

基于 RAFT 活性自由基聚合的具有一定立构规整性的聚丙烯腈合成

滕业方

(常州轻工职业技术学院, 常州 213164)

摘要:运用 RAFT 活性自由基聚合方法探索了具有一定立构规整性的聚丙烯腈的合成。合成得到 RAFT 聚合的链转移剂 MESA,并以¹H NMR 进行了表征;以 MESA 作为链转移剂、碳酸乙烯酯为溶剂,在单体浓度为 0.80 M、60℃、原料配比 [AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀ 为 2500:5:1 的聚合条件下,成功合成出较高分子量 ($M_n = 5.60 \times 10^4$ g/mol)、窄分子量分布 (PDI=1.15) 的聚丙烯腈;进一步在各单体浓度的 RAFT 聚合中,加入单体摩尔量 3% 的 AlCl₃,得到聚丙烯腈数均分子量为 $6.1 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4$ g/mol,全同立构组成为 mm=32.1%~32.6%,聚合产物分子量分布宽度介于 1.31~1.38 之间,从而实现了在 RAFT 活性聚合体系中通过 Lewis 酸的作用合成得到具有一定立构规整性的聚丙烯腈。

关键词:活性自由基聚合; RAFT; 立构规整性; 聚丙烯腈

引言

近年来,活性/可控自由基聚合包括氮氧自由基调介聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)及可逆加成裂解链转移活性自由基聚合(RAFT)等方法已经在合成具有确定分子量和窄分子量分布的高分子以及实现对高分子的分子设计中取得了很大进展^[1,2]。另一方面,在自由基聚合中立构规整性的控制一直以来也是难以实现的课题,虽然立体定向的加成反应可以发生在支链体积庞大的单体的聚合中^[3,4],但是这种定向自由基聚合的方法依赖于对单体的设计。目前,针对常用乙烯类单体进行定向聚合的方法主要包括:(1)使用极性溶剂和对质子有惰性的溶剂^[5],如体积庞大的氟代醇;(2)在聚合体系中使用 Lewis 酸,如卤化镁和镧系金属的三氟甲基磺酸盐^[6]。

把活性聚合与定向自由基聚合结合起来的第一个报道是在 N-异丙基丙烯酰胺的 RAFT 聚合体系中加入 Lewis 酸,如镧系金属的三氟甲基磺酸盐 Y(OTf)₃ 或 Yb(OTf)₃^[7]。用 RAFT 聚合方法与镧系金属三氟甲基磺酸盐 Lewis 酸结合使用的策略也成功开发了 N,N-二甲基丙烯酰胺的聚合,得到聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)分子量可控($M_w/M_n = 1.2$),立构规整度 $m = 85\%$ ^[8]。将 RAFT 活性聚合与极性溶剂配用的方法也可以实现聚合过程中对聚合物分子量和立构规整度的同时控制。Okamoto 小组发现了在由 AIBN 引发 N-乙烯吡咯烷酮的聚合中,引入一种磺酸盐可以用来控制分子量($M_w/M_n = 1.2$),而且,加入体积庞大的氟代醇可以引起聚合物间同含量的增加($r = 63\%$)^[9],合成得到了不同分子量和立构规整度的聚 NVP。

丙烯腈分子上的氰基和被氰基活化的 α-质子的存在,加上聚丙烯腈较差的溶解性,使得丙烯腈的 RAFT 活性自由基聚合一直以来都具有挑战性。Matyjaszewski 课题组^[10]和 Qian 课题组^[11]报道了分别以 2-氰乙基二硫代苯甲酸酯和 2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯(CPDB)为链转移试剂的丙烯腈 RAFT 活性自由基聚合。Li 课题组^[12]报道了分别以二苄基三硫代碳酸酯和 2-氰基-2-丙基二硫代苯甲酸酯为链转移试剂的丙烯腈 RAFT 聚合。在这些报道中,所得聚丙烯腈的分子量接近理论分子量,分子量分布都较窄,然而所得聚丙烯腈的分子量都比较小。

本论文工作旨在探索一种新的 RAFT 活性自由基聚合体系用于丙烯腈的定向 RAFT 聚合。在

RAFT 聚合反应中,通常加入双硫酯衍生物作为链转移试剂^[2]。本文设计选用乙基黄原酸乙酸甲酯(MESA)作为丙烯腈 RAFT 聚合链转移剂。图 1 为 MESA 的结构式。实验室自行合成链转移剂 MESA,并进一步进行丙烯腈 RAFT 聚合,对聚合反应条件进行了优化,以期得到分子量可控、具有一定立构规整性的聚丙烯腈。

