

乳液体系中的 RAFT 可控/活性自由基聚合研究进展

周晓东, 倪沛红^{*}

(苏州大学化学化工学院, 江苏省有机合成重点实验室, 苏州 215123)

摘要: 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)是新近发展起来的可控/活性自由基聚合方法。由于该方法具有适用单体范围广、反应条件温和、可采用多种聚合实施方法等优点, 已成为一种有效的分子设计手段。本文总结了近几年文献报道的在乳液和细乳液体系中实施 RAFT 聚合反应的研究进展, 对非均相体系的稳定性、聚合反应过程中的动力学特点、以及聚合产物的分子量及其分布等方面的研究进行了综述。

关键词: 乳液聚合; 细乳液聚合; 可逆加成-断裂链转移(RAFT); 活性聚合

引言

传统的自由基聚合由于慢引发、快增长、速终止的特点, 难以获得分子量可控及分子量分布可控的聚合物, 也不能合成嵌段共聚物和精致结构的聚合物。而各种活性自由基聚合方法却能克服上述不足。近年来, 先后出现了多种活性自由基聚合体系, 例如: TEMPO 稳定自由基存在下的可控自由基聚合^[1]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[2]和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[3~5]。

RAFT 可控/活性自由基聚合方法是在传统的自由基聚合体系中加入二硫代酯类化合物作为链转移剂, 通过可逆加成-断裂链转移聚合机理得到“活性”聚合物链, RAFT 聚合的一般机理如图 1 所示。^[4]

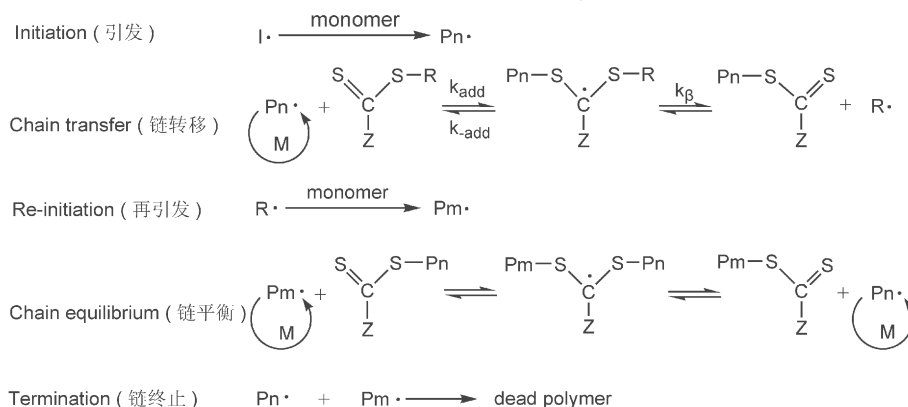


图 1 RAFT 聚合反应机理^[4]

Figure 1 Mechanism of the RAFT polymerization process^[4]

RAFT 聚合适用的单体范围广, 带有羧基、羟基、叔胺基等官能团的单体都可以通过这种方法实现聚合。聚合过程中, 二硫代酯基 $S=C(Z)S$ -在活性链和休眠种之间转移, 使得聚合物链保持活性, 由此可以合成各种结构精致、且具有可控分子量和窄分子量分布的嵌段^[6~9]、星型^[10~13]、接枝^[14]等特殊结构的聚合物。与均相聚合相比, 常规乳液聚合以水为反应介质, 可以在低粘度、易散热的条件下合成出高固含量的聚合物, 且聚合速率快。因此, 乳液聚合已经成为工业上广泛使用的聚合方法, 其产物也被应用于许多领域。最近, 在乳液和细乳液体系中进行活性自由基聚合的研究已受到关注^[15, 16]。研究乳液和细乳液体

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20276044), 江苏省高校自然科学研究指导性计划项目(03KJD150188);

作者简介: 周晓东, 男, 硕士研究生, 研究方向为乳液体系的活性聚合。

^{*} 联系人, Email: phni@suda.edu.cn.

系中的 RAFT 可控活性自由基聚合将具有重要的理论意义和潜在的应用前景。

1 乳液体系中的 RAFT 聚合

在本体和溶液体系中进行 RAFT 可控活性自由基聚合时, 要实现对其分子量及其分布的控制, 获得预期分子量和相对窄分子量分布的聚合物, 就必须严格控制自由基浓度比 RAFT 试剂浓度低得多, 降低双基终止反应的几率。但是, 这样会导致 RAFT 聚合反应速率很低。研究者们试图通过在乳液体系中进行 RAFT 聚合解决上述问题^[17]。因为乳液聚合中自由基的隔离效应使它们分别处于单独的聚合场所, 这样就降低了自由基之间因相互碰撞而终止的几率。因此, 即使体系在较高的自由基浓度下, 终止速率也较低。基于这一特点, 通过选择合适的乳化剂和引发剂种类, 调节其浓度, 理应可以大大提高乳液体系 RAFT 可控活性自由基聚合的速率。

一些研究发现, 在分散体系中实施活性自由基聚合, 为了获得窄分子量分布的聚合物, 要求在聚合反应初期, RAFT 试剂应在聚合场所中全部发生反应, 这样所有的活性链和休眠种都经历相同的反应时间, 最终得到窄分子量分布的聚合物^[18]。但是, 乳液聚合中, 只有部分 RAFT 试剂存在于聚合场所(胶束)中, 有很大一部分 RAFT 试剂溶解在单体液滴中, 不能起到链转移剂的作用, 这与上述要求相违背; 而且, RAFT 试剂在聚合场所中的不均匀分布同样也会导致分子量分布变宽。

双膜理论^[19]提出, RAFT 试剂从单体液滴向乳胶粒扩散的速率应与 RAFT 试剂的转移速率相当。因此, 只有当所使用的 RAFT 试剂有比较高的扩散系数时, 聚合反应才能在有单体液滴存在下呈现活性特征。为了探究乳液体系中 RAFT 聚合的机理, Monteiro 等^[20]设计了种子乳液聚合。他们采用常规乳液聚合的方法先制备 PMMA 种子, 粒径约为 20 nm, 然后采用“饥饿滴加法”连续加入单体苯乙烯和链转移剂黄原酸酯进行乳液聚合。他们发现, 当苯乙烯单体转化率约 10% 时, 即乳液聚合体系从第 II 阶段过渡到第 III 阶段时, 由于 RAFT 试剂在水中的溶解度很小, 它们从单体液滴通过水相向乳胶粒内迁移的速率很慢, 从而相互凝结形成红色絮状物。核磁共振和凝胶渗透色谱分析表明, 这种红色絮状物主要是低分子量的端基为二硫代酯基团的聚苯乙烯。

