

# PMMA 微球表面引发的苯乙烯原子转移自由基接枝聚合

胡笛 石艳\* 付志峰

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 以双甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 甲基丙烯酸-2-( $\gamma$ -溴异丁酰氧基) 乙酯为功能单体, 制备了粒径为 18.7 nm 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球。在溴化亚铜 (CuBr)/2, 2'-联吡啶的催化下, 以该 PMMA 微球作为苯乙烯原子转移自由基聚合的引发剂, 成功进行了苯乙烯的接枝聚合, 且聚合过程可控。

**关键词:** 原子转移自由基聚合; 接枝聚合; 聚合物刷

**中图分类号:** O631.5

## 引言

聚合物刷子是指由密度很高的聚合物分子链的一端连接于表面或界面上而形成的一种特殊高分子结构, 它的表面所连接的分子链的尺寸比较齐整, 而且其密度必须足够大以至于能使聚合物分子链精密排列且被迫与表面垂直地向外伸展以避免分子链的重叠, 形成类似刷子的构造。在聚合物或无机粒子表面接枝聚合物链制备聚合物刷的研究已经引起了学术界的极大兴趣<sup>[1-6]</sup>, 特别是利用粒子表面的引发剂残基进行活性自由基聚合, 可以制备结构可控的聚合物刷。文献中所述制备此类聚合物刷的方法是先利用乳液聚合制备微球, 粒径通常为微米级, 然后在其表面接枝聚合物链。笔者通过常规乳液聚合制备表面带有原子转移自由基聚合 (ATRP) 引发官能团的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球, 但粒径非常小 ( $< 50$  nm), 且分布很窄, 再在微球表面引发苯乙烯 (St) 的原子转移自由基聚合, 制备了类似于多臂星形聚合物的聚合物刷。此聚合物刷有望用做塑料制品添加剂, 改善塑料的加工性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯经减压蒸馏, 截取中间馏分, 加入无水硫酸镁, 在冰柜中保存。三乙胺用

氢化钙处理后常压蒸馏。CuBr 用醋酸和丙酮反复洗涤, 真空干燥, 密封保存。其他原料均未精制, 直接使用。

### 1.2 甲基丙烯酸-2-( $\gamma$ -溴异丁酰氧基) 乙酯 (BIBEMA) 的合成

向配有搅拌装置、滴液漏斗和回流冷凝器的 500 mL 三口圆底烧瓶中, 加入异丁酸和红磷, 搅拌, 滴加用浓硫酸干燥过的溴素。在 100 °C 下加热 6 h, 然后旋转蒸发, 除去过量的溴和生成的溴化氢。冷却, 滤去亚磷酸, 得  $\gamma$ -溴异丁酰溴粗品。粗品经减压蒸馏, 收集 91 ~ 98 °C / 13.3 kPa 的馏分。

在带有磁力搅拌子的三口瓶中加入甲基丙烯酸羟乙酯、三乙胺以及无水乙醚, 置于冰水浴中。在氩气保护下, 将  $\gamma$ -溴异丁酰溴的乙醚溶液缓慢滴加到三口瓶中。滴加完毕后, 在室温下继续搅拌 24 h。过滤除去反应中生成的三乙胺盐, 用去离子水反复冲洗滤液, 将洗过后的滤液用无水硫酸镁干燥 24 h。过滤除去硫酸镁后, 旋转蒸发除去无水乙醚, 得到淡黄色油状液体。柱分离淋洗剂为乙酸乙酯和三氯甲烷的混合溶剂, 其中乙酸乙酯的体积百分数为 20%, 160 ~ 200 目 (160 和 200 目分别对应为 0.090 和 0.071 mm) 的硅胶为填料。得到 BIBEMA。

### 1.3 PMMA 微球的制备

向配有机械搅拌装置的 1000 mL 三口烧瓶中, 加入 700 mL 去离子水、9.32 g 十二烷基苯磺酸钠、39.61 g 甲基丙烯酸甲酯、4.67 g 甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA)、2.33 g BIBEMA, 在 60 °C 下预乳化 30 min, 然后加入硫代硫酸钠 1.4 g, 再将 2.33 g 过硫酸钾与 0.0077 g 硫酸铜同时加入。反应体系瞬间由乳白色变为半透明的淡蓝色, 且温度迅速上升。维

