

含惰性烯双键 RAFT 试剂调控的苯乙烯溶液与细乳液聚合*

杨 雷^{1,2**} 孙 鹏¹ 戚栋明^{1,2} 沈一峰^{1,2}

(¹ 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 浙江理工大学材料与纺织学院 杭州 310018)

(² 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心 杭州 310018)

摘 要 以可逆加成-断裂-链转移(RAFT)试剂顺序控制丙烯酸和不对称双烯化合物 4-(3-丁烯氧基-甲基)苯乙烯(BEOMSt)的溶液聚合反应,得到了两亲结构的大分子 RAFT 试剂,同时将 BEOMSt 分子中的惰性烯双键定量地悬垂于试剂的亲水与亲油嵌段间.以该试剂分别调控苯乙烯(St)溶液和细乳液聚合,着重考察了聚合方法对惰性烯双键链增长反应特性的影响.溶液聚合中,惰性烯双键链增长反应速率极低,St 转化率 68.6% 时,产物链中烯双键数目仍维持初值,产物分子量与理论值吻合,分子量分布较窄,聚合反应呈现典型“活性”聚合的特征.但细乳液聚合反应初期,烯双键已与 St 共聚合,并引起分子链间偶联和分子量与理论值的正偏差,产物分子量分布也很宽.初步推测,导致细乳液聚合时惰性烯双键链增长反应受到强化作用的原因是两亲结构 RAFT 试剂吸附于单体细液滴表面,引起液滴油水界面层内自由基浓度以及烯双键与 St 浓度比值增高.

关键词 可逆加成-断裂-链转移聚合, 溶液聚合, 细乳液聚合, 不对称双烯化合物

合成含单或多官能团的聚合物一直是高分子合成化学领域的研究热点^[1].官能团不仅可赋予聚合物独特性能(如:亲水性、疏水性、生物相容性和可生物降解性等),而且高效的官能团化学反应还作为调控聚合物链化学组成、化学结构、序列结构以及拓扑结构的重要手段,极大地推动了新型功能性聚合物材料合成方法的发展^[2~4].

“烯双键”可发生高效的“硫醇-烯”加成^[5]、“醛-烯”加成^[6]、亲电加成^[7]以及自由基聚合等反应.在这些反应中,“烯双键”官能化聚合物可生成交联、环化以及支化等结构,满足药物可控持久释放^[8]、涂装和粘结^[9]等工业领域的需求,因此极具应用前景.采用聚合后功能化的方法,将聚合物侧基转化为“烯双键”是制备此类聚合物的常见方法之一.与此相比,双烯单体聚合则能够更为便捷地得到“烯双键”官能化聚合物,但为了抑制悬垂双键引起的分子链交联,聚合反应只能在极低的单体浓度下进行,或在低转化率阶段停止反应^[10].不对称双烯化合物具有两个链增长反应活性差异化的乙烯基,当二者活性差异度足够大时,即便在高浓度或高转化率下,化合物分子中链

增长反应惰性的乙烯基仍难以被引发聚合,因此以其为单体可将聚合反应的效率大幅度提高.Zhang 等^[11,12]基于阴离子聚合反应对双键的选择性,分别聚合 4-丁烯基苯乙烯和 1-甲基丙烯酰胺氧基-2,4-二己烯,反应中仅苯乙烯双键和甲基丙烯酰氧基双键参与链增长反应,制备了结构可控且悬垂“烯双键”的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯.另一方面,经过近 30 年的研究,以原子转移聚合(ATRP)、氮氧自由基聚合(NMP)和可逆加成/断裂自由基转移(RAFT)聚合为代表的可控/活性自由基聚合的机理已基本探明^[13~15],相比阴离子聚合所需的近乎苛刻的聚合反应条件,“活性”自由基聚合实施条件温和,对官能团的耐受性好,而且可在以水为分散介质的(细)乳液等体系中精细控制高分子链结构,目前已成为制备嵌段^[16]、接枝^[17]、星形^[18]和超支化^[19]等精细拓扑结构聚合物的重要手段.近期,Wooley 等^[20,21]以 RAFT 试剂分别控制不对称双烯化合物对丁烯氧基四氟代苯乙烯和 4-(3-环己烯基-甲氧基)四氟代苯乙烯的链增长反应,可控地得到了悬挂不同“烯双键”的线性聚四氟代苯乙烯,并将悬垂“烯

* 2013-07-09 收稿,2013-09-17 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20103318120002)、浙江省自然科学基金(基金号 LY12E03008)和浙江省重点创新团队资助课题(项目号 2010R50038)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: yanglei@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13245

双键”进行了官能团转换. Paris^[22,23] 和 Li^[24,25] 等分别采用 ATRP 和 RAFT 技术聚合多种不对称双烯化合物,制备了“支化”聚合物链,并将“烯双键”悬垂于聚合物链中.

目前制备“烯双键”官能化聚合物多在溶液中进行^[20-25]. 与之相比,(细)乳液聚合反应以水为介质,具有绿色、高效、黏度低和反应热易移除等优点^[26]. 为此,本文制备了一种“烯双键”官能化的两亲结构大分子 RAFT 试剂(macro-RAFT),之后以该试剂控制苯乙烯的细乳液聚合,并通过与溶液聚合的对比,考察了聚合方法对“烯双键”链增长反应特性以及对反应产物分子量和分子量分布的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-丁烯-1-醇(3-buten-1-ol), 98%, 百灵威科技有限公司,用活性氧化铝吸除阻聚剂;对氯甲基苯乙烯(CMS), 98%, 南京康满林科技有限公司,依次用 60 wt% 的甲醇水溶液、去离子水洗涤两次,无水氯化钙干燥后低温保存待用;苯乙烯(St),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,经 10 wt% 的氢氧化钠(NaOH)水溶液、去离子水洗涤,无水氯化钙干燥过夜,铜粉存在下减压蒸馏,低温保存待用;丙烯酸(AA),分析纯,铜粉存在下减压蒸馏,低温保存待用;二氧六环、乙酸乙酯(EA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、正十六烷(HD)、钠(Na),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN)、4,4-偶氮-(4-氰基戊酸)(V501)、过硫酸钾(KPS),分析纯, Aldrich 公司,直接使用;小分子 RAFT 试剂,2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)丙酸(DCSPA)根据参考文献制得^[27],纯度以核磁检测.