乳液聚合初期的成核过程是相当复杂的, 所以要研究 RAFT 乳液聚合初期的情形非常困难。为了避免复杂的成核过程, 罗英武通过 Monte Carlo 技术, 模拟苯乙烯在二硫代苯甲酸-1-苯基乙醇酯存在下进行 RAFT 种子乳液聚合反应初期的情形, 探讨引入 RAFT 试剂对聚合反应动力学的影响^[21]。监测 Monte Carlo 模拟过程, 不仅发现了存在一个可随引发剂浓度变化的诱导期, 同时也能解释诱导期后聚合速率下降的现象。在诱导期内, 自由基在粒子中停留的时间很短, 仅为 0.15 s, 表明自由基很容易逃逸, 粒子在绝大多数时间内处于无自由基状态。其主要原因在于链转移速率常数远大于链增长速率常数, 逃逸速率常数相对于加成速率常数大得多, 使得粒子中只要有少量的初始 RAFT 试剂存在, 自由基就很容易逃逸, 从而终止粒子内反应。

Uzılina 等^[22]以硫代苯甲酰巯基乙酸为 RAFT 试剂, 在乳液体系中进行苯乙烯 RAFT 聚合。实验结果表明, 体系存在明显的阻聚现象, 聚合速率慢, 分子量不可控, 并且, 分子量分布较宽。他们也观察到乳液不稳定, 大量的红色絮凝物从水相中沉淀下来。这表明 RAFT 试剂的加入对乳液体系的稳定性和聚合反应动力学都有很大的影响。该研究小组认为, 乳液体系中 RAFT 聚合存在不稳定的问题是由于 RAFT 试剂在水中的溶解度较小所致。他们提出, 增加 RAFT 试剂在水中的溶解度, 可以加速小分子 RAFT 试剂从单体液滴经水相向乳胶粒的迁移速率, 并可以使在水相中均相成核形成的低聚物 RAFT 链向乳胶粒迁移。该研究小组将 RAFT 试剂(1) $\text{Ph}(\text{C}=\text{S})\text{SCH}_2\text{COOH}$ 与水溶性引发剂偶氮二(2-甲基丙脒二盐酸盐)(V50)反应, 获得水溶性的 RAFT 试剂(2) $\text{Ph}(\text{C}=\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2$, 如图 2 所示。将这种新型的水溶性 RAFT-2 用于苯乙烯的 RAFT 乳液聚合, 发现聚合反应的控制性较好, 如图 3 所示。分子量随转化率线性增加, 实测分子量与理论分子量非常接近, 反应后期没有红色絮凝物产生。

虽然使用水溶性 RAFT-2 在乳液体系中获得了较好的稳定性, 但是聚合物的分子量分布仍较宽

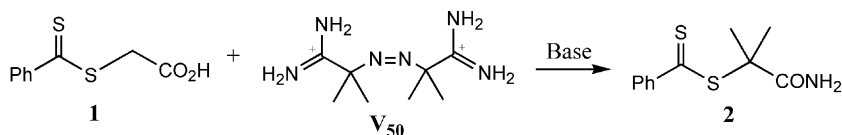
图2 水溶性 RAFT 试剂 **2** 的合成^[22]

Figure 2 The synthesis of water soluble RAFT agent **2**^[22]

(PDI > 1.5)。其原因可能是由于离去基团 R° 的亲水性较高,在聚合过程中容易从乳胶粒中逃逸出来与水相中的自由基发生双基终止,从而导致总的聚合速率明显降低,分子量分布变宽。考虑到 RAFT 试剂在水中溶解度较大时,有很大一部分链转移反应在水相中进行,低分子量的自由基要经过较长时间才能扩散进入胶束或者乳胶粒中,在这种情况下,RAFT 试剂成为非常明显的阻聚剂,降低了聚合反应的速率^[23]。

Prescott 等^[23]首先在常规乳液中合成了聚苯乙烯种子乳液, 然后以苯基二硫代醋酸(异丙苯基)酯(PPPDTA)为 RAFT 试剂, 在聚苯乙烯种子乳液中加入大量的有机助溶剂(例如丙酮), 加速了水相中 RAFT 试剂向乳胶粒中的迁移速率, 使得 RAFT 试剂在苯乙烯单体加入前几乎全部分布在聚苯乙烯种子中, 消除了聚合过程中 RAFT 试剂在单体液滴和乳胶粒种子之间的连续迁移, 成功地避免了红色絮状物的生成。聚苯乙烯的数均分子量随转化率线性增长, 分子量分布也较窄($1.1 < \text{PDI} < 1.4$), 呈现很好的活性聚合特征。但是, 这种聚合方法操作相当繁琐, 溶胀了 RAFT 试剂的种子在二次聚合之前需旋转蒸发除去体系中的丙酮溶剂。另外, 由于乳胶粒种子是采用传统的自由基聚合方法得到的, 所以有死聚合物生成。

Ferguson 等^[24]报道了一种新型的 RAFT 乳液聚合技术,他们采用两亲性 RAFT 试剂(如图 4 所示),这种 RAFT 试剂既能在水相中调控聚合,也能在油相中调控聚合。首先在水溶液中进行水溶性单体丙烯酸

