

知识介绍

单电子转移活性自由基聚合特点及应用

胡育林*,付含琦,梁 滔,赵志超,翟云芳,王月霞

(中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要:近十年来,单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)技术作为一种新的活性聚合方法,在分子聚合及改性研究领域得到广泛应用。本文首先通过与其它活性聚合方法比较,对 SET-LRP 技术具有的一些明显的优点及缺点进行了分析;然后对近年来利用 SET-LRP 技术,制备多嵌段共聚物、星型及支化聚合物、环状聚合物的典型研究进行了报道,最后综述了 SET-LRP 技术在固体材料表面改性方面的应用,如在无机材料表面进行高分子合成,以及在聚合物胶乳表面进行有机小分子接枝等。

关键词:活性自由基聚合; SET-LRP; 聚合物改性

1956 年,美国科学家 Szwarc 及其合作者发现了蔡-钠引发的苯乙烯阴离子聚合,由此他们提出了活性聚合概念。活性聚合为高分子分子量大小及结构控制提供了可能;但离子聚合对实验条件要求极为苛刻,影响了实验的重复性。1982 年,Otsu 等^[1~3]在自由基聚合体系中加入稳定自由基,如氮氧自由基;之后 Matyjaszewski 等^[4]提出加入过渡金属卤化物/联吡啶的络合物作为催化剂,紧接着 Matyjaszewski^[5]又提出加入双硫酯进行可逆加成断裂转移反应。至此,活性自由基聚合成为人们的研究热点,无论是氮氧自由基聚合技术(NMP),还是原子转移自由基聚合技术(ATRP),或者是可逆加成断裂转移自由基聚合(RAFT)技术,均是通过建立微量的增长自由基与大量休眠种之间的快速动态平衡,成功实现了自由基聚合的可控性,使得自由基聚合“活性”成为可能。活性自由基聚合技术被用于制备具有不同一级结构的共聚物,包括嵌段共聚物、无规共聚物、梯度共聚物和侧链接枝共聚物;以及制备具有不同二级型态的聚合物,如线型、梳型、星型网状及超支化聚合物;并且也广泛用于无机或有机固态材料表面的高分子改性中^[6,7]。

Percec 研究小组是与 Matyjaszewski 小组同时提出原子转移活性自由基聚合的,并且一直致力于活性聚合的研究,他们在 2002 年以 Cu^0 /配体作催化剂,在强极性溶剂体系中,采用有机卤化物(RX)引发单体在室温或更低温度下实现活性聚合^[8,9]。在接下来数年中,该聚合反应的条件不断被明朗化,“单电子转移自由基聚合”(Single Electron Transfer Living Radical Polymerization, SET-LRP)的概念被提出;到 2006 年,当 Percec 证明用 ATRP 和 RAFT 不能聚合的氯乙烯单体在该体系中也能有效发生反应时,该方法引起了学术界的广泛注意,近十年来,单电子转移自由基聚合技术被广泛应用于嵌段共聚物、星型聚合物、超支化聚合物的制备以及固体材料的表面改性中,成为一个新的研究热点。本文将讨论该聚合技术的特点及近年来的应用情况。

1 单电子转移活性自由基聚合特点

1.1 单电子转移活性自由基聚合的优点

近十年多的研究,该技术已成为一种较成熟的聚合和改性技术。有关 SET-LRP 的反应机理及反应

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.01.006

收稿:2017-02-16;修回:2017-11-06;

* 通讯作者简介:胡育林(1981—),女,高级工程师,主要从事合成橡胶聚合及加工方面的研究。Tel:18009442941, E-mail: huyulin@petrochina.com.cn.