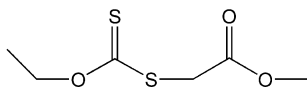


图 1 MESA 的结构式

Figure 1 Molecular structure of MESA

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯腈(AN):AR,国药集团上海化学试剂有限公司,使用前以 1mL/min~2mL/min 的速度通过装有强碱性阴离子交换树脂的色谱柱,收集的单体加入少量 FeCl_3 进行蒸馏,收集 76℃~78℃ 馏分,避光冷冻保存;碳酸乙烯酯(EC):AR,江苏泰兴凤明化工厂;偶氮二异丁腈(AIBN):AR,国药集团上海化学试剂有限公司,乙醇中重结晶;溴乙酸甲酯:AR,江苏盐城科利达化工有限公司;甲醇、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF):AR,中国杭州化学试剂有限公司;丙酮、KOH、二硫化碳:AR,上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇、正己烷:AR,南京化学试剂有限公司。

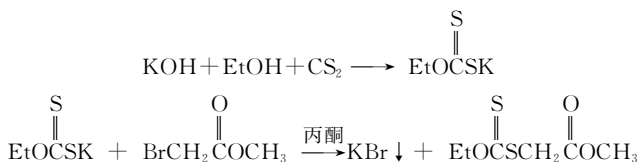
乙基黄原酸乙酸甲酯(MESA):根据文献报道方法合成^[13]。

1.2 实验仪器

标准无氧无水真空系统;自己组装;聚合管数根;油浴装置;电磁搅拌装置。

1.3 链转移试剂 MESA 的合成及其表征

1.3.1 MESA 的合成 MESA 的合成分两步进行,反应方程式为:



(1)乙基黄原酸钾的合成:室温下,40mL 乙醇和 5.61g KOH 依次加入 250mL 三颈瓶中,三颈瓶配有机械搅拌和恒压滴液漏斗。机械搅拌至 KOH 完全溶解。恒压滴液漏斗中装有 20mL 二硫化碳,缓慢滴入二硫化碳。保持搅拌,反应 5h。抽滤,得到的黄色固体即为乙基黄原酸钾。40℃ 真空烘干。

(2)MESA 的合成:取 5.2g 由(1)制得的乙基黄原酸钾,38mL 丙酮,加入 250mL 三颈瓶中,三颈瓶配有机械搅拌和恒压滴液漏斗、球形冷凝管。机械搅拌使乙基黄原酸钾完全溶于丙酮。恒压滴液漏斗中装有 3mL 溴乙酸甲酯,缓慢滴入溴乙酸甲酯。保持搅拌,反应 12h。抽滤,得黄绿色滤液。所得滤液用硅胶柱分离,以体积比为 12:1 的正己烷和乙酸乙酯混合液为展开剂,得到的淡黄色液体即是 MESA。

1.3.2 MESA 的表征 核磁共振测试:以氘代氯仿为溶剂,采用 Bruker DRX500 核磁共振仪测试所得样品的 ^1H NMR。

1.4 聚合反应和聚合物的表征

1.4.1 聚合反应 (1)RAFT 聚合实验:干燥的聚合管中依次加入一定比例的 MESA、AIBN、EC 和 AN。对聚合管进行三次冷冻-抽真空-解冻-充氮气循环。在氮气氛下密封,放入 60℃ 油浴。达到设定的反应时间,从油浴中拿出聚合管,打开封口,使反应体系接触空气终止反应。用 DMF 稀释反应物得到均相液,倒入大量甲醇中沉淀。沉淀物用甲醇和水($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=4/1$)的混合溶液洗涤多次,所得沉淀物 60℃ 真空干燥 48h。

(2)定向 RAFT 聚合实验:一定配比的 MESA、AIBN、EC 和 AN 加入到聚合管中,再向其中加入一定量的 Lewis 酸。以 1.4.1 中(1)的步骤,对聚合管进行预处理、聚合和最终的样品处理,得到一系列具有一定立构规整性的聚合产物聚丙烯腈。

1.4.2 聚合物的表征 称重法得到聚合反应的转化率。

聚丙烯腈的¹H NMR 图谱和¹³C NMR 谱由 Bruker-DRX500 核磁共振仪测得,DMSO-d₆ 作溶剂,化学位移 ppm,四甲基硅烷为内标。

聚丙烯腈的分子量和分子量分布由 Waters 1515 型凝胶色谱仪(GPC)测定,装备有 Waters 2414 示差检测器,两根 Waters Styragel 色谱柱。PS 为标样,色谱纯 DMF 为淋洗液,流速为 1 mL/min。所有样品的测试在 30℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 链转移剂 MESA 的表征

对所得淡黄色液体样品以氘代氯仿为溶剂进行¹H NMR 测试,测得的核磁数据为:

¹H NMR (CDCl₃):δ=1.44 (t,3H,CH₃—CH₂),3.78 (s, 3H,CO₂CH₃),3.93 (s,2H,CH₂),4.66 (q,2H,CH₂—CH₃)。与文献报道的 MESA 的核磁数据一致,因此所制得样品为 MESA。图 2 为样品的¹H NMR 谱图。

