

可聚合的光引发转移终止剂合成接枝共聚物*

钦曙辉 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 采用一种可聚合的光引发转移终止剂, 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基乙酸- β -甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA), 通过两种途径制备了含有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PSt)链段的接枝共聚物. 其一是将 MAEDCA 作为引发剂, 在紫外光照射下引发 MMA 聚合, 得到大分子单体, 通过大分子单体与 St 的共聚合得到. 考察了所用大分子单体的分子量和浓度对共聚合的影响. 其二是将 MAEDCA 作为单体与 MMA 共聚合得到侧链上含有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基(DC)基团的无规共聚物, P(MMA-co-MAEDCA). 在紫外光照射下, P(MMA-co-MAEDCA)作为大分子引发剂引发 St 聚合, 得到 P(MMA-co-MAEDCA)-*g*-PSt 的共聚物, 研究了接枝共聚合过程的活性自由基聚合特征.

关键词 单体引发转移终止剂, 活性自由基聚合, 共聚合, 接枝共聚物

接枝共聚物是由两种不同的高分子链以化学键连接而成的, 其中一种作为高分子的主干, 称主链; 另一种组成高分子的分枝, 称支链. 此类聚合物自 50 年代被确立以来, 越来越受到高分子科学工作者的重视, 已发展成为高分子材料改性的主要方法之一^[1]. 一般来说, 接枝共聚物的合成途径有三种. 第一种称接出来(Grafting from), 是在高分子链上引入活性中心, 然后引发其它单体聚合, 为一从主链接出来的方法. 第二种称接上去(Grafting onto), 是高分子链上的活性中心(或官能团)与其它聚合物生长链进行偶合(或其它化学)反应制备的, 为一接到主链的方法. 第三种称通过共聚接枝(Grafting through), 即采用大分子单体与乙烯类单体共聚合的方法来制备. 关于采用这三种途径制备各种各样的接枝共聚物以及控制接枝点的位置和接枝链的长度, 已有大量的文献进行了综述^[1-3]. 随着近年来活性自由基聚合方法的逐渐成熟, 人们的兴趣转向采用活性自由基聚合技术制备各种各样的接枝共聚物^[4-7].

引发转移终止剂法是一项很重要的活性自由基聚合技术, 自从 1982 年 Otsu^[8] 提出这个概念并实现乙烯基单体的活性自由基聚合以来, 含有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基(DC)基团可作为光引发转移终止剂的化合物得到了广泛的研究和发展^[9,10], 其中之一就是制备接枝共聚物^[11-13]. 但从文献报道情况来看, 多是采用接出来的途径来制备, 并且 DC 功能基团是经化学反应后接到

聚合物侧链上, 这种合成往往比较繁杂. 如果合成出含有 DC 功能基团的乙烯基单体, 经聚合后, 就很容易得到侧基为 DC 基团的聚合物, 进而方便地制备接枝共聚物. Otsu^[14] 曾报道过这类单体的合成, 如 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸(4-乙烯基)苄酯(VBDC), 但未见其进一步报道接枝共聚物的制备. 我们实验室也曾报道了另一种结构的单体型光引发转移终止剂 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基乙酸- β -甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)的合成^[15], 并发现在紫外光照射下, MAEDCA 能分别引发 MMA 和 St 聚合, 制备出结构明确的大分子单体^[15-18].

本文从 MAEDCA 出发, 通过共聚接枝和接出来两种途径方便地制备了含有 PMMA 和 PSt 链段的接枝共聚物, 制备路线如反应式 1 所示. 研究了聚合条件对接枝共聚合的影响, 并对所得接枝聚合物进行了提纯和表征.

1 实验部分

1.1 原料及精制

苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)减压蒸馏后使用, MAEDCA 的制备见文献^[15]. 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)为 Aldrich 公司产品, 分析纯, 直接使用. 其它试剂和溶剂按常规方法纯化后使用.