收稿日期: 2006-03-27

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: shiyan@mail.buct.edu.cn

持水浴温度在 70 ℃, 反应 24 h。将乳液用饱和氯化钠水溶液破乳并经低温烘干除去水分, 得到白色的粉末。用温水充分洗去聚合物中的乳化剂及氯化钠, 直至洗液无泡沫, 真空干燥 24 h。

#### 1.4 PMMA 微球表面 St 的 ATRP

在甲苯和 St 的混合溶液中含 12.05 g St、11.47 g 甲苯加入 2 g PMMA 微球, 充分溶胀, 通入高纯氩气置换氧气, 再依次加入 124.8 mg 联吡啶(bipy)和 57.6 mg CuBr。氩气气氛下密封, 抽真空, 通氩气置换数次。将反应瓶置于 110 ℃ 恒温油浴中使聚合反应进行。

#### 1.5 聚合物的表征

用称重法测定单体转化率。具有不同流体动力学体积的聚合物微球所需的淋洗时间也不同, 可用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪测定, 温度 25 ℃, 四氢呋喃(THF)为淋洗剂, 流速为 1.0 mL/min, 柱子为 Shodex A803 ~ A805。用光散射仪测定 PMMA 微球的平均粒径及其分布。甲基丙烯酸 2-(4-溴异丁酰氧基)乙酯和聚合物的结构用  $^1\text{H-NMR}$  (Bruker AC-600) 测定,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BIBEMA 的合成

首先制备 4-溴异丁酰溴, 然后 4-溴异丁酰溴与甲基丙烯酸羟乙酯进行酯化反应。反应过程如图 1 所示。

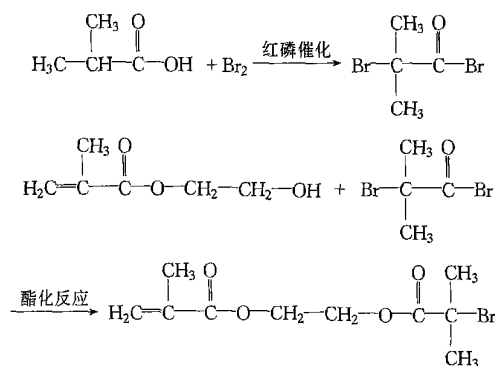


图 1 甲基丙烯酸-2-(4-溴异丁酰氧基)乙酯的合成路线

Fig. 1 Synthesis of BIBEMA

采用  $^1\text{H-NMR}$  对精制产品的结构进行表征, 图 2 是所得产物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。图中  $\delta = 6.11$  和  $5.60$  处的化学位移峰 a 对应于双键上的氢原子;  $\delta = 4.40$  处的化学位移峰 b 对应于  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  上的氢原子;  $\delta = 1.91$  处的化学位移峰 c 对应于  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

上的氢原子;  $\delta = 1.91$  处的化学位移 d 对应于双键旁甲基上的氢原子。a、b、c 和 d 四处峰的积分面积之比为 2:4:6:3, 与目标产物一致, 这表明成功地合成了 BIBEMA。