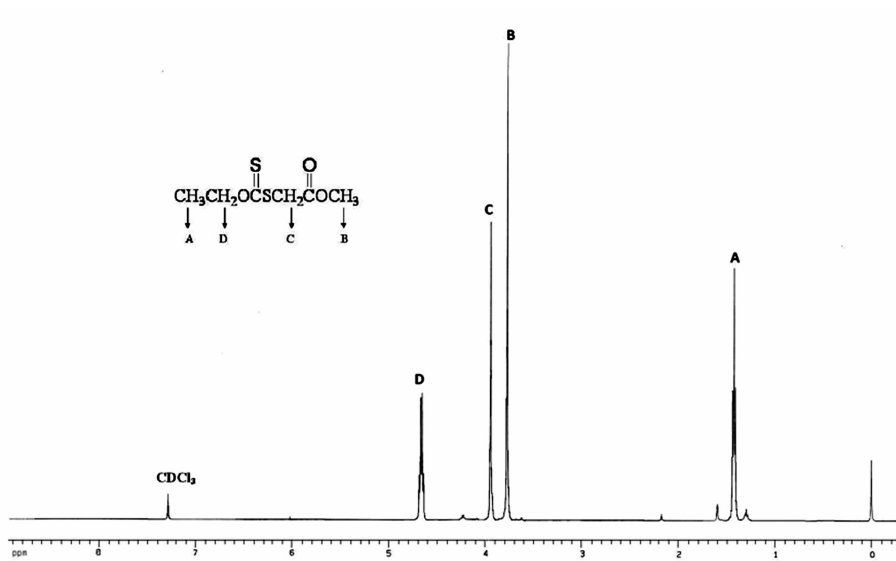


图 2 MESA 的¹H NMR 谱图,氘代氯仿为溶剂

Figure 2 ¹H NMR spectrum of MESA (CDCl₃ as solvent)

2.2 丙烯腈的 RAFT 聚合

为了利用 RAFT 活性自由基聚合方法得到分子量可控、窄分子量分布的聚丙烯腈,以 MESA 为链转移剂进行了丙烯腈的 RAFT 聚合,反应温度为 60℃,所采用的[AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀投料比为 2500:5:1。表 1 是丙烯腈 RAFT 聚合实验结果。

在 RAFT 活性自由基聚合中,反应条件的优化可增加中间自由基的断裂反应效率,改善对聚合产物分子量和分子量分布的控制。在本实验中,研究了单体浓度对丙烯腈 RAFT 聚合过程的影响,所用单体浓度分别为 8.00、4.00、2.00 和 0.80mol/L。为了与丙烯腈的 RAFT 聚合结果相比较,还进行了单体浓度为 4.00mol/L 的丙烯腈的普通自由基聚合。

表 1 丙烯腈的 RAFT 聚合^a

Table 1 RAFT Polymerization of AN Under Different Reaction Conditions^a

序号	单体浓度 mol/L	[AN] ₀ /[MESA] ₀ /[AIBN] ₀	转化率 ^b /%	反应时间/h	M _n ^c (×10 ⁵)	PDI ^c
1	8.00	2500:5:1	13.50	20	0.65	1.51
2	8.00	2500:5:1	22.70	48	0.74	1.55
3	4.00	2500:5:1	18.70	48	0.61	1.38
4	4.00	2500:0:1	39.80	48	6.90	3.12
5	2.00	2500:5:1	21.10	48	0.58	1.22
6	0.80	2500:5:1	7.50	48	0.52	1.12
7	0.80	2500:5:1	23.50	120	0.56	1.15

^a以 MESA 为链转移剂,以碳酸乙烯酯为溶剂,反应温度为 60℃;^b以称重法算得;^c由 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪测得。

单体浓度为 8.00mol/L 时(表 1,序号 1),反应 20 h,单体转化率达到 13.5%,所得聚丙烯腈的数均分子量为 6.50×10⁴g/mol,分子量分布为 1.51。该结果与已报道的聚丙烯腈的 RAFT 聚合结果相比,数均分子量大很多(在目前相关报道中^[10~12],所得窄分子量分布的聚丙烯腈分子量最高为 3.28×10⁴g/mol),但分子量分布相对较宽。考虑到降低单体浓度可以降低聚合体系粘度,有利于对聚合过程的控制,得到窄分子量分布的聚合产物,因此,我们降低了单体浓度,以期进一步降低聚合产物的分子量分布,得到高分子量、窄分子量分布的聚丙烯腈。由表 1 中序号 2,3,5,6 反应数据可以看出,当聚合温度和 [AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀ 配比相同时,随着单体浓度的下降,聚合产物的分子量分布由 1.55 降低到 1.12,产物聚丙烯腈的分子量也由 7.4×10⁴g/mol 降低到 5.2×10⁴g/mol。当单体浓度降低至为 0.80mol/L 时(表 1,序号 7),反应 120h,单体转化率为 23.50%,所得聚丙烯腈的数均分子量为 5.60×10⁴g/mol,分子量分布为 1.15。而单体浓度为 4.00mol/L 的丙烯腈普通自由基聚合(表 1,序号 4)结果为:反应 48h,丙烯腈的转化率为 39.80%,数均分子量为 6.90×10⁵g/mol,分子量分布为 3.12。