气相色谱(GC),岛津 GC-2010 气相色谱仪,毛细管柱,FID 检测器,以二氧六环为内标;核磁共振(¹H-NMR, 400 MHz),BRUKER AVANCE AV 400 MHz Digital FT-NMR Spectrometer 核磁共振波谱仪,CDCl₃ 或 DMSO 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;激光粒度仪(DLS),Malvern ZS90,测试温度 25 °C;凝胶渗透色谱(GPC),Waters 1525/2707/2414,流动相为四氢呋喃(THF),流速为 1.0 mL/min,色谱柱为 Styragel® HR3, HR4 和 HR1 (或 HR5),以窄分布聚苯乙烯样为标样;透射电子显微镜(TEM),JEOL, JSM-100X;光学接触

角测试仪, KRÜSS-DSA20.

1.2 不对称双烯化合物 4-((3-丁烯氧基-甲基) 苯乙烯 (BEOMSt) 的制备

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 29.33 g 的 3-丁烯-1-醇,通 N₂ 除氧 0.5 h 后升温至 40 °C,缓慢加入 2.19 g Na,并反应 0.5 h;之后,将体系温度升至 60 °C,逐滴加入 10 g CMS,滴加完毕后继续反应 6 h;减压蒸馏去除未反应的 3-丁烯-1-醇;以 30 mL 乙酸乙酯萃取反应液,上清液经纯水洗涤 3 ~ 5 次,后经无水氯化钙干燥 12 h,减压蒸馏去除乙酸乙酯后得到橙色液体产物^[28], -20 °C 下保存待用. 收率为 80%, GC 测试其纯度为 98%.

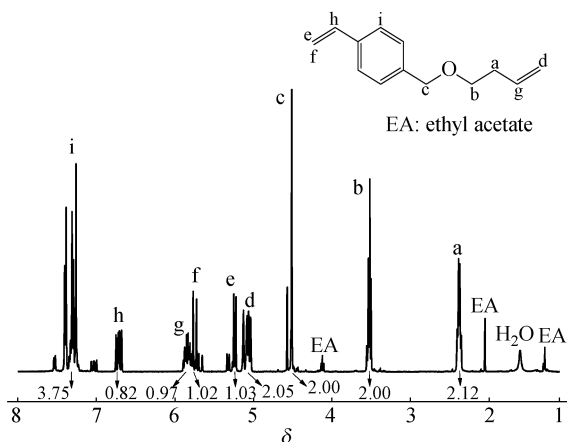


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of 4-((but-3-en-1-yloxy) methyl) styrene (BEOMSt)

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) 结果如图 1, a 峰(δ = 2.38)为 CH₂ = CH—CH₂—链亚甲基上氢质子峰, b 峰(δ = 3.52)为 —CH₂—CH₂—O—链与氧原子相连的亚甲基上氢质子峰, c 峰(δ = 4.50)为 Ar—CH₂—O—链亚甲基上氢质子峰, d 峰(δ = 5.07)为 CH₂ = CH—CH₂—链末端亚甲基上氢质子峰, e 峰(δ = 5.24)为 *trans*-CH₂ = CH—Ar 链亚甲基上氢质子峰, f 峰(δ = 5.74)为 *cis*-CH₂ = CH—Ar 链亚甲基上氢质子峰, g 峰(δ = 5.84)为 CH₂ = CH—CH₂—链次甲基上氢质子峰, h 峰(δ = 6.71)为 CH₂ = CH—Ar 链次甲基上氢质子峰, i 峰(δ = 7.32)为苯环上氢质子峰.

1.3 含烯双键的两亲结构大分子 RAFT (macro-RAFT) 试剂的制备

将 DCSPA (1.497 g)、V501 (0.117 g)、AA (9.221 g) 加入至 25 g 二氧六环中,搅拌溶解后移入 250 mL 三口烧瓶中,通 N₂ 除氧 30 min,水浴加热至 80 °C, N₂ 氛围下反应 2 h. 加入 BEOMSt

(4.819 g)、V501(0.117 g)和二氧六环(5 g)的混合液,于N₂保护下,继续反应12 h;将得到的反应液倒入150 mL环己烷中并不断搅拌,收集沉淀物并用环己烷重复洗涤3次,在真空烘箱中50℃下

干燥12 h,得到黄色粉末状目标产物.实验过程中用GC测定各段单体转化率,产物结构以NMR分析验证.

