

紫外光引发聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的 RAFT 交联聚合研究*

卓 丁 陈 智 王晓龙 阮英波 赵雪梅 冉 蓉**

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室 高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 合成了 S-1-十二烷基-S'-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯(TTC), 以此为链转移剂, 采用光差动热分析仪(DPC)和动态力学分析(DMA)方法研究了室温条件下紫外光引发的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)的可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合行为. 发现 RAFT 光聚合反应的反应速率小于常规自由基聚合, 因为体系由扩散控制, 反应中自加速趋势减缓. 探讨了双键之间聚乙二醇链段长度对于聚合速率和最终转化率的影响. 结果发现, 随着中间聚乙二醇链段的增加, 聚合速率先变小再变大, 最终转化率缓慢变大. RAFT 光交联产物的交联密度随中间链段长度的增加而下降, 交联均匀性提高.

关键词 可逆加成-断裂链转移, 光聚合, 聚合动力学, 交联结构

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)具有较强的光反应活性, 易于发生交联反应, 其交联产物在诸如光学材料、微电子器件和药物缓释材料等领域具有广泛的用途^[1, 2]. 但二甲基丙烯酸酯的自由基交联聚合表现出强烈的扩散控制行为^[3~5], 使得反应初期出现明显的自加速现象, 而且由于聚合体系中单体双键和悬挂双键的反应活性不相同, 局部高浓度的悬挂双键通过与链自由基迅速反应, 形成许多微凝胶, 导致交联网络的结构非常不均匀^[5], 产物性能不稳定, 限制了其在很多领域的应用.

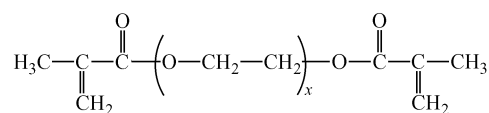
目前, 将可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合方法用于二甲基丙烯酸酯的交联聚合可以改善交联结构的不均匀性^[6~8]. RAFT 聚合反应可以采用多种引发方式, 紫外光(UV)引发具有容易实现, 反应平稳, 操作简单等优良特点, 而对于紫外光引发室温条件下二甲基丙烯酸酯的 RAFT 交联聚合的研究, 目前尚鲜见报道.

本文合成了一种三硫代碳酸酯(TTC), 以此作为 RAFT 试剂, 研究了聚乙二醇二甲基丙烯酸酯在室温下 UV 引发 RAFT 交联聚合行为, 对比了 RAFT 光交联聚合与常规光交联聚合, 同时探讨了交联单体双键间不同链段长度对于聚合速率及交联网络均匀性的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

单体, 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA-200、PEGDMA-400、PEGDMA-600)(工业级, 安丘市鲁星化学有限公司), 交联单体双键之间的聚乙二醇链段数均分子量分别为 200、400、600, 使用前用硅胶过柱除去阻聚剂, 并置于冰箱中储存, 单体的化学结构如示意图 1. 光引发剂, 2, 4, 6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦(TPO)(化学纯, 南京众何晟科技有限公司), 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1 丙酮(1173)(化学纯, 佛山市三川化工有限公司)均直接使用, 采用紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司, t6 新世纪型)以乙醇作溶剂分别测出两种光引发剂紫外吸收光谱, 如图 1, 发现 TPO 在 244、295 和 380 nm 处有吸收峰, 1173 在 243 到 285 nm 间有吸收峰; RAFT 试剂, S-1-十二烷基-S-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯(TTC), 采用文献[9]中的方法进行制备, 如示意图 2, 经正己烷重结晶得到黄色晶体(产率 65%), 熔点 61 ~ 63℃, 化学结构及 ¹H-NMR 表征结果如图 2, 化学位移 $\delta = 0.9$ (t, 3H, -CH₃),



Scheme 1 Structures of polyethylene glycol dimethacrylate

* 2009-05-26 收稿, 2009-06-30 修稿; 四川省国际合作与交流研究计划(项目号 07HH015-007)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ranrong@scu.edu.cn

