

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*

高楠 张彬 胡春圃** 应圣康

(华东理工大学活性聚合实验室 上海 200237)

摘 要 分别以过氧化二苯甲酰(BPO)和过硫酸钾(KPS)为引发剂、1,10-邻二氮菲为催化剂配体、十二烷基磺酸钠为乳化剂,在水分散体系中进行了苯乙烯的反向原子转移自由基聚合反应.结果表明,对于 BPO 引发的苯乙烯乳液聚合反应,必须由 CuBr 和 CuBr₂ 形成复合催化剂体系才能达到较好的控制效果,其中 CuBr 可以是直接加入到催化剂体系中,也可以是由 CuBr₂ 与 Cu⁰ 就地快速反应生成. CuBr 迅速地与 BPO 反应而实现活性聚合中所谓的“快引发”,从而有效地控制苯乙烯的聚合反应.对于 KPS 引发的苯乙烯乳液聚合体系,反应介质的 pH 值对聚合有很大的影响,反应速度随着反应介质 pH 值的升高而加快.实验结果表明,由两种不同引发剂引发的苯乙烯的乳液的粒径及粒径分布也有很大的差异.

关键词 反向原子转移自由基聚合,乳液聚合,苯乙烯

自 1995 年王锦山与 Matyjaszewski 等^[1]报道原子转移自由基聚合(ATRP)反应以来,已经成功地合成了各种具有预定分子量、结构和分子量分布的聚合物^[2-6]. 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分散体系中进行悬浮聚合和乳液聚合^[7-9].然而要成功地进行 ATRP 乳液聚合,催化剂和乳化剂体系的选择是至关重要的. Matyjaszewski 等^[10,11]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,在非离子型乳化剂的存在下,较详细地研究了甲基丙烯酸丁酯(BMA)的正向 ATRP 以及用 KPS 为引发剂的反向 ATRP 乳液聚合.最近,我们以 1,10-邻二氮菲为配体,在阴离子型乳化剂十二烷基磺酸钠(SLS)的存在下成功地进行了苯乙烯的正向 ATRP 乳液聚合^[12],本文报道了分别以 BPO 和 KPS 为引发剂的苯乙烯反向 ATRP 乳液聚合反应.

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.过硫酸钾(KPS,化学纯,上海凌峰试剂有限公司生产)在去离子水中重结晶两次. CuBr(分析纯,上海试剂一厂生产)按文献方法精制^[13].铜粉(100 目,化学纯,上海山海科技研究所生产)使用前在 300℃ 时氢气中处理 12 h. CuBr₂(化学纯,上海试剂一厂生产)、KOH(分析纯,上海菲达工贸有限公司生产)和 NaHCO₃(分析纯,上海虹光化工厂生产)均直接使用.去离子水使用前用高纯氮气鼓泡 30 min.

1.2 聚合反应

聚合反应是在装有磁力搅拌器的 30 mL 安瓿瓶中进行的.对于用 BPO 为引发剂的体系,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乳化剂、催化剂后再抽真空-高纯氮气置换 3 次.加入单体搅拌 20 min 左右待催化剂充分配位溶解,再将一定量的溶有 BPO 的 St 溶液注入反应器,最后加入去离子水置于恒温油浴中进行聚合反应.对于 KPS 为引发剂的体系,KPS 以水溶液的形式加入到乳液中去,其余步骤与 BPO 体系相同.

* 2002-10-22 收稿,2003-01-15 修稿; ** 通讯联系人

1.3 表征

单体转化率用重量法测定,聚苯乙烯(PS)的分子量及其分布由 Waters150GPC/ALC 仪器测定, GPC 柱为 WatersHTZ(10.0 nm)和 AT4(1000.0 nm) 串连的 PS 凝胶柱,以 THF 为流动相.反应介质的 pH 值由数字式 pH S-4 型酸度仪测定,乳液的粒径及粒径分布由 Microtrac UPA150 型粒径仪测定.

2 结果与讨论

2.1 BPO 引发体系

以 BPO 为引发剂、phen 为催化剂配体、SLS 为乳化剂,在水分散介质中进行了 St 的反向 ATRP, 所得结果如表 1 所示.由表 1 可见,当以 CuBr₂/BPO(表 1, No.1)为催化引发体系时,即使在较长的时间内(610 min),单体的转化率也只有 24%, 且引发剂效率只有 12%,这可能是在该试验条件下 BPO 的分解速度较慢所致.鉴于亚铜盐类可以有效地促进 BPO 的分解,并且已经成功地应用于 St 的溶液反向 ATRP 之中^[14,15],所以研究了 CuBr/BPO(表 1, No.2)催化引发 St 的乳液反向 ATRP 反应.结果表明,单体转化率在 30 min 内就达到了 90%,但是 PS 的分子量分布较宽($M_w/M_n =$