(AA) 的 RAFT 聚合, 得到低聚物 (AA)_x-RAFT, 电子喷射质谱分析得到 $x=5$ 。然后可控地加入疏水性单体丙烯酸丁酯 (BA), 得到低聚物 (AA)_x-(BA)_y-RAFT, 这种两亲性的低聚物在水相中形成刚性胶束。当 y 增大时, (AA)_x-(BA)_y-RAFT 不会从刚性胶束中解离出来。这种胶束也可以认为是种子, 再向包含 RAFT 试剂的种子中连续滴加疏水性单体丙烯酸丁酯, 可以实现种子乳液聚合。而这种乳液聚合中并未加入任何乳化剂却能提供很好的乳液稳定性, 聚合结束后也未观察到油相分离。凝胶渗透色谱分析表明, 分子量随转化率线性增加, 分子量分布小于 1.5, 呈现较好的活性聚合特征。同时, 用这种种子乳液聚合方法得到的粒径分布比较均匀。如果在种子乳液中加入疏水性单体苯乙烯^[2], 则形成核壳结构的三嵌段聚合物 PAA-*b*-PBA-*b*-PS。每条分子链都是从粒子的核经过壳层扩展到粒子的表面, 如图 5 所示。

Monteiro 等^[29]以 SDS 为乳化剂,在黄原酸酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}=\text{S})\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 存在下进行苯乙烯乳液聚合。实验结果表明:黄原酸酯对聚苯乙烯胶粒子的粒径分布、聚合速率和分子量分布都有影响。以反应得到的二硫代酯封端的聚苯乙烯 (RAFT-PS) 为种子,分别用“一次投料法”和“饥饿法”滴加丙烯酸丁酯 (BA)

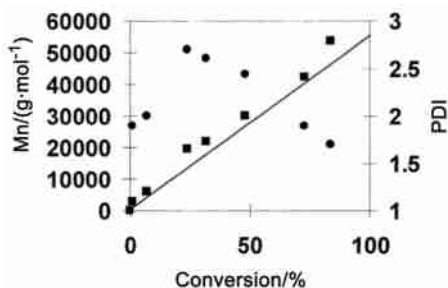


图3 RAFT-2 存在下苯乙烯聚合分子量(M_n)和
多分散指数(PDI) 随转化率变化关系^[22]

Figure 3 M_n (■) and PDI (●) versus conversion for styrene polymerization in the presence of RAFT-2 [22]

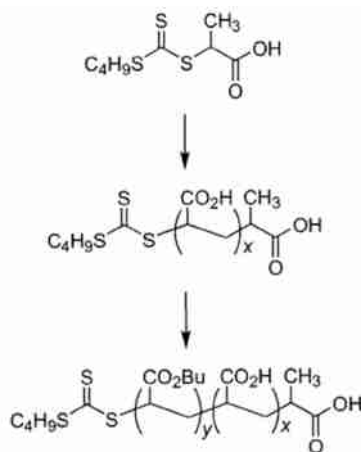
图 4 合成嵌段共聚物的 RAFT 试剂及反应过程^[24]

Figure 4 RAFT agent used in the synthesis of block copolymers and the reaction scheme^[24]

和甲基丙烯酸-2-(乙酰基乙酰氧基)乙酯(AAEMA)混合单体,制得了核壳结构的嵌段共聚物 PS-*b*-P(BA-*co*-AAEMA),即 PS 为核,P(BA-*co*-AAEMA)为壳。采用“一次投料法”加入混合单体 BA 和 AAEMA,只有 64.5%的 RAFT-PS 转化成嵌段共聚物;如果改用“饥饿法”滴加,则 76.4%的 RAFT-PS 转化为嵌段共聚物。但此法制备的乳胶粒子大小分布不均。在此基础上,Monteiro 课题组又改进了上述方法^[27]。首先用常规自由基聚合方法制得粒子大小均一的 PMMA 种子。通过渗析法除去体系中残余的乳化剂、引发剂、单体及低分子量的物质,得到固含量为 7.31 wt%、平均粒径为 57nm 的 PMMA 种子,粒径分布比较均匀。然后,在黄原酸酯 C₂H₅O(C=S)SCH(CH₃)CO₂C₂H₅ 存在下进行苯乙烯的种子乳液聚合,反应

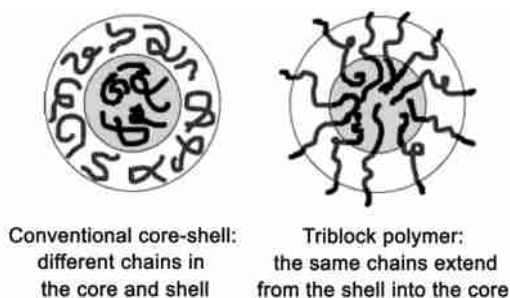


图 5 用 RAFT 聚合合成的三嵌段核壳粒子结构与传统核壳粒子结构示意图^[29]

Figure 5 Schematic core-shell particles made with RAFT based triblocks and conventional core-shell particles^[29]

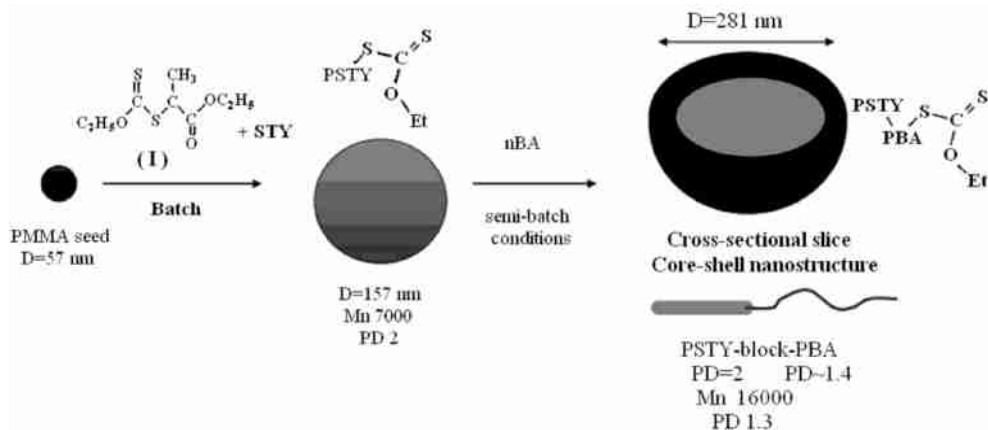


图 6 用低活性试剂合成的窄粒径分布和窄分子量分布的核壳(嵌段共聚物)纳米粒子^[27]