由单体浓度分别为 8.00、4.00、2.00 和 0.80mol/L 的丙烯腈 RAFT 聚合结果与丙烯腈的普通自由基聚合结果相比较可知,在丙烯腈自由基聚合中,链转移剂 MESA 的加入,有效地控制了聚合反应的进行,使聚合产物的数均分子量由 10⁵ 数量级下降到 10⁴,分子量分布由 3.12 减小至最低 1.15。在有链转移剂 MESA 参与的自由基聚合反应过程中,所加入的链转移试剂与增长链自由基形成休眠的中间体,限制了增长链自由基之间的不可逆双基终止副反应。这种休眠的中间体可自身裂解,从对应的硫原子上再释放出新的活性自由基,结合单体形成增长链,加成或断裂的速率要比链增长的速率快得多,乙基黄原酸乙酸甲酯在活性自由基与休眠自由基之间迅速转移,使聚合产物分子量分布降低,聚合过程体现“活性”特征,成功合成出高分子量、窄分子量分布的聚丙烯腈。而且,与目前所有已报道的用 RAFT 聚合方法得到的窄分子量分布(<1.5)聚丙烯腈相比^[10~12],单体浓度为 0.80mol/L 时,所得的聚丙烯腈分子量分布很窄(PDI=1.15),数均分子量最高。

图 3 是单体浓度分别为 8.00、4.00、2.00 和 0.80mol/L 的丙烯腈 RAFT 聚合以及普通自由基聚合所得产物的 GPC 图。从图中可以看出,有链转移剂 MESA 参与的丙烯腈 RAFT 聚合所得到的聚丙烯腈谱图均呈现出典型的单峰,产物具有较窄的分子量分布,而普通自由基聚合产物对应的 GPC 谱图出现明显的肩峰。

由 RAFT 聚合机理可知,用 RAFT 聚合方法得到的聚合物链两端会带有所用链转移剂的分子片段。对以 MESA 为链转移剂、单体浓度为 0.80mol/L 时丙烯腈 RAFT 聚合所得的聚丙烯腈进行¹H NMR 测试,图 4 为测得的¹H NMR 谱。但从该样品的¹H NMR 谱上,看不到链转移剂 MESA 分子所含有的 H 的信号峰,这可能是由于用于测试的聚丙烯腈数均分子量高达 5.60×10⁴ g/mol,重复结构单元数接近 1056,分子链端的 MESA 分子片段的 H 与主链上的 H 相比数量太少的缘故。

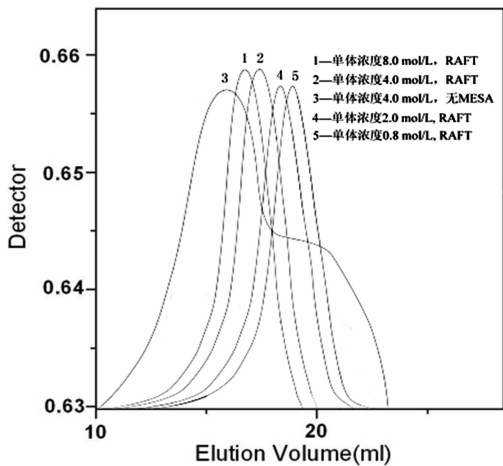
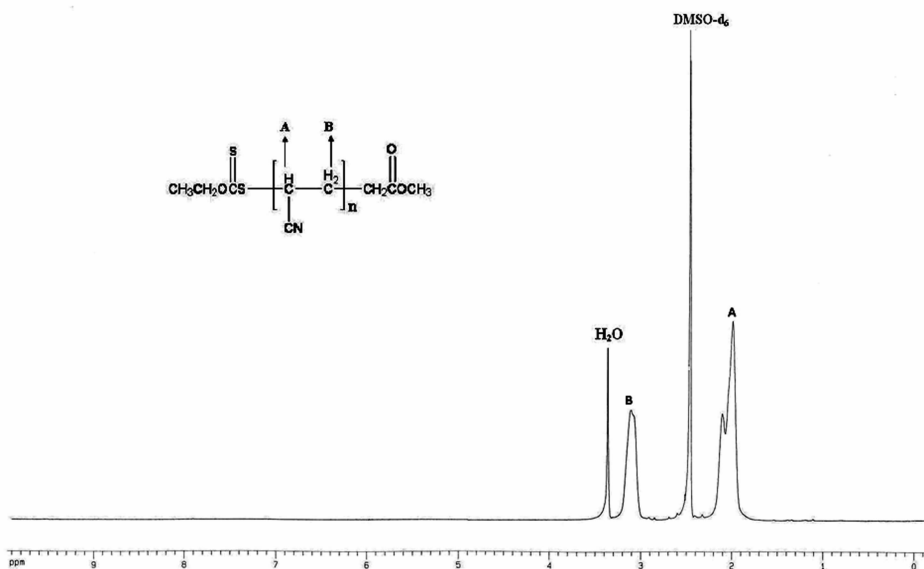