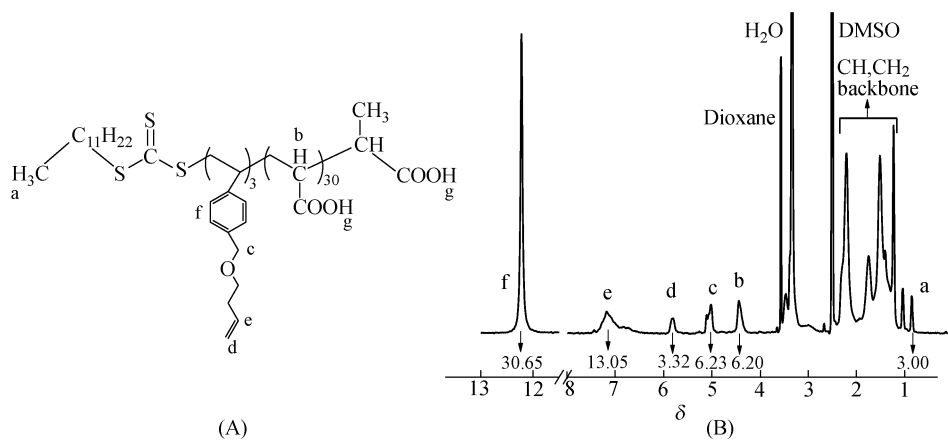


Fig. 2 Chemical structure (A) and ¹H-NMR spectrum (B) of macro-RAFT agent

¹H-NMR(400 MHz,DMSO)结果如图2,a峰(δ=0.86)为末端甲基—CH₃上氢质子峰,δ=2.50处为DMSO溶剂峰,δ=3.30处为水峰,δ=3.57处为二氧六环峰,b峰(δ=4.44)为Ar—CH₂—O—链亚甲基上氢质子峰,c峰(δ=5.03)为CH₂=CH—CH₂—链末端亚甲基上氢质子峰,d峰(δ=5.82)为CH₂=CH—CH₂—链次甲基上氢质子峰,e峰(δ=6.45~7.41)为苯环上氢质子峰,f峰(δ=12.23)为PAA链—COOH上氢质子峰,δ=1.21~2.34处为与macro-RAFT试剂碳骨架相连的氢质子峰.

1.4 RAFT 溶液聚合

按表1中Exp1的配方,将St和macro-RAFT试剂的二氧六环溶液倒入100 mL连接冷凝管、高纯N₂和取样口的三颈烧瓶中.通N₂30 min后,将

反应装置浸于75℃磁力搅拌锅中,以磁力搅拌15 min后,加入AIBN的二氧六环溶液,引发聚合.反应过程中定时取样.

1.5 RAFT 细乳液聚合

按表1中exp2的配方,将HD与St混合后移入macro-RAFT试剂与SDS的水溶液中,磁力搅拌预乳化10 min,接着超声细化(JY92-IIN超声波细胞粉碎机,50%功率输出)20 min,得到单体细乳液.将制得的细乳液倒入带冷凝器、搅拌器、取样口和高纯N₂接口的250 mL四颈瓶中,通N₂除氧30 min后,将反应装置浸于70℃水浴,加入引发剂KPS,引发聚合反应.反应过程定时取样分析.聚合物分子量以GPC测定.聚合物胶乳经45℃纯水超声洗涤3~5次,烘干后以NMR测定烯双键含量.终产物胶乳的形貌以TEM观察.

Table 1 The experimental recipes

Exp	St (g)	RAFT agent (g)	SDS (g)	HD (g)	Initiator (g)	Solvent (g)	Reaction time (min)	Conversion (%)
1 ^a	30	2.37	—	—	0.025	40	290	22.1
							730	44.6
							1860	68.6
2 ^b	30	2.09	1.5	1.5	0.04	120	45	24.6
							70	52.3
							170	100
3 ^c	—	2.09	—	—	0.04	120	—	—
4 ^c	1.1	2.09	—	—	0.04	120	—	—

^aSolution polymerization condition; Initiator: AIBN; Solvent: Dioxane; Temperature: 75℃; ^bMini-emulsion polymerization condition; Initiator: KPS; Solvent: H₂O; Temperature: 70℃; ^c Initiator: KPS; Solvent: H₂O; Temperature: 70℃

1.6 单体细乳液表面张力的测定

参照文献[29]方法,向超声细化后得到的单体细乳液中加入一定量 SDS 水溶液,采用悬滴法,以光学接触角测试仪测定其表面张力. 测试结果表明,超声细化后单体细乳液表面张力是 $38 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, SDS 加入后,表面张力快速降低,当水相中 SDS 总浓度增至 $73 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,表面张力降至 $31 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,之后几乎不变,可知此时单体细乳液水相中开始出现 SDS 胶束^[29].

2 结果与讨论

2.1 制备含烯双键的两亲 macro-RAFT 试剂

macro-RAFT 试剂上烯双键的供体是不对称双烯化合物 BEOMSt. Wooley 等将此类化合物中两个乙烯基视作一对共聚单体,以竞聚率测算乙烯基链增长反应活性的差异^[20],测算结果与实验现象吻合. 图 3 采用相同处理方法,将 BEOMSt 分

子中的双乙烯基视作 4-甲基苯乙烯 (MSt, M_1) 和 1-丁烯 (BE, M_2) 共聚单体对,并以 Alfrey-Price 方程计算单体对的竞聚率,结果如表 2 第 2 行所示. $r_1 > > 1, r_2$ 接近 0, r_1/r_2 数值很大,说明烯双键 1 的聚合反应活性远高于烯双键 2, BEOMSt 低转化率时,烯双键 2 将悬垂于聚合物分子链中^[20].