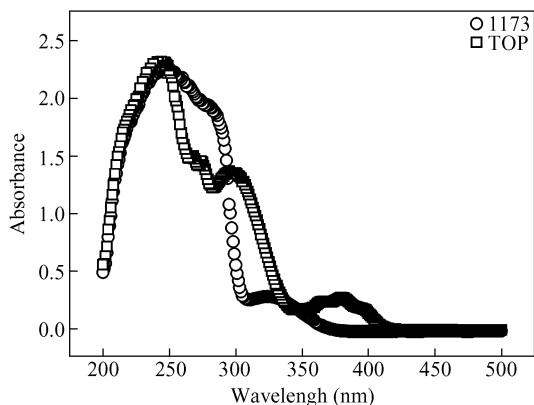
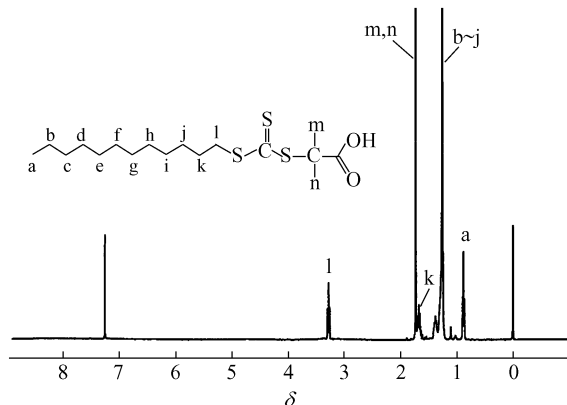
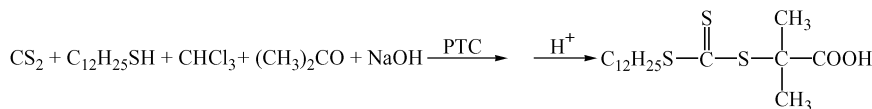


Fig. 1 UV-Vis spectra of photoinitiators

Fig. 2 The ^1H -NMR spectrum of S-1-dodecyl-S'-(α, α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithioncarbonateScheme 2 Synthesis of S-1-dodecyl-S'-(α, α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithioncarbonate

1.25 ~ 1.50 (m, 20, $-\text{CH}_2-$), 1.65 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.29 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$), 13.05 (s, S, 1H, $-\text{COOH}$).

1.2 样品配置

在避光条件下,分别在干燥洁净的安培瓶中精确加入交联单体、光引发剂和 RAFT 试剂,使其充分溶解且均匀混合.将安培瓶密封后通 15 min 氮气置换出空气待用.

1.3 实验方法

1.3.1 光聚合反应动力学 将差动热分析仪(上海天平仪器厂,CDR-1 型)改装成光差动热分析仪(DPC).实验中 UV 光源为 125 W 高压汞灯,其在紫外区其主要的发射波长为 365 nm,其次是 313,302,297,265,253 nm,实验验证此汞灯能够有效地激发上述两种光引发剂分解.光强采用紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂,UV-A 型)测定,其探头的光谱灵敏区为 320 ~ 400 nm,测得紫外光强为 $360 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.先将 DPC 通氮气 20 min,精确称量 2 ~ 6 mg 样品,放置于铝质坩埚中.以空白坩埚为参比样,控制 DPC 温度为 25°C ,在紫外光照射下反应一定时间(反应中保持氮气供应).由 DPC 记录反应过程中反应热随时间的变化($\text{d}H/\text{d}t$),经过处理^[10]可以得到聚合反应速率(R_p)和双键转化率(C)与反应时间的关系曲线. R_p 和 C 的计算公式分别用下列方程表示:

$$C = \frac{\int_0^t \text{d}H/\text{d}t}{\Delta H_0^{\text{theor}}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{\text{theor}}}, R_p = \frac{\text{d}C}{\text{d}t} = \frac{\text{d}H/\text{d}t}{\Delta H_0^{\text{theor}}}$$

式中 ΔH_t 为 t 时刻双键反应的放热量, $\Delta H_0^{\text{theor}}$ 为双键完全反应的放热量.对于甲基丙烯酸酯其双键完全反应的放热量为 $-54.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[11].