2.89),反应未能很好地控制.然而,当在聚合反应体系中同时加入 CuBr₂ 和 CuBr 形成 CuBr₂/CuBr/BPO(表 1, No.3)复合催化引发体系后,在较短时间(120 min)内单体就达到较高的转化率(95%), 而且 PS 分子量分布较低(1.28),表现出活性聚合反应的特征.在催化剂体系中加入 CuBr 可以加快 BPO 的分解速度,实现活性聚合中所谓的“快引发”的要求;此外, CuBr₂ 的加入,可以增加反应场所钝化剂的浓度,从而有效地控制聚合反应.由表 1 中的 No.4 和 No.5 可以看出,在相同的聚合反应温度下,随 CuBr₂/CuBr 的比例增加,PS 的 M_w/M_n 从 1.56 降低到 1.36.此外,当应温度从 70℃ (表 1, No.4)升高到 80℃(表 1, No.3)时,聚合反应的可控性提高(PS 的 M_w/M_n 从 1.56 降低到 1.28).实验还发现,当催化剂体系中以 Cu⁰ 代替 CuBr,即以 CuBr₂/Cu⁰(表 1, No.6.)为复合催化剂体系时,同样达到了较好的控制效果. Cu⁰ 并不能加速 BPO 的分解速度,但 Cu⁰与 CuBr₂ 可以快速地在反应体系中就地生成 CuBr,从而达到了与 CuBr₂/CuBr 复合催化体系同样的效果.

图 1 列出表 1 中 No.3 条件下苯乙烯乳液聚

Table 1 Emulsion polymerization of St by reverse ATRP using BPO as initiator^a

No	Catalyst/initiator (molar ratio)	t (min)	T (℃)	Conv. (%)	M_n^b (th)	M_n (GPC)	M_w/M_n	Initiator efficiency(f) ^d
1	CuBr ₂ /BPO(2/1)	610	80	24	1998 ^c	17200	1.68	0.12
2	CuBr/BPO(1/1)	30	80	90	14989	27400	2.89	0.54
3	CuBr ₂ /CuBr/BPO(0.5/1/1)	10	80	58	10013	14800	1.43	0.67
		40	80	84	14501	21200	1.36	0.68
		120	80	95	15655	23800	1.28	0.66
4	CuBr ₂ /CuBr/BPO(1/1/1)	120	70	88	14656	25100	1.56	0.60
5	CuBr ₂ /CuBr/BPO(1/1/1)	130	70	88	14656	24300	1.36	0.61
6	CuBr ₂ /Cu ⁰ /BPO(1/1/1)	105	80	88	14656	30000	1.37	0.49

^aSt/BPO = 166/1 (molar ratio), CuBr₂/phen = 1/3 (molar ratio), CuBr/phen = 1/3 (molar ratio), water = 10 mL, St = 14.5 wt% (based on water), SLS = 2 wt% (based on water)
^b $M_n(\text{th}) = \{[St]_0 \times \text{Conv.} \times 104\} / [BPO]$
^c $M_n(\text{th}) = \{[St]_0 \times \text{Conv.} \times 104\} / 2[BPO]$
^d $f = M_n(\text{th}) / M_n(\text{GPC})$

合反应的动力学曲线,其中聚合反应的初期速度很快,10 min 内转化率便超过 50% 以上;后期反应速度变慢,表现为非一级动力学曲线,可能与 Cu(Ⅱ)/phen 的高水溶性导致反应场所内缺乏足够的钝化剂来控制反应有关.对反应介质的 pH 值

跟踪结果表明,聚合反应过程中介质的 pH 值略有下降,但仍保持在 9~10 之间,如图 2 所示.聚合反应体系的 pH 值的略微下降,可能与反应过程中活性种之间的副反应导致体系中 Cu(Ⅱ)的浓度增加等因素有关.图 3 列出表 1 中 No.3 条件

下所得到的 PS 乳液的粒径分布,其值在 0.012 ~ 0.08 μm 之间,平均粒径为 0.014 μm 左右.

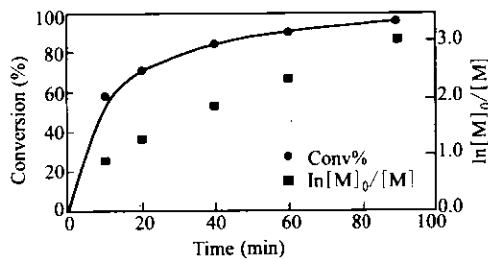


Fig. 1 Kinetics plots for the emulsion polymerization of St
Experimental conditions were same as No.3 in Table 1.

