

甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯/丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯的可逆加成断裂链转移聚合研究*

辛秀强 王延梅** 潘才元

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 合成了二硫代苯甲酸 2-(乙氧基羰基)异丙酯(ECPDB)、二硫代苯甲酸异丙苯酯(CDB)、二硫代苯甲酸 1-苯基乙酯(PEDB)3 种二硫代苯甲酸酯链转移剂.以这 3 种转移剂为基础,用凝胶渗透色谱和核磁共振测试了甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)和丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEA)两种碱性单体的可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合的聚合物分子量、分子量分布和结构.发现有的聚合体系聚合物分子量分布较窄,但实验数均分子量与理论数均分子量相差较大;有的体系则转化率很低,聚合物分子量很小.这些可能是由聚合体系中单体活性和链转移剂链转移能力之间的匹配不太协调,使可逆加成断裂链转移快速平衡反应发生偏移或破坏造成的.因此,可通过更换单体或链转移剂来调节这种匹配,从而使可逆加成断裂链转移快速平衡保持稳定,达到聚合更可控,实验分子量与理论分子量更接近,分子量分布更窄的目的.

关键词 可逆加成断裂链转移(RAFT), 甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA), 丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEA), 聚电解质

聚电解质是指含有离子基团的聚合物.聚电解质自身能够对外界环境的细微变化(刺激)做出响应,产生相应的物理结构和化学性质的变化,甚至发生结构和性质的突变,外界刺激可以是温度、酸碱度、离子强度(电解质)、电场、光^[1,2]等,因此,聚电解质在石油化工、水处理、医药、保护胶体等方面有着极其重要和广阔的应用前景.

聚(甲基)丙烯酸氨基酯是最主要的聚碱性电解质之一,以往,主要使用传统的自由基聚合^[3,4]、活性阴离子聚合^[5]、基团转移聚合^[6,7]等制备.传统自由基聚合聚合物分子量不可控,分子量分布宽,而阴离子聚合和基团转移聚合对反应条件要求比较苛刻,可聚的单体也比较少,应用范围有限.

近 10 年来,随着氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[8]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[9]、可逆加成断裂链转移(RAFT)^[10]等聚合方法的出现,人们开始用这些活性自由基聚合方法合成聚(甲基)丙烯酸氨基酯聚合物^[10-13],同 NMP、ATRP 两者相比,RAFT 有其特有的优点.一是单体范围广,除常规单体外,还可适用于质子性或酸碱性的单体,且无需保护基保护;二是聚合反应条件温和,后处理简单;三是产物的分子量分布较窄,并可合成复杂结构的聚合物.但是,文献报道主要集中在甲基丙烯酸氨基酯的聚合,而丙烯酸氨基酯的研究文献则

很少.

本文合成了二硫代苯甲酸 2-(乙氧基羰基)异丙酯(ECPDB)、二硫代苯甲酸异丙苯酯(CDB)、二硫代苯甲酸 1-苯基乙酯(PEDB)3 种二硫代苯甲酸酯链转移剂,以这 3 种转移剂为基础,研究了甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)和丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEA)这两种碱性单体的 RAFT 聚合,初步讨论了单体活性和 RAFT 链转移剂链转移能力的不同匹配,对聚合可控性的影响.

1 实验部分

1.1 原料的纯化及制备

DMAEMA(Aldrich, 98%),使用前减压蒸馏. ECPDB、CDB、PEDB 3 种二硫代苯甲酸酯链转移剂根据文献[10]制得.偶氮二异丁腈(AIBN)和苯甲醚(MPE)分别按文献[14]和[15]精制.其余试剂为分析纯.

1.2 DMAEA^[16]的合成

DMAEA 是通过丙烯酰氯(江苏海门化学试剂公司,CP)和二甲氨基乙醇(上海三爱思试剂公司,CP)在氯仿中反应制得.所用试剂都经过除水、蒸馏除杂.将 200 mL 氯仿和 0.22 mol 的二甲氨基乙醇混合,用冰水浴冷到 0℃,通氮气 30 min,通氮下边搅拌边滴加 0.18 mol 的丙烯酰氯,2 h 滴完,加入 10% 的碳酸钠溶液,有机相用碳酸钠溶

* 2004-03-01 收稿,2004-05-21 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59903006); ** 通讯联系人

液和蒸馏水各洗两次.无水碳酸钾干燥,蒸掉氯仿,得粗产物.减压蒸馏,收集 64℃/1600 Pa 的馏分.产物为无色液体,产率 55%.于冰箱中保存.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 2.30 (m, 6H, 2xCH₃), 2.61 (t, 2H, CH₂N), 4.24 (t, 2H, OCH₂), 5.83 (d, 1H, CH₂=), 6.19 (q, 1H, =CH), 6.42 (d, 1H, CH₂=).

