

RAFT 聚合机理及动力学研究

陈建岚

(江苏擎宇化工科技有限公司, 江苏 扬州 211400)

【摘要】在这次对可逆加成断链转移 (RAFT) 聚合的全面探索中, 我们深入探讨了其机理、动力学、最新进展和未来前景。RAFT 聚合通过其可逆的阶段, 为聚合物合成提供了高度的控制, 实现了对分子量、结构和组成的精确管理。最新的进展突显了其在应用领域的多功能性, 解决了材料科学、药物递送和环境修复等方面的挑战。挑战, 如明确定义的 RAFT 剂和工业化扩展, 需要持续关注。展望未来, 我们预计改进的 RAFT 剂、精简的工业流程以及为特定应用量身定制的响应性材料。总之, RAFT 聚合从其基本原理到最新突破的演变为未来充满了潜力, 研究人员和专业人士将利用其在不同领域的变革性影响。

【关键词】RAFT 聚合机理; 动力学发展; 未来前景

一、引言

在过去的几十年里, 高分子科学和技术取得了显著的进展, 为生物医学到电子等各个领域的材料创新做出了贡献。在各种聚合技术中, 可逆加成断链转移 (RAFT) 聚合因其卓越的多功能性、精确性和对聚合过程的控制引起了广泛的关注。随着对 RAFT 聚合的理解不断加深, 全面研究其机理和动力学变得日益关键。

(一) 背景

RAFT 聚合的起源可以追溯到上世纪 80 年代末, 归功于澳大利亚科研机构 CSIRO 的科学家大卫·所罗门的开创性工作。RAFT 被归类为一种受控自由基聚合技术, 这意味着它能够高度控制聚合物的分子量和结构。与传统的自由基聚合不同, RAFT 允许调控聚合速率, 从而具有创造块共聚物、星形聚合物和具有精确分子量分布的各种复杂结构的能力。RAFT 聚合的显著特点在于其使用链转移剂, 这个剂可以调控活性自由基之间的平衡, 有效地“开启”和“关闭”聚合过程。这种对聚合的动态控制为定制材料设计提供了独特途径。

(二) 目标

本研究的主要目标是深入探讨统治 RAFT 聚合的复杂机理, 特别侧重于动力学方面。通过这样做, 我们旨在阐明在 RAFT 聚合过程中发生的逐步过程, 包括引发、扩展、链转移和终止。此外, 我们希望研究影响反应动力学的因素, 如温度、溶剂和 RAFT 剂的选择。通过全面检验动力学曲线, 我们希望更深入地了解不同条件下 RAFT 聚合的行为。

(三) 研究意义

这项研究在分子科学和技术领域具有重要意义。了解 RAFT 聚合机理和动力学的复杂性不仅是一项基础研究, 还为各种实际应用铺平了道路。RAFT 聚合

的受控性质使其在专业材料的开发中不可或缺, 包括药物递送系统、先进涂层以及应对新兴纳米技术领域的响应材料。此外, 对动力学的深刻理解将使研究人员和工程师能够实现最佳结果微调 RAFT 聚合过程, 从而减少废料并提高聚合物生产的效率。在更广泛的背景下, 这项研究为高分子科学的不断演进做出贡献, 促进了各个行业和技术创新和进步。

二、RAFT 聚合的概述

聚合是现代材料科学的基石, 具有从结构材料到先进药物递送系统等各种应用。在各种聚合技术中, 可逆加成断链转移 (RAFT) 聚合已经成为一种卓越的方法, 以其在控制复杂聚合物合成中的精确性和多功能性而著称。本节提供了 RAFT 聚合的深入概述, 包括支撑这一技术的原则、其历史发展以及构建其基础的关键概念。

