

RAFT 反应平衡常数对 RAFT 细乳液聚合的影响

陈 丽, 吴明华, 杨 雷, 胡承杰

(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: RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer)反应平衡常数(K)是影响乳液聚合分散稳定性以及聚合反应动力学的关键因素。为此,在相同 RAFT 试剂浓度下,通过苯乙烯的 RAFT 细乳液聚合,考察了 K 值分别为 4.06 L/(mol·s)和 314 L/(mol·s)两种 RAFT 试剂对聚合产物粒径分布、分子量分布以及聚合反应速率的影响。研究发现:两实验中胶乳的粒径分布相近;当采用低 K 值 RAFT 试剂时,聚合过程中未出现缓聚现象,但产物分子量分布指数(PDI)高达 3.68;高 K 值 RAFT 试剂虽然引起了严重的缓聚现象,但最终产物分子量为 6×10^4 g/mol 时,其 PDI 仅为 1.51,明显优于前者。

关键词: RAFT 聚合; 细乳液聚合; RAFT 反应平衡常数

中图分类号: TQ316.37

文献标识码: A

0 引 言

近 20 年来,活性自由基聚合的研究取得了重大突破,逐渐形成了以可逆终止为机理的氮氧自由基聚合(NMP)^[1]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[2]以及以可逆转移为机理的可逆加成/碎裂链转移自由基聚合(RAFT)^[3]。图 1 描述了 RAFT 反应的主要机理,RAFT 试剂与链增长自由基发生可逆的转移反应,反应前后聚合体系内自由基的数目未发生改变,因此在(细)乳液聚合体系中,“自由基隔离效应”可在强化聚合反应速率的同时,抑制双基终止反应速率^[4],实现对高分子链序列结构的精细控制。目前,通过 RAFT(细)乳液聚合技术已得到了嵌段^[5]、梯度^[6]等具有精细分子结构以及功能新颖的高分子材料。

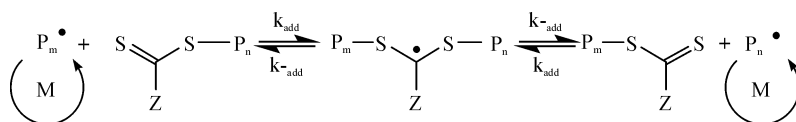


图 1 RAFT 聚合反应机理

然而,进一步的研究发现,随着 RAFT 试剂的加入,聚合反应往往伴随有严重的缓聚现象^[7-8]。在(细)乳液聚合体系中,由于 RAFT 反应降低了乳胶粒中链增长平均自由基的个数($\bar{n}_{RAFT}$),使聚合体系中的缓聚现象随 RAFT 试剂浓度([RAFT])以及 RAFT 反应平衡常数(K)的增加而加剧,其关系可由 $\bar{n}_{RAFT}^{-1} = \bar{n}_{blank}^{-1} + 2K[RAFT]$ 公式^[9]描述。研究证实,当目标聚合度较低时($DP \leq 500$),选用低 K 值的 RAFT 试剂有利于高效制备活性聚合物^[10]。但 K 值对聚合度较高聚合物($DP > 500$)^[11]分子量分布控制效果的研究还未见报道。

RAFT 反应的平衡常数是由 RAFT 试剂的 Z 基团和 R 基团自由基共同决定的^[12]。本文选用了一种与

PS-CPDB(PS-2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate)具有相同 R 基团的自由基和不同 Z 基团的三硫代碳酸酯 RAFT 试剂,首先测定了该试剂在苯乙烯细乳液聚合中的 K 值,通过与前者的对比,考察了在合成高聚合度(DP>500)大分子时,K 值对聚合产物乳胶粒粒径分布、分子量分布以及聚合反应速率的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和精制

