

RAFT 聚合合成高分子量嵌段聚合物*

周 奇 罗英武**

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

摘 要 以合成高分子量聚合物为目标,以苯基二硫代乙酸-1-苯基乙酯(PEPDTA)作为 RAFT 试剂,研究引发剂的种类(偶氮二异丁腈(AIBN)、1-1'-偶氮环己腈(ACC))、用量及聚合温度对苯乙烯/丙烯酸丁酯 RAFT 共聚合过程和聚合物结构的影响.结果发现,由于体系中 RAFT 浓度很低,相应的引发剂浓度要比传统自由基聚合低得多,只有采用较高的聚合温度和低分解速率常数的引发剂(ACC),才能制得无活性聚合物分率低(< 0.1)、分子量高的聚合物,并进一步得到杂质含量少、分子量分布窄的嵌段聚合物.

关键词 RAFT 聚合, 引发剂, 分子量, 嵌段聚合物, 动力学

可控/活性自由基聚合(CLRP)研究在 20 世纪 90 年代取得突破.目前,已形成 3 种主要聚合方法,稳定氮氧自由基聚合(NMP)或稳定自由基聚合(SFRP)、原子转移自由基聚合(ATRP)以及可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)^[1].CLRP 不仅可以制得分子量分布窄的聚合物,更重要的是它可以在温和的条件下制备得到嵌段聚合物^[2~5]、星型聚合物^[6~8]等复杂的聚合物结构,因而广受关注.

CLRP 并不是严格意义上的活性聚合,体系中仍然存在不可逆终止反应,导致无活性聚合物的生成.在实际过程中,往往要求严格控制无活性聚合物的含量.在 RAFT 聚合中,一方面加入 RAFT 试剂,通过可逆加成/断裂链转移反应,生成休眠种,通过休眠种不断地快速激活与休眠,来实现链的均匀增长;另一方面,通过控制 RAFT 试剂与引发剂浓度的比例来抑制无活性聚合物的生成量.这两方面的作用使 RAFT 聚合呈现出活性聚合的特征,如分子量随转化率线性增长、分子量分布窄、聚合结束后可进一步扩链制备嵌段聚合物等.嵌段聚合物可应用于热塑性弹性体、共混物的相容剂,有广阔的应用前景.目前,文献中报道由 CLRP 得到的嵌段聚合物一般小于 5×10^4 ^[9~11],而在实际使用中,需要的分子量往往要达到 1×10^5 .本文研究在 RAFT 本体聚合中合成高分子量聚合物时,引发剂的用量与种类、聚合温度对聚合过程与聚合物结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St),丙烯酸丁酯(BA)为分析纯,使用前经分子筛干燥并减压蒸馏. AIBN, ACC 用甲醇重结晶后使用,四氢呋喃、二硫化碳、溴苯及氯化苄为分析纯,用无水氯化钙脱水后蒸馏. 镁屑、无水甲醇、无水乙醚、盐酸、石油醚和四氯化碳均为分析纯.

1.2 RAFT 试剂的合成及提纯

双硫酯链转移试剂 PEPDTA 按照文献[12]方法合成,并以硅胶(H60)为吸附剂、石油醚为展开剂对粗产物进行柱色谱分离提纯,得到高纯度的 RAFT 试剂 PEPDTA.

1.3 聚合物的合成

将单体、引发剂及 RAFT 试剂混合,混合物经氮气鼓泡 30 min 以排除其中的氧气.然后,将混合物用注射器分别移到氮气置换后玻璃封管(直径为 7 mm)中.将封管放入恒温水槽中反应,在规定时间内,取出、加入少量 0.5 wt% 对苯二酚的四氢呋喃溶液终止反应.聚合物经真空烘箱烘干并且称重,并计算转化率.嵌段聚合物的合成采用两步法.首先,根据转化率时间曲线,制备嵌段聚合物的第一段,达到相应转化率后通过冰甲醇沉淀去除未反应的单体和引发剂,经真空烘箱烘干后再溶于第二段单体,补加引发剂再进行聚合.其中 St/BA 共聚合以及嵌段共聚具体反应配方和实验条件见下表 1 及表 2.

