

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 01 - 0026 - 04

甲基丙烯酸酯原子转移自由基交联聚合与网络密度*

覃忠琼, 周 猛, 孙 燕, 俞 强

(江苏工业学院 常州市高分子材料重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 研究了甲基丙烯酸酯/二甲基丙烯酸酯原子转移自由基交联聚合体系中交联密度对其交联聚合行为的影响。研究发现, 交联单体用量增加导致交联网络密度增大, 过渡金属络合物的扩散受阻严重, 从而使聚合速率和双键转化率都增加; 交联体系的凝胶点随交联单体用量增加提前出现; 交联网络中初级链分子量随转化率呈线性增长, 但是在聚合后期发生偏离, 偏离点所对应的转化率随交联单体用量的增加而降低。说明交联密度越高, 越不利于保持原子转移自由基聚合的“活性”/控制能力。

关键词: 原子转移自由基聚合; 交联密度; 聚合行为

中图分类号: O 630

文献标识码: A

Atom Transfer Radical Crosslinking Polymerization of Methacrylates and Network Density

QIN Zhong - qiong, ZHOU Meng, SUN Yan, YU Qiang

(Polymer Materials Key Laboratory of Changzhou City, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The influence of crosslinking densities on the reaction behavior of atom transfer radical polymerization of methacrylate/ dimethacrylate was studied. It was found that, with more dimethacrylate introduced, the crosslinking density increased, which put more restriction to the diffusion of transition metal complex, giving rise to a faster polymerization rate and a higher vinyl group conversion. The gel point also appeared earlier when more dimethacrylate was used. The molecular weight of the primary chains in the network increased linearly with vinyl group conversion, but deviated from this trend at higher conversions. The conversion corresponding to the deviation decreased with the increase of dimethacrylate content. It was demonstrated that the higher crosslinking densities would damage the “living” /controlled nature of ATRP in the network forming systems.

Key words: ATRP; crosslinking densities; polymerization behavior

原子转移自由基聚合 (ATRP) 在制备均匀交联结构的聚合物方面具有一定优势^[1-4], 原因之一是 ATRP 交联体系中初级链的数量比较多而且基本保持同步增长; 其二是活性链和休眠链之间的可

逆平衡使得初级链的增长速率非常慢, 保证了初级链和悬挂双键有充分的时间松弛; 因此初级链之间进行均匀交联的几率远大于分子内环化的几率, 有利于抑制微凝胶, 生成具有均匀交联结构的聚合

* 收稿日期: 2006 - 10 - 13

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (B K2004034)

作者简介: 覃忠琼 (1978 -), 女, 四川绵竹人, 硕士生; 联系人: 俞强。

物。根据交联网络形成体系中 ATRP 的聚合机理^[2], 交联网络的密度会影响过渡金属络合物的扩散, 阻碍活性链与休眠链之间的快速交换, 从而影响到 ATRP 的“活性”/可控能力。而 ATRP 的“活性”/可控能力与交联网络均匀性密切相关。本文以甲基丙烯酸酯/二甲基丙烯酸酯组成 ATRP 交联聚合体系, 通过观察不同交联单体用量下 ATRP 交联聚合动力学、交联网络的结构以及初级链分子量随转化率的变化, 探讨 ATRP 交联聚合体系中交联网络密度与其聚合行为之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

以甲基丙烯酸聚乙二醇甲基醚酯 (PEGMA300) 和二甲基丙烯酸聚乙二醇酯 (PEGDMA550) 组成交联聚合体系, 交联单体 PEGDMA - 550 的用量分别设定为 2.5%、5%、7.5%。

ATRP 催化体系由下列组分组成: 催化剂为溴化亚铜 (CuBr), 引发剂为 *p*-溴代苯乙酸甲酯 (MBPA); 配体为 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺 (TMEDA); 以上化学品均来自 Aldrich, 未经处理直接使用。

1.2 样品配制及聚合反应动力学

以 n (乙烯基双键) / n (催化剂) / n (引发剂) / n (配体) = 100 : 1 : 1 : 1 的配比依次准确称取催化剂和共聚单体加入到干燥洁净的小瓶中, 将小瓶密封后通氮气置换空气并摇晃, 用微量注射器加入配体, 再次通氮气置换空气并摇晃, 使催化剂充分溶解, 然后用微量注射器加入引发剂并摇晃均匀, 立即使用。