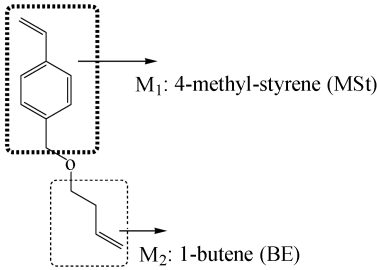


Fig. 3 Structure of asymmetric divinyl monomer 4-((but-3-en-1-yloxy)methyl)styrene (BEOMSt)

Table 2 Calculated reactivity ratios for BEOMSt and St

M_1	M_2	$(Q_1, e_1)^{[30]}$	$(Q_2, e_2)^{[30]}$	r_1	r_2	r_1/r_2
MSt	BE	(1.10, -0.63)	(0.007, -0.06)	109.7	0.007	16664
St	BE	(1.0, -0.8)	(0.007, -0.06)	70	0.007	10780

制备含烯双键的两亲结构 macro-RAFT 试剂分两段进行. 第一段 AA 均聚合的转化率是 99%; 第二段 BEOMSt 均聚合的转化率是 51%. 根据以上分析,假设 BEOMSt 中烯双键 2 保留,由反应配方结合两段反应的转化率计算得到 macro-RAFT 试剂结构式(图 2(a)),并以 NMR 分析验证. 图 2(b)是 macro-RAFT 试剂的¹H-NMR 谱图, $\delta = 0.8$ 处是末端甲基—CH₃ 上氢质子峰,依据其积分面积与羧基—COOH($\delta = 12.2$)以及烯双键($\delta = 5.0$ 和 $\delta = 5.7$)上氢质子峰面积的比值证实 macro-RAFT 试剂具有图 2(a)所示结构. 实验中,受控于单体加料顺序,烯双键悬垂于试剂亲水与亲油嵌段之间.

2.2 RAFT 溶液聚合

Exp 1 是 macro-RAFT 试剂控制的 St 溶液聚合,溶剂是二氧六环,反应配方见表 1. 聚合反应中,反应液清澈,无明显分相,但聚合反应速率很低,31 h 时,St 转化率仅达到 68.6%. 图 4 记录了 Exp 1 中数均分子量(M_n)及分子量多分散性指数(PDI)随转化率的演化,图中理论分子量 $M_{n,theo}$ 以式(1)计算^[31]. 由图可见,随转化率增高, M_n 线性增长,始终与理论值吻合, PDI 稳定于 1.2 与 1.3

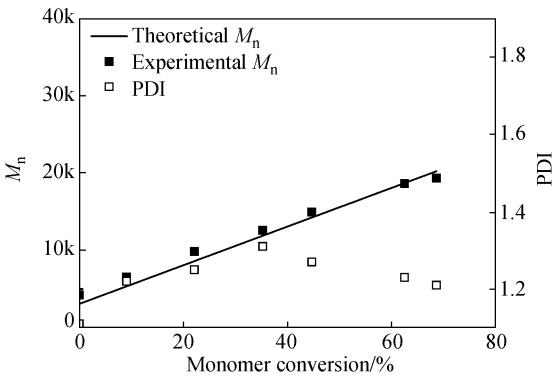


Fig. 4 Evolution of M_n s and PDIs with St conversion in Exp 1

之间,聚合反应的“活性”特征明显.

$$M_{n,theo} = M_{RAFT} + \frac{x[M]_0M_M}{[RAFT]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_d t})}$$

(1)

式中, M_{RAFT} 是以 NMR 计算得到的 macro-RAFT 试剂摩尔质量, $3077.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; M_M 是 St 的摩尔质量 $104.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; x 是 St 的转化率; $[M]_0$ 、 $[RAFT]_0$ 、 $[I]_0$ 分别是 St、macro-RAFT 试剂、引发剂的初始浓度; k_d 是引发剂的分解速率常数; Exp 1 中取值为 $3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 以 $k_d = 1.58 \times$

$10^{15} e^{-128900/RT}$ 计算;exp2 中取值为 $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 以 $k_d = 8 \times 10^{15} e^{-135000/RT}$ 计算; f 是引发剂效率,取值为 0.5; t 为反应时间,单位为 s.

以 NMR 分析 Exp 1 聚合产物分子链中烯双键的数目,谱图如图 5 所示. 由于烯双键上次甲基—CH=在 $\delta = 5.7$ 处的谱峰与试样中残余 St 上亚甲基=CH₂ 质子化学位移略有重叠,式(2)以烯双键上亚甲基=CH₂ 质子峰($\delta = 5.0$)与链末端甲基—CH₃ 质子峰($\delta = 0.8$)面积的比值($A_{=CH_2}/A_{-CH_3}$)计算烯双键数目(N),结果表明各

转化率时烯双键数目均为 3,与 macro-RAFT 试剂相同,烯双键未发生链增长等化学反应. 图 6 是 Exp 1 不同转化率样品的 GPC 曲线. 随转化率的增长,曲线逐渐向高分子量方向移动. 转化率为 9.1% 时,样品曲线中 macro-RAFT 试剂流出峰已基本消失,表明试剂的链转移常数很高^[31],能有效控制 St 的链增长反应.