苯乙烯(分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司),以 10%氢氧化钠洗涤 3 次,再经去离子水洗 3 次,最后加入铜粉做阻聚剂,进行减压蒸馏,精制后的单体低温保存待用;正十六烷(HD,含量 99%,购自 Aldrich);十二烷基硫酸钠(SDS,有效成分≥92%,进口分装,广州医药公司);过硫酸钾(KPS,含量≥99.5%,分析纯,宜兴市第二化学试剂厂);去离子水(电导率≤4 μs/cm,外购);对苯二酚(HQ,杭州双林化工试剂厂)。小分子 RAFT 试剂:2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)丙酸(2-[(dodecylsulfanyl)carbonothioyl]sulfanyl} propanoic acid,DSCPA)^[13]和二硫代苯甲酸异氰基酯(2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate,CPDB)^[14]根据文献合成,继而通过苯乙烯的本体聚合工艺得到齐聚物 PS-DSCPA 和 PS-CPDB,并作为聚合反应中的 RAFT 试剂使用。经 GPC 测定,两者的数均分子量分别为 1 560 g/mol 和 1 800 g/mol,分子量分布指数为 1.06 和 1.05。

1.2 仪器和设备

JY92-II 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司);CH1015 型超级恒温槽(上海衡平仪器仪表厂);JB90-D 型强力电动搅拌机(上海标本模型厂)。DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司);DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);JSM-100X 型透射电镜(日本 JEOL 公司);Delsa Nano 纳米粒度分析仪(美国 Beckman Coulter 公司);Waters2487/630C 型凝胶渗透色谱仪(Waters 公司)。

1.3 苯乙烯的 RAFT 细乳液聚合

按表 1 中实验配方,将苯乙烯单体、齐聚物 RAFT 试剂、正十六烷(HD)混合均匀,然后倒入乳化剂(SDS)的水溶液中,磁力搅拌预乳化 10 min,接着进行超声细化(70%功率输出)15 min,得到细乳液。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 30 min 除氧后,将反应装置浸于 75℃水浴中,加入引发剂 KPS,引发聚合。反应过程定时取样分析。

表 1 苯乙烯的 RAFT 细乳液聚合配方

Run ^a	St/g	齐聚物 RAFT 试剂		HD/g	SDS/g	KPS/g	H ₂ O/g	N _p (10 ¹⁶ /L)	$\bar{n}_{RAFT}^b$
		[PS-DSCPA]×10 ²	[PS-CPDB]×10 ²						
		/(mol/L)	/(mol/L)						
Expt1	20	—	—	1.0	1.0	0.08	80	7.04	0.45
Expt2	20	4.49	—	1.0	1.0	0.08	80	6.67	0.39
Expt3	20	2.42	—	1.0	1.0	0.08	80	6.45	0.42
Expt4	20	1.25	—	1.0	1.0	0.08	80	6.32	0.44
Expt5	20	—	1.25	1.0	1.0	0.08	80	8.36	0.21

a: Expt1 为常规(非活性自由基)细乳液聚合; Expt2~Expt4 是以 PS-DSCPA 为 RAFT 试剂的细乳液聚合; Expt5 是以 PS-CPDB 为 RAFT 试剂的细乳液聚合。b: $\bar{n}_{RAFT}$ 表示单体转化率为 20%~50%时,乳胶粒内链增长自由基的平均个数; N_p 为每升水中乳胶粒的个数。

1.4 测试与表征

1.4.1 聚合反应速率的测定

聚合反应速率以单体转化率随时间的变化表示。在设定时刻从聚合反应器取样,滴加溶有微量对苯二酚的乙醇溶液,置于通风橱中自然挥发去除单体,再放入真空烘箱中,120℃下真空烘 12 h 以上,由称重法确定转化率。

1.4.2 粒径及粒径分布

乳胶粒的粒径由纳米粒度分析仪测得,并通过公式(1)计算得到聚合体系中每升水中含有的乳胶粒个数(N_p)。然后将聚合得到的胶乳以透射电镜拍照,用 MiVnt 显微图像分析软件手动统计 800~1 000 个粒子,由式(2)和式(3)分别计算出体均粒径($\bar{D}_v$)及数均粒径($\bar{D}_n$),粒径分布以 $\bar{D}_v/\bar{D}_n$ 表示。

$$N_p = \frac{6m_Mx}{\rho_{PSI} \pi d^3}$$

(1)

$$\overline{D}_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i} \right]^{1/3}$$