1.3 二硫代苯甲酸酯链转移剂(CTA)的合成

1.3.1 ECPDB(PhC(S)SC(CH₃)₂COOCH₂CH₃)的合成 镁屑和溴苯在 THF 中反应,制得格氏试剂,分别向此体系加入二硫化碳和 α-溴代异丁酸乙酯(江苏金坛化工试剂公司,CP,无水硫酸镁干燥 24 h,使用前减压蒸馏除去杂质),90℃反应 60 h,除去溶剂,粗产物经硅胶柱色谱分离,乙醚:正己烷 = 1:15 做洗脱剂,产物为鲜红色液体,产率 45.2%.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.24 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.76 (s, 6H, 2xCH₃), 4.17 (q, 2H, OCH₂CH₃), 7.35 (dd, 2H, *meta*-ArH), 7.52 (dd, 1H, *para*-ArH) and 7.95 (d, 2H, *ortho*-ArH).

1.3.2 CDB(PhC(S)SC(CH₃)₂Ph)的合成 镁屑和溴苯在 THF 中反应,制得格氏试剂,分别向此体系加入二硫化碳和盐酸,制得二硫代苯甲酸,二硫代苯甲酸和 α-甲基苯乙烯(江苏利达化工试剂厂,CP,使用前减压蒸馏除去杂质)在四氯化碳中回流 9 h,除去溶剂,粗产物经硅胶柱色谱分离,正己烷做洗脱剂,产物为紫红色液体,产率为 47.3%.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 2.0 (s, 6H), 7.20 ~ 7.60 (m, 8H) and 7.84 (m, 2H).

1.3.3 PEDB(PhC(S)SCH(CH₃)Ph)的合成

二硫代苯甲酸和苯乙烯(国药集团上海试剂公司,分析纯,使用前减压蒸馏除去杂质)在四氯化碳中回流 9 h,除去溶剂,粗产物经硅胶柱色谱分离,正己烷做洗脱剂,产物为红色液体,产率 43.5%.¹H-NMR(CDCl₃, δ): 1.82 (d, 3H), 5.30 (q, 1H), 7.30 ~ 7.62 (m, 8H) and 7.96 (m, 2H).

1.4 聚合

将 DMAEA、PEDB、AIBN、MPE 混合物放入安瓿中,冷冻、抽气、充氮,反复 3 次,真空状态下封管.将安瓿放入预先加热到 70℃ 的油浴中,反应 12 h.取出安瓿,取反应后混合物做¹H-NMR 分析,用正己烷沉淀,聚合物做 GPC 和¹H-NMR 分析.单体的转化率可以由式(1)计算得到.

$$\text{Conv}(\%) = [I_{4.14} / (I_{4.14} + I_{4.24})] \times 100\% \quad (1)$$

$I_{4.14}$ 和 $I_{4.24}$ 分别是聚合物 PDMAEA 中 $\delta(\text{O}-\text{CH}_2)$ = 4.14 和单体 DMAEA 中 $\delta(\text{O}-\text{CH}_2)$ = 4.24 的核磁共振氢谱积分值.同理,用同样的方式计算得到 DMAEMA 的转化率.

1.5 聚合物的表征

聚合物的数均分子量 $M_{n,\text{GPC}}$ 和分子量分布 M_w/M_n 用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪(GPC)(50, 10² and 10³ nm 聚苯乙烯凝胶柱和红外检测器)测定,THF 为淋洗剂,速度为 1 mL/min,温度为 30℃,PS 为标准.聚合物结构由核磁共振谱仪(¹H-NMR, Bruker 公司 AVANCE 300)测定,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标.

当引发剂的用量相比于 RAFT 试剂用量较少时,聚合物的理论数均分子量可以由式(2)^[10] 计算得到:

$$M_{n,\text{th}} = M_{\text{RAFT}} + (M_m [M]_0 X / ([\text{RAFT}]_0)) \quad (2)$$

式中 M_m 和 M_{RAFT} 分别为单体和 RAFT 转移剂的分子量, X 为单体转化率, $[M]_0$ 、 $[\text{RAFT}]_0$ 分别为单体、RAFT 转移剂初始浓度.上式的表示中没有包括少量由引发剂形成的链,也就是假设 RAFT 链转移剂完全反应^[17].