Table 1 Bulk polymerization of random copolymer recipes at various conditions

	Run	BA (g)	St (g)	Initiator (g)	RAFT (g)	[Monomer]: [RAFT]:[I]
AIBN 70℃	1	10	5.5	0.0021	0.0356	1000:1:0.33
	2	10	5.5	0.0014	0.0356	1000:1:0.2
	3	10	5.5	0.0007	0.0356	1000:1:0.1
	4	10	5.5	0.0021	0.0356	1000:1:0.33
AIBN 65℃	5	10	5.5	0.0014	0.0356	1000:1:0.2
	6	10	5.5	0.0007	0.0356	1000:1:0.1
	7	10	5.5	0.0032	0.0356	1000:1:0.33
ACC 85℃	8	10	5.5	0.0021	0.0356	1000:1:0.2
	9	10	5.5	0.0105	0.0356	1000:1:0.1

Table 2 Bulk polymerization of block copolymer recipes at 85℃					
Exp	Monomer St(g)	ACC (g)	Macro-RAFT (g)	[Monomer]: [Macro-RAFT]:[I]	
A	20	0.0471	13.14	1000:1:0.1	
B	20	0.0471	12.17	1000:1:0.1	

1.4 分析表征

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。三根聚苯乙烯凝胶柱 (Waters Styragel HR2, HR3, HR4) 串联使用。溶剂为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 温度 30℃。采用窄分布聚苯乙烯 (PS) 标样校正, 分子量范围为 980 ~ 7.10 × 10⁵。

2 结果与讨论

在 RAFT 聚合中, 由于存在不可逆终止反应, 体系中的聚合物分为两类, 一类聚合物末端含 RAFT 基团, 为休眠种, 另一类则由双基终止而生成的无活性聚合物。如果忽略无活性聚合物的影响, 理论分子量可用式(1)来计算:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 \cdot M_0 \cdot x}{[RAFT]_0} \tag{1}$$

式中 [M]₀ 和 [RAFT]₀ 分别为初始单体和 RAFT 试剂的浓度, M₀ 为单体的摩尔质量, x 为单体的转化率。如果考虑无活性聚合物的影响, 理论分子量应为:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 \cdot M_0 \cdot x}{[RAFT]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} \tag{2}$$

式(2)分母的第二项为无活性聚合物的贡献。无活性聚合物摩尔分率可由式(3)计算得到

$$n_D = \frac{f[I]_0(1 - e^{-k_d t})}{[RAFT]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} \tag{3}$$

其中 [RAFT]₀ 为 RAFT 试剂浓度, [I]₀ 为引发剂浓度, k_d 为引发剂分解速率常数, t 为反应时间, f

为引发剂效率。由式(1)和式(3)可见, 当目标分子量较高时, RAFT 试剂浓度降低, 同时为了降低无活性聚合物的含量, 引发剂的浓度也应相应降低。与此同时, 无活性聚合物摩尔分率还与引发剂的分解速率常数和聚合时间有关。

本文先研究引发剂用量、聚合温度、引发剂种类对合成高分子量聚合物的影响。体系为 St/BA 共聚合, 单体初始组成为 St:BA = 2:3 (摩尔), RAFT 用量为 [M]:[RAFT] = 1000:1 (单体完全转化后, 聚合度为 1000, 分子量超过 1 × 10⁵)。在此基础上, 合成一种特殊结构的两嵌段聚合物, 结构为 poly((St-co-BA)-b-St), 理论上我们可以通过控制第一链段的组成来调节它与其它聚合物的相互作用参数, 从而有可能成为一种高效的聚合物共混物相容剂。