精确称取制备好的样品 20 mg 左右于铝坩埚中, 置于 DSC 中通氮气 5 min 后, 以 500 °C/min 的升温速率迅速升温至所需的反应温度 (90 °C), 在此温度下等温反应一定时间, 反应过程中一直保持氮气流保护。由 DSC 记录反应过程中热流 (dH/dt) 随时间变化的 DSC 谱图, 通过处理可以得到聚合反应速率、乙烯基双键的转化率与反应时间 t 的关系:

$$R_p = \frac{dH/dt}{H_0^{\text{theor}}} \quad (1)$$

$$C = \frac{dH/dt}{H_0^{\text{theor}}} \quad (2)$$

式中, R_p 是聚合速率, C 是双键转化率, H_t 是反应到 t 时刻所放出的热量。 H_0^{theor} 是甲基丙烯酸酯双键的理论反应热, 其值为 -54.85 kJ/mol^[5]。

1.3 凝胶及溶胀曲线测定

取配好的样品 1 g 左右用注射器注入氮气置换后的反应瓶中, 将反应瓶放入恒温油浴中进行交联聚合。在不同反应时间取出, 加入含有阻聚剂的四氢呋喃终止反应, 用四氢呋喃萃取溶胶部分并且溶胀交联物。每隔两天更换一次溶剂, 两周后将溶胀瓶置于 25 °C 的恒温水浴达到溶胀平衡, 准确称取溶胀后的湿胶质量; 再将湿胶在 50 °C 真空烘箱中烘干至恒重, 称得干胶质量; 由此得到交联体系的凝胶含量和平衡溶胀比随反应时间的变化曲线。

1.4 初级链分子量测定

通过测定初级链分子量随转化率的变化可以评价 ATRP 交联聚合体系的“活性”/可控能力。对于凝胶点前的聚合产物, 用四氢呋喃溶解稀释后直接用凝胶渗透色谱 (GPC, Styragel HR4、1、0.5, 流动相为四氢呋喃, 柱温 35 °C) 测定其数均分子量。而对凝胶点后的产物则采用将交联网络中初级链之间的交联键断开, 形成具有高分子网络生长特征的初级链, 用乌氏粘度计测定其相对分子量。降解步骤为: 取 0.5 g 左右干胶, 放入圆底烧瓶中, 加入 50 mL 1 mol/L 的 KOH/丁醇溶液, 在 130 °C 的油浴中回流 3~6 h。然后用无水乙醇洗涤降解产物至中性后放入烘箱中烘干。将降解产物配成水溶液, 用砂芯漏斗过滤未溶解部分, 准确稀释到 25 mL, 用粘度法测定其特性粘度, 用特性粘度的变化表示分子量的变化。

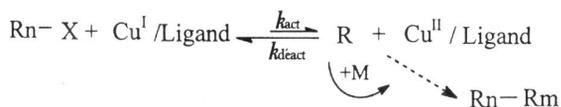
2 结果与讨论

2.1 交联单体用量与 ATRP 交联动力学

对于交联单体 PEGDMA550 的摩尔分数分别为 2.5%、5%、7.5% 的 ATRP 交联聚合体系, 不同交联单体用量下聚合反应速率和最终双键转化率的数值见表 1。表 1 给出了不同交联单体用量下最大聚合速率和最终转化率的数值。

实验结果表明, 随交联单体用量增加, 聚合反

应速率加快。这是因为交联单体用量增加导致所形成的交联网络密度增大,从而使得聚合体系中过渡金属络合物的扩散阻力增大所致。根据 Matyjaszewski 提出的 ATRP 机理^[6,7],由于过渡金属络合物的存在,在活性链与休眠链之间建立了如下可逆动态平衡:



其中,脱活化反应速率常数 k_{deact} 远大于活化速率常数 k_{act} ,使得 ATRP 聚合体系中自由基的浓度比较低。交联网络的密度的增大会影响到过渡金属络合物的扩散,从而影响到其活化和脱活化能力。而且由于 k_{deact} 远大于 k_{act} ,扩散受阻对脱活化反应的影响更加显著,造成自由基脱活化反应受阻,自由基浓度增大。交联网络的密度越大,过渡金属络合物的扩散阻力越大,聚合体系的自由基浓度就越多,其聚合速率越快。

交联单体用量对双键转化率的影响与对聚合速率的影响一致,见表 1。这说明在 ATRP 交联体系中,交联网络密度的增加虽然会影响到过渡金属络合物的扩散,但是单体双键和悬挂双键的运动却不会受到太大的阻碍,可以与自由基进行加成反应。因此,随交联单体用量增加,双键转化率也增大。

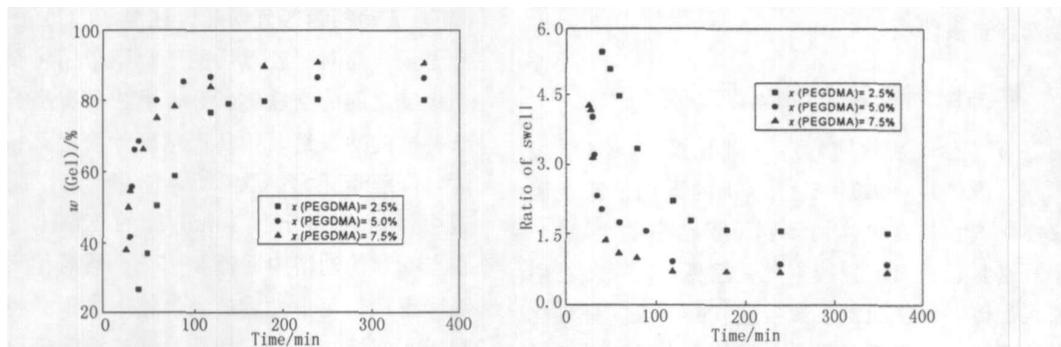
2.2 交联单体用量与交联网络形成和发展

交联单体用量对交联网络的形成和发展有很大的影响。从凝胶点出现的时间来看,当交联单体用量从 2.5% 依次增加到 7.5% 时,凝胶出现的时间分别为 35 min, 30 min 和 25 min。即:交联单体用量越多,凝胶点出现的越早。交联网络的发展与交联单体的用量也密切相关。如图 1 (a)、图 1 (b) 所示,交联单体用量越多,凝胶含量增加的速率就最快,与交联密度成反比的平衡溶胀比下降的也最快。导致交联单体用量越多,交联体系的凝胶含量越高,交联密度越大。

表 1 不同交联单体用量下的最大聚合反应速率及最终双键转化率

Table 1 Polymerization rates and Vinyl group conversions in ATRP systems with different PEGDMA contents

x (PEGDMA550) / %	最大聚合速率 $\times 10^4 / (s^{-1})$	双键最终转化率 / %
2.5	1.44	82.2
5.0	1.54	87.6
7.5	1.67	95.0



(a) 凝胶含量与反应时间的关系

(b) 平衡溶胀比与反应时间的关系

图 1 交联单体用量对交联网络形成和发展的影响

Fig 1 Effects on network s formation and development of different PEGDMA contents in ATRP systems

2.3 交联单体用量与交联网络初级链增长

图 2 给出了不同交联单体用量下 ATRP 交联体系中凝胶点前后初级链分子量随双键转化率的变化情况。

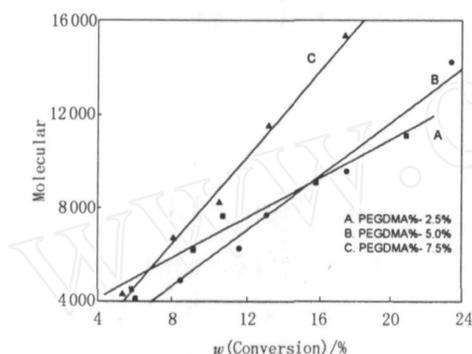
3 个不同交联单体用量下的 ATRP 交联聚合体系,凝胶点之前初级链分子量随双键转化率的增加均呈线性增长的趋势,与线型或支化 ATRP 聚合体系的相同,显示出“活性”/可控聚合特征。在

