

·研究简报·

单体组成对甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯 RAFT 共聚合转移常数的影响*

张肖娟 高 静 罗英武** 李伯耿

(化学工程国家重点联合实验室 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

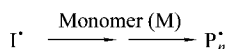
摘 要 采用 Z 基团为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的 RAFT 试剂为链转移剂, AIBN 为引发剂, 60°C 下进行甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯(MMA/BA)的单体 RAFT 共聚合, 并用 GPC 法测算不同单体组成下低聚物 RAFT 的链转移常数(C_{tr})。实验表明, 对 BA 的均聚合, C_{tr} 高达 116, 但对 MMA 的均聚合, C_{tr} 约为 0.1。在共聚合体系中, C_{tr} 与 f_{MMA} 之间为非线性关系, 随着 f_{MMA} 的增加呈下降趋势。 C_{tr} 随单体组成的变化规律可以很好地解释不同单体组成下 RAFT 共聚合中分子量及其分布随转化率变化的规律。

关键词 RAFT 共聚合, 链转移常数, 分子量, 分子量分布

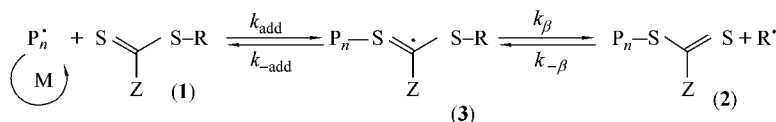
可控/活性自由基聚合可以合成窄分子量分布, 以及星形、梳形、组成梯度分布、嵌段等各种复杂结构的聚合物^[1~6]。近十年来, 其研究极其活跃, 现已形成稳定自由基聚合(SFRP)、原子转移聚合(ATRP)、可逆加成/断裂转移(RAFT)聚合三

种主要的方法。RAFT 聚合是在传统自由基聚合中加入二硫代酯类化合物作为可逆链转移剂来实现对聚合过程的调控的。现在普遍接受的 RAFT 聚合机理如示意图 1 所示^[7]。

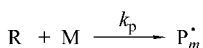
(I) Initiation



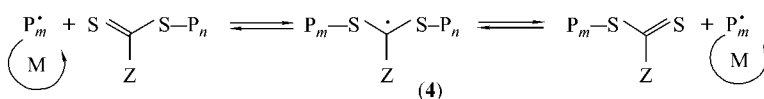
(II) Chain transfer



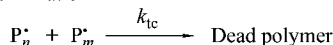
(III) Reinitiation and propagation



(IV) Chain equilibration



(V) Termination



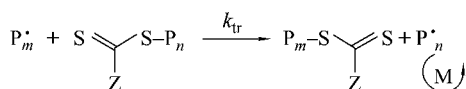
Scheme 1 Mechanism of RAFT polymerization

RAFT 聚合机理与常规的自由基聚合基本上相同, 都包括链引发(I)、链增长(III)、及链终止(V)。不同的是, RAFT 聚合机理中包含两个特殊的反应, 可逆链转移预平衡反应(II)与主平衡反

应(IV)。通过 RAFT 主平衡反应, 增长自由基被不断地快速休眠和激活, 正是这两个反应的存在使 RAFT 聚合具有活性聚合的特征。反应(IV)可简化为:

* 2007-03-26 收稿, 2007-07-09 修稿 教育部“新世纪优秀人才计划”和国家自然科学基金(基金号 20774087)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yingwu.luo@zju.edu.cn

(VI) Chain transfer



反应(III)和(VI)的反应速率之比为:

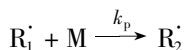
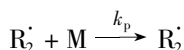
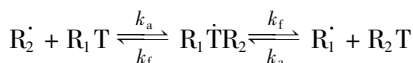
$$R_p/R_{tr} = \frac{1}{C_{tr}} \frac{[M]}{[RAFT]} \quad (1)$$