2.1 引发剂用量的影响

70℃下, 研究引发剂用量对 St/BA 共聚合过程和聚合物性质的影响, 试验 1、2、3, 结果如图 1 所示。由图 1(a)可见, 在聚合前期, ln([M]₀/[M]) 对时间的关系呈现出很好的线性关系, 体系中增长自由基的浓度基本恒定。但在聚合后期, 转化率增长非常缓慢。当 [RAFT]/[I] = 10:1 时, 转化率达到了 0.31 后就基本不增长了, 存在一个极限转化率。将引发剂用量提高到 [RAFT]/[I] = 5:1 时, 极限转化率可提高到 0.39; 进一步将引发剂用量提高到 [RAFT]/[I] = 3:1 时, 极限转化率为 0.49。导致极限转化率低的原因是, 由于目标分子量较高, 因此 RAFT 试剂的浓度很低, 相应地引发剂浓度也要比传统自由基聚合低得多, 因此聚合后期引发剂浓度几乎为零 (注: AIBN70℃半衰期为 5 h), 聚合反应无法继续进行。虽然可以通过提高引发剂用量来提高极限转化率, 但将生成过量的无活性聚合物。这一点可以从图 1(b)的结果得到证实。由图 1(b)可见, 随着引发剂用量的增加, 虽然最终聚合的分子量分布相差不大, 但数均分子量的实验值和由式(1)计算得到的理论值 (图中虚线) 的偏差越来越大, 表明无活性聚合物的含量越来越多。

2.2 聚合温度的影响

为了提高聚合后期的引发剂浓度, 将聚合温度降低到 65℃ (AIBN 半衰期增至 10 h), 试验 4、5、6, 结果见图 2。

与 70℃相比, 由于 65℃下 AIBN 的分解速率常数变小, 体系中的自由基浓度变小, 从而初期聚

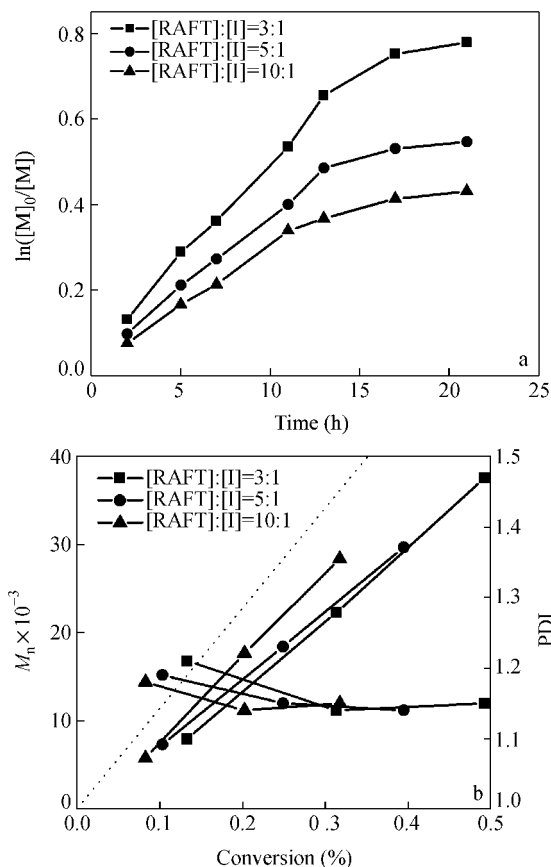


图 1 The influence of AIBN concentrations on the polymerization kinetics, molecular weight and its distribution at 70°C

a) $\ln [M]_0/[M]$ versus time ; b) M_n and PDI evolution against monomer conversion ; [Monomer] : [RAFT] = 1000 : 1, St : BA = 2 : 3 (mol) ; Initiator : AIBN

合速率降低,但另一方面由于后期还有一定的引发剂,聚合速率变快,因此通过延长聚合时间,可以明显提高转化率(见图 2a)。由图 2(b)可见,当转化率较低、引发剂用量较小时,实验分子量与式(1)的偏离明显要比 70°C 的小,但反应后期偏差则明显增大,同时分子量分布变宽。

2.3 引发剂种类的影响

除了降低聚合温度外,另一种维持聚合后期引发剂浓度的方法是选用低分解速率常数的引发剂。为了比较两者的优劣,以 ACC 为引发剂,聚合温度定为 85°C,试验 7、8、9。在此温度下 ACC 的半衰期为 10 h,与 65°C 时 AIBN 的半衰期相同。实验结果见图 3。与图 1(a), 2(a) 不同, $\ln([M]_0/[M])$ 对时间曲线基本为直线,表明在聚合全过程,增长自由基浓度基本恒定,从趋势看不存在转化率提高问题。聚合速率明显比 65°C 下使用 AIBN 作引发剂时快,这主要得益于较高的增长速率常数。

