

DEPN 调控自由基聚合研究进展

周传玉, 崔艳艳, 董智贤, 刘晓暄*

(广东工业大学材料与能源学院高分子材料与工程系, 广州 510006)

摘要: 氮氧自由基调控聚合是通过在氮氧自由基与增长链自由基之间建立一种动态的热力学可逆平衡来控制聚合反应动力学和聚合产物的分子量及其分布的聚合方法。SG1 的出现拓展了氮氧自由基调控聚合(NMP)的研究领域, 从聚合体系的扩展到动力学研究的深入, 进一步完善了聚合反应动力学调控理论的基础研究, 确立了实验条件及影响因素。本文主要综述了以 SG1(DEPN)及其衍生物为调控剂, 活性单体在多种聚合体系中(如本体、溶液、乳液、细乳液和分散聚合)的调控机理以及聚合产物分子量的可控性, 论证了聚合反应动力学与控制机理, 进而实现高分子材料功能化的控制聚合方法。

关键词: 氮氧自由基控制聚合; SG1(DEPN); MONAMS; SG1-MAMA

引言

TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基)控制的活性自由基聚合既具有可控聚合的典型特征, 又可以避免离子聚合所要求的各种苛刻的反应条件, 因此引起了高分子学术界和工业界的共同兴趣。但是, 由于 TEMPO 调控下的苯乙烯(St)体系, 具有聚合时间长和反应温度高的缺点, 近几年的主要研究集中于降低反应温度, 缩短聚合时间, 扩大可聚合单体的范围。解决这些问题的一个关键点在于合成新型稳定的氮氧自由基。

N-叔丁基-N-[1-二乙基二氧磷基-(2,2-二甲基丙基)](N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) nitroxide, DEPN or SG1)是一种含氮氧基的膦酸盐衍生物(见图1), SG1的合成与应用给氮氧自由基调控聚合(nitroxide-mediated radical polymerization, NMP)带来了重大突破^[1]。SG1的问世完全打破了 TEMPO 的传统结构, 与 TEMPO 最本质的区别是 SG1 结构中的一个 α -C 上有一个 H 原子, 适用单体多, 如丙烯酸酯、丙烯酰胺、二烯烃和丙烯腈等, 可精确控制聚合物的分子量及其多分散性。目前, ARKEMA 公司已大规模生产了 SG1 及其衍生物^[2,3]。

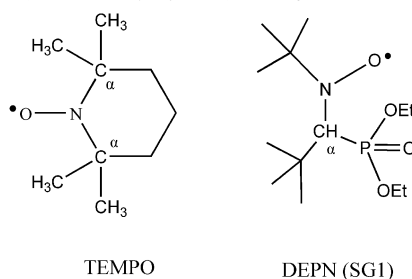


图1 TEMPO 和 DEPN 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of TEMPO and DEPN

NMP 的反应动力学和控制机理已经得到了广泛研究。在这种方法中, 相对稳定氮氧自由基的浓度

收稿: 2011-01-30; 修回: 2011-04-13;

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20874022)资助;

作者简介: 周传玉(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为光聚合反应动力学及光固化应用技术;

* 通讯联系人: 刘晓暄(1957—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子光化学及聚合反应动力学研究, E-mail: p-xxliu@gdut.edu.cn.

远大于增长链自由基的浓度,二者可结合生成休眠种(dormant),大幅度降低增长链自由基的浓度以减少链终止和链转移反应,从而实现可控/活性聚合的目地。用 NMP 方法制备的材料具有可设定的分子结构、组成和分子量分布^[4]。Fischer^[5]和 Fukuda^[6]通过动力学方程的推演与论证定量地测定了 TEMPO 调控 St 和丙烯酸正丁酯(*n*-BA)活性聚合过程中的动力学参数 k_d (C-ON 的裂解速率常数)、 k_c (烷氧基胺的偶合速率常数)、 k_p (链增长速率常数)和 k_t (链终止速率常数),并指出平衡常数 K 对氮氧自由基调控的影响。

烷氧基胺的简式 $R_1R_2NOR_3$ (见图 2)可否进行 NMP 的决定性因素是 C-ON 键能的高低^[7],通过烷氧基胺裂解的活化能 E_a 可定量地估计 C-ON 键的裂解能^[8]。研究发现,烷氧基胺中的端基异构效应不但可通过含有的杂原子和氮原子吸电子基团增加 C-ON 的键能^[9],而且还可利用烷基和氮氧基提供一定的空间位阻和极化效应来减弱键能。特别是分子内氢键,既稳定了烷基自由基和氮氧自由基,又减弱 C-ON 的键能。Ananchenko^[10]和 Matyjaszewski^[11]报道了由于结构式 b 位阻使键能降低,所以 k_d 比结构式 a 的小(见图 3)。

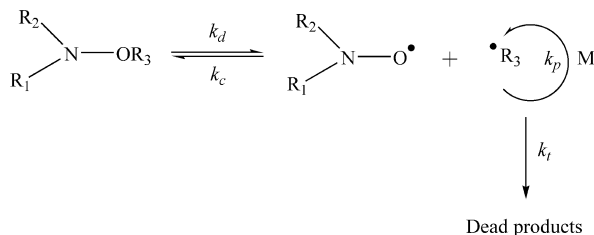


图 2 氮氧自由基调控聚合示意图

Figure 2 Schematic route of nitroxide-mediated controlled radical polymerization

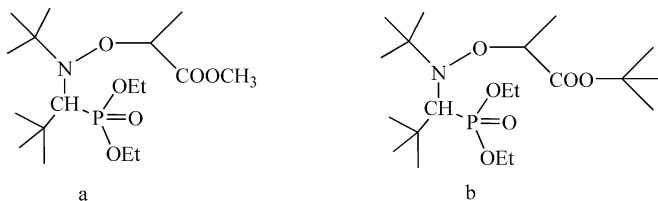


图 3 SG1 衍生物

Figure 3 SG1 derivatives

Ananchenko 等^[12]利用了多参数方程 ν 、位阻参数 σ_1 、极性 Hammett 常数 χ 研究了 SG1-CHMeCOOX 结构式中的取代基 X 对均裂速率常数 k_d 的影响。结果表明, k_d 随着 X 位阻的增加而减小,随着 X 极性的增加而增大。