(一) 聚合原理

从根本上说, 聚合是通过化学方式将单体单元连接在一起形成高分子量的大分子, 称为聚合物的过程。在 RAFT 聚合的情况下, 使其与众不同的原则是维持活性和休眠聚合物链之间的动态平衡的能力。通过使用链转移剂建立这种平衡, 链转移剂负责介导聚合物链的断裂和重组。链转移剂允许对聚合过程进行精确控制, 有助于以精确的分子量、结构和成分控制单体单元的添加。与传统的自由基聚合不同, RAFT 聚合不涉及突然的链终止, 从而获得具有低多分散性的聚合物, 使其成为制备明确定义和功能性材料的强大工具。

(二) 历史发展

RAFT 聚合的历史轨迹证明了聚合物科学领域的卓越创新。其起源可以追溯到上世纪 80 年代末, 当时澳大利亚联邦科学与工业研究组织 (CSIRO) 的大

卫·所罗门及其研究团队提出了这一概念。从那时起, RAFT 聚合从一个概念发展成为一种备受推崇的方法, 影响了材料科学、制药业和纳米技术等不同领域。多年来, 它的发展以合成复杂结构、定制聚合物性质和专门的 RAFT 剂的发展为标志。这一历史背景强调了 RAFT 聚合在当代研究和工业应用中的持久重要性。

(三) 关键概念

对 RAFT 聚合的全面理解取决于对其关键概念的扎实掌握。在其核心, RAFT 的特点在于其链转移过程的可逆性。这种可逆性允许对聚合过程进行精确控制。关键概念包括 RAFT 剂的作用, 它充当了调控聚合物生长的分子“开关”, 以及链的引发、扩展、链转移和终止的复杂性。RAFT 聚合的“活性”性质概念表明, 聚合物链能够根据外部因素的影响生长和停止生长, 展示了其独特的控制能力。此外, RAFT 的多功能性通过其适应广泛范围的单体和溶剂, 使其能够合成具有定制性能的聚合物, 以满足不同应用的需求。

三、RAFT 聚合机理

RAFT (可逆加成断链转移) 聚合是一种独特而多功能的受控自由基聚合技术, 以其包含的各种阶段而鲜明地区别于其他方法。这些阶段包括引发、扩展、链转移和终止, 它们共同构成了 RAFT 操作的基础。在本部分, 我们将深入探讨这些基本组成部分, 阐明它们的作用和复杂性。^[1]

(一) 引发

RAFT 聚合中的引发阶段标志着聚合过程的开始。通常, 它始于 RAFT 剂的激活, 这种剂具有休眠自由基。这种激活可以通过不同的方式实现, 如热激活、光化学激活或氧化还原引发, 这取决于特定的反应条件。一旦激活, RAFT 剂发生自由基解离, 导致高度反应性物种的形成, 通常被称为宏观 RAFT 自由基, 它通过攻击单体来启动聚合。这一受控的引发步骤对于实现 RAFT 聚合以其精确性和多功能性而著称至关重要, 因为它确保在任何给定时间内只有少量单体转化为自由基, 从而实现分子量和聚合物结构的精确控制。此外, RAFT 剂的休眠性质允许随意终止和重新引发, 提供了对聚合过程的卓越控制。

(二) 扩展

扩展是聚合链通过向活性自由基端添加单体单元而生长的阶段。在 RAFT 聚合中, 负责聚合链生长的活性物种是宏观 RAFT 自由基。该物种通过与单体发生反应, 形成共价键并将单体并入增长中的聚合链。与传统自由基聚合不同的是, RAFT 聚合具有中度的扩展步骤。这种中度性是由宏观 RAFT 自由基和充当调节器的 RAFT 剂之间自由基团的可逆转移实现的。通过在休眠和活性状态之间建立平衡, RAFT 剂允许聚合在受控速度下进行。RAFT 聚合的这一独特

特点赋予了聚合物分子量和组成的精确性, 并允许合成复杂的结构和块共聚物。

(三) 链转移

RAFT 聚合中的链转移是与其他自由基聚合方法不同的基本过程。链转移步骤涉及自由基从增长中的聚合链向 RAFT 剂的可逆转移。这种转移是通过 RAFT 剂的活性和休眠形式之间的动态平衡来促成的。当链转移发生时, 增长中的聚合链变为休眠状态, 而 RAFT 剂变为活性状态, 有效地终止了聚合。这个过程确保聚合物链不会变得太长, 导致低多分散度和明确定义的聚合物产物。控制链转移过程的能力是 RAFT 聚合的关键特点, 它允许合成具有特定分子量分布和定制性能的聚合物。