由图 3(b)可见,在相同分子量下,实验分子量与式(1)的偏差变小(比较图 2b)。当 ACC 用量较小时([RAFT] : [I] = 10 : 1 或 5 : 1), 转化率为 0.7 时, PDI 仍低于 1.15。

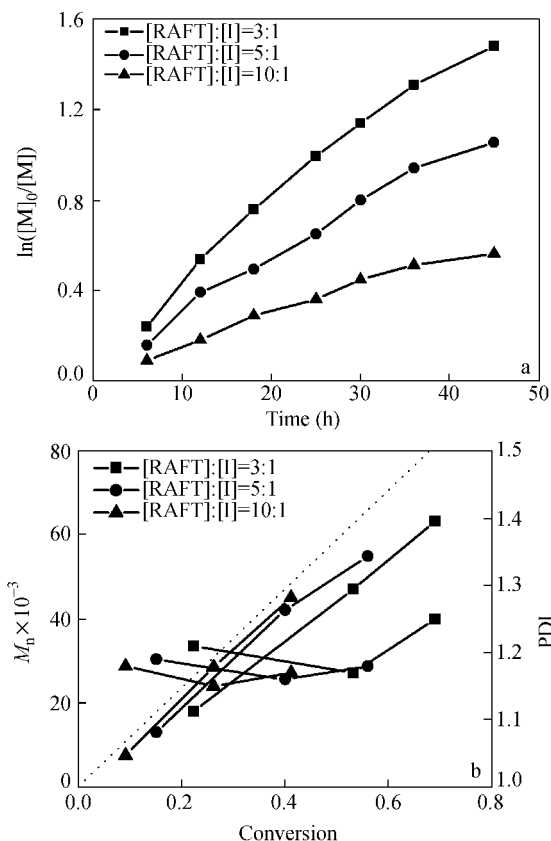


图 2 The influence of AIBN concentrations on the polymerization kinetics, molecular weight and its distribution at 65°C

a) $\ln [M]_0/[M]$ versus time ; b) M_n and PDI evolution against monomer conversion ; [Monomer] : [RAFT] = 1000 : 1, St : BA = 2 : 3 (mol) ; Initiator : AIBN

2.4 嵌段聚合物合成

在嵌段聚合物的合成中,嵌段聚合物的纯度是最重要的品质。在嵌段聚合物第一段的合成过程中形成的无活性聚合物,将成为最终的嵌段聚合物的杂质。无活性聚合物摩尔含量 n_D 可由式(3)计算得到。假设 AIBN 与 ACC 的引发效率均为 0.8,结合各自的分解速率常数,AIBN 70°C 下 $k_d = 3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、AIBN 65°C 下 $k_d = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、ACC 85°C 下 $k_d = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [13]。计算得到前述各反应条件下得到的最终聚合物中所含的无活性聚合物分率列于表 3。

由表 3 可见,仅当 [RAFT] : [I] = 10 : 1 时, n_D 才小于 0.1。而当 n_D 小于 0.1 时,仅有采用 ACC 为引发剂,在 85°C 下聚合,转化率才较高,得到的

聚合物分子量接近 7×10^4 , 分子量分布小于 1.15. 以试验 9 得到的聚合物为基础, 加入定量 St, 制备 P(St-*r*-BA)-*b*-PS 嵌段聚合物, 实验 A, 反应条件为 [St] : [RAFT] : [I] = 1000 : 1 : 0.1, 引发剂为 ACC, 反应温度 85℃, 反应时间为 30h, 转化率 48%. 扩链前后的 GPC 谱图见图 4(a). 作为比较, 试验 4 得到的聚合物也用于合成嵌段聚合物, 试验 B, 反应条件和时间相同, 转化率为 52%, 结果见图 4(b).