条件,如反应温度、反应介质、单体、引发剂、配体等条件在近年来已有相关综述报道^[10~12]。SET-LRP 的活化过程是由非均相外层单电子转移异裂实现的,这与有机反应中亲核取代的 SN_1 历程相类似,比 ATRP 活化过程的内层电子转移均裂(与亲核取代反应的 SN_2 历程相类似)所需的活化能要低很多。

与传统的活性自由基聚合相比,SET-LRP 具有一些明显的优点:(1)反应速度快且单体转化率高,可得到百万以上分子量的聚合物^[8,9];(2)一般极性溶剂均可做反应体系,如 H_2O 、DMSO、DMF、乙醇、氟化乙醇、离子溶剂、混合溶剂^[13,14]、血清等,在极性溶剂中,更有利于 $\text{Cu}(\text{I})$ 向 $\text{Cu}(0)$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的歧化反应,发生一级动力学和高的端基功能化;(3)聚合常在室温或以下操作,这样可以有效抑制链转移等副反应,因为这些副反应在高温下更容易发生;(4)非均相催化剂,铜丝、铜粉、铜板^[15] 均可,这使得催化剂可以直接过滤除去,所得聚合物中残留 Cu^{2+} 含量很小,不会影响产品颜色;(5)该技术所使用的单体比较广泛,适用于有吸电子基团的功能单体,如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺^[16]、苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈等,也包括未保护的单体和带糖结构的单体,且体系对单体纯度也没有苛刻要求。

1.2 单电子转移活性自由基聚合的缺点

到目前为止,SET-LRP 还存在一些需要进一步研究或优化的空间。(1)相比 RAFT,乙烯吡咯酮和醋酸乙烯酯还不能 SET-LRP 聚合方法聚合。到目前为止,有关苯乙烯和甲基丙烯酰胺的聚合还未被详细研究;(2)由于 Cu^{2+} 与胺类配体在酸性条件下不能络合,因此在酸性环境中会影响该反应的发生,但有报道称当酸量不超 10% 时不会有明显影响;(3)因为使用的是非均相催化剂,催化剂的表面积对聚合速率有较大的影响,因此为了有效聚合,反应体系一般需要有效的搅拌;(4)随着反应时间的增长, CuBr_2 会不断积累, Cu^{2+} 的增加会抑制聚合的进行,发生歧化或自由基偶合终止反应;而聚合物端基 Br 的失去也会导致聚合反应的不可逆;而对于 RAFT 反应,这些弊端可以通过添加适量自由基引发剂就能调整。

2 单电子转移活性自由基聚合技术在聚合物制备中的应用

2.1 多嵌段共聚物的精确制备

在 ATRP 和 RAFT 聚合技术中,均实现了通过连续加入单体的方式制备具有精确一级结构的嵌段共聚物,为了保持聚合过程中高分子具有较高的规整性,需要在每种单体反应结束后,对反应体系进行纯化处理,以降低未转化单体对下一步聚合的影响,由此可以保证每一步聚合都具有较低的分子量分布并保持链端的高活性^[17~23]。相对而言,SET-LRP 技术则具有简单易行的特点。

Whittaker 等^[24] 利用零价铜引发丙烯酸酯类单体的活性自由基聚合,在 DMSO 介质中得到高效有序的六嵌段共聚物(每个单体聚合度为 2 个单元),作者在每一单体聚合后停留 24h,以保证单体充分反应,单体转化率均达到 99% 以上,因此无需对残余单体进行纯化处理。但当提高聚合物分子量时,出现了聚合活性的部分“失控”,得到的分子量分布约为 1.7^[25],这与文献^[26] 提到,分子量控制在 7000 时得到分子量分布为 1.1,相差甚远。后来,Haddleton 利用这种方法,以多糖结构(包括甘露糖、葡萄糖、海藻糖等)的溴代分子为引发剂合成了多嵌段共聚物^[27,28]。

在水介质中的多嵌段聚合物也得到研究,有研究者在水介质中^[29,30],以丙烯酰胺类单体合成了水溶性的多嵌段共聚物,聚合链长及分子量分布均实现很好地控制,并得到高的聚合速率;研究也证明了在聚合过程中,叔胺比仲胺更容易失去溴原子。

2.2 星型及支化聚合物的制备

Monteiro 等^[31] 首次利用 SET-LRP 技术合成了星型均聚物和星型多嵌段共聚物,他们选择了两种单体,一种是丙烯酸甲酯,一种是具有多羟基的丙烯酸甘油酯(其中两个羟基被保护),进行嵌段共聚后再去保护,得到一种具有两亲性的线性聚合物;利用相同的反应机制,用具有四个引发点的多官能引发剂(如图 1 所示),得到一个具有两亲性的星型聚合物。后来,Monteiro 又分别以具有 5 个引发点的葡萄糖引发剂和 8 个引发点的乳糖引发剂得到多臂星型聚合物,并在聚合过程中,通过控制单体与引发剂的加入比