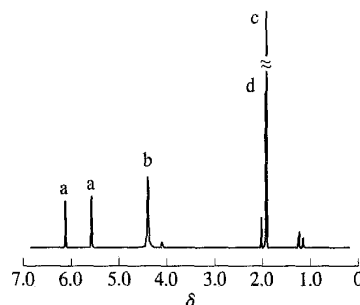


图 2 甲基丙烯酸-2-(4-溴异丁酰氧基)乙酯的  $^1\text{H-NMR}$  谱图

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of BIBEMA

### 2.2 PMMA 微球的制备

有人曾在过硫酸钾/硫代硫酸钠引发体系中加入微量硫酸铜作为促进剂, 得到了超细 PMMA 粒子<sup>[7]</sup>。发现添加微量的  $\text{Cu}^{2+}$  后, 粒径显著变小, 在乳化剂为 3% 以上时(质量分数), 可以得到粒径小于 50 nm 的粒子, 且粒径随引发剂浓度的增大而减小。在此体系中硫酸铜的二价铜离子和硫代硫酸钠反应产生自由基, 并转化为一价铜离子; 一价铜离子又和过硫酸钾反应产生自由基, 重新得到二价铜离子。正是由于极少量铜离子的存在, 加速了自由基的生成速率, 使成核期缩短, 大量的增溶胶束转变为乳胶粒, 得到粒径非常细的乳液。我们以 EGDMA 为交联剂, BIBEMA 为功能单体, 采用实验部分所列的配方, 得到了平均粒径为 18.7 nm 的微球。微球的体积百分比与其直径的对数关系如图 3 所示。

### 2.3 接枝 St 前后聚合物的核磁氢谱比较

接枝 St 后的谱图上(如图 4 所示)酯甲基氢的化学位移明显减弱, 而在化学位移  $\delta = 7.0$  左右则出现很强的对应于苯环上氢的化学位移。这是由于接枝上苯乙烯后苯乙烯的大分子链包裹在微凝胶小球的表面, 掩盖了大部分的酯甲基, 故接枝后酯甲基氢的化学位移峰明显减弱。

### 2.4 PMMA 微球表面 St 的 ATRP 活性特征

为了证明 St 的接枝聚合过程有活性聚合的特点, 本文采用 GPC 来跟踪接枝过程中聚合物微球流体动力学体积的变化。图 5 是 PMMA 微球以及接枝苯乙烯后在 THF 中的 GPC 谱图。

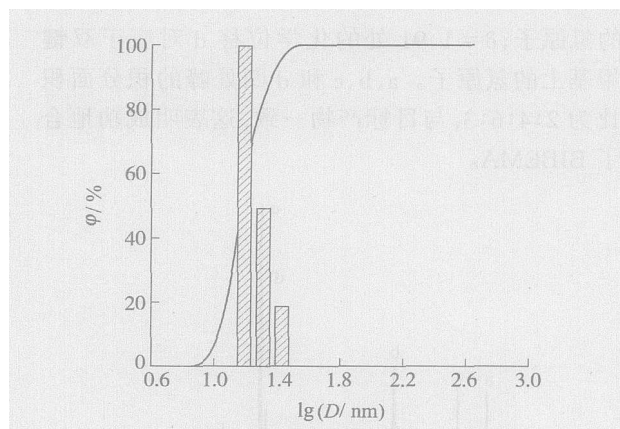


图3 PMMA 微球的体积百分比与其直径的对数关系

Fig. 3 Relationship between volume percentage and logarithm of diameter of PMMA microspheres

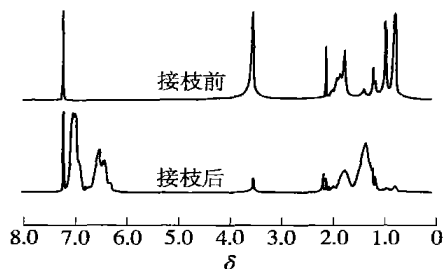


图4 PMMA 微球接枝聚合前后的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PMMA microspheres before (a) and after (b) grafting polymerization

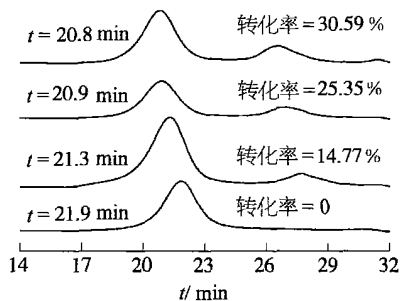


图5 PMMA 微球表面接枝 St 后不同转化率的 GPC 谱图比较

Fig. 5 Comparison of GPC curves of the styrene graft copolymers obtained at different monomer conversions

可以看出随单体转化率的不断提高,峰位对应的流出时间从 21.84 min 减少至 20.77 min,这说明聚合物微球在 THF 中的流体动力学体积的确在不断增大。