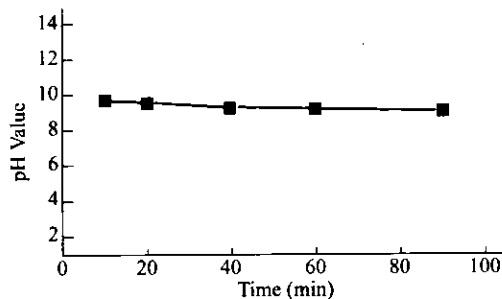


Fig. 2 Relationship between pH value and reaction time for emulsion polymerization of St
Conditions were the same as in Fig.1.

2.2 KPS 引发体系

表 2 列出了 CuBr₂/phen/KPS 催化引发苯乙烯的反向 ATRP 反应.由表 2 可见,当无 pH 值调节剂加入时(表 2, No. 1),未能发生聚合反应,即

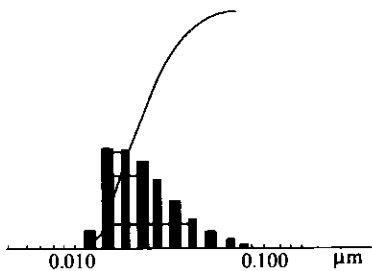


Fig. 3 Particle size distribution of the latex prepared by emulsion polymerization of St with the same conditions as No.3 in Table 1

使加入了少量的 CuBr(表 2, No.2),单体转化率也只有 7%,这与 Matyjaszewskj 等^[10]报道的以 CuBr₂/dNbpy/KPS 体系引发 BMA 的结果类似.导致上述结果的原因可能是在 KPS 的分解过程中 S₂O₈²⁻ 与水反应生成了 HSO₄⁻,改变了反应介质的 pH 值,从而降低了 KPS 的引发效率;另外,酸性环境也会破坏 ATRP 催化剂的反应活性^[10].当向反应体系中加入适量的 pH 值缓冲剂 KOH 或 NaHCO₃ 时,聚合反应可以达到较高的单体转化率(88% ~ 94%).从表 2 中的 No.5 可以看出,所得 PS 的分子量随反应时间的增加而增大,但 M_w/M_n 进一步下降,表现出明显的活性聚合的特征.表 2 中所列出的引发剂的效率均小于 50%,与文献报道的 CuBr₂/dNbpy/KPS 催化引发 BMA 的引发效率相近^[10].

Table 2 Emulsion polymerization of St by reverse ATRP using KPS as initiator^a

No	Catylast/initiator(molar ratio)	Buffer	t (min)	Conv(%)	$M_{n(th)}^b$	$M_n(GPC)$	M_w/M_n	Initiation efficiency
1	CuBr ₂ / KPS(1.5/1)	None	600	No ploymer				
2	CuBr ₂ /CuBr/KPS(0.5/1/1)	None	600	7				
3	CuBr ₂ /KPS(1.5/1)	NaHCO ₃ ^c	480	88	18304	58700	1.45	0.32
4	CuBr ₂ /CuBr/KPS(0.5/1/1)	NaHCO ₃ ^c	480	94	19552	60000	1.50	0.35
5	CuBr ₂ /KPS(1.5/1)	KOH ^d	40	22	4576	9700	1.50	0.47
			180	54	11232	23400	1.46	0.48
			390	90	18720	47100	1.38	0.40
6	CuBr ₂ /KPS(1.5/1)	KOH ^e	180	92	19136	50539	1.40	0.40

^a St/KPS = 200/0.5(molar ratio), CuBr₂/phen = 1/3(molar ratio), CuBr/phen = 1/3(molar ratio), water = 10 mL, St = 18.1 wt% (based on water), SLS = 2 wt% (based on water)
^b $M_{n(th)} = \{[St]_0 \times Conv. \times 104\} / 2[KPS]$
^c NaHCO₃ = 80 mg
^d KOH = 15 mg
^e KOH = 20 mg

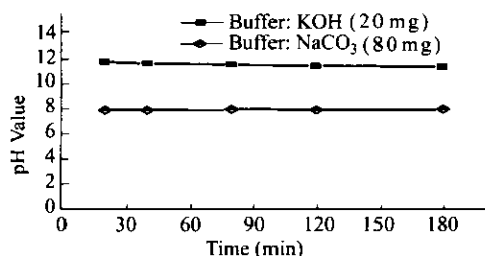


Fig. 4 Relationship between pH value and reaction time for emulsion polymerization of St with different kinds of PH buffers. Experimental conditions were same as No. 4 (NaHCO_3) and No. 6 (KOH) in Table 2, respectively.