1.2 大分子单体的制备及无规共聚物的合成

大分子单体由 MAEDCA 在紫外光照射下引

2.2 通过共聚接枝的途径制备接枝共聚物

首先,尝试了 PMMA-M 的均聚反应,在 AIBN 引发下于苯中进行,期望合成梳状聚合物.结果发现,PMMA-M 大单体很难均聚.图 1 所示的是 $M_n = 5,200$ 的 PMMA-M 及其在 AIBN 引发下聚合 52 h 后聚合体系中的聚合物的 GPC 流出曲线图.可见,尽管反应进行了足够长的时间,也只有少量的更高分子量的聚合物生成(估计是预期的梳状聚合物),大部分的大分子单体未参加反应,在其 GPC 测试中的保留时间不变.当反应只进行 2~3 h,产物的 GPC 曲线与大分子单体本身的流出曲线几乎没有差别.说明大分子单体的均聚反应比较困难,可能是体系中双键的浓度比较低的缘故.类似的现象在聚环氧乙烷大分子单体的均聚过程中也曾发现^[19].故此,本文没有对梳状聚合物进行分离和进一步研究,而主要研究 PMMA-M 与 St 的共聚合,制备 PSt-*g*-PMMA 共聚物(如反应式 1 所示).

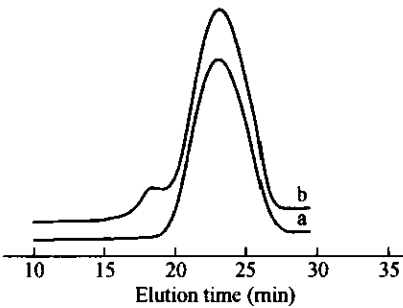


Fig. 1 GPC elution curves of PMMA-M
a) Before homopolymerization; b) After homopolymerization with AIBN as initiator in benzene for 52 h

Table 2 Effect of the molecular weight of PMMA-M ($M_{n,M1}$) on the graft copolymerization^a

Samples	$M_{n,M1}^b$ (10^{-3})	C_1^c (%)	C_2^d (%)	M_n of Copolymer (10^{-3})	M_w/M_n	N_g
1	5.3	57.4	58.7	111.9	1.50	5.7
2	6.4	53.5	56.4	97.2	1.56	5.3
3	8.2	51.5	55.0	88.0	1.40	4.7
4	8.5	50.0	54.0	79.3	1.56	4.5
5	11.6	47.9	51.8	64.4	1.47	3.1
6	17.0	44.8	50.6	45.4	1.57	1.8

^a Polymerization condition: $[PMMA-M] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[St] = 4.4 \text{ mol L}^{-1}$, $[AIBN] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and time = 18 h at 65°C;

^b $M_{n,M1}$: Number average molecular weight of PMMA-M determined by GPC;

^c C_1 : Conversion of PMMA-M;

^d C_2 : Conversion of St

表 2 是采用不同分子量的 PMMA-M 与 St 在 65°C 共聚反应的结果,反应时间均为 18 h.可以看到,PMMA-M 的分子量对聚合反应的影响是很大的.当所用 PMMA-M 的分子量逐渐增大时,PMMA-M 和 St 的转化率都逐渐降低,说明大分子单体的反应活性随着其链长(即分子量)的增大而减弱.大分子单体转化率的降低导致接枝共聚物的数均分子量也随之降低,这是因为所得共聚物的数均分子量数值主要是由大分子单体的分子量决定的.如表中所示,当所用大分子单体的分子量从 5,300 增至 17,000 时,同样的引发剂浓度和反应时间下,大单体的转化率由 57.4% 降至 44.8%,而 St 的转化率也由 58.7% 降至 50.6%.采用 ¹H-NMR 和 GPC 相结合的方法,可以计算出平均每个聚合物链上含有的支链数 N_g .当接枝共聚物的分子量由 111,900 降至 45,400 时,平均支链个数由 5.7 个降至 1.8 个,说明大分子单体的分子量较高时,反应活性低,不易进行共聚合.

图 2 是在固定大分子的分子量前提下,考察了大分子单体浓度对聚合反应的影响.从图中可以看到,当初始投料中大分子单体的含量为 4 mol%~10 mol% 时,随着大分子单体浓度的增加,所得共聚物的分子量明显降低.说明大分子单体的含量越高,共聚合反应越不容易.当大分子单体的浓度继续增大时,对所得聚合物的分子量几乎不产生影响,其聚合行为接近于大分子单体的均聚.故此,若制备分子量较高的接枝共聚物,最好采用分子量相对小的大分子单体,在其含量相对低的条件下进行聚合.