Beniot 等^[1]报道了 120℃ 下 PS-SG1 体系的本体聚合,测得 $K=6.0 \times 10^{-9} \text{ mol}$,比 PS-TEMPO 体系大 100 倍,并得出 $k_d=3.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_c=5.7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在相同 K 值的条件下, Fukuda^[13]应用不同的方法,得到了 $k_d=1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_c=1.8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这些值虽然彼此不同,但 k_d 值都比 PS-TEMPO($1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)要大,则 k_c 值比 PS-TEMPO($k_c=7.6 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)小的多,这说明氮氧自由基自身对于 k_d 和 k_c 有很大影响。

研究不同链长的 PS-SG1,发现它们的 k_d 几乎相等,并且 k_d 的平均值与 SG1-St 一样^[14]。但是通过电子顺磁共振谱(EPR)观察到,随着数均分子量(M_n)的不同,温度的微小变化也可影响 C-ON 裂解速率常数^[15]。由于测试方法的不同,与 Fukuda^[16]等的实验数据存在偏差。目前,很难合理地解释动力学链长对 k_d 的影响,需要进一步对 PS-SG1 和 PEAM-SG1 体系做更深入的研究。

在 90℃ 下 SG1 调控甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合时,加入少量 St 单体,可得到高转化率和低分散性的聚合物,证实了增长链是由具有活性的 SG1 封端。特别当 SG1 键接的第一个单元是 St 链节封端时,倒数第二个单元是 MMA 链节时,对裂解温度有很大的影响($\sim \text{MMA-St-SG1}$)。这表明 MMA 在含

有少量 St 存在下,可在 90°C 下进行共聚反应,所得的聚合物也可作为大分子引发剂,继续引发 St 和 $n\text{-BA}$ 聚合制备 MMA 的嵌段聚合物^[17]。

在 NMP 方法中,任何副反应都会对反应过程产生影响,包括增长链自由基的终止、羟基胺、氮氧键和烷氧基胺的降解等。严格上讲,终止不是副反应,因为一定数量的终止可保证持续自由基效应(persistent radical effect, PRE),进而使体系活性可控。对于链转移的研究较少,如单体链转移:(1)增长链自由基的不可逆失活;(2)单体自由基引发新链的产生。单体链转移可能影响活性(部分链变成休眠种,能进行扩链)和聚合的可控性(低的多分散性系数)^[18]。

1 本体聚合

本体体系的调控聚合,是指在单体中直接加入引发剂和调控剂,在一定的反应条件下进行聚合反应。NMP 的引发体系分为两类:第一类,单分子引发体系,即引发功能和调控功能并存于同一个分子中,能够精确地控制增长链的数目,而且引发效率高;第二类,双分子引发体系,由单体、引发剂和调控剂组成,调控聚合简单易行,但是引发效率不高,对动力学和控制聚合的研究有影响^[19]。

MONAMS(分子结构如图 4 所示)是一种单分子引发剂,在加热条件下它可以分解成调控聚合的氮氧自由基(SG1)和引发聚合的活性自由基。当 MONAMS(占相应单体含量的 1.2%(wt))存在时,St 在 120°C 进行本体聚合,聚合 3h 后转化率可达到 65%, M_n 与转化率成线性关系,且多分散性系数低于 1.2。而当 MONAMS 在 112°C 引发调控丙烯酸正丁酯($n\text{-BA}$)时,聚合 4h 后聚合产物的多分散性系数低至 1.16,此时转化率为 50%,反应过程表现出良好的动力学线性关系^[20]。实验所得到的 M_n 是单体转化率的函数,理论上的 M_n 计算如下:

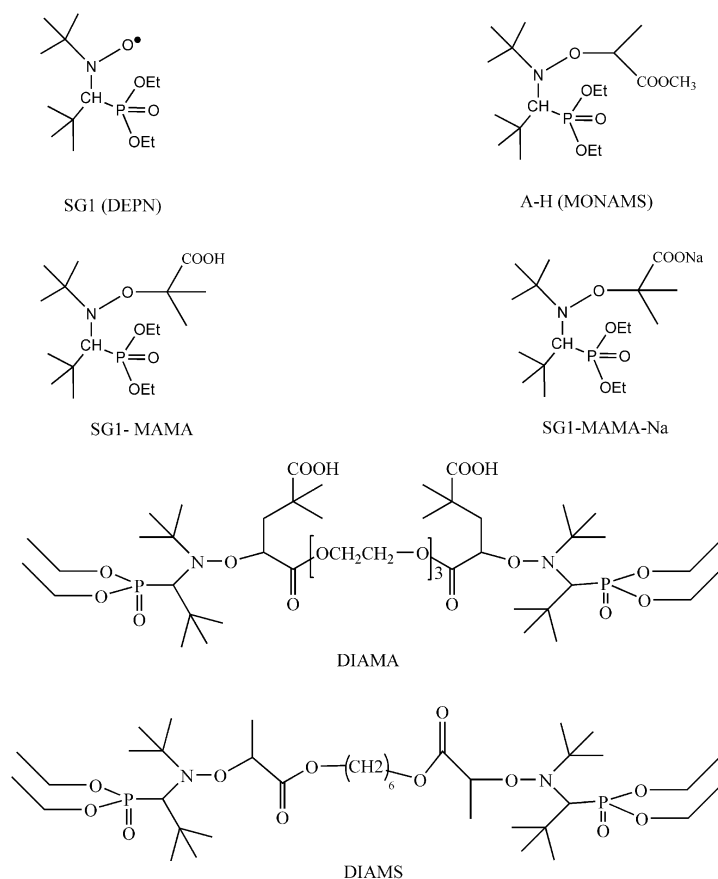


图 4 SG1 及其衍生物的分子结构

Figure 4 Molecular structure of SG1 and its derivatives

$$M_n = M_w(\text{引发剂}) + \frac{[\text{单体}]_0}{[\text{引发剂}]_0} \times \text{转化率} \times M_w(\text{单体}) \quad (1)$$

f 表示引发剂的效率:

$$f = \frac{\text{理论 } M_n}{\text{试验 } M_n} \quad (2)$$

SG1 及其烷氧基胺在本体体系中的调控聚合研究较少,主要是由于聚合反应速度快,热量散失受到影响,易出现凝胶效应,甚至导致聚合反应失控。单体的转化率虽高,但产物的分子量分布宽。此现象在我们课题组研究 SG1 调控甲基丙烯酸异丁酯(*i*BMA)本体光聚合时得到了很好的验证,转化率达 85%, $M_w/M_n=1.8\sim 2.0$ ^[21]。在制备嵌段聚合物时,出现了直接利用大分子的烷氧基胺作为引发剂引发单体进行本体聚合,如 Marion 等^[22]利用 PEO-SG1 在 105℃ 引发 St 进行本体聚合得到了 PEO-*b*-PS 嵌段聚合物,主要因为简单的本体聚合是均相体系,有利于可控/活性聚合的尝试性探索及动力学研究。

2 溶液聚合

溶液聚合是单体、引发剂、SG1(或者 SG1 基的烷氧基胺)溶于溶剂中进行的聚合体系。

在 120℃ 条件下,高浓度的丙烯酰胺(AM)40%(wt)的水溶液,传统的水溶性自由基引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA or Vazo56)和调控剂 SG1, $[\text{SG1}]/[\text{Vazo56}]=1.8$, $[\text{AM}]/2[\text{Vazo56}]=250, 500, 1000$,引发和调控 AM 的溶液聚合,制备出了 PAM-SG1 聚合物,分子量分布在 1.2~1.4 之间, M_n 与转化率呈线性相关。利用前面得到的大分子引发调控剂 PAM-SG1($M_n=4200\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.35$), $[\text{SG1}]/[\text{PAM-SG1}]=1.8$, $[\text{AM}]/2[\text{PAM-SG1}]=500$,进行单组份引发体系的调控聚合, M_n 由 4200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增加到 21500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (如图 5 所示),得到聚合物的 $M_w/M_n=1.35$ 。这样可以证明 PAM-SG1 仍具有可控/活性的特征。

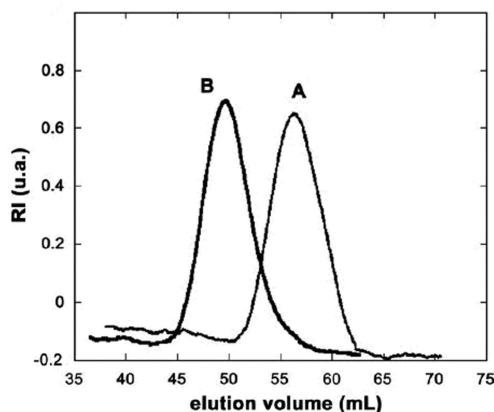


图 5 SEC 表征两阶段加入单体的扩链试验

A 为第一阶段加入单体,B 为第二阶段加入单体

Figure 5 SEC traces for chain extension experiment by the two-stage monomer addition.

Curve A and B is the first stage and the second stage of monomer addition respectively

通过以上方法所得到的产物具有特殊的物化性质,是以 SG1 为疏水核的功能性 PAM 星型聚合物^[23](如图 6 所示)。

以 SG1-MAMA 引发调控剂,在 1,4-二氧六环溶液体系中 120℃ 下进行 St 与丙烯酸(AA)的共聚合。在没有加入 SG1 的情况下,AA 初始的摩尔分数从 0mol% 增加到 80mol%,多分散性系数从 1.2 增加到 1.48。当 f_{AA} (摩尔分数)大于 0.4 时,速率常数快速增加,聚合反应放热明显。 $[\text{SG1}]/[\text{SG1-MAMA}]=4.5$,聚合速率减慢,虽然 f_{AA} 很大时放热依然存在,但是它不再是影响速率的主要因素,多分散性系数一直保持在 1.3 左右。只有 $f_{AA}=0.8$,而且在高转化率情况下多分散系数大于 1.4。 $[\text{SG1}]/[\text{SG1-MAMA}]=9$,热效应几乎微不足道,导致了分子量分布很窄^[24]。