1.3.2 交联聚合物动态力学分析 取 $65 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 的天然橡胶镂空为中空尺寸 $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 的橡胶垫,其上下表面分别用尺寸为 $76 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的载玻片夹紧,制成中空、密封的模具.避光条件下,取一定量配置好的样品用注射器缓缓注入到模具中,以本体浇注聚合方式在常温紫外光照射下,发生交联聚合反应,经一定时间充分固化后,制得一定尺寸的交联聚合物膜片.将膜片放入动态力学分析仪(DMA, Q800, 美国 TA 公司)的夹具上,频率为 1 Hz,施加应力对其进行温度扫描,扫描温度范围为 $-100 \sim 60^\circ\text{C}$,由此得到交联聚合物的储存模量和力学损耗曲线,对所得曲线进行分析可以得到反映交联网络结构的信息.

2 结果与讨论

2.1 RAFT 光聚合与常规自由基光聚合动力学比较

在 PEGDMA-200 为单体,1173 为光引发剂的光交联体系中,对比了加入 1 mol% RAFT 试剂

(TTC)的光聚合反应与常规光聚合反应的聚合速率变化. 由图 3 可见,不加 TTC 的常规光聚合存在显著的自加速现象. 反应初期微凝胶和交联网络形成使体系的黏度大大增加,许多的增长链自由基、悬挂双键甚至单体都被裹陷在此交联网络里面,它们的活动性大大降低,其后果是一个链自由基较难靠扩散运动到达另一自由基附近产生链自由基之间的双基终止反应,从而使得链自由基浓度大大增加,出现明显自加速现象. 当加入 1 mol% 的 RAFT 试剂(TTC)后光聚合速率明显小于常规光聚合的速率,自加速趋势减缓. 这是因为加入 RAFT 试剂后,体系中存在可逆加成-断裂平衡反应,增长链自由基与 RAFT 试剂反应生成稳定的中间态自由基,中间态自由基裂解形成活性自由基,从而将活性增长链的数目控制在一个较低的水平,链增长自由基的浓度远远低于常规的自由基反应,每条链的反应几率相似,聚合速率减慢,呈现出一定 RAFT 反应的特征.

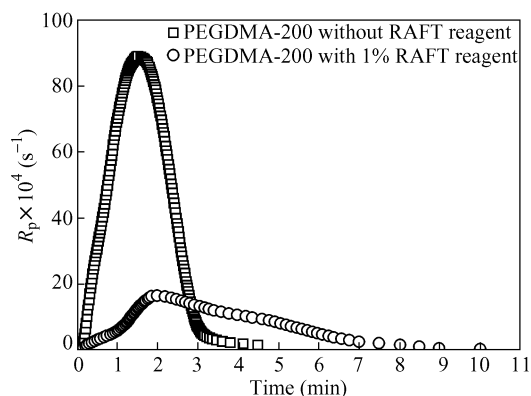


Fig. 3 Rate of polymerization as a function of time for the polymerization of PEGDMA-200 with and without 1 mol% RAFT reagent

2.2 二甲基丙烯酸酯交联动力学研究

采用 TPO 为光引发剂, TTC 为 RAFT 试剂, 25℃, 以光强为 360 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的 UV 光分别引发 3 种单体 PEGDMA-200、PEGDMA-400 和 PEGDMA-600, 进行 RAFT 光交联聚合反应. 当 RAFT 试剂含量为 1 mol% 时, 得到各单体的聚合反应速率曲线如图 4. 当 RAFT 试剂含量为 3 mol% 时, 得到各单体的聚合反应速率曲线如图 5.

从图 4 可以看出 RAFT 光交联反应的速率是 PEGDMA-200 最快, PEGDMA-600 次之, PEGDMA-400 最慢, 反应速率并不随着交联单体双键之间链段的生长而单调降低. 实验结果与其

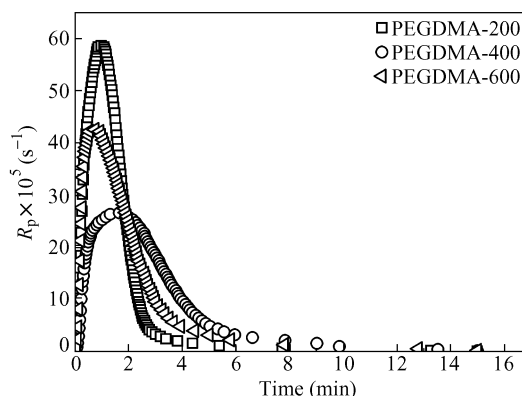


Fig. 4 Rate of polymerization as a function of time for the polymerization of different PEGDMAs with 1 mol% RAFT reagent