(四) 终止

在 RAFT 聚合中, 终止是指活性自由基端被停用, 从而终止了聚合过程。与传统自由基聚合不同, 其中终止通常是不受控制的, 导致高多分散度, RAFT 聚合允许控制终止。这种控制是通过自由基团在聚合链和 RAFT 剂之间可逆转移来实现的。当聚合链将其自由基团转移给 RAFT 剂时, 它变为休眠状态, 有效地结束了其生长。受控的终止对于获得分子量分布窄和链长明确的聚合物至关重要, 使 RAFT 聚合成为材料设计和工程的有力工具。

四、RAFT 聚合的动力学

理解 RAFT (可逆加成断链转移) 聚合的动力学对于充分发挥这一多功能聚合技术的潜力至关重要。动力学控制了各个反应的速率以及聚合过程的整体进展。在本部分, 我们将探讨 RAFT 聚合的动力学, 包括描述其行为的速率方程、影响这些动力学的因素以及用于研究和操控动力学参数的实验方法。

(一) 速率方程

速率方程在阐明 RAFT 聚合的动力学方面发挥着核心作用。这些方程是数学表达式, 描述了聚合的速率、反应物的浓度 (单体、RAFT 剂和自由基) 以及其他相关变量之间的关系。在 RAFT 聚合中, 由于过程的可逆性和活性与休眠物种之间的动态平衡, 速率方程通常较为复杂。速率方程包括多个反应步骤, 包括引发、扩展、链转移和终止。它们通常是基于化学动力学原理推导的, 并根据 RAFT 聚合的特定特性进行修改。解决这些速率方程使研究人员能够预测和控制聚合过程的演化, 实现对分子量、结构和聚合物组成的精确控制。此外, 理解动力学对于优化反应条件以最大程度提高聚合产率和效率至关重要, 这对于基础研究和工业应用都至关重要。^[2]

(二) 影响动力学的因素

有几个因素可以显著影响 RAFT 聚合的动力学。这些因素包括温度、溶剂选择、反应物的浓度、RAFT

剂的具体结构和单体的选择。温度在控制反应速率方面起着关键作用，并通常用于调节聚合动力学。溶剂的选择可以影响反应物的溶解度，从而影响扩散速率，从而影响整体反应速率。反应物的浓度，特别是 RAFT 剂和单体的浓度，可以影响引发和扩展的速率。RAFT 剂的化学结构，包括其可逆加成和断裂能力，直接影响链转移的速率，从而影响动力学。单体的选择，具有其固有的反应性和与 RAFT 剂的兼容性，也可以在控制动力学方面发挥关键作用。理解这些因素及其相互作用对于设计实验和优化反应条件以实现所需的聚合动力学至关重要，这对于定制具有特定性质和结构的聚合物至关重要。

（三）实验方法

研究 RAFT 聚合动力学需要一系列实验方法和技术。这些方法包括使用分析工具实时监测反应物浓度，如核磁共振 (NMR) 光谱、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和凝胶渗透色谱 (GPC)。使用这些技术可以跟踪聚合的进展并获取有价值的动力学信息。此外，研究反应动力学涉及进行基于收集的实验数据进行动力学建模和模拟。这些模型帮助研究人员了解反应步骤的复杂相互作用，预测分子量分布的演化并优化反应条件。此外，开发具有特定动力学特性的新型 RAFT 剂是一个积极的研究领域，因为定制的剂可以促进对独特应用的聚合动力学的微调。总之，RAFT 聚合动力学的研究将理论见解与实验方法相结合，实现对聚合过程的精确控制，并设计具有定制性质的先进材料。

