

甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基悬浮聚合*

朱常英 赵福凯 夏庆云 曹玉蓉 黄家贤

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 以1-苯基氯乙烷为引发剂,氯化亚铜为催化剂,2,2-联吡啶为配体,外加搅拌,氮气保护下进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在80℃下的原子转移悬浮聚合.结果表明,聚合反应符合对单体浓度为一级动力学关系.经计算聚合体系的增长自由基浓度为 5.74×10^{-8} mol/L.聚合物分子量随转化率呈线性增加,分子量分布较窄, M_w/M_n 在1.37~1.40之间.还以AIBN为引发剂,在三氯化铁和三苯基膦存在下进行了MMA的反向原子转移本体和悬浮聚合研究.结果证明本体聚合具有好的可控特征,分子量随转化率呈线性增长,分子量分布指数在1.27~1.31之间.聚合反应速率较快,聚合体系中的增长自由基浓度较高,为 1.64×10^{-7} mol/L.而在此催化体系下的悬浮聚合则完全失去了活性特征.

关键词 甲基丙烯酸甲酯,原子转移自由基聚合,悬浮聚合

原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization,简称原子转移聚合或ATRP)是1995年报道的一种新型具有“活性”特征(或叫可控特征)的自由基聚合方法^[1-3],典型的原子转移聚合所用引发剂为具有共轭稳定基团的卤代化合物(R-X),催化剂由低价过渡金属化合物和适当的配体组成.已有研究表明,原子转移聚合也可以用一般的自由基聚合引发剂,配以高价过渡金属化合物与配体来实现,称之为反向原子转移聚合^[4-6].几年来ATRP这一领域的研究十分活跃,研究的内容也十分广泛,主要包括新的引发催化体系^[7-9],新的单体和新的聚合物结构^[10,11],聚合机理和动力学研究等^[12,13].但从实施方法上看大部分还限于本体聚合和溶液聚合,原子转移乳液聚合和悬浮聚合的研究则报道较少,特别是悬浮聚合,只有少量文献报道了甲基丙烯酸甲酯的封管悬浮聚合,所用催化剂为镍、钯或钌的化合物^[14-16],对于外加搅拌下的悬浮聚合法研究还未见文献报道.本实验室曾初步研究过外加搅拌下苯乙烯在氯化亚铜(CuCl)/联吡啶(Bpy)催化下的原子转移悬浮聚合,得到了分子量分布为1.63的聚苯乙烯^[17],证明了在适当条件下悬浮法原子转移聚合仍具有一定活性特征.本文又进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在此催化体系下的悬浮聚合,获得了分子量分布较窄的聚合物.还以AIBN为引发剂,三氯化铁(FeCl₃)和三苯基膦(PPh₃)为催

化剂进行了MMA的反向原子转移本体和悬浮聚合,结果证明在此引发催化体系下,本体聚合具有良好的可控性,而悬浮聚合则完全失去了控制能力.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)(分析纯,天津市化学试剂二厂),使用前减压蒸馏脱除阻聚剂.1-苯基氯乙烷(1-PECl)由苯乙烯和盐酸在十六烷基三甲基溴化铵的催化下合成.氯化亚铜(CuCl)由氯化铜和亚硫酸钠合成.三苯基膦(PPh₃)(分析纯,南开大学新材料研究所).联吡啶(Bpy)(分析纯,北京市昌平石鹰化工厂).氯化钠(分析纯,北京市化工厂).聚乙烯醇(PVA)(醇解度88%,南开大学化工厂).明胶(分析纯,天津市邓中化工厂).四氢呋喃(分析纯,天津天泰精细化学品有限公司).甲醇(分析纯,天津市化学试剂二厂).正庚烷(分析纯,天津市化学试剂二厂).