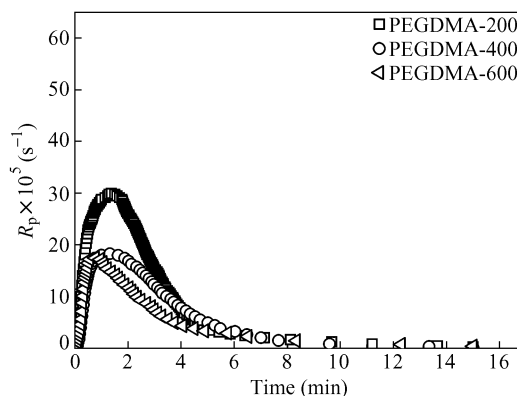


Fig. 5 Rate of polymerization as a function of time for the polymerization of different PEGDMAs with 3 mol% RAFT reagent

他自由基体系中交联单体双键之间的链段长度对聚合速率的影响规律不同^[6, 10, 12]. 俞强等^[7]研究了在 3 种聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA-330、PEGDMA-550、PEGDMA-787) 在二硫代酯作用下的 RAFT 自由基热交联聚合, 发现 PEGDMA-550 的聚合速率最快, PEGDMA-330 次之, 而 PEGDMA-787 最慢. 并且认为 PEGDMA 的 RAFT 自由基交联聚合过程中, 存在着影响聚合速率的两个主要因素, 一是悬挂双键的反应活性, 二是活性自由基浓度. 这两个因素共同作用的结果决定了 RAFT 交联聚合体系聚合速率的快慢.

在 PEGDMA 的 RAFT 光交联聚合中, 双键之间的链段长度对于聚合速率的影响仍然取决于这两种作用的综合影响. 对于 PEGDMA-200 而言, 由于分子链短, 两端的双键官能团相对含量较多, 局部可反应成分的有效浓度较大, 体系紧密交联导致链自由基扩散困难, 体系中存在的稳定的中

间态自由基减少,活性自由基浓度较大,所以 PEGDMA-200 反应速率最快,而对于 PEGDMA-600 而言,分子链很长,位于支链上的悬挂双键的反应活性大,并且由于双键之间的聚乙二醇链段较长,形成的交联网络密度小,有利于链自由基和活性自由基的扩散,故反应速率排第二位,PEGDMA-400 由于两种影响均不突出,因此反应速率最慢。

值得注意的是,从图 4 和图 5 均可观察到,最早发生自加速现象(凝胶效应)的单体是 PEGDMA-600,其原因是由于在反应初期,单体转化成有悬挂双键的大分子链自由基。体系中,链自由基附近的悬挂双键浓度比未反应单体的双键浓度大,未反应单体与大分子链自由基反应,慢于悬挂双键与体系中的大分子链自由基的反应^[13]。3 种单体中,PEGDMA-600 的分子链最长,悬挂双键活性最大,易与分子内或另一分子的悬挂双键发生环化反应,导致了紧密的微凝胶结构的形成。此后,由于立体障碍增长链自由基的活动性大为降低,双基终止困难,增长链自由基浓度急剧上升,使得自加速现象很早出现。

从图 5 还可以看出,在体系中提高 RAFT 试剂的含量后,聚合反应的最大速率明显下降,达到最大反应速率的时间延长,这是由于 RAFT 聚合固有的速率阻滞作用的结果^[14]。观察不同单体的反应速率变化,发现 PEGDMA-200 和 PEGDMA-600 下降的趋势更为明显,而 PEGDMA-400 反应速率下降较小,这是因为 PEGDMA-200 和 PEGDMA-600 的聚合速率受总的活性自由基浓度影响大于 PEGDMA-400,更多的 RAFT 试剂参与反应与链自由基生成大量稳定的中间态自由基,中间态自由基存在副反应^[15]和慢裂解效应,降低了总的活性自由基浓度,所以 PEGDMA-200 和 PEGDMA-600 的聚合速率下降更为明显。

