添加量达到 3 wt% 后, 接触角变化不大, 这可能是 P(MMA-*b*-OFPA) 中含氟段 POFPa 在 PMMA 膜表面富集附所致.

致谢 本文中的核磁共振图谱与张志平教授进行了详细讨论, 在此表示衷心的感谢.

REFERENCES

- 1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- 2 Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40: 1341 ~ 1345
- 3 Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40: 5439 ~ 5444
- 4 Ying S K, Zhang Z B, Shi Z Q. *Polym Prep*, 1998, 39(2): 843 ~ 844
- 5 Gaynor S G, Qiu, J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31: 5951 ~ 5954
- 6 Qiu J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 1999, 32: 2872 ~ 2875
- 7 Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Charleux B, Vairon J P. *Macromolecules*, 2000, 33: 7310 ~ 7320
- 8 Zhang B, Zhang Z B, Wan X L, Hu C P, Ying S K. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20(5): 445 ~ 451
- 9 Zhang B(张彬), Zhang Z B(张兆斌), Wan X L(万小龙), Hu C P(胡春圃), Ying S K(应圣康). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(6): 926 ~ 930
- 10 Keller R N, Wycoff H D. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1 ~ 3

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FLUORINE-CONTAINING BLOCK COPOLYMER COMPOSED OF MMA AND OFPA IN WATER DISPERSION SYSTEM

ZHANG Bin, ZHANG Zhaobin, WAN Xiaolong, HU Chunpu, YING Shengkang

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

Abstract Block copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluoropentyl acrylate (OFPA) was conducted at 25 °C in water dispersion system catalyzed and initiated by CuBr/CuBr₂/1, 10-phenanthroline (phen)/ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) or CuCl/phen/EBiB in the presence of sodium lauryl sulfonate and sodium perfluorononyloxyl benzene sulfonate. The results of GPC and ¹H-NMR characterization demonstrated that a fluorine-containing block copolymer composed of MMA and OFPA was successfully synthesized in such a water dispersion system. The water-resistance performance of the PMMA film surface was greatly improved when only 2 wt% (based on PMMA) of the resulted fluorine-containing block copolymer was employed as the film surface enhance agent.

Key words Atom transfer radical polymerization, Water dispersion system, Methyl methacrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-Octafluoropentyl acrylate, Fluorine-containing block copolymer