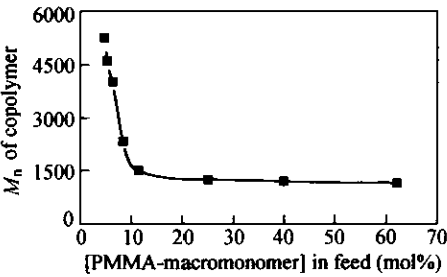


Fig. 2 Dependence of M_n of graft copolymer on PMMA-M with $M_n = 6,300$ in feed, $[St] = 2.2 \text{ mol L}^{-1}$, $[AIBN] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and time = 8 h

所得的接枝共聚物除了采用 ¹H-NMR 和 GPC 分析来计算其组成比和支链数目外,还可以采用 FT-IR 和 DSC 分析来进一步证明其成分和热行

为.在其 FT-IR 谱中,能清晰地观察到来自支链 PMMA 的特征基团的吸收:1731 cm^{-1} (C=O)和 1150 cm^{-1} (C—O—C);和来自主链 PSt 的特征基团的吸收:700、1600 和 3082 cm^{-1} (单取代苯环).在其 DSC 曲线上,明显地观察到位于 118.9 和 109.8℃处的两个玻璃化转变温度.前者对应于共聚物中 PMMA 的玻璃化转变,后者对应于共聚物中 PSt 的转变.这表明生成了接枝共聚物,并且共聚物中两种组分存在相分离.因为在对比实验中,PMMA 和 PSt 均聚物的玻璃化转变温度分别为 126 和 83℃^[20].

2.3 通过接出来的途径制备接枝共聚物

从表 1 可知,通过控制 MAEDCA 和 MMA 的投料比,可制备一系列侧链含有不同 DC 基团数目的无规共聚物.此无规共聚物可以作为大分子引发转移终止剂在紫外光的照射下,引发其它单体聚合,通过接出来的途径制备接枝共聚物.

研究中发现,作为引发剂使用的无规共聚物,其侧基中 DC 基团的含量不能过多,否则在聚合过程中会发生交联.因为此聚合体系的引发基团是被主链联在一起的,如果主链上 DC 基团的密度高,在紫外光下分解时,必然导致局部的自由基浓度过高,发生严重的偶合终止.在以下的研究中,采用 DC 基团含量为 4.4 mol% 的 Poly(MMA-co-MAEDCA)共聚物为引发剂.

表 3 是光引发 St 进行接枝共聚反应的数据,可以看到,随着光照反应时间的延长,St 单体的转化率和所得接枝共聚物的数均分子量均连续增加,同时,共聚物的分子量分布变宽.分子量分布变宽可能是由于所用大分子引发剂的分子量分布本身就较宽,而且在同一个大分子引发剂的侧链上联有多个 DC 基团,引发 St 聚合时各个增长链的增长速度不同所致.共聚物的数均分子量随着反应时间的增加而增加,说明聚合反应具有活性聚合特征.为了更直观地反映接枝共聚的活性自由基聚合特征,将共聚物的数均分子量对 St 的转化率作图,如图 3 所示,得到一条直线,表明共聚物的数均分子量是随 St 转化率的增加而线性增加的.进而说明可以通过控制 St 的转化率来控制接枝链的长度.

表 4 给出了 Poly(MMA-co-MAEDCA)在紫外光照射下引发不同单体聚合的数据,在甲苯中聚合 1 h (其中 AN 在 DMSO 中进行).可以看到,不同类型的单体都可以参加反应.除了 PAN 的分子

Table 3 Graft copolymerization of St initiated with P(MMA-co-MAEDCA)*				
No	Time (h)	Conversion (%)	$M_n(\text{graft})$ (10^{-3})	M_w/M_n
1	0	0	41.1	1.81
2	1.5	17.0	46.8	2.01
3	3	25.7	52.5	2.15
4	6	47.0	62.1	2.28
5	9	70.0	73.5	2.56
6	12	80.9	85.5	3.38