$$N = \frac{3}{2} \times \frac{A_{=CH_2}}{A_{-CH_3}} \tag{2}$$

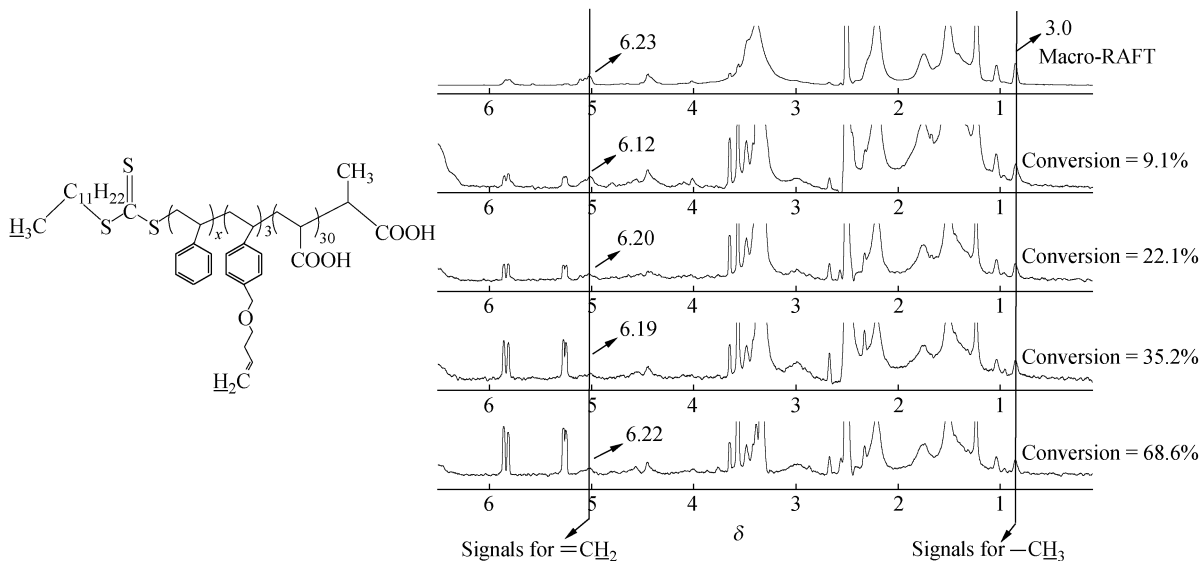


Fig. 5 ¹H-NMR spectra collected as a function of St conversion during Exp 1

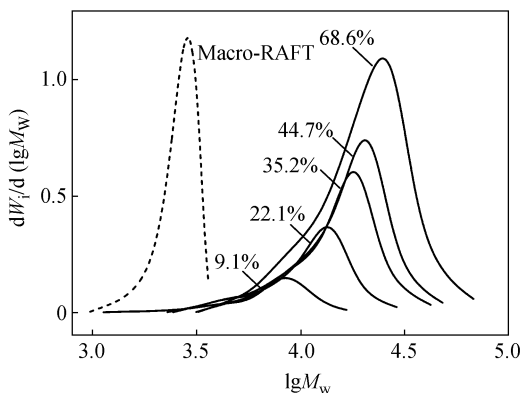


Fig. 6 GPC traces of macro-RAFT and polymers collected as a function of St conversion during Exp 1

2.3 RAFT 细乳液聚合

Exp 2 是 macro-RAFT 试剂控制的 St 细乳液聚合,目标分子量与溶液聚合相同. 如表 1 所示,为抑制“超级溶胀”^[32],实验中共稳定剂 HD 和

SDS 用量很高,为单体质量的 5%. 超声细化后,单体细乳液的表面张力是 $38 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,高于 SDS 形成胶束时的表面张力 $31 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,表明水相中 SDS 仍不足以形成胶束,与文献^[33]报道吻合. 聚合反应中,乳液稳定,由于乳胶粒对自由基的“隔离效应”,聚合反应速率很快,转化率在 3 h 内达到 100%. 图 7 是终产物胶乳的典型电镜照片. 统计分析表明,重均粒径为 74 nm,分布指数为 1.14,略宽于非活性自由基细乳液聚合.

图 8 记录了 Exp 2 中 M_n 及 PDI 的演化. 随转化率增高, M_n 增大,聚合反应呈现“活性”特征,但 M_n 明显高于理论值,且分子量分布很宽,反应结束时产物 PDI 高达 2.5. 图 9 对比了 macro-RAFT 试剂以及 Exp 1 和 Exp 2 中转化率相近(理论分子量接近)样品的 GPC 曲线. 转化率为 44% 时,Exp 2 的 GPC 流出曲线中已无 macro-RAFT 试剂流出峰,说明试剂已生长为聚合物链. 与 Exp 1 的曲线相比,

Exp 2 的曲线位于高分子量处,并有明显“肩膀峰”.由此断定,Exp 2 中 M_n 与理论值的偏离以及分子量的宽分布现象并非由 macro-RAFT 试剂不完全转化^[34]或积分时手工基线所致.

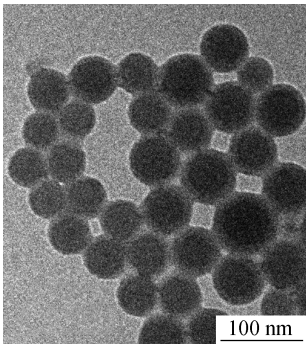


Fig. 7 TEM image of the final latex in Exp 2

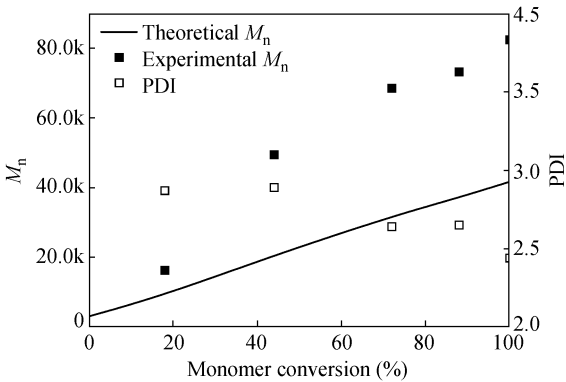


Fig. 8 Evolution of M_n s and PDIs with St conversion in Exp 2

Wooley 等^[20]和 Li 等^[25]研究表明,不对称双烯化合物在进行 RAFT 溶液聚合时,悬垂于分子链中惰性烯双键的链增长反应主要发生在聚合反

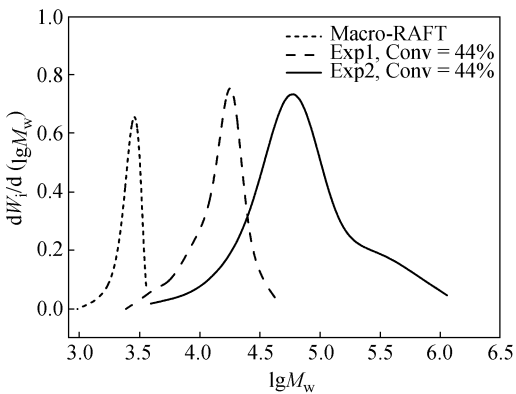


Fig. 9 Collection of GPC traces for macro-RAFT agent and samples in Exp 1 and Exp 2 with similar theoretical molecular weight