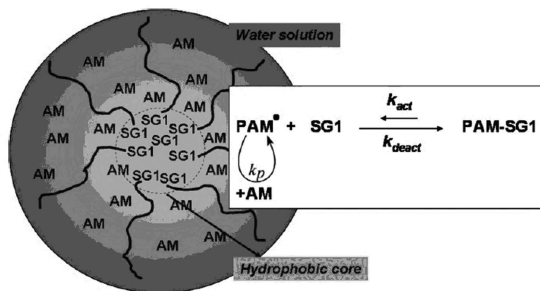


图 6 PAM 星型聚合物的 NMP 过程示意图

Figure 6 Schematic NMP process of acrylamide polymerization; chains grow as star-like shape

在 120℃ 甲苯溶液中, 以 SG1 为调控剂用 AIBN 引发 St 的聚合反应, 单体浓度为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $[\text{SG1}]/[\text{AIBN}] = 2.5$, $\text{AIBN} = 0.9\%$ (占单体的质量分数)。反应 6h 转化率达到 56%, $M_n = 6900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.12$ 。加入大分子单体 $\text{PS-CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{CH}_2$ (占 St 单体含量的 1mol%) 进行共聚合, 反应 6h, 转化率 26%, $M_n = 4500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.20$ 。然而提高大分子单体的含量至 1.6mol%, 反应 15h, 转化率只达到 29%, $M_n = 5700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.66$, 这说明随着大分子单体摩尔分数的增加, 聚合速率逐渐减小^[25]。

在 SG1 存在下, MMA 在甲苯溶液中进行 NMP 缺乏控制性, 而且无明显的大分子单体和羟基胺产生, 结果归于平衡常数 K 过大。据报道在 100℃ 时, SG1-MMA 加入 MMA 用核磁氢谱 (^1H NMR) 探测到大分子单体烯烃质子信号很弱^[26]。最近, Guillemeuf 等^[27] 尝试在低温下 (45℃) 进行 MMA 的调控聚合以降低 K 值, 利用适当 k_d 的烷氧基胺和 10% 过量的 SG1, 得到 PMMA 的 M_n 与转化率的线性关系, 但转化率很低只能达到 15%, 并且活性聚合物含量低于 15%。PMMA-SG1 的 K 值比单体烷氧基胺高 (这里参考了 Fischer 在 45℃ 时的预测^[28]), 这就导致了控制/活性聚合无法实现。根据所得的一级动力学发现, SG1 与增长链自由基之间无明显的歧化反应产生。在体系中加入 4.4mol% 或者 8.8mol% 的 St 单体, 在 90℃ 下 SG1 可成功地调控 MMA 的聚合, 但是得不到纯 MMA 的均聚物。

如果在 K 值较高的体系中, 加入少量的氮氧自由基, 可提高控制性能。例如在 120℃ 时 St/SG1 体系, 相对于引发烷氧基胺活性种, 5~10mol% 过量的 SG1 比较适合, 与稳态时 SG1 的浓度相一致。在 45℃ 下 SG1 调控下 MMA 的聚合体系, 如果不考虑增长链自由基和 SG1 的歧化反应, 提高 SG1 的用量 (增量 200%) 可增加该体系的可控性, 但是单体的转化率仍达不到 40% 以上。为此, Mchale 等^[29] 研究了在过量 SG1 的条件下, 110℃ 甲苯溶液中进行 MMA 的聚合。结果发现, NMP 的可控性并没有明显的提高, 因为此过程中潜在着 SG1 与增长链自由基的歧化反应, 歧化的程度随着 SG1 浓度增加, 最终变成唯一的形式。作者同时观察了 45℃ 低温下的聚合过程, 过量的 SG1 也会导致了大量的歧化反应产生。

溶液聚合可以消除潜在的凝胶效应, 利于进行反应动力学的实验研究, 并且溶剂选择方便, 聚合过程中容易建立稳态方程, 找到聚合速率、分子量与单体浓度、引发剂浓度等参数之间的关系。SG1 调控下的溶液聚合, 多用来研究可控/活性自由基聚合的反应动力学和所需特定结构的聚合物等, 主要是利用 SG1 及其衍生物自身的独特性能。据报道, 在 120℃ 下, SG1 反应动力学的半衰期是 15h^[8,30], 虽然反应温度较低, 但 SG1 的降解依然会出现在整个聚合过程中。因此, 聚合过程要合理的控制聚合时间, 适当增加 SG1 用量可消除降解对反应的影响。鉴于以上的原因, 我们选择在室温条件下研究苯溶液中 SG1 调控甲基丙烯酸异丁酯 (*i*BMA) 光聚合, 分子量与转化率呈现线性关系, 2h 转化率达到 50%。与热聚合相比, 明显提高了聚合速率, 而且分子量分布的多分散性指数 (PDI) 控制在 1.2~1.4 之间^[21]。

3 乳液聚合

乳液聚合, 无论是理论研究还是应用研发都非常重要, 具有非常广泛的发展空间。典型的不连续乳液聚合过程独特之处在于聚合发生在胶束颗粒中 (如图 7 所示), 并且聚合反应是通过胶束中的单体向水