在 RAFT 试剂含量为 1 mol% 的反应体系中,研究各单体聚合速率与双键转化率的影响,得到结果如图 6。

由图 6 可见,聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的双键转化率大小顺序为 PEGDMA-600 > PEGDMA-400 > PEGDMA-200,但随双键之间聚乙二醇链段的增加变化不明显。有文献报道^[16]在传统光聚合中,二甲基丙烯酸酯随着双键之间聚乙二醇链段的增加双键转化率有所增加。其原因是由于较长的链段形成的交联体系其交联密度较小,长链

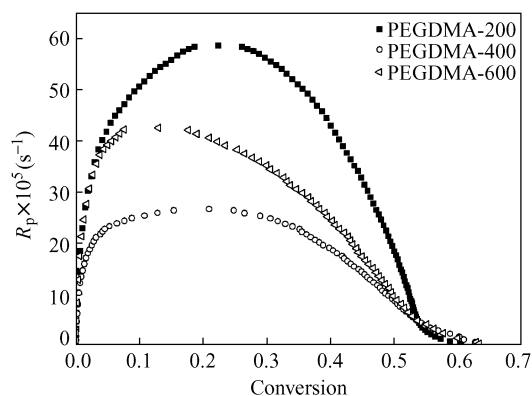


Fig. 6 Rate of polymerization as a function of conversion for the polymerization of different PEGDMAs with 1 mol% RAFT reagent

的活动性较大,发生反应的能力强,最终的转化率较大。但本实验同时发现随着双键之间链段长度的增加,转化率增加的程度与传统的光聚合反应相比小了很多^[17],其原因可能是由于 TTC 的加入,聚合速率降低,使得双键与自由基间的相对分布变得至关重要,小单体中双键密度更大,其与自由基的反应可能性也更大,所以加入 RAFT 试剂又会造成小单体(PEGDMA-200)的双键转化率有所提高,该效应抵消了一部分链段长度引起的转化率的降低,从而使得 3 种聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的双键转化率在 RAFT 光聚合反应中变化趋势较小。

观察图 6 还可发现,对于 PEGDMA-400,在相对较大范围的转化率中,聚合速率 R_p 出现了一平台期,即聚合速率变化趋势不大。原因是由于在该体系中,PEGDMA-400 的聚合速率最慢,交联网络的形成也最慢,RAFT 试剂加入反应后产生的调控能力最强,聚合速率在一段时间内比较稳定,反应显示出较明显的 RAFT 反应特征,而 PEGDMA-600 和 PEGDMA-200 的反应速率较快,更多显示出常规光聚合的特征。

2.3 二甲基丙烯酸酯交联网络结构研究

将 1 mol% RAFT 试剂(TTC)存在的条件下通过光聚合制得的 3 种单体的交联聚合物进行动态力学性能测试,得到储能模量数据如表 1 和力学损耗曲线如图 7,以此研究 RAFT 试剂以及双键之间链段长度对 3 种单体光聚合产物交联网络结构的影响。

通常,储能模量曲线上的橡胶态平台可以表征体系交联密度的高低^[18],橡胶态平台越高,交

联网络的密度就越高,玻璃化温度越高.如表 1,在室温(25℃)下,各单体均处于橡胶态时,PEGDMA-600 的储能模量为 0.147×10^6 Pa,PEGDMA-400 的储能模量为 0.787×10^6 Pa,PEGDMA-200 的储能模量为 1.568×10^6 Pa.储能模量随着双键之间聚乙二醇链段的增加不断减小,即交联体系的网络密度不断减小.