1.2 甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

在100 mL单口瓶中,加入50 mL水和21 g氯化钠,然后加入1%的聚乙烯醇和1%的明胶,溶解后在冰盐浴中真空脱气-充氮反复三次.在100 mL四口瓶中加入单体、引发剂、催化剂和配位剂,混均后在冰盐浴中真空脱气-充氮,反复3次,而后将水相快速倒入四口瓶,在氮气保护下装上冷

* 2000-12-25 收稿,2001-03-26 修稿

凝管、搅拌器和温度计. 开动搅拌, 在 80℃ 下反应. 分别做几组不同反应时间的实验, 反应结束后将反应物倒入甲醇中, 过滤、水洗, 干燥后将产物溶解在四氢呋喃中, 用正庚烷沉淀, 抽滤后真空干燥.

1.3 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

在 50 mL 单口瓶中按计量加入单体、引发剂、催化剂和配位剂, 按上述方法真空脱气后在氮气保护和电磁搅拌下反应. 分别做几组不同反应时间的实验. 反应结束后, 加入一定量的四氢呋喃溶解聚合物, 而后用正庚烷沉淀、过滤、真空干燥.

1.4 聚合物的表征

转化率用重量法测定. 聚合物分子量和分子量分布用 Waters 208 型高效液相色谱仪测定. 四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样, 温度 25℃, 流速 1 mL/min, 用甲基丙烯酸甲酯的 K 和 α 值做分子量校正.

2 结果与讨论

2.1 MMA 在 CuCl/Bpy 催化下的原子转移悬浮聚合

以 CuCl/Bpy 为催化剂, 用 1-PECL 为引发剂, 进行了 MMA 在 80℃ 下的悬浮聚合. 单体与引发剂的摩尔比为 200, 1-PECL/CuCl/Bpy 的摩尔比为 1:1:3. 水相中除了加入分散剂明胶(1%)和 PVA(1%)以外, 还加入了 30% 的 NaCl 以抑制或减少催化剂络合物向水相的扩散. 图 1 为聚合的转化率-时间曲线和 $\ln[M]_0/[M]$ -时间曲线. 可以看到, $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间线性关系良好, 说明聚合速率对单体浓度为一级反应, 即:

$$-d[M]/dt = k_p[P\cdot][M]$$

$$\ln[M]_0/[M] = k_p[P\cdot]t$$

由曲线的斜率可得 $k_p[P\cdot]$ 为 $7.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. 根据文献报道的 Arrhenius 公式^[18]:

$$k_{p\text{MMA}} = 2.39 \times 10^6 \exp(-22175 \text{ J mol}^{-1}/RT)$$

可得 80℃ 下的 $k_{p\text{MMA}}$ 为 $1249.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 进而计算得到聚合体系中的自由基浓度 $[P\cdot]$ 为 $5.74 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.

图 2 为分子量和分子量分布随转化率的变化, 可以看到分子量随转化率也基本呈线性增长, 分子量分布指数较小, 在 1.37~1.40 之间. 这些结果说明, 在上述条件下 MMA 的悬浮聚合具有一定的活性(或可控)特征. 但实测分子量和由

$\Delta[M]M_{\text{MMA}}/[R-X]$ 计算的理论分子量相差较大, 如反应 2 h 后, 理论分子量为 7966, 而实测值为 61000, 说明引发效率较低(仅为 0.13). 本实验室在进行苯乙烯的原子转移悬浮聚合中也发现类似结果^[17], 原因可能是由于催化剂络合物 CuCl/Bpy 具有一定亲水性(实验中确实观察到水相也呈现红棕色), 使得一部分引发剂或低聚体进入水相而不能继续增长, 结果导致油相中引发剂的实际浓度减小, 所得聚合物的分子量增大.