Figure 6 Core-shell (block copolymer) nanostructures synthesized with narrow particle size distribution and molecular weight distribution using low active agent^[27]

22.5h 后苯乙烯单体转化率达 96%,得到固含量为 13.1%(wt)、平均粒径为 157nm 的聚合物粒子($M_n=7000$, $PDI=2.0$)。最后在上述乳液中用“饥饿法”滴加 4 倍于苯乙烯量的丙烯酸丁酯进行嵌段共聚,得到平均粒径为 281nm 的核壳结构的聚合物乳胶粒,聚合过程如图 6 所示。

实验结果表明:丙烯酸丁酯单体的滴加速度对最终聚合物的分子量分布有较大影响。滴加速度慢,所得聚合物的分子量分布窄, $PDI=1.3$ 。

2 细乳液体系中的 RAFT 聚合

2.1 稳定性研究

在常规的乳液体系中实施 RAFT 活性自由基聚合,存在着胶乳失稳、分子量失控、分子量分布和粒径分布较宽、聚合反应速率慢等诸多问题。研究者们意识到这些问题很可能与 RAFT 试剂在水相中的迁移有关,即乳液聚合第 II 阶段 RAFT 试剂必须从单体液滴迁移到成核场所(乳胶粒)中。一些文献报道,在细乳液体系中实施 RAFT 活性自由基聚合可能是最好的选择。通常,在细乳液聚合中,单体液滴在强剪切力(如超声)作用下被分散成较小的液滴,这些液滴的尺寸至少比常规乳液中的液滴小一个数量级,单体液滴的比表面积也随之增大,乳化剂分子全部被吸附到液滴表面,体系中没有胶束存在。细乳液的形成过程如图 7 所示^[28,29]。

液滴相表面积的增大和胶束数量的减少可以保证自由基进入液滴后,液滴成为主要的聚合场所。在理想状况下,细乳液聚合最终聚合物粒子与起始单体液滴的粒径大小、粒子数目几乎保持一致,如图 8 所

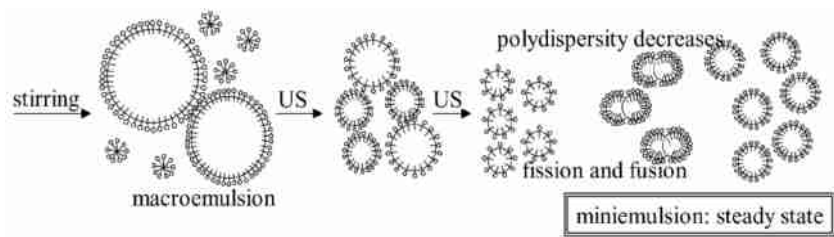


图 7 乳液经超声(US)转化成细乳液^[28, 29]

Figure 7 Scheme for the formation of miniemulsion by ultrasound^[28, 29]

示^[28]。在细乳液体系中实施 RAFT 聚合, RAFT 试剂被认为可以均匀分布在聚合场所中, 即乳胶粒中。这样可以消除 RAFT 试剂在水相中的迁移, 乳胶粒中所有的链都经历相同的寿命, 最终得到分子量分布比较窄的聚合物。

然而, 实际情况与理想状况不完全相符。第一, 水相中的均相成核会产生新的粒子, 这种成核机理所能达到的程度取决于三个因素: 1) 单体和乳化剂在水中的数量; 2) 所用引发剂的种类; 3) 单体液滴的稳定性^[30]。由于均相成核的粒子中往往不包含 RAFT 试剂, 因此, 聚合反应不可控。第二, 由于细乳液体系本身的吉布斯自由能大于零, 粒子间渗透压的差别会促使单体从小液滴向大液滴迁移, 即奥氏熟化(Ostwald Ripening), 大液滴不断被溶胀, 导致聚合得到的粒子粒径分布不均。在 RAFT 试剂存在下, 最终还会导致相分离。特别是只有部分液滴成核时, 这种渗透压的压差会增大。此时, 未成核的液滴可作为“单体库”向成核的液滴提供单体。而存在于这些“单体库”中的 RAFT 试剂需通过水相迁移至成核粒子中, 以致产生两种不良影响: 其一, 较晚到达聚合场所的 RAFT 试剂, 导致聚合物分子量分布变宽; 其二, 如果单体液滴中的 RAFT 试剂已经转变为 RAFT 低聚物, 则由于其在水中溶解度较低而难以迁移, 只能相互凝结起来, 出现油状红色漂浮物。

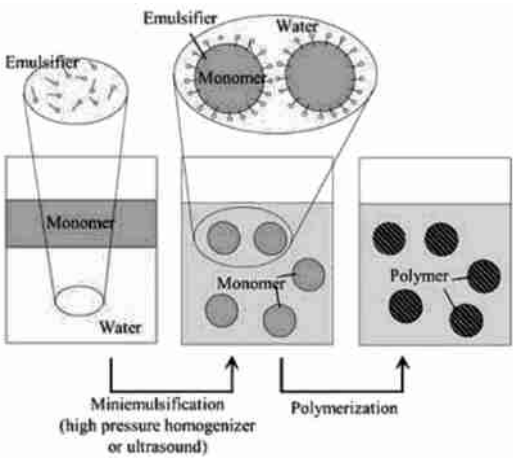


图 8 细乳液聚合原理^[28]

Figure 8 The principle of miniemulsion polymerization^[28]

罗英武等从理论上证实^[31]: 在活性自由基聚合初期, 所有的 RAFT 试剂先形成 RAFT 低聚物, 然后慢慢地聚合生成高分子链, 因此, 单体开始转化成低聚物是关键步骤。由于乳胶粒子中单体的化学势低于单体液滴的化学势, 所以, 单体会通过水相从液滴扩散到乳胶粒中。在聚合起始阶段, 所有的 RAFT 试剂都转变成 RAFT 齐聚物, 一定程度上它们分配在水相中, 水相中存在的 RAFT 齐聚物会加速均相成核。而且, 高浓度的 RAFT 齐聚物存在下会产生相当大的推动力加速单体向水相迁移, 使超溶胀作用(superswelling) 发生, 因而会破坏传统细乳液的稳定性。溶胀平衡态的建立取决于单体迁移及成核的相对速率, 成核越慢, 单体迁移越快, 则超溶胀越容易发生。细乳液中的成核速率是相当慢的, 如果单体迁移相当慢, 则由于形成新的粒子而使得溶胀平衡态的建立受到抑制。