应中后期,反应生成支化结构聚合物,产物分子量分布指数急剧增长.然而,当以¹H-NMR 图谱(图 10)计算细乳液(Exp 2)聚合产物分子链中烯双键数目时发现,聚合反应初期烯双键即已参与链增长反应,当 St 转化率为 18% 时,烯双键的平均数目已由最初的 3 降至 1 左右.之后,烯双键数目仍有小幅降低.实验现象与 Exp 1 溶液聚合明显不同(烯双键发生聚合反应后,H 质子峰移至 $\delta = 1.25$ 和 $\delta = 1.50$ 处,分别与 macro-RAFT 试剂和聚苯乙烯碳骨架上的亚甲基质子峰信号重叠,因此文中不以其验证烯双键反应).

2.4 讨论

为探求 Exp 2 中 macro-RAFT 试剂分子中烯双键的反应机理,设计了 Exp 3 和 Exp 4. Exp 3 未加 St,KPS 受热分解后 3 h 内,烯双键数目恒定(图 11). Exp 4 中 St 用量为水质量的 0.9%,升温

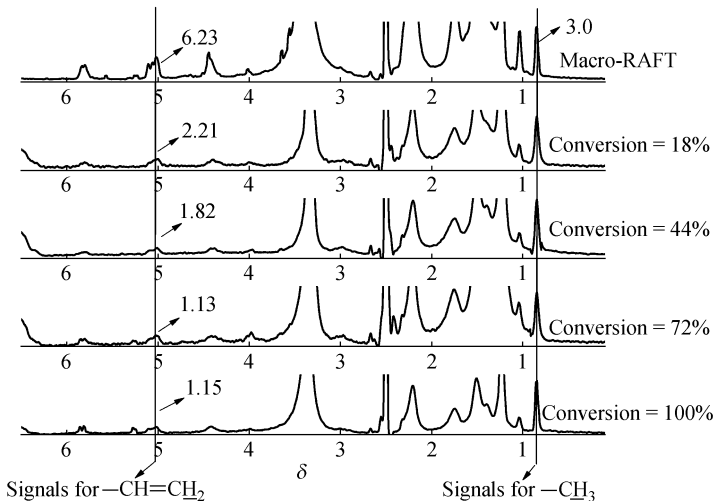


Fig. 10 ¹H-NMR spectra collected as a function of St conversion during Exp 2

引发聚合反应后, 烯双键数目明显降低(图 12). 对比两实验产物 GPC 曲线发现(图 13), Exp 3 产物的曲线与 macro-RAFT 试剂曲线重合, 但 Exp 4 的曲线明显向高分子量方向移动, 分子量较 macro-RAFT 试剂增加 1 倍, 远高于 St 链增长反

应的贡献. 由此推断, macro-RAFT 试剂上烯双键难以发生均聚合, 但可与 St 共聚合, 并将试剂分子相互偶联. 可能由于 2 h 时 St 已基本耗尽, 因此在随后的反应中, Exp 4 聚合物链中烯双键平均数目不再减少.