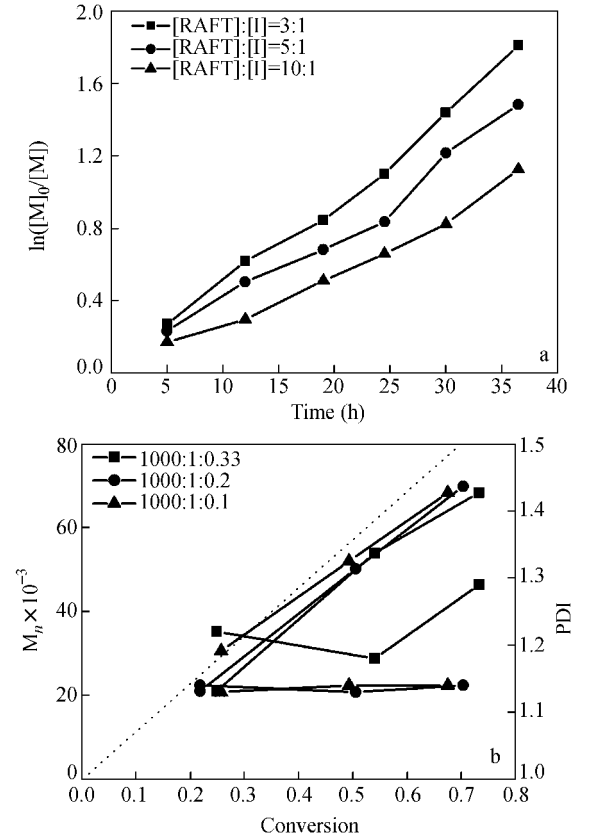


图 3 The influence of ACC concentrations on the polymerization kinetics, molecular weight and its distribution at 85℃
a) $\ln [M]_0/[M]$ versus time; b) M_n and PDI evolution against monomer conversion; [Monomer] : [RAFT] = 1000 : 1, St : BA = 2 : 3 (mol) ; Initiator : ACC

从图 4(b)中可以看出经过扩链后, 聚合物分子量从 63800 增长到 118800, 在 GPC 图中小分子量部分有肩膀峰, 造成 PDI 较高, 表明第一步聚合反应中生成的无活性聚合物较多. 在图 4(a)中则没有明显的肩膀峰存在, PDI 较窄, 说明合成的嵌段聚合物品质较好. 这些结果与表 1 的结果是一致的.

综上所述, 由于合成高分子量的聚合物过程中, RAFT 浓度很低, 相应地引发剂浓度也比传统

Table 3 The fraction of dead chains at different copolymerization conditions

Run	[RAFT] : [I]	n_D	t (h)	x	M_n	PDI
AIBN 70℃	1 3:1	0.1799	17	0.49	37700	1.15
	2 5:1	0.1173	17	0.39	29700	1.14
	3 10:1	0.0623	17	0.31	28400	1.15
AIBN 65℃	4 3:1	0.1945	30	0.69	63200	1.25
	5 5:1	0.1276	30	0.56	55000	1.18
	6 10:1	0.0706	36	0.42	45100	1.17
ACC 85℃	7 3:1	0.1870	30	0.73	68300	1.29
	8 5:1	0.1223	30	0.70	69900	1.14
	9 10:1	0.0683	36.5	0.67	68300	1.14

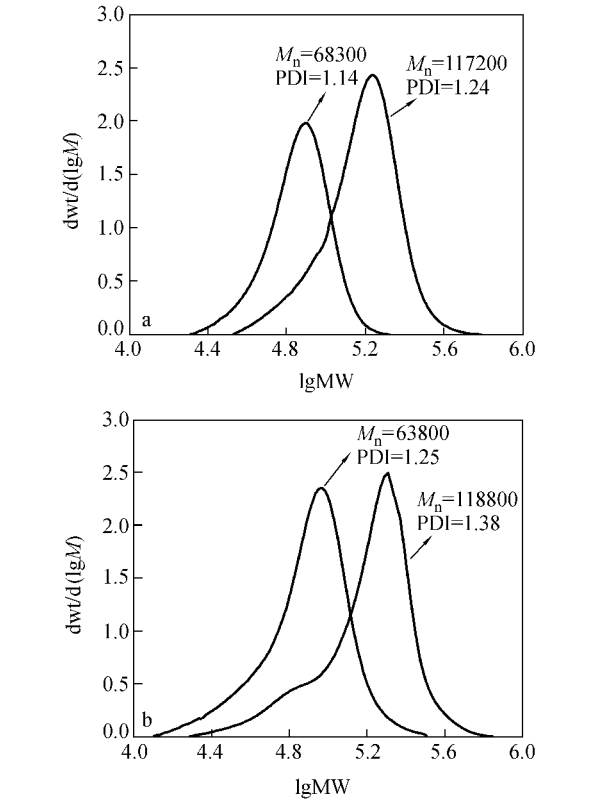


图 4 The comparison of GPC curves before and after the second step polymerization with different macro-RAFTs synthesized in Run 4 and Run 9, respectively
a) Macro-RAFT synthesized in Run 9; b) Macro-RAFT synthesized in Run 4; [St] : [RAFT] : [I] = 1000 : 1 : 0.1, Initiator = ACC; $T = 85^\circ\text{C}$