新近文献报道, 可以从以下几个方面考虑克服超溶胀作用:

第一, 加快成核速率: (1) 采用氧化还原引发体系 Tsavalas 等^[32] 研究了加入氧化还原剂(过硫酸钾/ 亚硫酸氢钠) 对苯乙烯细乳液 RAFT 聚合体系产生的影响, 发现使用氧化还原引发体系, 聚合速率确实得到了提高。他们认为, 这个体系比单独使用过硫酸钾作为引发剂能更快地产生自由基, 更有效地促进粒子成核。但是, 在 RAFT 试剂存在下, 以较快速率进行的聚合反应, 其分子量的增长不符合理想的活性自由基聚合特征, 分子量分布较宽。这是由于氧化还原反应导致体系中瞬时自由基浓度升高, 以至有很大一部分的聚合物链是由引发剂分解产生的自由基直接引发聚合得到, 较高的自由基浓度同时也加剧了双

基终止反应的发生。因而这个方法不可取。(2) 加入低聚物 RAFT 试剂 在细乳液中加入聚合物,一方面,它可以作为疏水性物质起到稳定细乳液的作用;另一方面,还能够提高粒子的成核效率^[33,34]。如果在细乳液中加入低聚物 RAFT 试剂,同样也可以起到类似的作用^[18,35,36]。由于 RAFT 试剂是以低聚物的形式加入,它们均匀地分散在单体液滴中,跨越了 RAFT 低聚物的生成阶段,降低了超溶胀作用的发生,因而提高了 RAFT 试剂存在下细乳液的稳定性。值得注意的是,通过本体聚合得到的低聚物 RAFT 试剂中不可避免的存在着死聚物,这些死聚物在第二阶段的细乳液聚合中并不能再引发和调控聚合,导致最终聚合物的分子量分布略有变宽。

第二,阻止单体的迁移:(1) 采用非离子型乳化剂 非离子型乳化剂的静电排斥作用比离子型乳化剂弱,因而形成的胶束在体积上要比离子型乳化剂的胶束大。通常,离子型表面活性剂胶束的聚集数约为 10~100 个,而非离子型表面活性剂的聚集数一般都很大。在细乳液聚合体系中采用非离子型的大分子乳化剂,由于其较弱的静电稳定性使形成的单体液滴尺寸较大。而较大的单体液滴又具有较低的化学势,这就降低了成核粒子和单体液滴之间的化学势差,减弱了“奥氏熟化”的趋势,提供较好的乳液稳定性,最终乳胶粒子的平均粒径大于 80 nm,液滴尺寸较大,限制了单体的迁移,从而抑制溶胀作用的发生。Brouwer^[39]在细乳液中使用了几种具有较高 HLB 值的非离子型表面活性剂(商品名为 Igepal890, HLB 值在 15.3~17.8 之间),配合助稳定剂(十六烷或 Kraton L120),成功地避免了相分离现象。在细乳液体系中通过 RAFT 聚合获得了多种均聚物,例如:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸异丁酯 P(*i*-BMA)、聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)、聚苯乙烯(PS)等,也获得了嵌段共聚物 PHEMA-*b*-PS 和 PHEMA-*b*-P(MMA-*co*-MA)。实验测得的数均分子量与理论值吻合较好,多分散指数大多在 1.2 以下,不超过 1.4。从未反应的细乳液中取样,放入试管中静置,大多数样品没有出现乳状物或沉淀。在某些情况下,反应开始 10~20 min 后出现了少量的相分离,但很快又消失了。实验结果证实这种少量的相分离并没有对分子量产生明显的影响,聚合过程中体系也没有出现凝结现象,聚合后的乳液能够稳定数月;(2) 增加乳化剂和助稳定剂用量 McLeary^[37]和 杨雷^[38]在细乳液中实施 RAFT 聚合仍然都使用离子型的乳化剂,如三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)和十二烷基硫酸钠(SDS),只是增加这些乳化剂的用量,达到大于单体质量的 5%,助稳定剂十六烷的用量也同时增加。聚合过程中没有出现相分离现象,克服了不稳定性。这是由于使用高浓度乳化剂时,乳化剂分子在粒子表面形成密集堆积,降低了界面张力,提供了较好的稳定性。这说明增加乳化剂和助稳定剂用量能够起到稳定细乳液的作用。反应得到的聚合物分子量分布较窄。对扩链实验获得的聚合物进行测定,结果表明聚合反应具有活性特征。

第三,添加增溶剂 RAFT 试剂二硫代苯甲酸异氰基酯(CPDB)由于强疏水性,在水相中迁移速率慢,聚合过程中会出现红色油状漂浮物。作者课题组在甲基丙烯酸丁酯(BMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)细乳液 RAFT 聚合体系中分别加入少量 β -环糊精(β -CD)^[39,40]。实验结果表明, β -CD 的加入使 RAFT 细乳液聚合体系稳定,分子量随转化率的变化呈线性关系,聚合物的分子量分布较窄。作者认为, β -CD 在体系中既可以作为 RAFT 试剂在水相中的增溶剂,加快 RAFT 试剂及其低分子量自由基在水相中的迁移速率,使得聚合场所(单体液滴或乳胶粒)中的 RAFT 试剂分布更加均匀,又可以作为助稳定剂起到稳定细乳液体系的作用。同时,还消除了细乳液 RAFT 聚合体系中常见的“漂红”现象,获得稳定的聚合过程。

2.2 动力学研究

根据 RAFT 聚合机理,在本体和溶液 RAFT 聚合体系中,初始自由基和链增长自由基向 RAFT 试剂加成,生成中间态自由基,这种中间态自由基再裂解产生新的 RAFT 试剂和新的自由基。在这个平衡中,加成速率和断裂速率的大小,或者说中间态自由基的稳定性以及离去自由基的再引发能力将会对总的聚合反应速率产生很大影响。在反应过程中可以观察到明显的诱导期和阻滞现象^[41]。