(2)

$$\overline{D}_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

(3)

式(1)中: m_M 为配方中单体的质量(g); x 为单体转化率; ρ_{PSI} 为聚苯乙烯的密度,1.06 g/mL; d 为纳米粒度分析仪测得的乳胶粒粒径(nm)。

式(2)与(3)中: D_i 为手动统计得到的乳胶粒粒径(nm); n_i 为对应 D_i 的乳胶粒个数。

1.4.3 分子量及其分布的测定

由凝胶渗透色谱仪测定。流动相为四氢呋喃(THF),流速 1 mL/min;测量温度 30℃;色谱柱为Styragel 1 000 Å,10 000 Å 和 100 000 Å,三根串联使用;检测器为示差折光检测器,标样为窄分布聚苯乙烯标样(分子量范围 1 200~2 850 000 g/mol)。

2 实验结果与讨论

2.1 PS-DSCPA 的 RAFT 反应平衡常数(K)测定

受 RAFT 反应的影响,RAFT(细)乳液聚合乳胶粒内链增长自由基个数($\bar{n}_{RAFT}$)有所降低,并由 RAFT 试剂的浓度([RAFT])和 RAFT 反应的平衡常数(K)共同决定,三者的关系如式(4)所示。为得到 PS-DSCPA(RAFT 试剂)的 K 值,Expt1~4 分别在四个不同[PS-DSCPA]下开展了苯乙烯的细乳液聚合,由式(5)计算得到对应的 $\bar{n}_{RAFT}$ 列于表 1 中,以[PS-DSCPA]为横坐标, $\bar{n}_{RAFT}$ 为纵坐标得到图 2。

$$\bar{n}_{RAFT}^{-1} = \bar{n}_{blank}^{-1} + 2K[RAFT]$$

(4)

$$\bar{n}_{RAFT} = \frac{-\frac{d[M]_p}{dt} \cdot N_a}{k_p \cdot [M]_p \cdot N_p}$$

(5)

式(4)中, $\bar{n}_{blank}$ 为常规(非活性自由基)细乳液聚合乳胶粒中平均链增长自由基的个数;[RAFT]为 RAFT 试剂(对单体 St)的摩尔浓度(mol/L)。

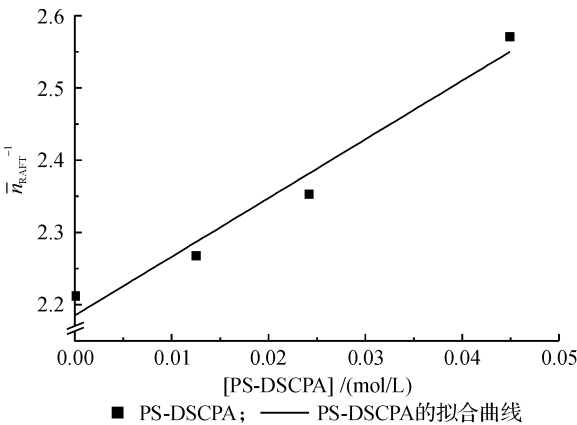
式(5)中, $[M]_p$ 为乳胶粒中单体的摩尔浓度(mol/L); N_a 为阿伏伽德罗常数(6.02×10^{23}); k_p 为聚合速率常数(5.65×10^2 L/(mol·s))。

图 2 中,实验数据点成线性排布,斜率为 8.12,因此计算得到在 St 的均聚合反应中,PS-DSCPA 的 K 值为 4.06 L/(mol·s)。

2.2 K 值对高分子量活性聚合物性质的影响

Expt4 的目标聚合度为 700,远高于一般机理研究中通常采用的目标值(≤ 500)。Expt5 的目标聚合度与 Expt4 相当,但 RAFT 试剂 PS-CPDB 的 K 值高达 314 L/(mol·s)^[9],通过两实验的对比考察了 K 值对聚合产物粒径分布、分子量及分子量分布的影响。