图 3 在不同单体浓度下,60℃聚合温度时丙烯腈 RAFT 聚合以及普通自由基聚合所得产物的 GPC 谱图
Figure 3 GPC traces of PAN obtained in the polymerizations of AN in presence/absence of the chain transfer agent MESA



^a以 MESA 为链转移剂、碳酸乙乙烯酯为溶剂,单体浓度为 0.80mol/L,[AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀为 2500:5:1、60℃条件下的丙烯腈的 RAFT 聚合。

图 4 聚丙烯腈^a的¹H NMR 谱, DMSO-d₆ 为溶剂
Figure 4 ¹H NMR Spectrum of PAN (DMSO-d₆ as solvent)

2.3 丙烯腈的定向 RAFT 聚合

以 MESA 为丙烯腈 RAFT 聚合的链转移剂,以 Lewis 酸 AlCl₃ 为聚合产物立构控制剂,原料配比 [AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀为 2500:5:1,60℃下,在 4 种单体浓度下进行了不同 AlCl₃ 加入量的丙烯腈的 RAFT 聚合,以研究不同单体浓度和不同 AlCl₃ 加入量对聚合反应的影响。实验结果列于表 2。

由表 2 可知,单体浓度为 8.00mol/L,无 AlCl₃ 加入的丙烯腈 RAFT 聚合(表 2,序号 1),反应 20h,单体转化率为 13.50%,反应所得聚丙烯腈的数均分子量为 6.50×10⁴ g/mol,分子量分布为 1.51,立构组成为 rr:mr:mm=22.4%/50.5%/27.1%。在其它聚合条件相同的情况下,向该 RAFT 聚合体系中加入单体摩尔量 3%的 AlCl₃,单体转化率增加至 19.95%,所得聚丙烯腈的数均分子量增加至 1.59×10⁵ g/mol,分子量分布变宽至 1.76,立构组成变为 rr:mr:mm=16.3%/51.5%/33.2%。这可能是由于在该丙

烯腈 RAFT 聚合条件下, AlCl_3 的加入, 一方面可能会与链转移剂 MESA 发生相互作用, 使部分活性自由基淬灭, 影响了链转移剂在活性自由基与休眠种之间转移, 使聚合产物的分子量增加和分子量分布略有变宽。另一方面, 与单体和增长链端形成络合作用, 使所得聚丙烯腈的全同立构指数由 27.1% 增加至 33.2%。

表 2 AlCl_3 存在下的丙烯腈的 RAFT 聚合^a
Table 2 RAFT polymerization of AN in the presence of Lewis acid AlCl_3 ^a

序号	单体浓度 mol/L	$[\text{AN}]_0/[\text{MESA}]_0$ $/[\text{AIBN}]_0$	$[\text{AlCl}_3]_0$ $/[\text{AN}]_0$	转化率 ^b / %	反应时间/ h	rr ^d / %	mr ^d / %	mm ^d / %	M_n^c ($\times 10^5$)	PDI ^c
1	8.00	2500:5:1	0	13.50	20	22.4	50.5	27.1	0.65	1.51
2	8.00	2500:5:1	3%	19.95	20	16.3	51.5	33.2	1.59	1.76
3	0.80	2500:5:1	0	23.50	120	22.8	50.4	26.8	0.56	1.15
4	0.80	2500:5:1	3%	0	120	—	—	—	—	—
5	4.00	2500:5:1	0	18.70	48	22.8	51.0	26.2	0.61	1.38
6	4.00	2500:5:1	3%	20.13	48	17.1	50.3	32.6	0.97	1.38
7	2.00	2500:5:1	0	21.10	48	23.0	49.2	27.8	0.58	1.22
8	2.00	2500:5:1	3%	23.61	48	17.1	50.8	32.1	0.65	1.31
9	4.00	2500:0:1	0	39.80	48	22.9	50.6	26.5	6.90	3.12
10	4.00	2500:0:1	3%	41.79	48	24.5	49.4	26.1	10.5	4.76

^a以 MESA 为链转移剂、碳酸乙烯酯为溶剂, 反应温度为 60℃; ^b以称重法算得; ^c由 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪测得; ^d由 Bruker DRX500 核磁共振仪测得聚丙烯腈的 ^{13}C NMR 谱计算得到。