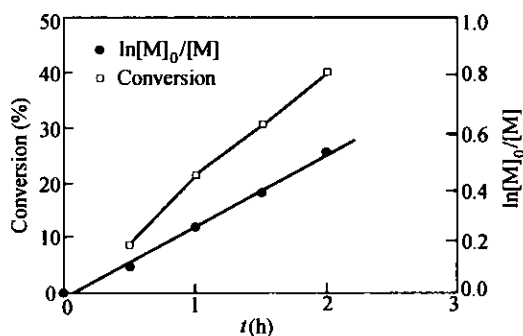


Fig. 1 Plots of conversion and $\ln[M]_0/[M]$ versus time of suspension polymerization of MMA at 80℃

Oil phase: $[MMA]_0 = 9.36 \text{ mol/L}$, $[1\text{-PECL}] = 0.047 \text{ mol/L}$,
 $[CuCl] = 0.074 \text{ mol/L}$, $[Bpy] = 0.14 \text{ mol/L}$;
 Water phase: 1% PVA, 1% gelatin, 30% NaCl;
 Oil/water (W/W): 1:4

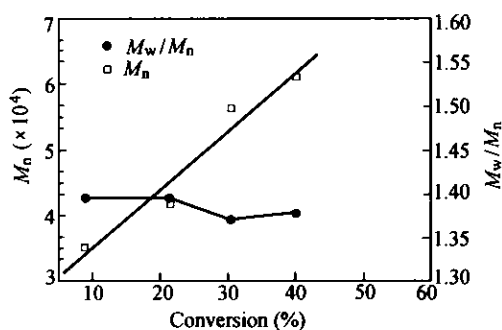


Fig. 2 Dependence of molecular weight and polydispersity on conversion of suspension polymerization of MMA at 80℃

oil phase: $[MMA]_0 = 9.36 \text{ mol/L}$, $[1\text{-PECL}] = 0.047 \text{ mol/L}$,
 $[CuCl] = 0.074 \text{ mol/L}$, $[Bpy] = 0.14 \text{ mol/L}$;
 Water phase: 1% PVA, 1% gelatin, 30% NaCl;
 Oil/water (W/W): 1/4

2.2 MMA 的反向原子转移聚合

Tessie 等曾报道了用 AIBN 引发, 在 $FeCl_3/PPH_3$ 催化下, MMA 在 85℃ 的反向原子转移聚合, 得到了较窄分布的聚合物. 本文在此催化体系下, 减少了引发剂的用量, 在 80℃ 下进行的实验.

MMA 与 AIBN 的摩尔比为 2500:1, AIBN 与 FeCl_3 的摩尔比为 1:4, FeCl_3 与 PPh_3 的摩尔比为 1:3. 图 3 是聚合反应的转化率-时间曲线和 $\ln[M]_0/[M]$ -时间曲线. 仔细观察可以看到聚合反应开始存在一短时间的诱导期($\ln[M]_0/[M]$ 曲线延长线与时间坐标有交点). 这是因为反应开始时有较多的 Fe^{III} 存在, 引发剂分解产生初级自由基后被 Fe^{III} 转化为休眠种 R-Cl , 而 Fe^{III} 被还原成 Fe^{II} , 这种过程是可逆的, 最后达到互相转化的平衡. 实验中也观察到, 反应初期, 体系的颜色由黄褐色逐渐转化为橘黄色, 而后反应过程一直维持橘黄色. 由转化率-时间曲线可以看出, 在此催化体系下, MMA 的聚合速率很快, 转化率迅速增长, 2 h 即达到 75.6%. 由图 3 还可看出, $\ln[M]_0/[M]$ 与反应时间的线性关系较好, 说明对单体浓度为一级反应, 并且体系达到平衡后自由基浓度是恒定的. 由直线的斜率可得 $K_p[P\cdot]$ 为 $2.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 进而计算得到自由基浓度 $[P\cdot]$ 为 $1.64 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 较前述在 CuCl/Bpy 催化下 MMA 的悬浮聚合自由基浓度 ($5.74 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) 高得多, 这也是此体系聚合速率较快的原因所在.