其中 $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ 。 R_p/R_{tr} 的物理意义为每个单链在一个激活/休眠循环中所增加的单体个数,该参数直接反映了 RAFT 试剂对聚合过程的调控能力。由式(1)可见,链转移常数 C_{tr} 是直接反映 RAFT 调控能力的动力学参数。模拟研究发现,要得到窄分子量分布的聚合物, C_{tr} 必须大于 $10^{[8]}$ 。有关链转移常数的报道很多^[9-12],但大多集中在均聚体系中。对于共聚体系,同一种 RAFT 试剂对两种单体自由基的链转移常数往往不一致,链转移常数的变化与共聚单体组成之间的关系很少有研究报道。仅有 Kubo 等^[13]报道了 MMA/St(苯乙烯)在 $Z = -CH_3$ 时共聚体系在恒比点处的链转移常数,鲜见有共聚单体组成对链转移常数影响的实验报道。本文考察了 $Z = -CH_2C_6H_5$ 的 RAFT 试剂在 $60^\circ C$ 下调控 MMA/BA 共聚体系时,链转移常数的变化与共聚单体组成之间的关系。

1 测定原理

鉴于预平衡的影响仅限于聚合初期,本文只考虑主平衡,测定主平衡中的链转移常数,因此在测定过程中均使用低聚物 RAFT,同时由主平衡(IV)可看出加成及断裂的自由基均为聚合物自由基,使用低聚物 RAFT 也避免了加成和断裂速率常数随链长的变化,同时聚合过程中产生的休眠种均为聚合物,在 GPC 测量过程中对 RI 或 UV 的响应与链长无关,使 GPC 分析更容易。

对于共聚合,链转移和链增长可表示为:



其中 $R_1^{\cdot}$ 是发生链转移后低聚物 RAFT 释放出的自由基,只有当其与单体反应,转化为 $R_2^{\cdot}$ 自由基时,转移才算完成。

定义聚合开始后 t 时刻单体转化率为 x ,起始的 RAFT 低聚物转化率为 y , α 为起始低聚物 RAFT 浓度与单体浓度之比,分别对 $R_1^{\cdot}$, $R_2^{\cdot}$ 和

$R_1\dot{T}R_2$ 使用稳态假定,推导可得:

$$\frac{[R_1^{\cdot}]}{[R_1^{\cdot}] + [R_2^{\cdot}]} = \frac{C_{tr}\alpha(1-y)}{1-x+C_{tr}\alpha} \quad (2)$$

聚合过程中增长速率和转移速率分别为:

$$R_p = k_p[M]([R_1^{\cdot}] + [R_2^{\cdot}]) \quad (3)$$

$$R_{tr} = k_p[M][R_1^{\cdot}] \quad (4)$$

由(2)、(3)及(4)式可得:

$$\alpha \frac{dy}{dx} = \frac{[R_1^{\cdot}]}{[R_1^{\cdot}] + [R_2^{\cdot}]} = \frac{C_{tr}\alpha(1-y)}{1-x+C_{tr}\alpha} \quad (5)$$

即

$$\ln(1-y) = C_{tr} \ln\left(1 - \frac{x}{1+C_{tr}\alpha}\right) \quad (6)$$

一般情况下,转移过程非常快,即 $x < y < 1$,则(6)可化为:

$$-\ln(1-y) = \frac{C_{tr}}{1+C_{tr}\alpha} x \quad (7)$$

如果 $C_{tr}\alpha < 1$,则式(5)可以简化为

$$\ln(1-y) = C_{tr} \ln(1-x) \quad (8)$$

即 $\ln(1-y)$ 与 $\ln(1-x)$ 之间成线性关系。

文献中^[9,13,14]主要通过式(8)测定 C_{tr} 。但我们发现(8)式的使用是有条件的,仅在 $C_{tr}\alpha < 1$ 条件下成立。当 C_{tr} 很大时,式(8)会产生较大的误差。式(6)是测定 C_{tr} 的通用式,可通过非线性拟合求得 C_{tr} 。

在实验测定过程中, x 可以通过称重法测得, y 值则必须通过 GPC 测得^[14]。聚合开始后,转移后生成的聚合物与初始的低聚物 RAFT 在链长及链长分布上存在差异,经 GPC 分离后,可出现两个明显分离的峰(如图 1 所示)。GPC 测试时控制样品的浓度和进料量相同,根据不同时刻低分子量处的峰相对于 $t=0$ 时刻低聚物 RAFT 峰面积的变化即可求得 y 。