在 Lewis 酸 AlCl_3 存在下, 丙烯腈 RAFT 聚合链增长示意图见图 5。在聚合过程中, 由于单体丙烯腈中氰基是强极性基团, Lewis 酸 AlCl_3 会和单体丙烯腈或聚合物增长链端形成络合作用, 通过 Lewis 酸与聚合物链端或丙烯腈悬垂基团氰基的相互作用, 迫使丙烯腈单体在加成过程中, 以内消旋构型方式进行链增长, 从而引发丙烯腈的定向聚合, 提高了聚合产物聚丙烯腈的立构规整性。

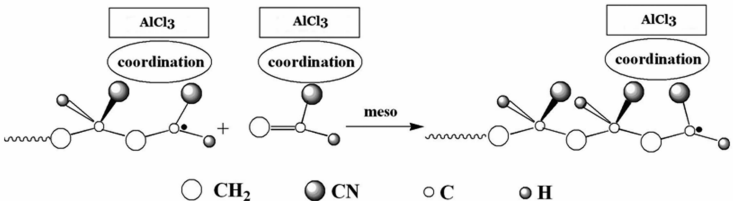


图 5 AlCl_3 存在下的丙烯腈 RAFT 聚合链增长示意图
Figure 5 Radical propagation in the presence of Lewis acid AlCl_3 in RAFT polymerization of AN

与单体浓度为 8.00mol/L 的聚合体系反应结果相似, 当单体浓度为 4.00mol/L 和 2.00mol/L 时, RAFT 聚合体系中加入单体摩尔量 3% 的 AlCl_3 , 与无 AlCl_3 加入的丙烯腈 RAFT 聚合体系相比, 单体转化率和所得聚丙烯腈的数均分子量均有所增加, 但是, 聚丙烯腈的全同立构指数则增加至 32.1%~32.6%, 而且, 聚合产物分子量分布宽度介于 1.31~1.38 之间, 聚合反应保持着一定的可控性。

当单体浓度下降为 0.8mol/L 时进行丙烯腈的 RAFT 聚合, 发现加入单体摩尔量 3% 的 AlCl_3 , 聚合反应不能进行, 无聚丙烯腈生成(表 2, 序号 4)。而相同单体浓度下, 未加入 AlCl_3 的丙烯腈的 RAFT 聚合生成了窄分子量分布(PDI=1.15)、较高数均分子量($M_n=5.60 \times 10^4 \text{ g/mol}$)的聚丙烯腈。结果表明, 在低单体浓度下, 无 AlCl_3 存在时, 以 MESA 为链转移剂的丙烯腈 RAFT 聚合可得到分子量和分子量分

布都可控的产物。而在单体浓度为 0.8mol/L 时加入 AlCl_3 使聚合反应难以进行,其原因可能是在低单体浓度(0.8mol/L)时,相应的增长链自由基浓度很低,使聚合速度大大减慢,而且 AlCl_3 的加入进一步减少了活性自由基的浓度。

为了与丙烯腈的 RAFT 聚合相比较,进行了单体浓度为 4.00mol/L 的丙烯腈普通自由基聚合(表 2,序号 9),并在丙烯腈普通自由基聚合中加入单体摩尔量 3% 的 AlCl_3 ,研究 AlCl_3 的加入对丙烯腈普通自由基聚合的影响(表 2,序号 10)。在丙烯腈普通自由基聚合中,反应 48h,单体转化率为 39.80%,所得聚丙烯腈的数均分子量为 $6.90 \times 10^5 \text{ g/mol}$,分子量分布为 3.12,立构组成 $\text{rr}:\text{mr}:\text{mm}=22.9\%/50.6\%/26.5\%$ 。其它聚合条件相同的情况下,向该普通自由基聚合体系中加入单体摩尔量 3% 的 AlCl_3 ,单体转化率增加至 41.79%,所得聚丙烯腈的数均分子量增加至 $1.05 \times 10^6 \text{ g/mol}$,分子量分布变宽至 4.76,立构组成为 $\text{rr}:\text{mr}:\text{mm}=24.5\%/49.4\%/26.1\%$,与无 AlCl_3 加入的普通自由基聚合产物的立构组成相比无明显变化。这说明在普通自由基聚合中 AlCl_3 的加入,一方面可能降低了引发效率,增加了双基终止和链转移的可能性,使聚合产物的分子量增加和分子量分布变宽;另一方面,对所得聚丙烯腈的立构组成无明显影响。