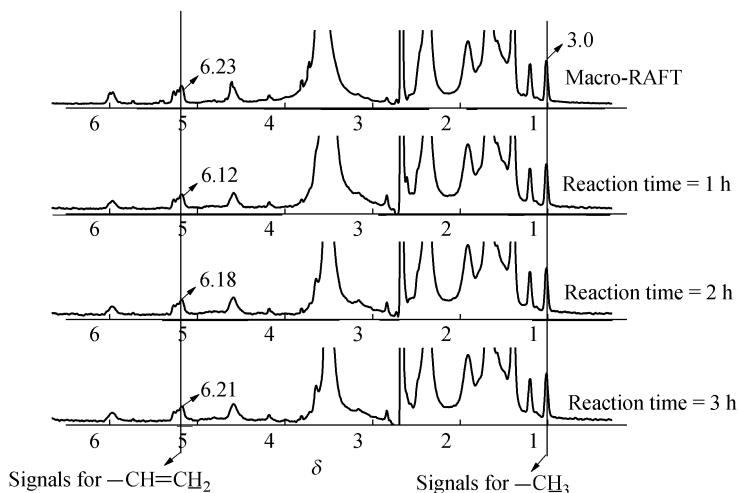


Fig. 11 ^1H -NMR spectra collected as a function of reaction time during Exp 3

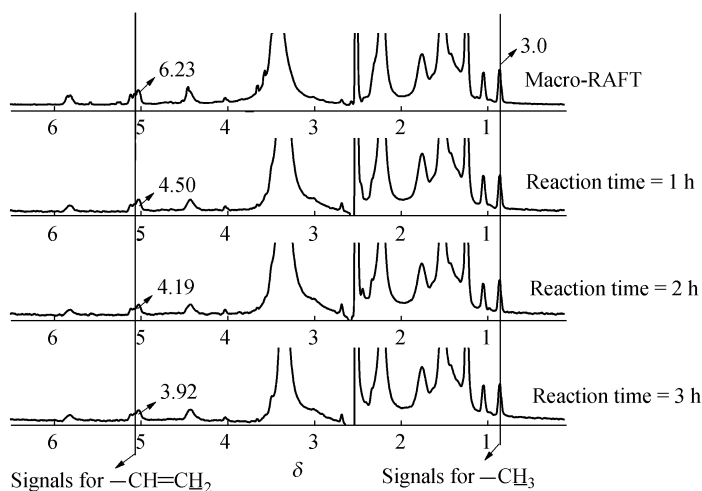


Fig. 12 ^1H -NMR spectra collected as a function of reaction time during Exp 4

二氧六环是 St 和 macro-RAFT 试剂中 PBEOMSt 以及 PAA 嵌段的良溶剂. 溶液聚合中(Exp 1), macro-RAFT 试剂与 St 以单分子状态溶解在反应液中. 在 St(M_1) 与 macro-RAFT 试剂烯双键(M_2)组成的共聚合体系中, 两者的链增长速率之比由竞聚率和浓度比共同决定^[35]. 二者的竞聚率如表 2 第 3 行所示, $r_1 > 1$, r_2 接近 0, r_1/r_2 数值很大, 而且配方中 St 的浓度约为 RAFT 试剂烯双键浓度的 133 倍, 因此烯双键的链增长反应速率远低于 St, 以致 Exp 1 中 St 转化率达到

68.6% 时, 烯双键的数目几乎不变.

然而, 在细乳液聚合(Exp 2)中, macro-RAFT 试剂吸附在单体细液滴表面^[36]. 悬垂于试剂亲水与亲油嵌段间的烯双键被限定在液滴油/水界面层, 并在此富集, 引起界面层内烯双键浓度增大和烯双键与 St 浓度比值增高. 另一方面, 引发聚合反应后, 进入液滴的自由基与 macro-RAFT 试剂快速发生链转移反应, 断裂生成的 R 基团自由基($\text{AA}_{30}\text{-b-BEOMSt}_3^\bullet$) 因同样具有两亲结构而被限

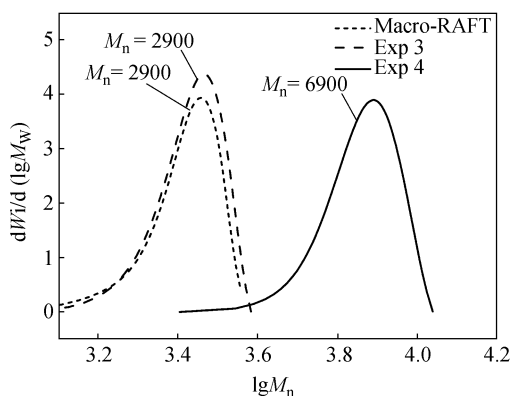


Fig. 13 Comparison of GPC traces between macro-RAFT agent and final products in Exp 3 and Exp 4

定于油/水界面,自由基活性端与烯双键同处界面层.受上述两因素共同作用,聚合反应初期烯双键与 St 的共聚合反应即被大大强化,以致分子链间发生偶联,或形成支化结构^[20],分子量显著增高并偏离理论值,同时 PDI 增大(图 8 和图 9).之后,随聚合反应的进行,界面层内烯双键浓度降低.同时,聚合物“休眠种”分子量的增高使得断裂生成的 R 基团自由基活性端逐渐远离乳胶粒界面层^[37],因此聚合反应后期烯双键再难以发生共聚合反应,数目也不再减少(图 10).

两亲结构 macro-RAFT 试剂在水溶液中可聚集形成胶束^[34,37]. DLS 测试结果表明,加入 St 前,Exp4 中 macro-RAFT 试剂形成的胶束直径为

6 nm;加入 St 后,St 溶胀进入胶束,胶束直径增至 9 nm.如将溶胀胶束视作极小的单体细液滴,则依据上述分析可知,烯双键与 St 在胶束油/水界面处发生共聚合反应,致使烯双键数目减少(图 12),分子链间偶联,聚合物分子量显著增高(图 13).

3 结论

合成了一种两亲结构 macro-RAFT 试剂,并将惰性烯双键定量地悬垂于试剂的亲水与亲油嵌段之间.以该试剂分别调控 St 溶液和细乳液聚合,考察了聚合方法对聚合反应速率和产物链结构的影响.结果表明,溶液聚合反应速率慢,31 h 时 St 转化率仅为 68.6%;产物分子量与理论值吻合,PDI 为 1.2 左右;期间,惰性烯双键链增长反应速率极低,终产物分子链具有与 macro-RAFT 试剂相等的烯双键数目.细乳液聚合反应速率很快,3 h 内 St 转化率已达 100%;惰性烯双键间难以均聚合,但自细乳液聚合初期,即与 St 发生共聚合,引起聚合物链偶联,以致产物分子量正偏离理论值,PDI 高达 2.5.初步推测,导致细乳液聚合时惰性烯双键链增长反应受到强化作用的原因是:两亲结构 RAFT 试剂吸附于单体细液滴表面,引起液滴油水界面层内自由基浓度以及烯双键与 St 浓度比值增高.