例,有效防止了聚合中的 star-star 交联^[32]。Qiao 等^[33]则利用这个思路则合成了具有高规整度的 star-star 交联的聚合物,聚合时无须对大分子引发剂进行分离处理,星型产率高达 99%。同样的,Kong 等^[34]很轻易地在室温下得到了具有支化结构的聚(丙烯酸甲酯)。随后,Matyjaszewski 工作室^[35]合成了支化聚丙烯酸酯,而 Percec 工作室^[36]也利用 SET-LRP 和点击化学合成了一系列的支化聚合物。

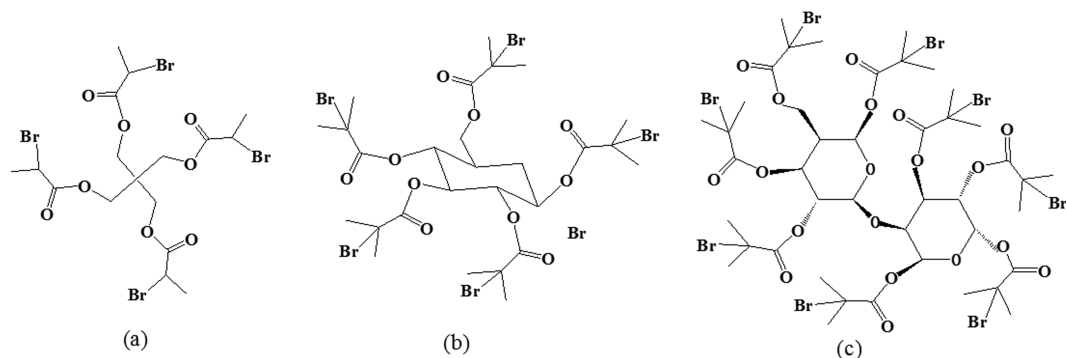


图 1 具有多引发点的大分子引发剂
(a,文献 31 引发剂;b 和 c,文献 32 引发剂)

Figure 1 The molecular structure of macromolecular initiators with multiple trigger points
(a is from the literature31, b and c are from the literature 32)

2.3 环状聚合物的制备

为了合成环状聚合物,需要聚合物链端具有较高的规整性。因此,Monteiro 等^[37]利用 SET-LRP 技术合成了大量的具有高链端度规整性和窄分子量分布的聚合物,包括聚苯乙烯、聚(丙烯酸正丁酯)和聚丙烯酸甲酯,经过环化聚合后得到所需的环状聚合物。

3 固态材料表面改性

活性聚合技术一直在固体表面改性方面得到了广泛应用,包括聚合物链端链上的接枝改性以及无机材料如二氧化硅、碳纳米管、石墨烯的表面改性等,从而赋予了材料新的或更加优异的特性,拓宽了原有材料的应用范围。

由于 SET-LRP 可适用于大量单体的均聚和共聚,该技术适用于大部分的极性介质以及混合溶剂,因此,SET-LRP 聚合技术被用于在无机材料表面接枝高分子,如 Walters 小组^[38]研究了在硅衬底板上通过 SET-LRP 进行系列丙烯酸酯类单体的高分子改性;Jessica^[39]在经过溴化功能化处理的纳米二氧化硅表面接枝了丙烯酸丁酯、*N*-异丙基丙烯酰胺及苯乙烯等单体,得到了多种高分子修饰的具有核壳结构的纳米二氧化硅/聚合物复合材料;水性介质中,Xue 等^[40]在二氧化硅表面利用 SET-LRP 先后接枝了 *N*-异丙基丙烯酰胺和 *N*-丙烯酰胺葡萄糖胺两种单体分子,在二氧化硅表面得到亲水性高分子刷,该聚合方法具有较快的聚合速率及很好的可控性。当然,该方法也被用于碳纳米管表面的聚合物改性^[41,42],功能化的碳纳米管在极性溶剂及非极性溶剂中均表现出很好的分散性。Liu 等^[43]利用 SET-LRP 在室温条件下合成了石墨烯和聚丙烯酸羟乙酯的纳米复合材料,以及其它石墨烯片表面被聚合物改性的报道^[44,45]均利用了这种简单、容易操作的活性聚合技术。