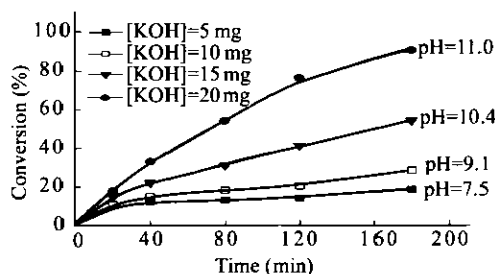


Fig. 5 Monomer conversion versus time for the emulsion polymerization of St. Conditions were same as No. 6 in Table 2 except the buffer concentration.

图 4 列出对聚合反应介质 pH 值的跟踪结果,

其中无论是以 NaHCO_3 还是以 KOH 为 pH 缓冲剂,反应过程中 pH 值的变化都不明显.进一步考察了反应介质的 pH 值对聚合反应速度的影响,如图 5 所示.实验数据表明,随着反应介质 pH 值的增高,聚合速度明显加快,说明碱性条件有利于聚合反应的进行.

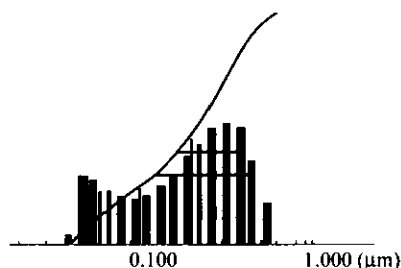


Fig. 6 Particle size distribution of the latex prepared by emulsion polymerization of St with the same conditions as No. 6 in Table 2

图 6 是表 2 中 NO.6 条件下所得 PS 乳液的粒径分布图.由图 6 可见,PS 乳液的粒径在 $0.04 \sim 0.54 \mu\text{m}$ 之间,平均粒径为 $0.21 \mu\text{m}$ 左右,分布较 BPO 体系宽,平均粒径也较大,这可能与体系中加入较多量的 pH 值缓冲剂以及两种引发剂的性质差异等因素有关,有待进一步研究.

REFERENCES

- Wang Jinshan, Matyjaszewski K. J. Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- Ying Shengkang(应圣康), Luo Ning(罗宁), Wang Xiaosong(王晓松). CN patent, 97106314
- Haddleton D M, Jasieczek C B, Hannon M J, Shooter A J. Macromolecules, 1997, 30: 2190 ~ 2193
- Wang Xiaosong(王晓松). Ph D Thesis submitted to East China University of Science and Technology(华东理工大学博士论文), 1998. 86
- Gaynor S G, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1997, 30: 4241 ~ 4243
- Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29: 1079 ~ 1081
- He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰). The Recent Approach on Overseas Polymer Science(海外高分子科学的新进展). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1997. 5 ~ 8
- Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 27 ~ 31
- Wan Xiaolong, Ying Shengkang. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 3076 ~ 3081
- Qiu Jian, Matyjaszewski K. Macromolecule, 1999, 32: 2872 ~ 2875
- Qiu Jian, Matyjaszewski K. Macromolecule, 2000, 33: 7310 ~ 7320
- Zhang Bin(张彬), Zhang Zhaobin(张兆斌), Wan Xiaolong(万小龙), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). Chinese J Polym Sci, 2002, 20(5): 445 ~ 451
- Keller R N, Wycoff H D. Inorg Synth, 1946, 2: 1
- Wu Huey, Wang Wenxin, Yan Deyue, Chen Xinkang. Polym Prep, 2000, 41(1): 438 ~ 439
- Wang Wenxin, Yan Deyue. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. Washington D C: ACS Press, 2000. 263 ~ 275

REVERSE ATOM TRANSFER RADICAL EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE INITIATED BY BPO OR KPS

GAO Nan, ZHANG bin, HU Chunpu, YING Shengkang

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

Abstract Reverse atom transfer radical polymerization of styrene initiated by benzoyl peroxide(BPO) or potassium persulfate(KPS) in emulsion systems with phenanthroline as ligand and sodium lauryl sulfate as surfactant was studied. For the BPO initiator system, the good control over the polymerization of styrene was observed when both CuBr and CuBr₂ were simultaneously introduced into the reaction system. In this case, the fast initiation could be expected as a result of the quick redox reaction of CuBr and BPO, and the addition of CuBr₂ at the beginning of polymerization could further improve the controllability of the polymerization. For the polymerization initiated by KPS, the pH value of the reaction medium played a crucial role in affecting the polymerization rate of St which increased with the increase of the pH value of the medium. The particle size and particle size distribution of the synthesized polystyrene with BPO or KPS were measured, and found to be quite different.

Key words Reverse atom transfer radical polymerization, Emulsion polymerization, Styrene, Initiator