Table 1 The structural parameters of the networks resulting from RAFT polymerization of PEGDMA

Sample	Storage modulus (Pa)	T_g (°C)	Half peak width of $\tan\delta$ (°C)
PEGDMA-200	1.568×10^6 (25°C)	0	47
PEGDMA-400	0.787×10^6 (25°C)	-20	41
PEGDMA-600	0.147×10^6 (25°C)	-29	29

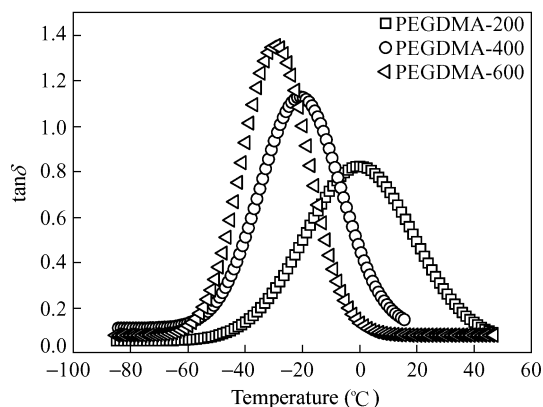


Fig. 7 Damping factor curves for RAFT polymers of different PEGDMAs

如图 7,单体 PEGDMA-200、PEGDMA-400 和 PEGDMA-600 所形成的交联聚合物,其力学内耗峰的半峰宽分别为 47、41 和 29℃.力学内耗峰的半峰宽随单体双键之间的链段增加而下降.力学内耗峰的半峰宽可以用来表征交联网络的交联均匀性^[18, 19].如果交联点之间链段长度分布不均匀,力学损耗峰就会变宽,而半峰宽越窄,代表交联网络的均匀性越好.所以由图 7 所示,随着双键之间链段的增加,交联产物的交联均匀性增加.分析其原因主要有两个方面,一是从结构上分析,当中间链段较短时,形成交联网络的交联密度较大,反应中后期单体很难再扩散进网络,局部高浓度的单体和悬挂双键易发生微交联和成环反应,而随着中间链段的增加,交联密度减小,悬挂双键相对浓度较小,在体系中分布得更均匀,有效地降低了成环反应;二是从动力学上分析,中间链段较短的单体,链增长相对较快,悬挂双键和链自由基

的来不及松弛,容易发生分子内成环或分子间交联反应,交联均匀性下降.

以 PEGDMA-600 单体为例,研究常规光聚合反应与加入 1 mol% RAFT 试剂(TTC)光聚合反应的聚合物交联网络均匀性,如图 8.

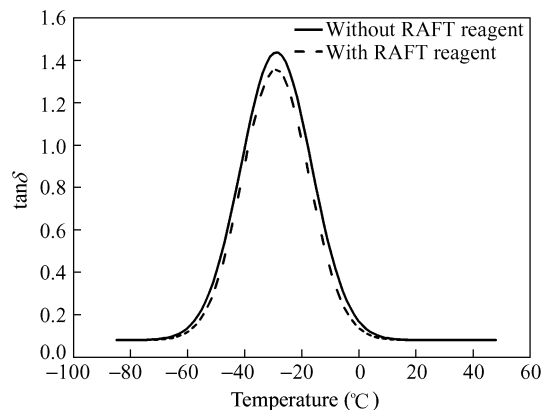


Fig. 8 Damping factor curves for polymers of PEGDMA-600 with and without RAFT reagent

由图 8 可见,RAFT 光交联产物力学内耗峰半峰宽略小于常规光交联产物,说明 RAFT 光交联产物的结构更均匀.这是因为 RAFT 试剂参与交联反应,一方面使聚合速率降低,增长活性链和各种反应物在聚合过程中有充分的时间松弛,从而避免活性自由基与悬挂双键之间的快速反应,缓解微凝胶的生成,得到较为均匀的交联结构;另一方面 RAFT 试剂参与交联反应使形成的交联网络密度较小,交联网络中高交联区域和低交联区域区别性小,需要的松弛时间分布较窄,更容易实现均匀分布.但是,加入 RAFT 试剂后并不能完全抑制分子内成环反应的发生,交联网络均匀性的提高也很有限,这与采用 RAFT、iniferter 方法得到的交联聚合物类似^[8, 20].