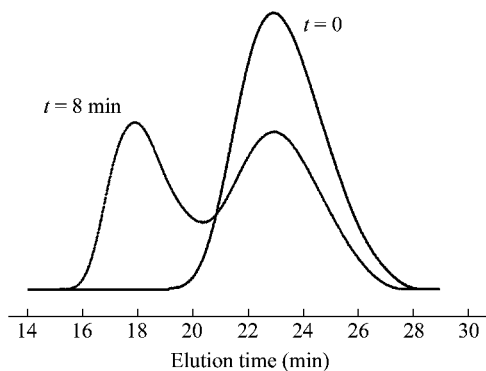


Fig. 1 GPC chromatograms before and after the polymerization

2 试剂的制备与精制

MMA(AR),上海试剂三厂;BA(AR),五联化工厂,使用前减压蒸馏,并存于冰箱冷藏.偶氮二异丁腈(AIBN,CP),上海试剂四厂,甲醇重结晶两次.对苯二酚(AR),四氢呋喃(THF,AR),杭州双林化工试剂厂.二硫代苯乙酸-1-苯乙基酯(PEPDTA, $Z = -CH_2C_6H_5$, $R = -CH(CH_3)C_6H_5$)的合成与提纯方法见文献[15].

3 低聚物 RAFT 的制备

将单体、PEPDTA 和引发剂(AIBN)混合均匀($[PEPDTA]/[AIBN]/[M] = 5/1/1000$,摩尔比),并对此混合物充氮 30 min 以保证排除其中的氧气.将混合物转移到一经氮气置换后的四口烧瓶中进行本体聚合.聚合反应在 60℃,氮气氛下进行,反应至一定时间,冰水冷却后,经甲醇沉淀,沉淀物在常温真空下干燥得低聚物 RAFT.

4 本体聚合

将之前合成的各个组成下的低聚物 RAFT、AIBN 溶解在相对应的单体或单体混合物中进行本体均聚合或共聚合($[RAFT]/[AIBN]/[M]_0 = 2/3/10000$,摩尔比),方法同上.按预设时间取样后,立即加入 5%对苯二酚的 THF 溶液阻聚.样品通过称重法测转化率,通过 GPC 测分子量及其分布.

5 分析与测试

聚合物的分子量及其分布由 Waters1525/2414/2487 型凝胶渗透色谱仪测定.三根凝胶柱(Waters Styragel HR2,HR3 和 HR4)串联使用. THF 为溶剂,流速 1.0 mL/min,温度 30℃,采用窄分布标样 PSt 校正,分子量范围为 $980 \sim 7.1 \times 10^5$.

6 低聚物 RAFT 的结构表征

不同单体组成下,以 PEPDTA 为 RAFT 试剂合成得到的低聚物 RAFT 的分子量及其分布列于表 1.表 1 中第一行是指合成低聚物 RAFT 时使用的共聚单体组成,当每个体系聚合达到表 1 第二行所示的转化率时,由于共聚组成漂移,初始组成发生变化,达到表中第三行所示组成,所得到的低聚物 RAFT 即漂移后组成下的 RAFT.共聚得到的各个组成下低聚物 RAFT 的理论分子量是根据一定转化率下产物中各种单体的累积组成和单体的摩尔质量计算出共聚单体的平均摩尔质量 M_M 后,再代入理论分子量公式计算得到的.由表 1 可见,PEPDTA 可以很好地调控 BA 的均聚合,由 BA 均聚所得的低聚物 RAFT 分子量分布窄,实验分子

量与理论分子量相符.但 PEPDTA 对 MMA 均聚合的调控能力却很弱,实验分子量远大于理论分子量,同时 PDI 高达 3.0. PDI 甚至要比无 RAFT 试剂的体系(即常规自由基聚合)还要高,表明其 C_{tr} 要小于 1.在共聚体系中,分子量的实验值和理论值吻合得较好,PDI 值也较低,但随着单体中 MMA 含量增加,其分子量分布变宽.有趣的是,虽然 PEPDTA 无法有效调控 MMA 均聚合,但当在体系中引入少量的 BA 后,体系变得完全可控了.