自由基聚合低得多, 因此只有采用较高的聚合温度 and 低分解速率常数的引发剂, 才能制得无活性聚合物分率低、分子量高的聚合物, 并进一步得到合成杂质含量少、分子量分布窄的嵌段聚合物. 该结论与具体单体无关, 理论上对常见单体如 MMA, BA, St 等 RAFT 聚合都适用.

REFERENCES

- 1 Qiu Kunyuan(丘坤元), Liu Junwan(刘俊婉). China Basic Science(中国基础科学), 2005, (3) 25 ~ 27
- 2 Kamal M, Srivastava A K. Reactive Functional Polymers, 2001, (49) 55 ~ 65
- 3 Zhuang Rongchuan(庄荣传), Chen Haohong(陈昊鸿), Lin Jian(林建), Ye Jianliang(叶剑良), Zou Yousi(邹友思). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3) 288 ~ 292
- 4 Wieland P C, Raether B, Nuyken O. Macromol Rapid Commun, 2001, (22) 700 ~ 703
- 5 Pyun J, Matyjaszewski K. Chem Mater, 2001, (13) 3436 ~ 3448
- 6 Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad G, Thang S H. Abstracts of Papers of the American Chemical Society[J], 1999, 218 316
- 7 Chong B Y K, Le T P T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1999, (32) 2071 ~ 2074
- 8 Pan Jingyun(潘景云), He Junpo(何军坡), Jiang Hongjin(姜洪进), Liu Yang(刘洋), Yang Yuliang(杨玉良). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, (25) 1759 ~ 1764
- 9 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J. Macromolecules, 1998, (31) 5559 ~ 5562
- 10 Xin Xiuqiang(辛秀强), Wang Yanmei(王延梅), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报). 2005, (3) 398 ~ 402
- 11 Zhu Mingqiang(朱明强), Wei Liuhe(魏柳荷), Zhou Peng(周鹏), Du Fusheng(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
- 12 Quinn J F, Rizzardo E, Davis T P. Chem Commun, 2001, (11) 1044 ~ 1045
- 13 Fabiano A N. J Appl polym Sci, 2005, 98 2088 ~ 2093

THE SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT BLOCK COPOLYMERS BY
RAFT POLYMERIZATION

ZHOU Qi, LUO Yingwu

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

Abstract RAFT polymerization is a type of psudo-living radical polymerization. In order to synthesize high pure block copolymers by RAFT polymerization, it is desirable to suppress the irreversible termination which may result in the formation of dead chains. For polymers less than 5×10^4 g/mol, the dead chain fraction could remain to be lower than 0.1 by reducing the initiator concentration. In the synthesis of block copolymers, the dead chains formed in the first stage are actually contaminant. Targeting to the synthesis of high pure block copolymers with high molecular weight using RAFT polymerization, we studied the copolymerization of butyl acrylate and styrene mediated by 1-phenylethyl phenyl-dithioacetate (PEPDTA) as a RAFT agent. The influences of the type of initiators (AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile)), ACC (1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile))), the concentrations of initiator and polymerization temperature on the copolymerization kinetics and molecular weight and its distribution were investigated. When AIBN was used, the polymerization would stop at middle monomer conversion, which limited the increase of molecular weight of the copolymer if we reduced the initiator concentration. It was found that only with the initiator (ACC) with small decomposition rate constant and high polymerization temperature, the block copolymer with high molecular weight and small fraction of dead chains (< 0.1) could be synthesized. The reason for these quite strict requirements is that the initiator concentration should remain far below that of the conventional radical polymerization, which is limited by the very low RAFT concentration.

Keywords RAFT polymerization, Initiator, Molecule weight, Molecular weight distribution, Block copolymer, Kinetics