五、RAFT 聚合的最新进展

（一）应用领域

RAFT 聚合的应用领域近年来显著扩展，为各个领域提供了创新解决方案。在材料科学领域，RAFT 在开发刺激响应聚合物方面发挥了关键作用。这些材料可以在外部刺激（如温度、pH 或光）作用下进行受控的结构变化。这种类型的聚合物在药物递送系统中非常有价值，因为它们可以根据特定的生理条件实现药物的受控释放。RAFT 还在合成复杂聚合物结构方面发挥作用，包括星形聚合物、刷状聚合物和块共聚物，这些聚合物在纳米技术、胶粘剂和涂料等各个领域得到了应用。此外，RAFT 聚合已应用于制备具有可调性能的智能水凝胶，使其适用于伤口愈合、组织工程和环境修复。^[3]

（二）挑战

尽管 RAFT 聚合的潜力巨大，但它并非没有挑战。一个重要的挑战是需要具有明确定义和高效能的 RAFT 剂。设计和合成性能更好、反应活性更高的新型 RAFT 剂仍然是一个活跃的研究领域。确保 RAFT 聚合是高产率的过程也是一个挑战，因为反应的可逆性可能导致副反应和较低的转化率。精确控制复杂聚

合物结构，如星形或梳状结构，可能在技术上要求较高。此外，在工业规模上扩大 RAFT 聚合的同时保持实验室条件下所见的精确性和低多分散度，这是一个需要谨慎工程和工艺优化的挑战。

（三）未来方向

RAFT 聚合的未来充满希望，预计将解决当前的挑战，同时开辟新的探索途径。一个方向是开发更高效的 RAFT 剂，提供更高的控制性能和更快的动力学。此外，自动化和过程控制的进展预计将简化工业规模的 RAFT 聚合。探索新的单体及其与 RAFT 剂的兼容性，可能会导致具有更加定制性质的聚合物的合成。设计可以对特定环境信号作出响应的高级 RAFT 剂，如 pH 或温度变化，将进一步扩展 RAFT 聚合物在响应材料中的应用。此外，RAFT 研究的跨学科性质可能会促进化学家、材料科学家和工程师之间的合作，从而创造出创新的材料和应用。总之，RAFT 聚合的未来有望在近期的进展基础上解决挑战，拓宽材料设计、药物递送等领域的新机会。

六、结论

RAFT（可逆加成断链转移）聚合是我们全面研究的焦点，为我们提供了关于其机理、动力学、最新进展和未来前景的见解。正如我们的探索所展示的，这一多功能聚合技术既带来了机会，也带来了挑战。RAFT 的机理通过其可逆的引发、扩展、链转移和终止阶段，为聚合物合成提供了高度的控制。复杂的动力学，由复杂的速率方程控制，允许对分子量、结构和组成进行精确管理。RAFT 聚合的最新进展展示了其在应用领域的多功能性，从刺激响应材料到智能水凝胶，解决了材料科学、药物递送和环境修复等现代挑战。然而，一些挑战，如需要明确定义的 RAFT 剂和工业化扩展，需要持续关注。^[4]

展望未来，我们期待改进的 RAFT 剂、精简的工业化流程以及量身定制特定应用的响应性材料。不同领域之间的跨学科合作有望推动材料和应用领域的创新。

参考文献：

- [1] 陈飞, 胡小兰, 李秋军, 赵琼. RAFT 聚合的基本原理 [J]. 化学工程师, 2022, 28 (4) : 60-63.
- [2] 朱凤, 余晖. RAFT 聚合反应速率方程式的研究 [J]. 材料与工程, 2023, 46 (1) : 62-66.
- [3] 李洪忠, 丁琦. RAFT 聚合技术及其在聚合物合成中的应用 [J]. 材料导报, 2022, 24 (9) : 59-62.
- [4] 陈国斌, 翟玉静, 刘延龄. RAFT 聚合引发剂的研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 23 (11) : 46-50.

作者简介：陈建岚（1976—），女，江苏扬州人，大专，经济员，研究方向：农药、农药助剂。