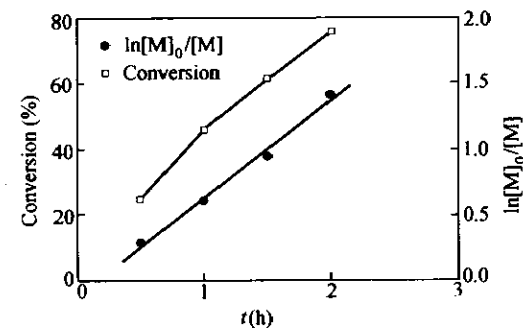


Fig.3 Plots of conversion and $\ln[M]_0/[M]$ versus time of reverse ATRP of MMA at 80°C
[MMA]₀ = 9.36 mol/L, [AIBN] = 0.0037 mol/L, [FeCl₃] = 0.015 mol/L, [PPh₃] = 0.045 mol/L

图 4 为分子量和分子量分布随转化率的变化, 可以看到分子量随时间基本呈线性增长, 分子量分布较窄, 在 1.31 ~ 1.27 之间, 说明用一般的自由基聚合引发剂在适当的催化剂和配体存在下 MMA 的聚合也具有较好的可控性. 然而, 在这种聚合条件下, 所得聚合物的分子量低于由 $\Delta[M] \times M_{\text{MMA}}/2[\text{AIBN}]_0$ 计算得到的理论分子量(见表 1), 为了解释这一现象, 又进行了 MMA 在 80°C 下的热聚合, 结果反应 2 h 后转化率为零, 说明热聚

合的影响很小. 使分子量降低的真正原因还有待进一步研究.

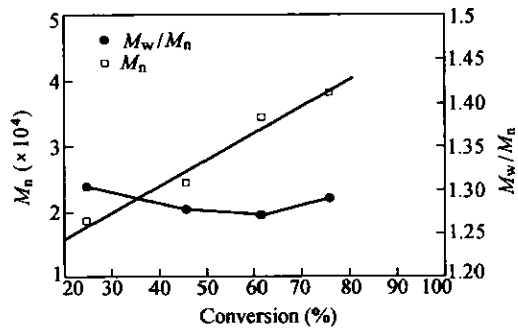


Fig. 4 Dependence of molecular weight and polydispersity on conversion of reverse ATRP of MMA at 80°C
[MMA]₀ = 9.36 mol/L, [AIBN] = 0.0037 mol/L, [FeCl₃] = 0.015 mol/L, [PPh₃] = 0.045 mol/L

Table 1 The theoretical molecular weight (M_{th}) and determined molecular weight in reverse ATRP of MMA at 80°C *

Time(h)	0.5	1	1.5	2
Conversion(%)	24.9	45.0	61.3	75.6
M_{th}	31,533	56,919	77,574	95,219
M_{nGPC}	18,000	24,000	34,000	38,000

* Conversion and M_{nGPC} were from Fig.4, M_{th} was calculated from the equation: $M_{\text{th}} = ([M]_0 - [M]) \times M_{\text{MMA}}/[AIBN]_0$

Table 2 Reverse ATRP of MMA in bulk and suspension polymerization at 80°C

Polymerization technique	Polymerization time(h)	Conversion (%)	M_{nGPC}	M_w/M_n
Bulk	1	45.0	24,000	1.28
Suspension	1	44.1	65,000	4.80
Bulk	2	75.6	38,000	1.29
Suspension	2	84.1	101,000	6.32

[MMA]₀ = 9.36 mol/L, [AIBN] = 0.0037 mol/L, [FeCl₃] = 0.015 mol/L, [PPh₃] = 0.045 mol/L

本文又将 $\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$ 催化下的反向 ATRP 扩展到悬浮聚合, 单体相的组成与上述本体聚合完全相同, 水相组成与前述 1-PECL/CuCl/Bpy 催化下的悬浮聚合相同, 结果见表 2. 可以看到悬浮聚合所得聚合物分子量分布很宽, 完全失去了可控特征. 这是因为催化剂 FeCl_3 易溶于水, 催化剂分散在水相, 油相中的实际浓度很小, 失去了对油相中引发剂分解产生的自由基的消活与活化作用, 使反应在非控制下按一般的自由基聚合规律进行.