交联网络形成后,初级链分子量随双键转化率的增加仍旧呈线性增长趋势(如图 2 (b) 所示),但是到达一定转化率后,初级链分子量随转化率线性增长的趋势发生变化。而且交联单体用量不同,初级链分子量线性增长趋势发生变化所对应的双键转化率明显不同。当交联单体用量从 2.5% 依次增大到 5% 和 7.5% 时,初级链分子量线性增长趋势改变所对应的双键转化率依次为 70%、60%、45% 左右。

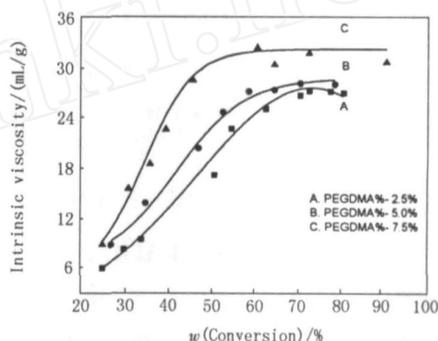
交联单体用量与初级链分子量线性增长发生变化之间的关系显然与交联网络密度的增加以及过渡金属络合物的扩散受阻有关。在交联网络形成后,虽然链自由基和过渡金属络合物的扩散受到了交联网络的束缚,但由于此时交联网络的密度还不够大,对过渡金属络合物的扩散阻力还不足以严重破坏活性链与休眠链之间的可逆平衡,过渡金属络合物仍然具有将活性自由基脱活的能力,所以交联网络中的初级链仍以“活性”聚合的方式进行增长。但是当双键转化率达到一定程度后,稠密的交联网络将会使过渡金属络合物的扩散严重受阻,从而使

活性链失去过渡金属络合物的有效保护,导致 ATRP 交联体系失去“活性”聚合的特征。这样就导致了交联网络中初级链分子量线性增长的趋势发生偏离。

显然,对于交联单体用量比较大的 ATRP 交联聚合体系,在较低的双键转化率下即可形成密度较高的交联网络,从而使初级链分子量线性增加的趋势发生改变;而在交联单体用量较少的情况下,使初级链分子量线性增加趋势发生改变所对应的双键转化率会较高。



(a) 凝胶点前初级链分子量与双键转化率的关系



(b) 凝胶点后初级链分子量与双键转化率的关系

图2 初级链分子量随双键转化率的变化曲线

Fig 2 Molecular weight of primary chain as a function of vinyl group conversion in ATRP systems

3 结论

交联网络密度变化影响到过渡金属络合物的扩散能力,从而影响到 ATRP 交联聚合行为。交联单体用量增加,导致交联密度增大,聚合反应速率加快,双键转化率提高;但是对 ATRP “活性”/控制能力带来不利影响,交联网络中初级链分子量随转化率线性增长的趋势在较低的转化率下发生偏离。

参考文献:

[1] Jiang C F, Shen Y Q, Zhu S P. Gel formation in atom transfer radical polymerization of 2 - (N, N - Dimethamino) ethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3 780.
[2] Yu Q, Zeng F, Zhu S P. Atom transfer radical polymerization

of poly (ethylene glycol) dimethacrylate [J]. Macromolecules, 2001, 34: 1 612.

[3] Yu Q, Zhang J Z, Cheng M L. Kinetic behavior of atom transfer radical polymerization of dimethacrylates [J]. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 287.
[4] 张静志, 俞强. 二甲基丙烯酸聚乙二醇酯的原子转移自由基交联聚合 [J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17 (3): 7.
[5] Anseth K S, Wang C M, Bowman C N. Reaction behavior and kinetic constants for photopolymerizations of multi (meth) acrylate monomers [J]. Polymer, 1994, 35: 3 243.
[6] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled living radical polymerization - halogen atom - transfer radical polymerization promoted by A Cu () / Cu () redox process [J]. Macromolecules, 1995, 28: 7 901.
[7] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled living radical polymerization - atom - transfer radical polymerization in the presence of transition - metal complexes [J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5 614.