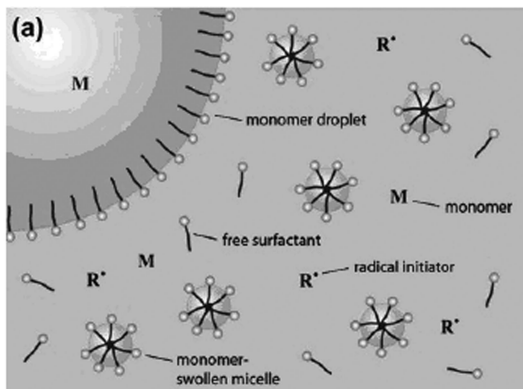


图 7 乳液聚合

Figure 7 Initial state of aqueous polymerization in emulsion

相中扩散来实现,胶束仅作为一个单体的储存仓库。

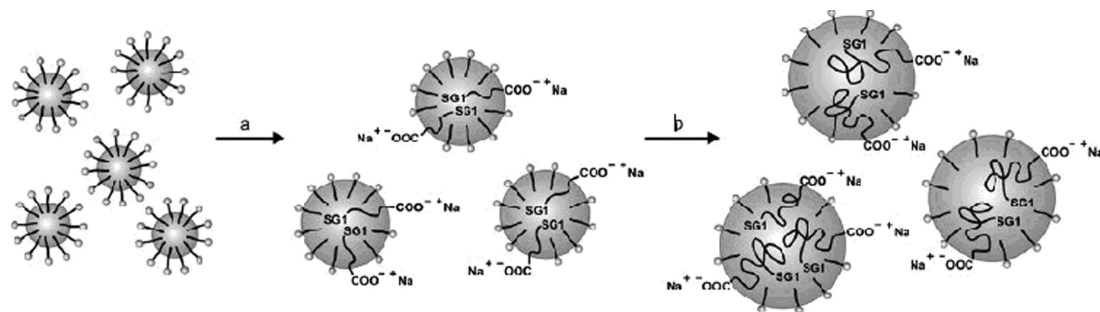
Charleux^[31]报道了在 90℃ 下用 SG1 作为调控剂 St 的乳液聚合。 $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ 作为水溶性引发剂, $St/H_2O=20\%$ (wt); 十二烷基硫酸钠 (SDS) = $15\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[SG1]/[\text{引发剂}]=1.2$; $NaHCO_3=9\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[K_2S_2O_8]=[Na_2S_2O_5]=4.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (相对于水)。反应 6h, 转化率达到 40% 左右。分子量与转化率呈现线性关系, 但 $M_w/M_n=2$ 左右。在乳液体系出现了明显的凝胶现象, 大约占单体的 5~10% (wt)。

在乳液中进行 NMP 亦有报道^[32]。以水、油性单体、表面活性剂和水溶性引发剂为主要试剂。但是, 反应过程中普遍存在着部分凝胶现象, 且发现表面活性剂和一些实验参数也对其产生不利的影响^[33,34]。胶束不稳定是在反应初期水/油相之间生成了烷氧基胺低聚物, 与传统的自由基聚合相反, 链增长很慢, 低聚物进入大单体液滴, 导致了不必要的液滴成核。因此, Guerret^[35]通过两步法实现了乳液的 NMP: 第一步, SG1-MAMA-Na、十六烷基二苯醚二磺酸钠 (Dowfax 8390) 表面活性剂 (浓度大于 CMC) 条件下, 制备活性种胶束 PBA, 固含量仅为 1% (wt), 包含低聚合度的大分子烷氧基胺 (聚合度约为 10)。在这一步由于表面活性剂超过了单体的摩尔分数, 体系阻止了大单体液滴存在。因此, 大部分的 n -BA 单体, 既可在水相中, 又可存在于溶胀胶束里, 在 112℃ 聚合获得了稳定的活性种胶束, 平均粒径为 160~210nm。此外, PBA 低聚物表现出了很好的大分子特征 ($M_n=1000\sim1100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.14\sim1.20$); 第二步, 再通过加热重新聚合扩链, 用 n -BA 或者 St 进行种子聚合得到高固含量和高分子量 (如图 8 所示) 的聚合物。应用两步法, SG1-MAMA-Na 引发调控 n -BA 或者 St 的乳液聚合, 反应 8h 转化率可达 90%, 表现出可控聚合的特点, 分子量 M_n 与转化率的动力学曲线在高转化率时仍保持良好的线性相关性, 并且分子量分布很窄。

除了单官能度 SG1-MAMA 以外, 也有二官能度的 DIAMA 的报道, 在 Dowfax 8390 存在下进行乳液聚合^[36,37]。与 SG1-MAMA 相比较, DIAMA 的羧基化合物可维持胶束的稳定, 能够明显的减小粒径, 得到窄的粒径分布。二官能度烷氧基胺引发单体 St 和 n -BA 以调控活性, 得到了 St-BA-St 三嵌段共聚物, 在种子胶束形成之后, 这个过程进一步简化了半连续法加入单体模式, 并且很大程度上缩短了整个过程的时间, 又向工业化进程迈进了一步。

4 细乳液聚合

细乳液 (mini-emulsion) 聚合仍处于实验室研究阶段, 没有工业应用的实例报道。如乳液体系一样, 细乳液体系也要用低分子量的表面活性剂或者两性共聚物, 去稳定单体液滴和胶束颗粒 (如图 9 所示), 防止凝结凝聚。如果不加乳化剂, 选择水溶性的共聚单体不合适, 因为初级的单体液滴不稳定。除此之外, 引入油性物质进入单体相, 加强亚微液滴的稳定, 抵抗奥斯特瓦尔德熟化 (Ostwald ripening) 的溶解再生长。

图 8 SG1-MAMA-Na 引发 *n*-BA 进行两步法的 SG1 调控聚合

(a) 合成种子胶束; (b) 通过加入单体进行扩链

Figure 8 Two-step emulsion polymerization of *n*-butyl acrylate mediated by SG1 and initiated with the water-soluble SG1-based alkoxyamine SG1-MAMA-Na. (a) Synthesis of the living seed latex initiated by the alkoxyamine of SG1-MAMA-Na; (b) Extension of the living seed latex after 'one shot' addition of monomer