*Polymerization condition: [P(MMA-co-MAEDCA)] = 0.02 g mL⁻¹, [St] = 8.7 mol L⁻¹

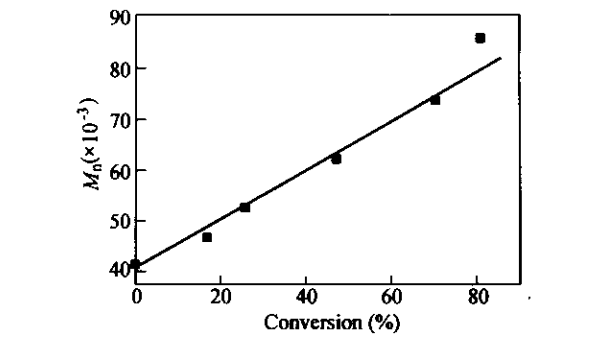


Fig. 3 Conversion- M_n relation for graft copolymerization of St with P(MMA-co-MAEDCA) at ambient temperature [St] = 8.7 mol L⁻¹, [P(MMA-co-MAEDCA)] = 0.02 g mL⁻¹

量没有测定,其它单体共聚所得的聚合物的分子量都明显地增大,而分子量分布没有发生明显变化,表明生成了接枝共聚物(由于共聚物中两种组分的性质相近,没有找到适当的方法分离提纯,直接表征,但其 GPC 流出曲线为对称的单峰,并明显地向高分子量处移动).这说明采用此方法来制备这些接枝共聚物是可行的.

Table 4 Graft copolymerization of monomers initiated with P(MMA-co-MAEDCA)*				
No	Monomer	Conversion (%)	$M_n(\text{graft})$ (10^{-3})	M_w/M_n
1	BA	35	160.5	1.74
2	EA	28	121.5	1.78
3	MA	25	178.9	2.05
4	VAc	30	132.6	1.86
5	AN	18	—	—

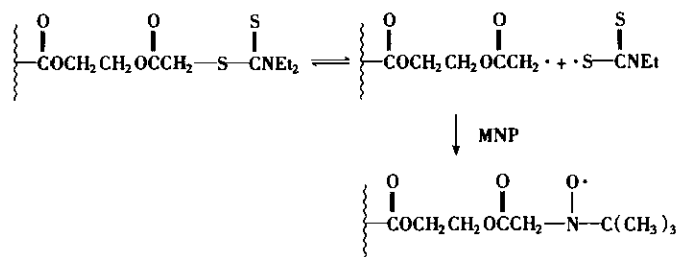
* Polymerization condition: [P(MMA-co-MAEDCA)] = 0.03 g mL⁻¹ and $M_n = 41.1 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.81$; 1 mL toluene, 2 mL monomer, $t = 1$ h

2.4 聚合机理及 ESR 表征

Otsu 等^[21] 和杨晓敏等^[22,23] 采用电子自旋捕捉技术对带有 DC 基团的小分子光引发转移终止剂 R-DC 在紫外光照射下引发乙烯基单体活性聚

合的机理进行了表征,认为是通过C—S键的可逆终止来实现的.即在紫外光的照射下,R-DC 分子中的C—S键发生均裂,产生两种自由基.其中以碳为中心的自由的反应活性较高,引发单体聚合,而以硫为中心的自由基 $\cdot S(S)CNEt_2$ 的反应活性较低,主要是与增长链自由基起可逆终止反应形成共价键休眠种.此共价键休眠种在紫外光的照

射下可继续发生C—S键的均裂反应,产生以碳为中心的增长链自由基和 $\cdot S(S)CNEt_2$.前者引发单体聚合,后者仍可逆终止增长链自由基形成共价键休眠种.如此反复建立动态平衡,实现活性聚合.我们亦采用 ESR 技术对 MAEDCA 引发 MMA 和 St 聚合过程进行了检测,证明是按照同样的聚合机理进行的^[16,17].