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

由 RAFT 制备得到的 PDMAEA 的核磁结果显示,可以看出,在 δ = 1.22、4.83、7.979 处的峰分别对应一个端基上的甲基、另一端基上与硫相邻的次甲基及与硫相邻的苯环上两个氢,说明引发剂已经接到了聚合物上.比较 $I_{4.14}$ 、 $I_{7.97}$ 的积分值,就可以由式(3)计算得到 PDMAEA 的数均分子量 $M_{n,\text{NMR}}$ (表 2).

$$M_{n,\text{NMR}} = (I_{4.14} / I_{7.97}) \times M_m + M_{\text{RAFT}} \quad (3)$$

式中 M_m 和 M_{RAFT} 分别为单体和 RAFT 转移剂的分子量.同理,比较 $I_{4.04}$ 、 $I_{7.97}$ 的积分值,就可以用同样的方式计算得到 PDMAEMA 的数均分子量 $M_{n,\text{NMR}}$ (表 1).

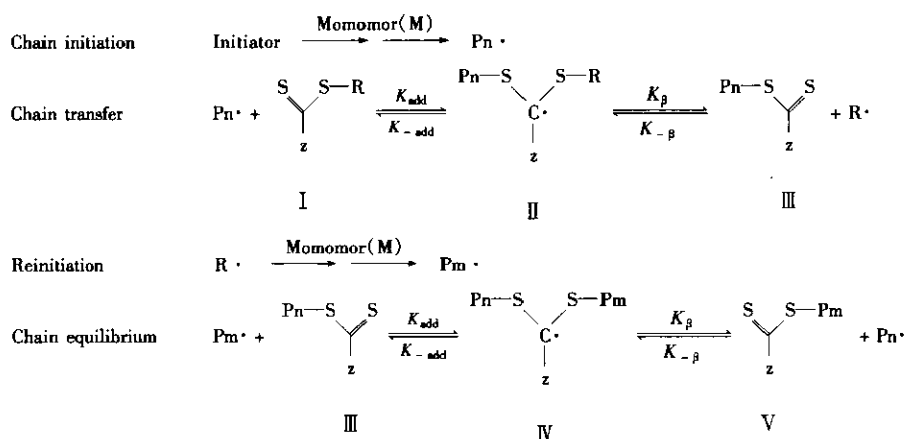
2.2 链转移剂存在下的控制聚合

现在比较公认的 RAFT 聚合机理是由 Thang^[18] 等提出的,如示意式 1 所示.

在 RAFT 聚合过程中,硫化物 I 能迅速捕捉聚合体系中的增长自由基发生加成反应,形成稳定的自由基 II(很稳定,不和单体发生任何反应),II 迅速地断裂生成化合物 III 和新的自由基 R·,

R·再引发单体反应形成链自由基 Pm·, Pm·又可以被化合物Ⅲ所捕捉发生加成反应, 形成稳定的自由基Ⅳ(很稳定, 不和单体发生任何反应), Ⅳ迅速地断裂生成化合物Ⅴ和链自由基 Pn·, Ⅰ、Ⅲ、

Ⅴ被认为是具有相同活性的链转移剂, 这样一个可逆加成断裂链转移快速平衡反应就建立了起来. 它可以控制整个聚合反应过程和聚合物分子量, 获得较窄的分子量分布.



Scheme 1 Pathway for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization

Table 1 Conditions and results of the polymerization of DMAEMA^a

CTA	<i>T</i> (°C)	Time(h)	Conv ^b (%)	<i>M</i> _{n,th} ^c	<i>M</i> _{n,NMR}	<i>M</i> _{n,GPC} ^d	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d
ECPDB	85	10	52	8432	49723	18300	1.19
ECPDB	85	24	62	10002	27586	15500	1.14
CDB	60	16	30	14402	36696	22200	1.19
CDB	80	12	40	19112	45802	38100	1.41
CDB	80	24	40	19112	52082	33900	1.27

^aPDMAEMA prepared with molar ratio DMAEMA/ECPDB/AIBN = 1000/10/1 and DMAEMA/CDB/AIBN = 3000/10/1

^bConv (%) = $[I_{4.04}/(I_{4.14} + I_{4.24})] \times 100\%$. Where $I_{4.04}$ and $I_{4.24}$ are the integral values of the peaks at $\delta = 4.04$ (polymer O—CH₂) and 4.24 (monomer O—CH₂), respectively

^cCalculated according to equation (2) in g·mol⁻¹

^dMeasured by GPC

表 1 是 DMAEMA 的聚合结果, 可以看出, 由 ECPDB/AIBN 组成的体系用于 DMAEMA 聚合, 得到分子量分布较窄的聚合物, 但是, 聚合物的理论数均分子量 $M_{n,th}$ 和实验数均分子量 $M_{n,NMR}$ 、 $M_{n,GPC}$ 相差较大.