图 3 为两实验最终胶乳的 TEM 照片。统计后可得,Expt4 中胶乳的粒径分布指数(D_v/D_n)为 1.12。相比 Expt4,Expt5 中胶乳的粒径分布略宽,约为 1.19。



(其中拟合曲线的方程为 $y=8.12x+2.18, R^2=0.952\ 26$)

图 2 在 PS-DSCPA 细乳液聚合体系中 $\bar{n}_{RAFT}^{-1}$ 与 [PS-DSCPA]的关系

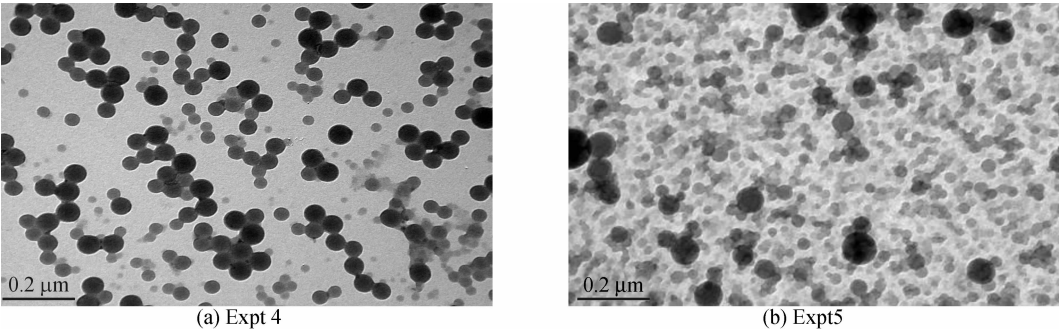


图3 Expt4 和 Expt5 最终胶乳 TEM 照片

图4和图5分别跟踪了Expt4和Expt5中数均分子量以及分子量分布指数(PDI)随转化率的演化。Expt4中,实测分子量与理论值吻合(其中理论分子量由式(6)得到),并随转化率线性增加,但最终产物的PDI却高达3.68。Expt5中,聚合物的实测分子量虽略高于理论值,但聚合反应依然呈现活性聚合的特征,分子量随着转化率的增高而不断增大,当反应结束时,分子量接近 $6\times10^4\text{ g/mol}$ 时,PDI仅为1.51,明显优于Expt4。其中实测分子量与理论值间的正偏差与PS-CPDB中死聚物链浓度较高有关^[10]。可见,在RAFT细乳液聚合中,当目标分子量较高时,选用高K值的RAFT试剂有利于控制聚合物的分子量分布。

$$\overline{M}_{n,ths} = \frac{1\,000\rho_s x}{[\text{RAFT}]} + M_{\text{RAFT}}$$

(6)

式(6)中, $\overline{M}_{n,ths}$ 为理论分子量(g/mol); ρ_s 为苯乙烯的密度(0.909 g/mL); M_{RAFT} 为RAFT试剂的摩尔质量(g/mol)。