活性聚合产物的分子量分布通常要求小于 1.5。目前将丙烯腈 RAFT 聚合和 AlCl_3 配合使用,以同时控制聚合产物分子量和立构规整性的较好实验结果为:所得聚丙烯腈数均分子量为 $6.1 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$,全同立构组成为 $\text{mm}=32.1\% \sim 32.6\%$,聚合产物分子量分布宽度介于 1.31~1.38 之间。此前,唯一报道运用活性自由基聚合与定向聚合相结合的方法合成具有一定立构规整度的聚丙烯腈的 Lu 课题组^[14]在原子转移自由基聚合(ATRP)体系中加入 Lewis 酸,合成了同时具有窄分子量分布和一定立构规整度的聚丙烯腈($\text{mm}=0.32$)。本实验中通过 RAFT 聚合与 Lewis 酸的配合使用,得到了具有相似立构规整度的聚丙烯腈,但是,与 ATRP 聚合方法相比,RAFT 聚合体系颜色相对纯净、聚合产物后处理过程中免去了除去 ATRP 产物中混杂有过渡金属离子的繁杂程序。虽然目前在 RAFT 聚合体系中通过加入 Lewis 酸实现对聚合产物聚丙烯腈的立构规整性的控制工作已经取得一定的进展,仍需要进一步对聚合条件进行优化,以合成出窄分子量分布、立构组成改善的聚丙烯腈。

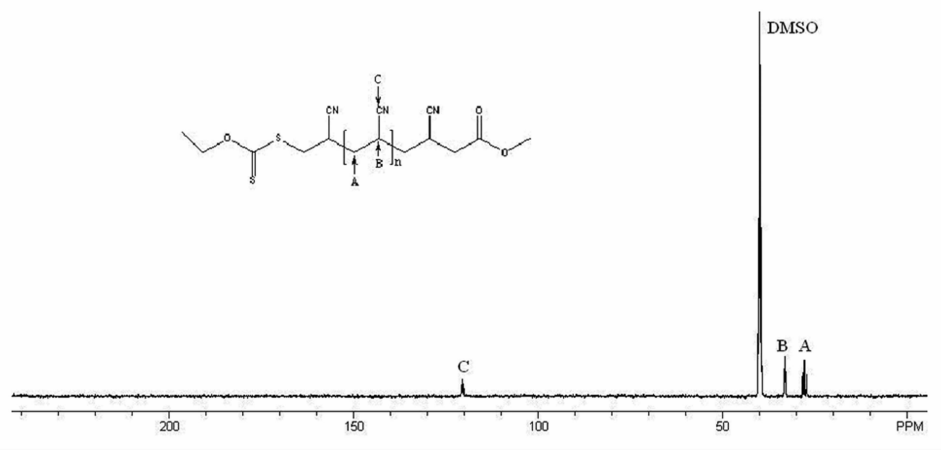
聚丙烯腈立构组成由样品的 ^{13}C 核磁共振谱测得。图 6 为以 MESA 为链转移剂、以碳酸乙烯酯为溶剂、单体浓度为 0.8mol/L、 $[\text{AN}]_0/[\text{MESA}]_0/[\text{AIBN}]_0$ 投料比为 2500:5:1、温度为 60℃ 的聚合条件下制得聚丙烯腈的 ^{13}C NMR 谱。在聚丙烯腈的碳谱上,从高场到低场出现的三个峰依次为次甲基碳峰、亚甲基碳峰、氰基碳峰。次甲基碳和氰基碳信号被报道可以用来确定聚丙烯腈的立构组成情况^[15]。本文仅研究了次甲基碳的信号。聚丙烯腈的构型使得次甲基碳信号裂分为以化学位移 27.8ppm 为中心的三个峰。全同(mm)信号峰出现在 27.2ppm,低场方向依次为无规(mr)和间同(rr)信号。

图 7 为无 AlCl_3 或有 AlCl_3 存在下丙烯腈 RAFT 聚合和普通自由基聚合所得聚丙烯腈样品碳谱的次甲基信号放大图,反映了 AlCl_3 的加入对丙烯腈 RAFT 聚合和普通自由基聚合的聚合产物立构的影响。立构组成由次甲基分裂出的各峰的强度计算得到。

3 结论

(1)以 MESA 作为链转移剂,以碳酸乙烯酯为溶剂,在单体浓度为 0.80mol/L、反应温度为 60℃、原料配比 $[\text{AN}]_0/[\text{MESA}]_0/[\text{AIBN}]_0$ 为 2500:5:1 的聚合条件下,成功合成出较高分子量($M_n=5.60 \times 10^4 \text{ g/mol}$)、窄分子量分布($\text{PDI}=1.15$)的聚丙烯腈;

(2)在各单体浓度的 RAFT 聚合中,加入单体摩尔量 3% 的 AlCl_3 ,得到聚丙烯腈数均分子量为 $6.1 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$,全同立构组成为 $\text{mm}=32.1\% \sim 32.6\%$,聚合产物分子量分布宽度介于 1.31~1.38 之间,从而实现了在 RAFT 活性聚合体系中通过 Lewis 酸的作用合成得到具有一定立构规整性的聚丙烯腈。