3 结论

以 TTC 作为 RAFT 试剂室温下对聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的 RAFT 光交联聚合行为进行了研究.发现随着交联单体双键之间聚乙二醇链段的增加,聚合速率先变小再变大.最终转化率受到 RAFT 试剂和中间链段长度的综合影响,随中间链段的增加略有增加.研究交联产物的结构发现,随着中间链段的增加,交联密度不断下降,交联均匀性提高.比较常规光交联聚合和 RAFT 光交联聚合,发现加入 RAFT 试剂后能够适当提高交联聚合物均匀性.

REFERENCES

- 1 Kloosterboer J G, Lijten G. *Polymer*, 1987, 28: 1149 ~ 1155
- 2 Kloosterboer J G, Lijten G. *Polymer*, 1990, 31: 95 ~ 101
- 3 Cook W D. *J Polym Sci; Polym Chem*, 1993, 31(6): 1053 ~ 1067
- 4 Anseth K S, Wang C M, Bowman C N. *Polymer*, 1994, 35(10): 3243 ~ 3250
- 5 Anseth K S, Anderson K J, Bowman C N. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197(5): 833 ~ 848
- 6 Zhu Yongshu(朱永淑), Li Jinchun(李锦春), Wu Jue(吴珏), Bian Rongxiang(卞荣祥), Yu Qiang(余强). *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2008, 22(3): 441 ~ 446
- 7 Zhu Yongshu(朱永淑), Wang Fangxin(王放心), Shen Yuxia(申于夏), Yu Qiang(俞强). *Polymer Materials Science And Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2008, 24(5): 6 ~ 8
- 8 Yu Q, Zhu Y S, Ding Y H, Zhu S P. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 551 ~ 556
- 9 Lai J, Filla T D, Shea R. *Macromolecules*, 2002, 35: 6754 ~ 6756
- 10 Yu Q, Nauman S, Santerre J P, Zhu S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 1107 ~ 1117
- 11 Yu Q, Zhang J, Cheng M. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(3): 287 ~ 294
- 12 Cook W D. *Polymer*, 1992, 33(10): 2152 ~ 2161
- 13 Chen Shidi(陈式隸), Yao Enyun(么恩云), Wang Peilan(王培兰). *Ion Exchange And Adsorption(离子交换与吸附)*, 1993, 9(4): 335 ~ 340
- 14 Barner K C, Quinn J F, Morsley D R. *J Polym Sci; Polym Chem*, 2001, 39(9): 1353 ~ 1365
- 15 Monteiro M J, de Brouwer H. *Macromolecules*, 2001, 34(3): 349 ~ 352
- 16 Anseth K S, Bowman C N, Peppas N A. *J Polym Sci; Polym Chem*, 1994, 32: 139 ~ 147
- 17 Anseth K S, Kline L M, Walker T A. *Macromolecules*, 1996, 28: 2491 ~ 2499
- 18 Kannurpatti A R, Anseth J W, Bowman C N. *Polymer*, 1998, 39(12): 2507 ~ 2513
- 19 Shibayama K, Suzuki Y. *J Polym Sci; Polym Chem*, 1965, 3: 2637 ~ 2651
- 20 Ward J H, Shahar A, Peppas N A. *Polymer*, 2002, 43: 1745 ~ 1752

PHOTOINITIATED RAFT CROSSLINKING POLYMERIZATION OF
POLYETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATES

ZHUO Ding, CHEN Zhi, WANG Xiaolong, RUAN Yingbo, ZHAO Xuemei, RAN Rong

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent, S-1-dodecyl-S'-(α, α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithioncarbonate was synthesized. The UV-initiated RAFT polymerization of polyethylene glycol dimethacrylates (PEGDMA) at room temperature was investigated by using differential scanning photocalorimetry (DPC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The photopolymerization rate of the RAFT system was much lower than that in conventional free radical polymerization, a mild autoacceleration occurred as the addition reaction became diffusion controlled. In addition the influence of different spacer lengths between the methacrylate groups on RAFT polymerization rate and final conversion was also explored. The results show that the final conversion increases slowly and the polymerization rate decreases at first and then increases as the number of ethylene glycol units between the methacrylate groups increase. Comparison with three different PEGDMAs, PEGDMA with longer middle segments yields more homogeneous networks and lower crosslinking density.

Keywords Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, Photopolymerization, Polymerization kinetics, Crosslinking structure