针对上述情况,文献提出两种机理。Barner-Kowollik 等^[42]认为导致上述现象的可能原因是:(1) 休眠种中自由基 $R^\bullet$ 或 $P_n^\bullet$ 断裂离去速率较慢;(2) 断裂后所生成自由基的再引发速率较慢;(3) 由于 RAFT 试剂的链转移常数太大,自由基 $R^\bullet$ 或 $P_n^\bullet$ 与 RAFT 试剂反应,而不是与单体进行加成聚合反应。而 Monteiro 等^[43]认为,阻滞效应的产生是由中间态自由基与增长链自由基之间或两个中间态自由基之间的

终止反应造成的,生成 3 臂或 4 臂的星形链副产物,如图 9 所示。¹H NMR、¹³C NMR 谱图分析^[44]和 GPC 谱图分析^[45]也证实了体系中存在不可逆的终止反应。

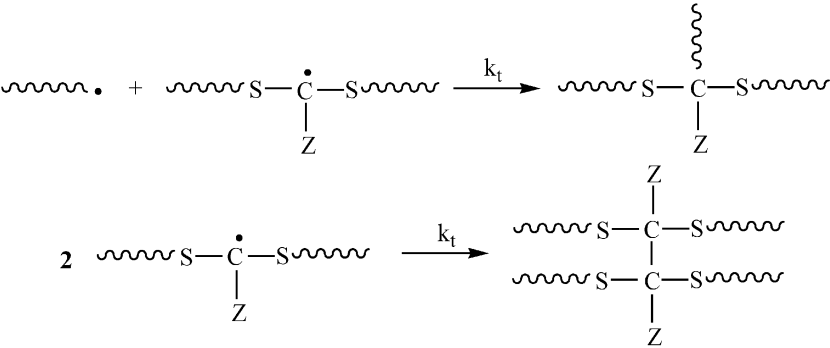


图 9 中间态自由基终止反应生成 3 臂和 4 臂的副产物

Figure 9 3-Arm and 4-arm star formed by the termination reactions of intermediate radicals

以上两种机理虽然都可以得到与二硫代酯浓度相关的阻聚行为,即链转移剂用量增大,则诱导期和阻滯效应明显。但这两种机理并非完全相同,由各自观点出发所得的 RAFT 断裂速率常数甚至相差 10⁶ 倍。因此,关于 RAFT 聚合的动力学机理目前还没有统一的结论,这方面的研究工作还在进行中。

在非均相体系中,同样也存在上述现象。但与本体和溶液聚合相比,乳液和细乳液中的 RAFT 聚合体系更为复杂,其动力学研究要考虑的因素更多,如表面活性剂的性质(结构和用量)、液滴直径、引发剂的分解速率、自由基的扩散速率、成核速率,等等。其次,RAFT 试剂与水的相溶性,RAFT 试剂在不同相中的溶解度和分配情况,以及休眠种在水中的稳定性对聚合过程的控制均有很大影响。导致细乳液中 RAFT 聚合速率降低的因素除了 RAFT 试剂结构和单体种类的影响外,还由于中间态自由基断裂产生的新的自由基逃逸出乳胶粒子进入水相,与水相中的自由基发生偶合终止,或者重新迁回乳胶粒中与增长链自由基发生终止^[20]。总的来说,在这个过程中,乳胶粒子损失增长自由基后需重新引发才能成为聚合场所,而 RAFT 细乳液体系的成核作用又不如传统的细乳液聚合有效。因此,前者的聚合速率会受到阻滞。

研究发现,离去自由基 R[•] 的逃逸对聚合反应动力学有较大影响^[36,46]。Lansalot 等^[46] 首先在本体中以苯基二硫代醋酸 1-苯乙基酯(PEPDTA)为 RAFT 试剂进行苯乙烯聚合,生成低聚物 RAFT 试剂(PS-PEPDTA, $M_n=2080\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI=1.20),用来调控细乳液聚合。分子量随转化率增长的情况表明:随着 R[•] 基团长度的增加,其疏水性也增加,有效地抑制了由于自由基 R[•] 逃逸而产生的速率降低。如图 10 所示,使用与 PEPDTA 相同浓度的低聚物链转移剂 PS-PEPDTA,增加了离去自由基的长度和疏水性,阻聚效应大大减小,极大地提高了聚合速率,几乎接近于非活性自由基聚合。

2.3 分子量及分子量分布

到目前为止,对 RAFT 聚合产物的分子量及其分布的研究主要集中在本体和溶液 RAFT 聚合体系。有关乳液和细乳液体系 RAFT 聚合产物分子量及其分布的研究仅有少数文献报道。在本体体系中进行 RAFT 活性自由基聚合,聚合物的数均分子量随转化率线性增长,所以,通过调节单体和 RAFT 试剂的用量及单体转化率,可以控制聚合物的分子量。RAFT 聚合所得聚合物的理论分子量可按方程(1)计算得到:^[32]

$$M_{n, \text{theory}} = FW_{\text{RAFT}} + \frac{Mol_{\text{mon}} FW_{\text{mon}} x}{Mol_{\text{RAFT}}}$$

(1)

FW_{RAFT} 、 FW_{mon} 分别为 RAFT 试剂和单体的摩尔质量, x 为单体的转化率, Mol 是试剂的摩尔数。在这个方程中,只考虑由 RAFT 试剂产生的链增长,同时忽略自由基之间的终止反应,并假设 RAFT 试剂在聚合反应的最初期就已经全部参与反应。但是,通常实测分子量总会偏离理论分子量。同样,细乳液体系也遇到类似问题。Tsavalas 等^[32] 考察了细乳液体系 RAFT 聚合生成的聚合物分子量及其分布。如图 11 所示,实测分子量偏离理论分子量较大。事实上,体系中不可避免的存在自由基之间的双基终止,不可忽略。