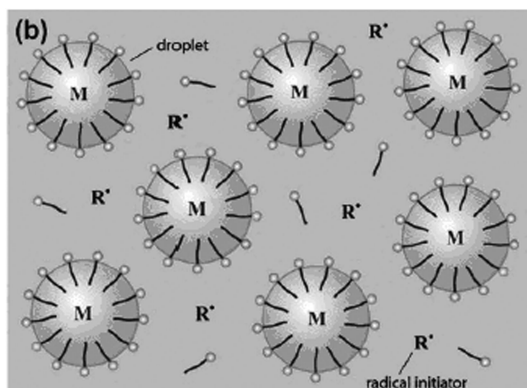


图 9 细乳液聚合

Figure 9 Initial state of aqueous polymerization in miniemulsion

单体相在高剪切力(如超声)作用下,变成亚微米级液滴。这时液滴足够小以至于能够与自由基竞争成为最初的聚合场所。一个纳米级的本体反应器,这个过程被称为细乳液聚合。它与乳液聚合相比有很多优点:(1)避开了复杂的成核步骤;(2)体系中贯穿整个的聚合反应只有两个相(水相和单体/聚合物颗粒);(3)水溶性和油溶性引发剂都可以用;(4)最终的胶束理论上与初级液滴数目为 1:1,可直接控制颗粒数量^[38]。

细乳液的调控聚合,加入反应介质中的氮氧自由基要溶于单体,调控作用对聚合能否较好地进行很重要。实际上引发场所无论在哪里,主要增长反应都应发生在溶胀的聚合颗粒中,引发和休眠在这里同时进行。

Nicolas^[33]研究了 St 的细乳液调控聚合, AIBN 为引发剂, SG1 作为调控剂,在 90℃ 下反应大约 8h, 转化率只达到 50% 左右,虽然得到了分子量与转化率线性增长的关系,但是多分散性指数 ($M_w/M_n = 1.6 \sim 1.7$) 比本体调控聚合的大。胶束的粒径在 150~220nm 之间,粒径分布比较宽。而用水溶性的 $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ 作为引发剂,聚合速率比较快,8h 转化率可高达 90%,虽然单体转化率与 M_n 成线性增长关系,但分子量分布很宽。

Lansalot^[39]在研究 pH 对聚合的影响中发现:在酸性条件下,引发剂的效率非常低,而 SG1 在双组份引发调控体系中是不稳定的。因此,SG1 的双组份引发调控体系要保持 pH>6。水溶性自由基引发剂和氮氧自由基调控剂搭配进行细乳液聚合,是一种非常简单的自由基控制聚合 (controlled radical polymerization, CRP) 方法。事实上几乎所有的参数都与经典聚合相同,但 SG1 的浓度变化对聚合物分子量在动力学上的控制影响很大,较难实现聚合物分子量分布的控制,因此每种组份的浓度和实验条件(尤其 pH 值)必须加以精心选择。

在 112℃ 下 n -BA 进行细乳液聚合^[40], 油溶性的单分子引发调控剂 MONAMS, 表面活性剂 SDS 和辛氟烷基丙酸钾($C_8F_{17}CH_2CH_2COOK$)的混合物作为稳定剂, $[SG1]/[MONAMS]=2.5\text{mol}\%$, 在反应时间内得到了良好的控制, M_n 与转化率线性相关, $M_w/M_n=1.2\sim 1.4$ 。胶束固含量占 20%, 平均粒径 390~460nm, 粒径分布较宽。根据初始 MONAMS 的浓度获得了聚合物(PBA)的分子量从 $12000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增长到 $42000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。加入 SG1($<10\text{mol}\%$)调节反应速率, 使聚合物的分子量得以很好地控制。研究还发现, 随着 SG1 用量的增加, 多分散性指数减小。类似的趋势也出现在 n -BA 与 St 的细乳液共聚合中(胶束含量为 32%(wt)), 合成了低分散性的梯度共聚物^[41]。

在对 MONAMS 的引发效率研究时发现, 实验上得到的聚合物分子量比预测的大, SG1 的利用率大约是 80%。链接在聚合链中的 SG1-MAMA 消耗了大约 20% 的 SG1, 与 3.5mol% 的理论计算值相差较大。但是 SG1 的损耗对聚合速率影响不大, 可解释为初级自由基的终止效应。因为 MONAMS 由两种对映异构体组成, 裂解速率常数 k_d 不相同^[26]。要使引发效率提高到 100%, 可通过提高反应温度(125℃)来增加引发剂的裂解, 平衡常数 K 值相应的增大来实现。

应用二官能度烷氧基胺(如 DIAMS), 在 112℃ 下进行 n -BA 细乳液控制聚合, 得到高分子量的 PBA 聚合物($M_n=121000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 且分子量(M_n)与转化率成线性增长关系。当转化率达到 60%~70% 时, 分子量的理论估算值可达 $70000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 多分散性指数可控制在 1.3~1.4。但是, 当单体转化率达到 70% 以上, M_n 与转化率的线性增长关系发生偏离, 分子量分布变宽。其主要原因是向大分子的链转移产生了具有较小动力学半径的支链。当然不可逆偶合终止会使 M_n 加倍, 也可能导致分子量分布变宽^[42]。