还可以看出,在接枝产物的 GPC 谱图中出现了一个小分子量的峰,并且它的峰位分子量随单体转化率的上升而不断增加,具有活性聚合的特征。这是由于在 PMMA 微球中残留有少量未聚合的 BIBEMA,它引发 St 的 ATRP,得到了线性聚苯乙烯(PS)。因为游离的 BIBEMA 和在 PMMA 微球表面的 -溴代酯基在同一聚合环境中,所以,我们正好可以据此推断 PMMA 微球表面的聚合也是活性聚合,PS 接枝链的分子量应该随单体转化率的增加而上升。

## 参 考 文 献

- [1] Kohji O, Kyoung-moo K, Yoshinobu T, *et al.* Synthesis of gold nanoparticles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated living radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (24): 8989 - 8993.
- [2] Pyun J, Jia S J, Kowalewski T, *et al.* Synthesis and characterization of organic/inorganic hybrid nanoparticles: kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization and morphology of hybrid nanoparticle ultrathin films[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5094 - 5104.
- [3] Min K, Hu J H, Wang C C, *et al.* Surface modification of polystyrene latex particle via atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40: 892 - 900.
- [4] Zheng G D, Stoilver H D H. Grafting of polystyrene from narrow disperse polymer particles by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6828 - 6834.
- [5] Zheng G D, Stoilver H D H. Grafting of poly (alkyl (meth) acrylates) from swellable poly (DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (20): 7612 - 7619.
- [6] Zheng G D, Stoilver H D H. Formation and morphology of methacrylic polymers and block copolymers tethered on polymer microspheres [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (6): 1808 - 1814.
- [7] 山崎信助. 功能性乳液: 胶乳[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989: 73 - 99.

(下转第 109 页)

- 67 - 95.
- [4] 杨丰梅. 一种求解带交易费的证券组合选择问题的线性规划方法[J]. 系统工程理论与实践, 2001, 21(6): 113 - 119.
- [5] Li Z F, Wang S Y, Deng X T. A linear programming algorithm for optimal portfolio selection[J]. International Journal of Systems Science, 2000, 31: 107 - 117.
- [6] Xia Y S, Wang S Y, Deng X T. A compromise solution to mutual funds portfolio selection with transaction costs[J]. European Journal of Operational Research, 2001, 134: 564 - 581.
- [7] Liu S, Wang S Y, Qiu W. Mean-variance-skewness model for portfolio selection with transaction costs[J]. International Journal of Systems Science, 2003, 34: 255 - 262.

## A simplified method for transforming a portfolio selection problem with transaction costs to a linear programming problem

WU Guo-yun YANG Feng-mei

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A simplified method is proposed for solving a portfolio selection problem with transaction costs. The problem is formulated as a bi-objective programming model, but is non-differentiable and is difficult to solve. By means of an appropriate operation, the non-differentiable nonlinear programming problem can be transformed to a linear program. This paper proposes a new method which makes this process much simpler and can reduce the number of the variables of the final linear program.

**Key words:** portfolio selection; non-differentiable optimization; linear program

(上接第 106 页)

## Grafting of styrene on poly(methyl methacrylate) microspheres by surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP)

HU Di SHI Yan FU Zhi-feng

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Controlled grafting polymerization of styrene by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cross-linked poly(methyl methacrylate) (PMMA) microspheres has been carried out. PMMA microspheres with a diameter of 18.7 nm were prepared by emulsion polymerization of MMA in the presence of ethylene glycol dimethacrylate and a functional monomer, 2-( $\alpha$ -bromoisobutyryl) ethyl methacrylate. The functional monomer was prepared by a two-step organic synthesis. Firstly,  $\alpha$ -bromoisobutyl acyl bromide was synthesized by reacting bromine with isobutyric acid. Secondly, 2-( $\alpha$ -bromoisobutyryl) ethyl methacrylate (BIBEMA) was synthesized by reaction of the  $\alpha$ -bromoisobutyl acyl bromide with 2-hydroxyethyl methacrylate. The diameter and diameter distribution of the latex spheres were characterized by dynamic light scattering (DLS). Grafting polymerization of styrene by ATRP was successfully carried out in the presence of a CuBr/2,2'-bipyridyl complex and PMMA microgel as macroinitiator. The results of GPC and DLS confirmed the living nature of the grafting polymerization.

**Key words:** atom transfer radical polymerization; grafting polymerization; polymer brush