Table 1 M_n and PDI of oligomer RAFT with various monomer compositions

$f_{MMA,0}^a$	0	0.288	0.489	0.79	1
Conversion	6.0%	11.9%	12.9%	16.2%	15.5%
f_{MMA}^b	0	0.259	0.459	0.769	1
$M_{n,theo}^c$	1500	2700	2800	3400	3100
$M_{n,exp}$	1520	2710	2900	3500	50400
PDI	1.13	1.24	1.43	1.45	3.01

^aInitial composition of MMA ;^bComposition of MMA composition drift ;
^c $M_{n,theo} = x [M]_0 M_M / [RAFT]_0$, where $M_{n,theo}$ is the theoretical number average molecular weight, x the monomer conversion and M_M the molecular weight of the monomer, $[M]_0$ and $[RAFT]_0$ are the initial concentrations of the monomer and RAFT agent.

7 链转移常数

将不同单体组成下制得的低聚物 RAFT 加入到根据漂移后得到的单体组成配制的混合单体溶液中,引发聚合后,测得各体系的 $\ln(1 - y)$ 和 $\ln(1 - x)$ 作图(图 2),发现除 MMA 均聚体系外的其他体系中,两者均成线性关系,线性回归的相关系数均大于 0.99,表明这些体系符合式(7)的使用条件.由各直线斜率可计算出不同单体组成下的链转移常数,将其对单体组成作图,结果见图 3.而对 MMA 均聚体系,由于 MMA 自由基几乎不发生链转移,聚合过程中初始的低聚物 RAFT(由 MMA 均聚形成的低聚物 RAFT)的峰的大小基本上没有变化,其转化率非常小接近于 0,线性很差很难准确测量其链转移常数值,估测其值为 0.1.由图 3 可见,在 BA 均聚体系中,链转移常数为 116,但随着体系中 MMA 的含量增加, C_{tr} 急剧降低.这主要是因为是在共聚体系中只有末端为 BA 的增长自由基时才向低聚物 RAFT 发生链转移,而末端为 MMA 增长自由基时则几乎不转移,因此随着体系中 MMA 比例的增加,以 MMA 为末端的增长自由基含量增加,导致链转移的速率降低,链转移常数也随着体系中 MMA 含量的增加而不断降低.由表 1 可看出,随体系中 MMA 含量的增加,所合成