Charleux 等^[46]直接在胶乳表面首先进行有机小分子接枝,将带有溴原子的小分子接枝到胶乳表面,然后进一步在室温条件下利用 SET-LRP 技术引发丙烯酰吗啉在胶乳表面进行聚合,最终得到一个表面亲水内部亲油的毛绒状乳胶粒。该方法有望用于乳液状橡胶的改性,以提高固态橡胶与无机增强剂之间的相容性。

4 其它应用

在 Anastasaki 等^[12]的报道中,提到了 SET-LRP 技术在其它方面的应用,如纳米反应器、图案印刷、注射器流动相及纳米磁球表面改性等,并且根据其在医学方面的研究,特别总结了该技术在医学高分子材料中的应用。

5 总结和展望

从以上 SET-LRP 的技术应用上可以看到,该技术作为一种活性聚合技术已经引起了材料合成研究者的广泛关注。在制备各种材料时,一个关键的步骤是得到合适的带有卤素原子的引发剂,很多时候是需要用小分子修饰过的大分子或高分子引发剂;另一方面,在运用该技术合成时,催化剂和配体的比例对聚合速率和单体转化效率有较大的影响,因此,选择合适的催化剂/配体比例还需要研究者针对具体的合成进行筛选。

与 ATRP 与 RAFT 等活性聚合技术相比,SET-LRP 聚合技术在催化剂用量、催化剂中金属离子残留及产物颜色、聚合温度等方面具有明显的优势,此外,该技术对阻聚剂及 O₂ 不敏感,因此采用 SET-LRP 可有效对聚合物及无机/聚合物复合材料进行分子设计,可以认为 SET-LRP 技术具有潜在的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 100(12): 3661~3688.
- [2] Wayland B B, Poszmilk G, Mukerjee S L. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943~7944.
- [3] Fisher A, Brembilla A, Lochon P. *Macromolecules*, 1999, 32: 6069~6072.
- [4] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614~5615.
- [5] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559~5562.
- [6] 陈小平,丘坤元. *化学进展*, 2001, 13(3): 224~233.
- [7] 郭清泉,陈焕钦. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(4): 56~59.
- [8] Percec V, Guliasvili T, Ladislav J S. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14156~14165.
- [9] Ladislav J S. *PA*, 2008; 105: 1~19.
- [10] 丁伟,孙颖,吕崇福. *应用化学*, 2001, 28(3): 245~253.
- [11] 汤鑫岩,翟光群,孔立智. *高分子通报*, 2010, 8: 85~93.
- [12] Anastasaki A, Nikolaou V, Haddleton D. *Polym Chem*, 2016, 7: 1002~1026.
- [13] Enayati M, Jezorek R L, Smail R B, Monteiro M J, Percec V. *Polym Chem*, 2016, 7(38): 5930~5942.
- [14] Enayati M, Jezorek R L, Monteiro M J, Percec V. *Polym Chem*, 2016, 7(21): 3608~3621.
- [15] Aksakal R, Resmini M and Becer C R. *Polym Chem*, 2016, 7(43): 6564~6569.
- [16] Turan E, Caykara T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(24): 5842~5847.
- [17] Anastasaki A, Nikolaou V, McCaul N W, Simula A, Godfrey J, Waldron C, Wilson P, Kempe K, Haddleton D M. *Macromolecules*, 2015, 48: 1404~1411.
- [18] Gody G, Maschmeyer T, Zetterlund P B, Perrier S. *Nat Commun*, 2013, 4: 2505.
- [19] Gody G, Maschmeyer T, Zetterlund P B, Perrier S. *Macromolecules*, 2014, 47: 639~649.
- [20] Gody G, Maschmeyer T, Zetterlund P B, Perrier S. *Macromolecules*, 2014, 47: 3451~3460.
- [21] Zetterlund P B, Gody G, Perrier S. *Macromol Theory Simul*, 2014, 5: 331~339.
- [22] Gody G, Danial M, Barbey R, Perrier S. *Polym Chem*, 2015, 6: 1502~1511.
- [23] Anastasaki A, Nikolaou V, Pappas G S, Zhang Q, Wan C, Wilson P, Davis T P, Whittaker M R, Haddleton D M. *Chem Sci*, 2014, 5: 3536~3542.
- [24] Soeriyadi A H, Boyer C, Nyström F, Zetterlund P B, Whittaker M R. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11128~11131.
- [25] Boyer C, Soeriyadi A H, Zetterlund P B, Whittaker M R. *Macromolecules*, 2011, 44: 8028~8033.
- [26] Anastasaki A, Waldron C, Wilson P, Boyer C, Zetterlund P B, Whittaker M R, Haddleton D. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 896~