REFERENCES

- 1 Wang Jinshan, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 2 Wang Jinshan, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901 ~ 7910
- 3 Kato M, Kamigaito M, Samamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 4 Wang Jinshan, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573
- 5 Moineau G, Dubois Ph, Jerome R, Senninger T, Tessie Ph. *Macromolecules*, 1998, 31: 545 ~ 547
- 6 Qiu Jian, Gaynor Scott G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 2872 ~ 2875
- 7 Wan Xiaolong(万小龙), Ying Shengkang(应圣康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 27 ~ 31
- 8 Matyjaszewski K, Wang Jinshan, Grimaud T. *Macromolecules*, 1998, 31: 1527 ~ 1534
- 9 Guo Jianhua(郭建华), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Chemical Research in Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1999, 20(8): 1303 ~ 1306
- 10 Cheng Guanglou(程广楼), Hu Chunpu(胡春圃), Ying Shengkang(应圣康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (2): 210 ~ 213
- 11 Zhang X, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 1763 ~ 1766
- 12 Matyjaszewski K, Shipp D A. *Macromolecules*, 1999, 32: 2948 ~ 2955
- 13 Matyjaszewski K, Kajiura A. *Polymer J*, 1999, 31(1): 70 ~ 75
- 14 Granel C, Dubois Ph, Jerome R, Teyssie Ph. *Macromolecules*, 1996, 29: 8576 ~ 8582
- 15 Lecomte Ph, Drapier I, Dubois Ph, Teyssie Ph, Jerome R. *Macromolecules*, 1997, 30: 7631 ~ 7633
- 16 Nishikawa T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 2204 ~ 2209
- 17 Zhu Changying(朱常英), Cao yurong(曹玉蓉), Zhao Fukai(赵福凯), You Yingcai(由英才), *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis(南开大学学报)*, 2001, 34(2): 12 ~ 16
- 18 Butchinson R A, Aronson M T, Richards J R. *Macromolecules*, 1993, 26: 6410 ~ 6415

ATOM TRANSFER RADICAL SUSPENSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

ZHU Changying, ZHAO Fukai, XIA Qingyun, CAO Yurong, HUANG Jiaxian

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Atom transfer radical suspension polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA) was conducted at 80°C using 1-phenylethyl chloride (1-PECL) as initiator, cuprous chloride (CuCl) as catalyst and 1,1-bipyridine (Bpy) as ligand. The polymerization was carried out with a mechanical agitator under the protection of nitrogen atmosphere. In addition of the dispersing agent, NaCl was also used in the water phase to prevent the diffusion of the catalyst complex into water. The results show that the polymerization is a first order reaction with respect to monomer concentration. From the slope of the plot of $\ln[M]_0/[M]$ versus time, the concentration of the propagating radical was calculated as 5.74×10^{-8} mol/L. The polymerization displayed living character as evidenced by a linear increase of molecular weight with conversion and a relatively narrow molecular weight distribution (M_w/M_n ranged from 1.37 to 1.40). Subsequently the reverse ATRP of MMA at 80°C was conducted using AIBN as initiator, FeCl₃ and triphenylphosphine (PPh₃) as catalysts. The results indicate that the bulk polymerization demonstrated good control. The molecular weight increased with conversion and the M_w/M_n ranged from 1.27 to 1.31. The polymerization rate is quite fast. The conversion approached to 75.6% after 2 h. From the linear plot of $\ln[M]_0/[M]$ versus time, the concentration of the growing radical was calculated as 1.64×10^{-7} mol/L. However the suspension polymerization of MMA using this initiation-catalyst system failed as evidenced by the large molecular weight (ca. 100,000) and large value of M_w/M_n (4.8 ~ 6.32).

Key words Methyl methacrylate, Atom transfer radical polymerization, Suspension polymerization