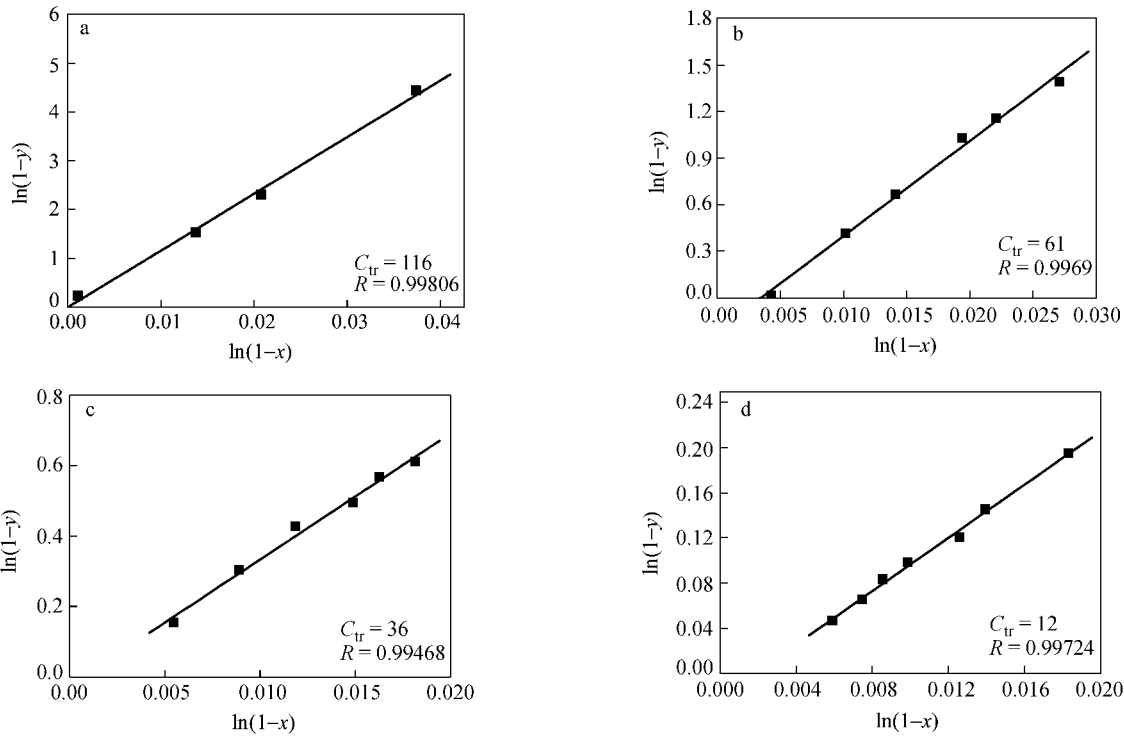


Fig. 2 Plot of $\ln(1-y)$ versus $\ln(1-x)$ (60°C) for MMA/BA (co)polymerization systems with various monomer compositions
a) $f_{\text{MMA}} = 0$; b) $f_{\text{MMA}} = 0.259$; c) $f_{\text{MMA}} = 0.459$; d) $f_{\text{MMA}} = 0.769$

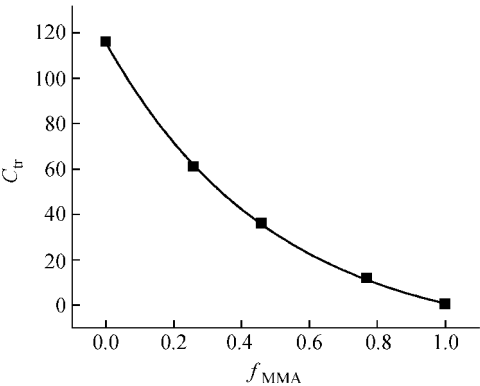
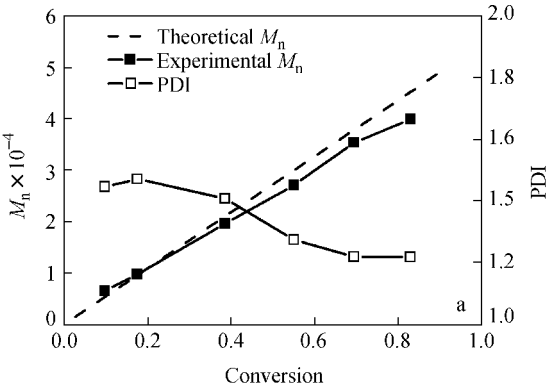


Fig. 3 The plot of C_{tr} versus f_{MMA} (60°C)



的低聚物 RAFT 的分子量分布逐渐变宽,体系的可控行为逐渐减弱,而 MMA 的均聚体系则完全不可控,分子量分布达到 3 以上,这与图 3 所反映的链转移常数随单体组成的变化规律是完全一致的.

值得注意的是 C_{tr} 随 f_{MMA} 的变化是非线性的. 少量的 BA 加入到 MMA 聚合体系就可以达到较大幅度地提高 C_{tr} 的效果,从而将不可控体系变为可控体系. 在图 4 中,我们比较了以 PEPDTA 为 RAFT 试剂时, MMA 均聚和 $f_{\text{MMA}} = 0.75$ 下的分子量及其分布随转化率的变化. 由图可见,在 MMA

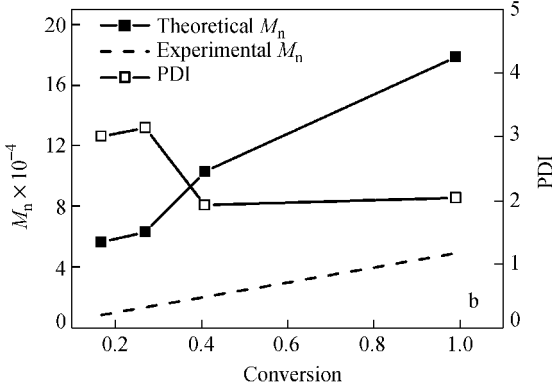


Fig. 4 The comparison of the profiles of M_n and PDI against conversion between MMA homopolymerization and copolymerization
a) BA/MMA bulk copolymerization at $f_{\text{MMA}} = 0.75$ mediated by PEPDTA ; b) MMA bulk homo-polymerization mediated by PEPDTA

均聚体系中,分子量远大于理论值,而且分子量分布很宽,虽然随转化率提高有所下降,但最终 PDI 仍在 2.0 以上,无法满足活性控制的要求.但在共聚合体系中分子量随转化率线性增长,最终的 PDI 在 1.2 左右,表明聚合体系得到很好地控制.