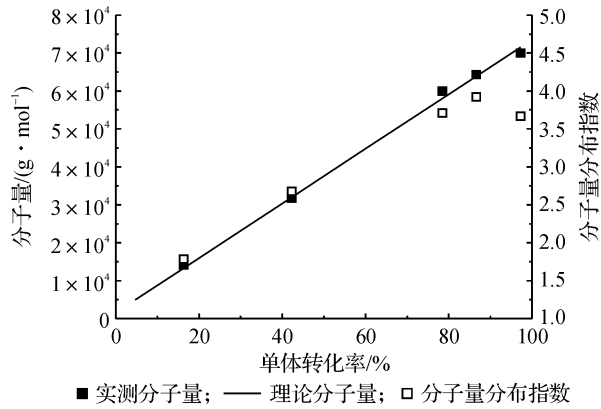


图4 Expt4 聚合过程中 M_n 和 PDI 的演化

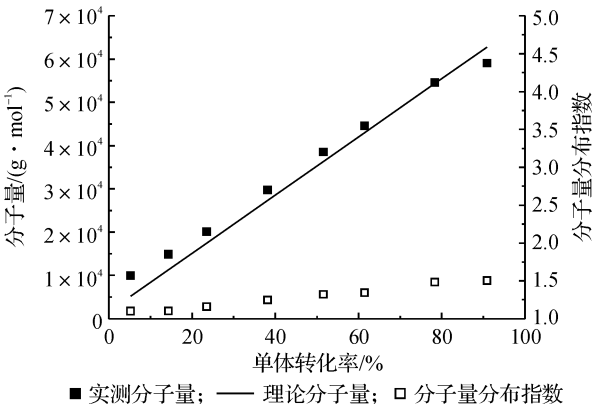


图5 Expt5 聚合过程中 M_n 和 PDI 的演化

2.3 K 值对聚合反应速率的影响

图6对比了RAFT活性自由基细乳液聚合与常规细乳液聚合(非活性聚合体系,Expt1)的反应速率。在RAFT细乳液聚合中,聚合反应速率由乳胶粒的浓度(N_p)与 $\bar{n}_{\text{RAFT}}$ 共同决定^[15]的。Expt4中,由于PS-DSCPA的K值仅为4.06 L/(mol·s),且浓度很低,因此实验测得的 $\bar{n}_{\text{RAFT}}$ 与常规细乳液聚合相近,两者的聚合反应速率相当。与Expt4相比,Expt5中 N_p 明显增大,但由于PS-CPDB的K值很高, $\bar{n}_{\text{RAFT}}$ 仅为0.21,聚合反应出现明显的缓聚现象,反应时间为300 min时,转化率仅为90%左右。

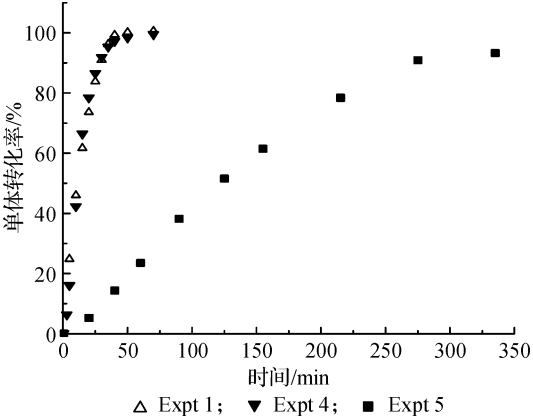


图6 Expt1、Expt4 和 Expt5 聚合过程中单体转化率曲线比较

3 结 论

本文分别采用了 K 值为 $4.06 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $314 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 两种 RAFT 试剂进行苯乙烯的 RAFT 细乳液聚合,分别考察了 K 值对聚合产物粒径分布、分子量分布以及聚合反应速率的影响。得出以下结论:

a)RAFT 试剂的 K 值对胶乳粒径分布影响不大,其粒径分布指数分别为 1.12 与 1.19;

b)当采用低 K 值 RAFT 试剂时,聚合过程中未出现明显的缓聚现象,但产物分子量分布指数(PDI)高达 3.68;高 K 值 RAFT 试剂虽然引起了严重的缓聚现象,但最终产物分子量为 $6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 时,其 PDI 仅为 1.51,这对合成聚合度较高($\text{DP} > 500$)聚合物更为有利。

参考文献:

- [1] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2987-2988.
- [2] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614-5615.
- [3] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. Living free-radical polymerization by reversible addition- fragmentation chain transfer: the RAFT process[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559-5562.
- [4] Butte A, Storti G, Morbidelli M. Miniemulsion living free radical polymerization of styrene[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3485-3487.
- [5] Bowes A, Mcleary J B, Sanderson R D. AB and ABA type butyl acrylate and styrene block copolymer via RAFT-mediated miniemulsion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(4): 588-604.
- [6] Sun X T, Luo Y W, Wang R, et al. Programmed synthesis of copolymer with controlled chain composition distribution via semibatch RAFT copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 849-859.
- [7] Monteiro M J, Hodgson M, De Brouwer H. The influence of RAFT on the rates and molecular weight distributions of styrene in seeded emulsion polymerizations[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(21): 3864-3874.
- [8] Prescott S W, Ballard M J, Rizzardo E, et al. Radical loss in RAFT-mediated emulsion polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(11): 4901-4912.
- [9] Luo Y W, Wang R, Yang L, et al. Effect of reversible addition-fragmentation transfer(RAFT) reactions on(Mini) emulsion polymerization kinetics and estimate of RAFT equilibrium constant[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1328-1337.
- [10] Yang L, Luo Y W, LI B G. RAFT miniemulsion polymerization targeting to polymer of higher molecular weight[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(20): 4972-4979.
- [11] Zetterlund Y B, Kagawa Y, Okubo M. Controlled/living radical polymerization in dispersed systems[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3747-3794.
- [12] Matyjaszewski K, Davis T P. Handbook of radical polymerization[M]. Hoboken: John Wiley and Sons Inc Publication, 2002: 659-661.
- [13] Monteiro M J, De Barbeyrac J. Free-radical polymerization of styrene in emulsion using a reversible addition-fragmentation chain transfer agent with a low transfer constant: effect on rate, particle size, and molecular weight[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(13): 4416- 4423.
- [14] Vosloo J J, De Wet-Roos D, Tonge M P, et al. Controlled free radical polymerization in water-brone dispersion using reversible addition-fragmentation chain transfer[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(13): 4894 - 4902.
- [15] Bechthold N, Landfester K. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed calorimetry[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(13): 4682-4689.

RAFT Equilibrium Constant on the Impact of RAFT Miniemulsion Polymerization

CHEN Li, WU Ming-hua, YANG Lei, HU Cheng-jie

(Engineering Research Center of Eco-Dyeing & Finishing of Textiles,
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: RAFT equilibrium constant K is the key factor to the dispersion stability of emulsion polymerization and kinetics. Therefore, at the same concentration of RAFT agent, the K values of two types with 4.06 L/(mol · s) and 314 L/(mol · s) are engaged in the styrene RAFT miniemulsion polymerization. Then their effects of on the polymerization kinetics are evaluated. It is found that the PSD of the final latex is little effected by the variation of the RAFT agents with different K values. Though the retardation is neglected in the experiment with low- K value RAFT agent, the PDI of the final products is as high as 3.68. A different case is found for the one using RAFT agent with high- K value that the rate is seriously retarded, but the PDI was only 1.51 when the $\overline{M}_n$ grew to 6×10^4 g · mol⁻¹ finally. It is far superior to those of low- K value RAFT agent.

Key words: RAFT polymerization; miniemulsion polymerization; RAFT equilibrium constant K
(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 849 页)

Synthesis and Spectral Properties of Pyridone Type Benzotriazole UV Absorber

CAO Yi-ning^a, CUI Zhi-hua^{a,b}, CHEN Wei-guo^{a,b}, GUO Jiang-chao^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and
Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. The Engineering Research Center for
Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: C. I. Disperse yellow 119 is reduced by Thiourea S, S-Dioxide to synthesize the pyridone type benzotriazole UV-absorber UV-1, which the chemical structure is confirmed by UV-vis, FTIR, ¹H-NMR and mass spectrometry. It is observed that $\lambda_{\max}$ of UV-1 in ethanol is 329 nm and its molar extinction coefficient is high. The uptake rate of UV-1 on polyester is stable, so it is suitable for application onto polyester.

Key words: pyridone; UV-absorber; benzotriazole; reduction

(责任编辑: 许惠儿)