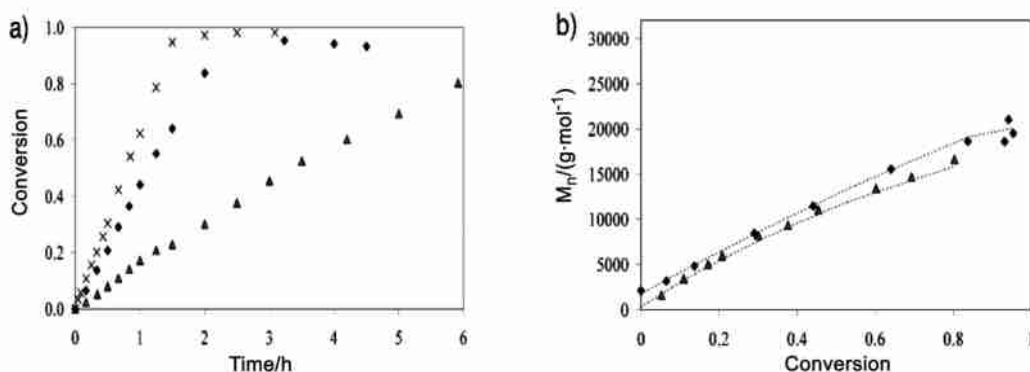


图 10 苯乙烯细乳液 RAFT 聚合中,RAFT 试剂的 R 基团长度对单体转化率~时间和分子量~转化率变化关系的影响^[46]

Figure 10 Influence of the length of the R group in the initial RAFT agent on the evolution of monomer conversion as a function of reaction time and evolution of M_n as a function of monomer conversion for styrene miniemulsion. Blank (×); [PEPDTA]₀ = 3 × 10⁻² M (▲); [PS-PEPDTA]₀ = 3 × 10⁻² M (◆)^[46]

所以,以方程(2) 计算所得的理论分子量与实测分子量吻合较好。

$$M_{n, \text{theory}} = FW_{\text{RAFT}} + \frac{Mol_{\text{mon}} FW_{\text{mon}} x}{Mol_{\text{RAFT}} + A} \quad (2)$$

$$A = 2f_i f_{\text{entry}} (1 - e^{-k_d t}) \quad (3)$$

f_i 为自由基引发单体增长的引发效率, f_{entry} 为自由基在终止前从水相迁入乳胶粒的效率, k_d 为水相中引发剂的分解速率常数。

在本体和溶液 RAFT 聚合体系中, 决定聚合物 PDI 值的主要因素是: (1) RAFT 的链转移常数 C_{tr} , C_{tr} 越大, PDI 值越小; (2) RAFT 试剂的浓度, RAFT 试剂用量越大, PDI 值越小; (3) 引发剂的浓度, 引发剂用量越小, PDI 值越小。

在细乳液中实施 RAFT 聚合得到的聚合物分子量分布一般比均相体系获得的分子量分布宽。导致 PDI 值升高的主要因素有以下几点: (1) 中间态自由基断裂产生新的 R·自由基扩散进入水相后与水相中的自由基发生双基终止, 或者重新进入乳胶粒子后与增长自由基发生终止, 产生死聚合物^[20]; (2) 单体液滴较低的成核效率。由于液滴的成核不是同时发生的, 先成核液滴中的活性链和休眠种经历较长的聚合时间, 分子量较高, 这样导致不同粒子中聚合物的分子量分布变宽^[8]; (3) 体系中并非所有的液滴都发生成核, 单体便会在粒子间发生迁移, 导致 RAFT 试剂浓度分布不均, 特别是当体系不能保持较高的稳定性时, 从液滴中析出的 RAFT 试剂及低聚物进入水相, 由于其具有较低的水溶性, 因此会凝结产生红色有机相, 这些被单体溶胀的低聚物同样也会使分子量分布变宽^[20]。

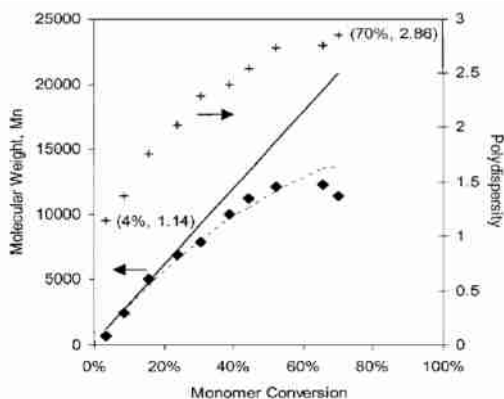


图 11 苯乙烯 RAFT 细乳液聚合中数均分子量和多分散指数随转化率的变化关系^[32]

Figure 11 Number-average molecular weight and PDI for miniemulsion polymerizations of styrene carried out at 75 °C in the presence of SDS, RAFT agent initiated by KPS. Experimental M_n (◆), theoretical M_n accounting for RAFT derived chains only (—), theoretical M_n accounting for RAFT derived chains and initiator derived chains (---), polydispersity (+, right axis).^[32]

3 结束语

以上主要总结了近几年在乳液和细乳液体系进行 RAFT 聚合研究的文献报道。选择合理、有效的反应条件来实施 RAFT 可控/活性自由基聚合, 以获得稳定的反应体系, 可以合成具有可控分子量和窄分子量分布的聚合物。文献中已报道了在分散体系中通过 RAFT 聚合合成无规共聚物^[47]和嵌段共聚物^[26, 27, 48~51]。最近, Smulders 等^[51, 52]研究了在连续搅拌反应器中进行细乳液 RAFT 聚合, 合成了聚苯乙烯和聚丙烯酸丁酯的嵌段共聚物, 连续反应工艺的最大优点就是可以在稳态条件下连续进行聚合反应, 获得组成均一的产品, 为今后的工业化生产奠定了较好的理论基础。

但是, 在乳液和细乳液体系进行 RAFT 可控/活性自由基聚合仍有一些问题有待探索, 例如: RAFT 聚合中自由基在各种乳液体系中的活性和失活机理、及其对聚合反应成核机理的影响; RAFT 聚合在各种乳液体系中对单体结构、链转移剂结构的要求; 如何在保证可控/活性自由基聚合的基础上, 提高乳液体系 RAFT 聚合反应速率和聚合物的分子量。

参考文献:

- [1] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987~2988
- [2] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614~5615.
- [3] Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *PCT Int Appl Wo* 9801478 A1. 98~01~15.
- [4] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, Kristina J, Mayadunne R T A, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polym Int*, 2000, 49: 993~1001.
- [5] Bamer-Kowollik C, Davis T P, Heuts J P A, Stenzel M H, Vana P, Whittaker M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 365~375.
- [6] Chong Y K, Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32: 2071~2074.
- [7] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Kristina J, Moad G, Postma A, Thang S H. *Macromolecules*, 2000, 33: 243~245.
- [8] Vasilieva Y A, Thomas D B, Scales C W, McCormick C L. *Macromolecules*, 2004, 37: 2728~2737.
- [9] Szablan Z, Toy A A, Davis T P, Hao X J, Stenzel M H, Bamer-Kowollik C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 2432~2443.
- [10] Stenzel-Rosenbaum M, Davis T P, Chen V, Fane A G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2777~2783
- [11] Stenzel M H, Davis T P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 4498~4512.
- [12] Mayadunne R T A, Jeffery J, Moad G, Rizzardo E. *Macromolecules* 2003, 36: 1505~1513
- [13] Jesberger M, Barner L, Stenzel M H, Malmström E, Davis T P, Bamer-Kowollik C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3847~3861.
- [14] Quinn J F, Chaplin R P, Davis T P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 2956~2966.
- [15] Cunningham M F. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1039~1067.
- [16] 彭慧, 沈艳华, 柯勇, 程时远. *高分子通报*, 2003, 1: 43~52
- [17] Prescott S W, Ballard M J, Rizzardo E, Gilbert R G. *Aust J Chem*, 2002, 55: 415~424
- [18] Buté A, Storti G, Morbidelli M. *Macromolecules*, 2001, 34: 5885~5896
- [19] Gilbert R G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*; Academic: London, 1995.
- [20] Monteiro M J, Hodgson M, de Brouwer H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3864~3874
- [21] 罗英武. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1926~1928.
- [22] Uzulina I, Kanagasabaythy S, Claverie J. *Macromol Symp*, 2000, 150: 33~38
- [23] Prescott S W, Ballard M J, Rizzardo E, Gilbert R G. *Macromolecules*, 2002, 35: 5417~5425.
- [24] Ferguson C J, Hughes R J, Pham B T T, Hawket BS, Gilbert R G, Serelis A K, Such C H. *Macromolecules*, 2002, 35: 9243~9245
- [25] 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: 2191~2204
- [26] Monteiro M J, de Barbeyrac J. *Macromolecules*, 2001, 34: 4416~4423.
- [27] Smulders W, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2004, 37: 4474~4483.
- [28] Antonietti M, Landfester K. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 689~757.
- [29] Landfester K. *Top Curr Chem*, 2003, 227: 750~123
- [30] de Brouwer H, Tsavalas J G, Schork F J, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2000, 33: 9239~9246.
- [31] Luo Y W, Tsavalas J, Schork F J. *Macromolecules*, 2001, 34: 5501~5507
- [32] Tsavalas J G, Schork F J, de Brouwer H, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2001, 34: 3938~3946.
- [33] Reimers J, Schork F J. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 1833~1841.
- [34] Reimers J L, Schork F J. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 251~262.
- [35] Vosloo J J, De Wet-Roos D, Tonge M P, Sanderson R D. *Macromolecules*, 2002, 35: 4894~4902.

- [36] Uzulina I, Gaillard N, Guyot A, Claverie J. C R Chimie, 2003, 6: 1375~1384.
- [37] McLeary J B, Tonge M P, de Wet Roos D, Sanderson R D, Klumpemman B. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 960~974.
- [38] 杨雷, 罗英武, 李伯耿. 高分子学报, 2004, 6: 462~464.
- [39] Zhang F, Ni P H, Xiong Q F, Yu Z Q. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 2931~2940.
- [40] 邵亚军, 倪沛红, 纪晓丽, 余樟清. 高等学校化学学报, 2004, 25: 2176~2178.
- [41] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Nguyen Uyen T L, Heuts J P A, Davis T P. Macromolecules, 2001, 34: 7849~7857.
- [42] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Morsley D R, Davis T P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 1353~1365.
- [43] Monteiro M J, de Brouwer H. Macromolecules, 2001, 34: 349~352.
- [44] Calitz F M, McLeary J B, McKenzie J M, Tonge M P, Klumpemman B, Sanderson R D. Macromolecules, 2003, 36: 9687~9690.
- [45] Kwak Y, Goto A, Fukuda T. Macromolecules, 2004, 37: 1219~1225.
- [46] Lansalot M, Davis T P, Heuts J P A. Macromolecules, 2002, 35: 7582~7591.
- [47] Luo Y W, Liu X Z. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 6248~6258.
- [48] Xiong Q F, Ni P H, Zhang F, Yu Z Q. Polym Bull, 2004, 53: 1~8.
- [49] Kanagasabapathy S, Sudalai A, Benicewicz B C. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 1076~1080.
- [50] Monteiro M J, Sjöberg M, Vand der Vlist J, Göttgens C M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 4206~4217.
- [51] Smulders W W, Jones C W, Schork F J. Macromolecules, 2004, 37: 9345~9354.
- [52] Smulders W W, Jones C W, Schork F J. AIChE Journal, 2005, 51: 1009~1021.

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Emulsion System

ZHOU Xiao-dong, NI Pei-hong^{*}

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Soochow University, the Key Laboratory of
Organic Synthesis of Jiangsu Province, Suzhou 215123, China*)

Abstract: This review deals with recent progress in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization in heterogeneous phases, such as emulsion and miniemulsion systems. RAFT polymerization has been a versatile routine to synthesize a wide variety of functional monomers with controlled molecular weight and narrow MWD. Most of RAFT polymerizations have been achieved in bulk and solution systems. However, there are some issues of mass transfer and latex stability in RAFT emulsion and RAFT miniemulsion polymerization, leading to the failure of controlled molecular weight, the destabilization of colloidal polymers, and the formation of an intractable oily layer. The intrinsic reasons of these phenomena and improved methods have been proposed in literatures. The relationship between the mechanism of RAFT and the nucleation of latex particles in both emulsion and miniemulsion polymerization is also summarized in this article.

Key words: Emulsion; Miniemulsion; RAFT; Controlled/living free radical polymerization