SG1-MAMA-Na 是 SG1-MAMA 成盐形成的, 由于 SG1 部分的疏水性, 它在水溶解中具有表面活性, 表面张力为 $\gamma=37.2\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。另外, 特丁基碳靠近 N-O 基, 使其裂解速率高, 表现出了定量引发和快速增长的特点^[43]。在 SG1-MAMA-Na 引发调控 n -BA 的细乳液聚合体系中, 各种表面活性剂的用量均为 20%。聚合速度快, 反应 8h 转化率可高达 90%, M_n 随转化率的增长呈现出良好的线性相关, 且分子量分布窄。多分散性在转化率达到 80% 后增加, 可能是由于丙烯酸酯类单体在高转化率条件下向大分子链转移造成的。对 St 的引发控制体系, 聚合物的分子量与转化率成线性增长关系, 且具有低分散性的活性特点。但该体系聚合速率偏低, 反应 8h 转化率才达到 60%, 且诱导期很长大约 1h, 引发效率很低($<50\%$)。主要原因是由于 St 的引发-休眠的可逆反应中, 平衡常数 K 很大, 水相中高浓度的增长链自由基发生自身终止, 从而降低了引发效率, 也降低了氮氧自由基的浓度, 最终导致聚合速率的降低。引入少量的共聚单体 MA, 减小引发-休眠可逆反应的平衡常数, 加大水相中的链增长速率, 使活性的低聚物进入单体液滴。在研究 MA 的量对聚合的影响中发现, $MA/SG1-MAMA=10.0$, 得到分子量分布窄的聚合产物。这时的胶束含量为 20%, 稳定剂 Dowfox 8390(浓度相当于单体的 2.2wt%) 在十六烷中稳定性很好, 无凝胶和失稳现象的出现^[33]。

5 分散聚合

分散聚合是一项制备亚微米级和微米级颗粒的实用技术。通过合适的溶剂(溶于单体, 但聚合物不溶)和稳定剂来实现。这种方法研究最多的是传统有机溶剂的应用, 从烃类(烷烃)到多极性醇类。最近, 具有环保特性超临界二氧化碳(CO_2)引起了人们的注意, 应用 CO_2 可以回收温室气体, 避开使用传统的有机溶剂, 并且同时具有廉价性和不可燃性, 故被应用广泛。Desimone 等^[44]是最早应用超临界 CO_2 作为溶剂进行分散聚合的, 两性的嵌段共聚物作为稳定剂, 通过化学键或者分子间力的作用, 一部分嵌在增长链低聚物的颗粒上。另一部分碳氟聚合物(或硅氧聚合物)亲 CO_2 ^[45], 在连续相中起稳定颗粒的作用。

在超临界二氧化碳的分散条件下, 用聚二甲基硅氧烷作为稳定剂, 可以进行 DMS 与 MMA 的共聚合制备嵌段聚合物(PDMS-*b*-PMMA)。用 SG1 调控 St 的分散聚合, 得到了很高的转化率 85%, 数均分子量与理论值保持一致, 分子量分布很窄, $M_w/M_n=1.12\sim 1.43$ 。聚合过程中发现过量的 SG1 才能满足分散聚合可控, 很可能由于 SG1 分区效应所造成的^[46]。

6 结语

可控/活性自由基聚合为新型结构大分子的合成创造了很多机会,特别是氮氧自由基调控聚合,继 TEMPO 及其衍生物之后,更多的学者将兴趣转移到了聚合温度低,单体适用性广,平衡常数大,调控性好的 SG1 和 SG1 基的烷氧基胺上,并对其动力学机理和聚合体系进行了不同层次的研究。当然在不同聚合体系中的研究都需要进一步完善,例如尝试 SG1 与 2,2,6,6-四甲基哌啶醇(TMP)调控 MMA 的微乳液聚合,结果得到了很好的动力学线性关系, $M_w/M_n=1.2\sim1.4$ ^[47]。在超临界 CO₂ 中的分散聚合也是研究初期,但是这些聚合体系始终需要加热来打开 C—ON 键实现活化-失活可逆循环。为此, Yohann^[48] 等近期发现了一种在常温条件下可用紫外光打开 C—ON 键的烷氧基胺,虽然对聚合动力学的调控性差,而且存在副反应 N—O 键的断裂,但依然是 NMP 的又一次飞跃。因此,研究开发新型氮氧自由基以及应用 SG1 制备出功能性高分子材料以及实现商业化,或许会成为这一领域众多学者们的关注热点。

参考文献:

- [1] Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J P, Tordo P, Gnanou Y. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 5929~5939.
- [2] Gignes D, Bertin D, Guerret O, Marque S R A, Tordo P, Chauvin F, Couturier J L, Dufils P E. *PCT WO 2004 / 014926*.
- [3] Marx L, Hemery P. *Polymer* 2009, 50, 2752~2761.
- [4] Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101, 3661~3688.
- [5] Fischer H. *Macromolecules*, 2001, 34, 2830~2838.
- [6] Fukuda T, Goto A, Ohno K. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 151~165.
- [7] Le Mercier C, Acerbis S, Bertin D, Chauvin F, Gignes D, Guerret O, Lansalot M, Marque S, Le Moigne F, Fischer H, Tordo P. *Macromol Symp*, 2002, 182, 225~247.
- [8] Marque S, Le Mercier C, Tordo P, Fischer H. *Macromolecules*, 2000, 33, 4403~4410.
- [9] Marque S. *J Org Chem*, 2003, 68, 7582~7590.
- [10] Ananchenko G, Marque S, Gignes D, Bertin D, Tordo P. *Org Biomol Chem*, 2004, 2, 709~715.
- [11] Ananchenko G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2002, 35, 8323~8329.
- [12] Ananchenko G, Beaudoin E, Bertin D, Gignes D, Lagarde P, Marque SRA, Revalor E, Tordo P. *J Phys Org Chem*, 2006, 19, 269~275.
- [13] Goto A, Fukuda T. *Prog Polym Sci*, 2004, 29, 351~352.
- [14] Marque S, Le Mercier C, Tordo P, Fischer H. *Macromolecules*, 2000, 33, 4403~4410.
- [15] Bertin D, Chauvin F, Marque S, Tordo P. *Macromolecules*, 2002, 35, 3790~3791.
- [16] Goto A, Fukuda T. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201, 2138~2142.
- [17] Nicolas J, Dire C, Mueller L, Beleney B, Charleux SRA, Marque D, Bertin S, Magnet L, Couvreur. *Macromolecules*, 2006, 39, 8274~8282.
- [18] Zetterlund P B, Saka Y, McHale R, Nakamura T, Aldabbagh F, Okubo M. *Polymer*, 2006, 47, 7900~7908.
- [19] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26, 2987~2988.
- [20] Nicolas J, Charleux B, Guerret O, Magnet S. *Macromolecules*, 2004, 37, 4453~4463.
- [21] 韩梅. 氮氧自由基调控下甲基丙烯酸正丁酯可控自由基聚合研究. 汕头大学硕士论文, 汕头大学, 2006.
- [22] Girod M, Charles L. *J Am Soc Mass Spectrum*, 2008, 19, 1163~1175.
- [23] Grassl B, Clisson G, Khoukh A, Billon L. *Eur Polym*, 2008, 44, 50~58.
- [24] Lessard B, Schmidt S C, Maric M. *Macromolecules*, 2008, 41, 3446~3454.
- [25] Ryan J, Aldabbagh F, Zetterlund P B. *React Funct Polym*, 2008, 68, 692~700.
- [26] Ananchenko GS, Souaille M, Fischer H, Tordo P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 3264~3283.
- [27] Guillauneuf Y, Gignes D, Marque S R A, Tordo P, Bertin D. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207, 1278~1288.
- [28] Fischer H. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*. Matyjaszewski K, Ed. Am Chem Soc: Washington, DC, 2003.
- [29] Mchale R, aldabbagh F, Zetterlund P B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45, 2194~2203.
- [30] Cruz J B, Sanchez C G, Schubert U S. *Eur Polym*, 2010, 46, 298~312.
- [31] Charleux B, Nicolas J. *Polymer*, 2007, 48, 5813~5833.
- [32] Szkurhan A R, Georges M K. *Macromolecules*, 2004, 37, 4776~4782.

- [33] Nicolas J, Charleux B, Guerret O, Magnet S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43, 6186~6189.
- [34] Nicolas J. Ph.D. dissertation, Université Pierre et Marie Curie, France, 2005.
- [35] Charleux B, Guerret O, Magnet S. French Patent 082945, 2005.
- [36] Nicolas J, Charleux B, Guerret O, Magnet S. *Macromolecules*, 2005, 38, 9963~9973.
- [37] Nicolas J, Charleux B, Magnet S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44, 4142~4153.
- [38] Schork F J, Luo Y, Smulders W, Russum J P, Butte A, Fontenot K. *Adv Polym Sci*, 2005, 175, 129~255.
- [39] Lansalot M. Ph.D. Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, France, 1999.
- [40] Farcet C, Nicolas J, Charleux B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 4410~4420.
- [41] Farcet C, Charleux B, Pirri R. *Macromol Symp*, 2002, 182, 249~260.
- [42] Farcet C, Charleux B, Pirri R, Guerret O. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 2002, 43, 98~99.
- [43] Nicolas J. Ph.D. Dissertation, France, Université Pierre et Marie Curie, France, 2005.
- [44] DeSimone J M, Maury E E, Menciloglu Y Z, McClain J B, Romack T R, Combes J R. *Science*, 1994, 265, 356~359.
- [45] Okubo M, Fujii S, Minami H. *Prog Colloid Polym Sci*, 2003, 124, 121~125.
- [46] McHale R, Aldabbagh F, Zetterlund P B. *Macromolecules*, 2006, 39, 6853~6860.
- [47] 杨雪梅. NMP-ATRP 技术制备 PMMA-PS 嵌段共聚物. 广东工业大学硕士论文, 广东工业大学, 2010.
- [48] Guillauneuf Y, Bertin D, Gigmes D, Versace D L, Laleve J, Fouassier J P. *Macromolecules*, 2010, 43, 2204~2212.

Research Development of DEPN-Mediated Radical Polymerization

ZHOU Chuan-yu, CUI Yan-yan, DONG Zhi-xian, LIU Xiao-xuan

(*Department of Polymeric Materials and Engineering, Faculty of Materials and Energy,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Thermodynamic activation-deactivation cycles of the so-called nitroxide-mediated controlled radical polymerizations had been built up to control molecular weight distributions of architected polymer. The nitroxide-mediated radical polymerization (NMP), including fundamental controlled theory, initiator/mediator system, experiment methods and reaction conditions, it would be further developed by appearance of SG¹ from reaction kinetics to polymerization systems. In this paper, we review the recent achievements of NMP at the presence of SG¹ and its derivatives in these systems such as bulk, solution, emulsion, miniemulsion and dispersion polymerization, as well as the development of reaction kinetics of SG¹ as a mediator applied in controlled radical polymerization (CRP) in order to prepare functional polymer or block copolymer materials.

Key words: Nitroxide-mediated radical polymerization (NMP); DEPN (SG¹); MONAMS; SG¹-MAMA