Scheme 2



Fig. 4 ESR spectrum of P(MMA-co-MAEDCA)/MNP system obtained under UV light irradiation at ambient temperature $[P(\text{MMA-co-MAEDCA})] = 0.10 \text{ g mL}^{-1}$, $[MNP] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$

为了进一步证明 P(MMA-co-MAEDCA)在紫外光照射下引发St聚合也是以同样的机理进行

的,采用 ESR 技术对 P(MMA-co-MAEDCA)在紫外光照射下产生的自由基进行了捕捉,结果见图 4,是一个九重峰,强度比约为 1:2:1:1:2:1:1:2:1,超精细裂分常数为 $a_n^N = 14.1 \text{ G}$, $a_\beta^H = 7.6 \text{ G}$.说明 NMP 捕捉到的是仲碳自由基,含有两个氢原子,将氮氧自由基典型的等强度的三重峰的每个峰又裂分为 1:2:1 的三重峰. P(MMA-co-MAEDCA)在紫外光照射下的分解和捕捉过程见反应式 2 所示.这说明了在 MMA 与 MAEDCA 的共聚合过程中 MAEDCA 分子中的碳-硫键没有发生反应.同时,更证明了所得共聚物侧链上的 DC 基团在紫外光照射下能断裂,进一步进行接枝共聚合反应.

REFERENCES

- Dreyfuss P, Quirk R P. In: Mark H F, Bikales N M, Overberger C G, Menges G eds. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol 7, 2nd. New York: Wiley Interscience, 1986. 551 ~ 579
- Qiu K Y, Li Z Y, Zhao T. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 2483 ~ 2491
- Qiu K Y, Zhao J B, Dong J H. Polym Bull, 1994, 32: 581 ~ 588
- Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Polym J, 1998, 30: 138 ~ 141
- Matyjaszewski K, Beers K L, Kern A, Gaynor S G. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1998, 36: 823 ~ 830
- Miwa Y, Yamamoto K, Sakaguchi M, Shimada S. Macromolecules, 2001, 34: 2089 ~ 2094
- Sun Y, Wan D C, Huang J L. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2001, 39: 604 ~ 612
- Otsu T, Yoshida M. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 127 ~ 132
- Otsu T, Matsumoto A. Adv Polym Sci, 1998, 136: 75 ~ 137
- Otsu T. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- Otsu T, Ogawa T, Yamamoto T. Macromolecules, 1986, 19: 2087 ~ 2089
- Nakayama Y, Matsuda T. Macromolecules, 1996, 29: 6822 ~ 6830
- Boer B D, Simon H K, Weter M P L, Vegte E W V D, Hadzioannou G. Macromolecules, 2000, 33: 349 ~ 356
- Otsu T, Yamashita K, Tsuda K. Macromolecules, 1986, 19: 287 ~ 290
- Qin S H (钦曙辉), Qiu K Y (丘坤元). Acta Polym Sin (高分子学报), 1999, (4): 509 ~ 512

- 16 Qin S H, Qiu K Y. *Eur Polym J*, 2001, 37: 711 ~ 717
- 17 Qin S H, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 1350 ~ 1356
- 18 Qin S H, Qiu K Y. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18: 515 ~ 519
- 19 Wang Y B, Huang J L. *Macromolecules*, 1998, 31: 4057 ~ 4060
- 20 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Westmoreland D G, Wu S G. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1999, 37: 4610 ~ 4615
- 21 Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A. *Eur Polym J*, 1987, 25: 643 ~ 650
- 22 Yang X M, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 1997, 61: 513 ~ 518
- 23 Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci-Pure and Appl Chem*, 1997, A34: 315 ~ 325

SYNTHESES OF GRAFT COPOLYMERS WITH A POLYMERIZABLE PHOTOINIFERTER

QIN Shuhui, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A polymerizable photoiniferter, β -methacryloxyethyl 2-*N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (MAEDCA), was used for preparation of graft copolymers containing poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PSt) segments via two pathways. One is called the grafting-through method, which involves the synthesis of PMMA-macromonomers by using MAEDCA as a photoiniferter, and the copolymerization of the macromonomers with St initiated by conventional initiator. The effects of the molecular weight and the concentration of the macromonomers on the copolymerization behavior were studied. It shows that the lower molecular weight and the lower concentration of macromonomers were used, the higher monomer conversion and the higher molecular weight of graft copolymers were obtained. The other is called the grafting-from method, which involves the synthesis of copolymers containing pendant DC groups by copolymerization of MMA and MAEDCA initiated by AIBN, and graft copolymerization of St initiated by this copolymer under UV light irradiation. The results show that the graft copolymerization has the characteristics of living radical polymerization, and the grafted chain length can be controlled by the monomer conversion.

Key words Monomer-iniferter, Living radical polymerization, Copolymerization, Graft copolymers