- 900.
- [27] Zhang Q, Collins J, Anastasaki A, Wallis R, Mitchell D A, Becer C R, Haddleton D M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4435~4439.
- [28] Zhang Q, Anastasaki A, Li G Z, J. Haddleton A, Wilson P, Haddleton D M. *Polym Chem*, 2014, 5: 3876~3883.
- [29] Alsubaie F, Anastasaki A, Wilson P, Haddleton D M. *Polym Chem*, 2015, 6: 406~417.
- [30] Simula A, Nikolaou V, Anastasaki A, Alsubaie F, Nurumbetov G, Wilson P, Kempe K, Haddleton D M. *Polym Chem*, 2015, 6: 2226~2233.
- [31] Whittaker M R, Urbani C N, Monteiro M J. *Polym J Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6346~6357.
- [32] Boyer C, Derveaux A, Zetterlund P B, Whittaker M R. *Polym Chem*, 2012, 3: 117~123.
- [33] Wong E. H, Blencowe A, Qiao G G. *Polym Chem*, 2013, 4: 4562~4565.
- [34] Li F, Xue X, Huang W, Yang H, Jiang B, Zheng Y, Zhang D, Fang J, Chen J, Kong L. *Polym Eng Sci*, 2014, 54: 1579~1584.
- [35] Matyjaszewski K, Pyun J, Gaynor S G. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 665~670.
- [36] Rosen B M, Lligadas G, Hahn C, Percec V. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 3931~3939.
- [37] Jia Z, Lonsdale D E, Kulis J, Monteiro M J. *Macro Lett*, 2012, 1: 780~783.
- [38] Ding S, Floyd J A, Walters K B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(23): 6552~6560.
- [39] Jessica T, Kohji O, Perrier S. *Polym Chem*, 2016, 7(39): 6075~6083.
- [40] Xue L, Lyu Z, Shi X, Tang Z, Chen G, Chen H. *Macromol Chem Phys*, 2014, 215(15): 1491~1497.
- [41] Wan Q, Liu M, Tian J, Deng F, Zeng G, Li Z, Wang K, Zhang Q, Zhang X, Wei Y. *Polym Chem*, 2015, 6: 1786~1792.
- [42] Tian, Xu D, Liu M, Deng F, Wan Q, Li Z, Wang K, He X, Zhang X, Wei Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2015, 53(16): 1872~1879.
- [43] Liu Z, Zhu S, Li Y, Li Y, Shi P, Huang Z, Huang X. *Polym Chem*, 2015, 6(2): 311~321.
- [44] Deng Y, Zhang J, Li Y, Hu J, Yang D, Huang X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(21): 4451~4458.
- [45] Deng Y, Li Y, Dai J, Lang M, Huang X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(22): 4747~4755.
- [46] Chabrol V, Léonard D, Zorn M, Reck B, D'Agosto F, Charleux B. *Macromolecules*, 2012, 45: 2972~2980.

The Characteristics and Applications of Single Electron Transfer Living Free Radical Polymerization

HU Yu-lin*, FU Han-qi, LIANG Tao, ZHAO Zhi-chao, ZHAI Yun-fang, WANG Yue-xia
(Lanzhou Petrochemical research Centre, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Recently, as a new polymerized method, the method of single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) was widely used in the field of polymerization and modification. In this paper, compared with other methods of living radical polymerization, the obvious advantages and disadvantages of SET-LRP were analyzed. And the use of SET-LRP technology in preparation of block copolymer, star and branched polymers, cyclic polymers were reported. Finally, the SET-LRP technology were applied in surface modification of solid materials, such as the polymerization on the surface of inorganic material, and the organic molecules grafting on the surface of polymer latex etc.

Key words: Single electron transfer living radical polymerization; SET-LRP; Polymer modification