REFERENCES

- 1 Takemoto K, Ottenbrite R M, Kamachi M, Eds. Functional Monomers and Polymers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 1 ~ 4
- 2 Braunecker W A, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2007, 32(1): 93 ~ 146
- 3 Shi Xudong(石旭东), Zhang Yu(张玉), Yu Guoqiang(于国强), Sun Lei(孙磊), Gan Zhihua(甘志华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (10): 1157 ~ 1163
- 4 Dai Weifeng(戴炜枫), He Yueying(何月英), Huang Haoyan(黄浩燕), Lang Meidong(郎美东). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 358 ~ 362
- 5 David R L A, Kornfield J A. Macromolecules, 2008, 41(4): 1151 ~ 1161
- 6 Podesva J, Hruby M, Spevacek J, Hrdlickova M, Netopilik M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46(12): 3919 ~ 3925
- 7 Venkatesh R, Vergouwen F, Klumperman B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42(13): 3271 ~ 3284
- 8 Chen G, Amajjahe S, Stenzel M H. Chem Commun, 2009, 45(10): 1198 ~ 1200
- 9 Black M, Rawlin J W. Eur Polymer J, 2009, 45(5): 1433 ~ 1441
- 10 Jia Z F, Liu J Q, Davis T P, Bulmus V. Polymer, 2009, 50(25): 5928 ~ 5932
- 11 Zhang H, Ruckenstein E. Macromolecules, 1999, 32(17): 5495 ~ 5500
- 12 Zhang H, Ruckenstein E. Macromolecules, 2001, 34(11): 3587 ~ 3593
- 13 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. Macromolecules, 1993, 26(11): 2987 ~ 2988
- 14 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614 ~ 5615
- 15 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, eijls G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1998, 31(16): 5559 ~ 5562
- 16 Berkel K Y, Piekarski A, Kierstead P, Pressly E D, Ray P C, Hawker C J. Macromolecules, 2009, 42(5): 1425 ~ 1427

- 17 Campos L M, Killops K L, Sakai R, Paulusse M J, Damiron D, Drockenmuller E, Messmore B W, Hawker C J. *Macromolecules*, 2008, 41(19): 7063 ~ 7070
- 18 Chen Y, Chen G J, Stenzel M H. *Macromolecules*, 2010, 43(19): 8109 ~ 8114
- 19 Yu Zhiqiang(余志强), Cui Mengmeng(崔蒙蒙), Yan Junjie(闫俊杰), You Yezi(由叶姿). *Sci China Chem(中国科学 B 辑: 化学)*, 2010, 53(8): 1663 ~ 1668
- 20 Ma J, Cheng C, Sun G R, Wooley K L. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9080 ~ 9089
- 21 Ma J, Cheng C, Wooley K L. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1565 ~ 1573
- 22 Paris R, De La Fuente J L. *J Polym Sci, Part A: Poly Chem*, 2005, 43(24): 6247 ~ 6261
- 23 Paris R, De La Fuente J L. *Eur Polym J*, 2008, 44(5): 1403 ~ 1413
- 24 Lin Y, Liu X H, Li X R, Zhan J, Li Y S. *J Polym Sci, Part A: Poly Chem*, 2007, 45(1): 26 ~ 40
- 25 Bao Y M, Shen G R, Liu X H, Li Y S. *J Polym Sci, Part A: Poly Chem*, 2013, 51(13): 2959 ~ 2969
- 26 Pan Zuren(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*. 4th ed. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 143 ~ 153
- 27 Monteiro M J, de Barbeyrac J. *Macromolecules*, 2001, 34(13): 4416 ~ 4423
- 28 Dong Z M, Liu X H, Lin Y, Li Y S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(18): 6023 ~ 6034
- 29 Yang L, Luo Y W, Li B G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(7): 2293 ~ 2306
- 30 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003. 309 ~ 319
- 31 Matyjaszewski K, Davis T P. *Handbook of Radical Polymerization*. New York: John Wiley & Sons Inc, 2002. 862 ~ 863
- 32 Luo Y W, Tsavalas J, Schork F J. *Macromolecules*, 2001, 34(16): 5501 ~ 5507
- 33 Landfester K. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(12): 896 ~ 936
- 34 Wang X G, Luo Y W, Li B G, Zhu S P. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6414 ~ 6421
- 35 Pan Zuren(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*. 5th ed. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2011. 122 ~ 123
- 36 Luo Y W, Gu H Y. *Polymer*, 2007, 48(11): 3262 ~ 3272
- 37 Ferguson C J, Hughes R J, Nguyen D, Pham B T T, Gilbert R G, Serelis A K, Such C H, Hawket B S. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2191 ~ 2204

Styrene Solution Polymerization and Mini-emulsion Polymerization Mediated by Amphiphilic RAFT Agent Containing Inert Alkenyl Vinyllic Bonds

Lei Yang^{1,2*}, Peng Sun¹, Dong-ming Qi^{1,2}, Yi-feng Shen^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(² Ecological Engineering Research Center of Dyeing and Finishing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract An amphiphilic reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent containing alkenyl vinyllic bonds was synthesized by the sequential RAFT polymerization of acrylic acid and asymmetric divinyl monomer 4-((but-3-en-1-yloxy)methyl)styrene, where the pendent inert alkene bonds were embedded between hydrophilic and hydrophobic block. Styrene (St) solution polymerization and mini-emulsion polymerization mediated by the amphiphilic RAFT agent were implemented, aiming at investigating the effects of polymerization methods on the reactivity of the pendent alkene groups. During solution polymerization, the alkene groups show extremely low reactivity and remained intact in the studied St conversion range (<68.6%). The resulting polymers retained quantitative alkenyl groups and had predictable molecular weights together with narrowed molecular weight distributions. These findings proved the living characters of the solution polymerization. A different case was found for RAFT mini-emulsion polymerization that copolymerization of alkenyl group with St occurred since the early stage of reaction, leading to the coupling between polymer chains or RAFT agents. As a result, experimental molecular weights positively deviated from theoretical values, and polymers had rather high polydispersity index. It was speculated that the reaction of alkenyl groups was enhanced as a result of the adsorption of amphiphilic RAFT agent onto the surface of monomer mini-droplets, since it could cause an increase in either the concentration of propagation radicals or the concentration ratio of alkene group to St in the oil-water interface layer of droplets.

Keywords Reversible addition-fragmentation chain transfer, Solution polymerization, Mini-emulsion polymerization, Asymmetric divinyl monomer

* Corresponding author; Lei Yang, E-mail: yanglei@zstu.edu.cn