^a以 MESA 为链转移剂、碳酸乙烯酯为溶剂、单体浓度为 0.80 mol/L、[AN]₀/[MESA]₀/[AIBN]₀为 2500:5:1、60℃的聚合条件下进行的丙烯腈 RAFT 聚合。

图 6 聚丙烯腈^a的¹³C NMR 谱(DMSO-d₆ 为溶剂)

Figure 6 ¹³C NMR Spectrum of PAN (DMSO-d₆ as solvent)

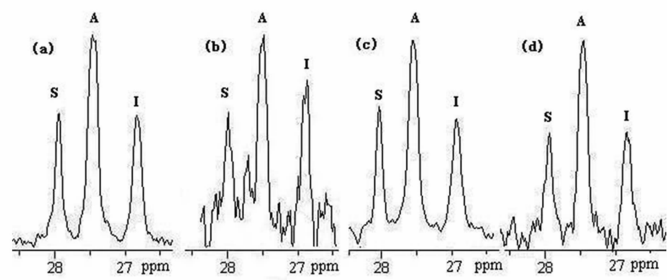


图 7 聚丙烯腈¹³C NMR 谱的次甲基信号

(a)丙烯腈 RAFT 聚合,无 AlCl₃; (b)丙烯腈 RAFT 聚合,[AlCl₃]₀/[AN]₀为 3/100; (c)丙烯腈普通自由基聚合,无 AlCl₃; (d)丙烯腈普通自由基聚合,[AlCl₃]₀/[AN]₀为 3/100; (e)S:间同, A:无规, I: 全同。

Figure 7 Expanded methine signals of the ¹³C-NMR spectra of (a) PAN obtained via RAFT in the absence of AlCl₃, (b) PAN obtained via RAFT with a ratio AlCl₃/[AN]₀ of 3/100, (c) PAN obtained via traditional radical polymerization in the absence of AlCl₃, and (d) PAN obtained via traditional radical polymerization with a ratio AlCl₃/[AN]₀ of 3/100 (S=syndiotactic, A=atactic, and I=isotactic).

参考文献：

[1] Matyjaszewski K, Tsarevsky N V. J Am Chem Soc, 2014, 136(18): 6513~6533.
[2] Dong H C, Tang W, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2007, 40(9): 2974~2977.
[3] Satoh K, Kamigaito M. Chem Rev, 2009,109(11): 5120~5156.
[4] Braunecker W A, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2007. 32 (1): 93~146.
[5] Hirano T, Ishii S, Kitajima H, Seno M, Sato T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 50~62.
[6] Suito Y, Isobe Y, Habaue S, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40, 2496~2500.
[7] Ray B, Isobe Y, Morioka K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Okamoto Y. Macromolecules, 2003, 36(3): 543~545.
[8] Lutz J F, Neugebauer D, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 2003, 125: 6986~6993.
[9] Wan D C, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. Macromolecules, 2005, 38: 10397~10405.
[10] Tang C B, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2003, 36: 8587~8589.
[11] An Q F, Qian J W, Yu L Y, Luo Y W, Liu X X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43:1973~1977.

- [12] Liu X H, Li Y G, Lin Y, Li Y S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(7): 1272~1281.
- [13] Stenzel M H, Cummins L, Roberts G E, Thomas P, Philipp V D. Macromol Chem Phys, 2003, 204:1160~1168.
- [14] Jiang J G, Lu X Y, Lu Y. J App Polym Sci, 2010, 116: 2610~2616.
- [15] Matsuzaki K, Okada M, Uryu T. J Polym Sci Part A-1: Polym Chem, 1971, 9: 1701~1714.

Preparation of Stereospecific Polyacrylonitrile via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization

TENG Ye-fang

(Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: Stereospecific Polyacrylonitrile was prepared via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The chain transfer agent methyl (ethoxycarbonothioyl) sulfanyl acetate (MESA) was synthesized and characterized with ^1H NMR. Polymerizations of acrylonitrile of different feeding ratio with MESA as the chain transfer agent and Ethylene carbonate as solvent were carried out at 60°C , affording polyacrylonitrile with higher molecular weight ($M_n = 5.60 \times 10^4$ g/mol) and narrower polydispersity ($\text{PDI} = 1.15$). The RAFT polymerizations of acrylonitrile in presence of AlCl_3 were further undertaken in order to synthesize PAN with simultaneously controlled molecular weight and tacticity. The influence of the amount of the added Lewis acids and different monomer concentration on the polymerization was studied. The addition of AlCl_3 in RAFT of acrylonitrile led to polyacrylonitrile with higher molecular weight ($M_n = 6.1 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4$ g/mol), narrower polydispersity index ($\text{PDI} = 1.31 \sim 1.38$) and an improved meso content ($\text{mm} = 32.1\% \sim 32.6\%$) under the optimum reaction condition used.

Key words: Living radical polymerization; RAFT; Stereospecific; Polyacrylonitrile