综上所述,本文测算了 RAFT 的 Z 基团为 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 时, MMA/BA RAFT 共聚合体系中,不同单

体组成下, 60°C 时链转移常数 C_{tr} . 结果表明, PEPDTA 可以很好地调控 BA 的均聚合, C_{tr} 达到 116, 但 PEPDTA 无法调控 MMA 的均聚合, C_{tr} 为 0.1, 在共聚合体系中, C_{tr} 与 f_{MMA} 之间为非线性关系, 随着 f_{MMA} 的增加呈下降趋势, 但 f_{MMA} 在 0.75 左右时, C_{tr} 值为 12, 仍可以得到控制行为良好分布较窄的聚合物.

REFERENCES

- 1 Martina S R, Thomas P D, Vicki C, Anthony G F. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2001, 39: 2777 ~ 2783
- 2 Kelly A D, Krzysztof M. Adv Polym Sci, 2002, 159: 1 ~ 13
- 3 Chong B Y K, Le T P T, Moad G. Macromolecules, 1999, 32: 2071 ~ 2074
- 4 Yang Lei (杨雷), Luo Yingwu (罗英武), Li Bogeng (李伯耿). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (3): 462 ~ 464
- 5 Zhu Mingqiang (朱明强), Wei Lihe (魏柳荷), Zhou Peng (周鹏), Du Fushen (杜福胜), Li Zichen (李子臣), Li Fumian (李福绵). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (3): 415 ~ 417
- 6 Wang Q, Li Y X, Hong J, Fan Z Q. Chinese J Polym Sci, 2006, 24(6): 593 ~ 598
- 7 Moad G, Chiefari J, Postma A, Mayadunne R T A, Rizzardo E, Thang S H. Polym Int, 2000, 49: 993 ~ 1001
- 8 Brouwer de H. Living Radical Polymerization in Homogeneous and Heterogeneous Media. Doctoral Dissertation of Eindhoven University of Technology, 2001
- 9 Goto A, Sato K, Tsujii Y, Fukuda T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2001, 34: 402 ~ 408
- 10 Goto A, Fukuda T. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 2138 ~ 2142
- 11 Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 2003, 36: 2256 ~ 2272
- 12 Goto A, Ohno K, Fukuda T. Macromolecules, 1998, 31: 2809 ~ 2814
- 13 Kubo K, Goto A, Sato K, Kwak Y, Fukuda T. Polymer, 2005, 46: 762 ~ 768
- 14 Goto A, Terauchi T, Miyamoto T. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 673 ~ 681
- 15 Quinn J F, Rizzardo E, Davis T P. Chem Commun, 2001, 11: 1044 ~ 1045

INFLUENCE OF MONOMER COMPOSITION ON THE CHAIN TRANSFER COEFFICIENT IN METHYL METHACRYLATE/BUTYL ACRYLATE RAFT COPOLYMERIZATION

ZHANG Xiaojuan, GAO Jing, LUO Yingwu, LI Bogeng

(The State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Bio-Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The bulk copolymerization of butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) in the presence of the RAFT agent with $Z = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ and 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator was carried out at 60°C . The chain transfer coefficients (C_{tr}) at different monomer compositions were determined by the GPC peak resolution method. In the BA homopolymerization, C_{tr} was up to 116 while it was about 0.1 in the MMA homopolymerization. Since C_{tr} was too low, the homopolymerization of MMA mediated by the RAFT agent was out of control. In the copolymerization systems, C_{tr} showed a nonlinear decrease with the increasing of MMA compositions. When a small fraction of BA was added to an MMA polymerization system, the polymerization became well controlled with PDI around 1.2 at the end of the polymerization. The changing trend of C_{tr} with monomer compositions well explained the profiles of the molecular weight and its distribution against conversion with different monomer compositions.

Keywords RAFT copolymerization, Chain transfer constant, Molecular weight, Molecular weight distribution