根据 Mayo 方程^[19], 在有链转移剂参与的反应中, 链转移常数 C_{tr} 如式(4)所示:

$$C_{tr} = K_{tr}/K_p \quad (4)$$

K_{tr} 和 K_p 分别为链转移速率常数与链增长速率常数. 对于 RAFT 聚合反应, 同时涉及加成和断裂两个可逆反应, 链转移常数 C_{tr} 可表示为^[10]:

$$K_{tr} = K_{add} K_{\beta} / (K_{-add} + K_{\beta}) \quad (5)$$

式中 K_{add} 和 K_{-add} 分别为活性自由基向链转移剂进行可逆加成链转移并形成稳定自由基的正、逆反应速率常数, K_{β} 为离去基团的离去速率常数. 把(5)代入(4)可得:

$$C_{tr} = K_{add} K_{\beta} / K_p (K_{-add} + K_{\beta}) \quad (6)$$

由式(6)可知, 基团 Z 对碳硫双键 C=S 的活化能力越强, 越有利于自由基向链转移剂的转移反应, 稳定自由基生成速率常数 K_{add} 越大, Z 为芳香基团时, K_{add} 最大^[20]; 基团 R 越容易从稳定自由基中解离出来, K_{β} 越大. 二者的结果都使 K_{tr} 增大, 最终链转移常数 C_{tr} 增大.

ECPDB 的链转移常数为 1.7^[21], 开始我们认为是因 ECPDB 的 K_{β} 小, 可逆加成断裂链转移快速平衡反应中离去基团的离去速率小, 造成再引发后链自由基寿命较长, 单链的分子量偏大. 所以改用链转移常数为 5.9^[21] 的 CDB, 但聚合结果与 ECPDB 的结果相似, 由此认为造成这种结果的原因可能不仅仅来源于链转移剂, 很可能来自链转移剂链转移能力与单体活性之间的不匹配, 亦即某种聚合活性的单体能否进行 RAFT 聚合, 以及其 RAFT 聚合能否可控, 取决于这个单体的聚合活性和与其相配的链转移剂的链转移能力之间的匹配能否使可逆平衡反应保持稳定. 前述的两个

聚合体系,有可能是生成叔碳自由基及其再引发活性高的 DMAEMA 聚合过程中,再引发速率高,使平衡向链增长偏移,链增长较大后才再次转移,使聚合的可控性变差.

Table 2 Conditions and results of the polymerization of DMAEA^a

CTA	<i>T</i> (°C)	Time (h)	Conv ^b (%)	<i>M</i> _{n,th} ^c	<i>M</i> _{n,NMR}	<i>M</i> _{n,GPC} ^d	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d
PEDB	90	24	56	8266	7408	6390	1.05
PEDB	70	12	60	8838	9410	8270	1.13
PEDB	70	24	64	9410	10841	8160	1.12
PEDB	60	24	62	9124	10125	7270	1.18

^a) PDMAEA prepared with molar ratio DMAEA/PEDB/AIBN = 500/5/1
^b) Calculated according to equation (1) in g·mol⁻¹
^c) Calculated according to equation (2) in g·mol⁻¹
^d) Measured by GPC

鉴于上述考虑,首先,把 CDB/AIBN 组成的体系用于反应活性较低的单体 DMAEA 的聚合中,以降低再引发速率,在与 DMAEMA 聚合反应条件相同的情况下,反应 24 h 和 48 h 的转化率分别仅为 22% 和 25%,所得产物无法通过加入沉淀剂使其析出而得到纯的聚合物.我们认为,造成此结果的可能原因是 CDB 的链转移能力与 DMAEA 的聚

合活性在 RAFT 聚合中极不匹配,即新生成的叔碳自由基比较稳定,再引发活性较低的单体 DMAEA 聚合时,再引发速率降低过多,使平衡遭到破坏,所以单体转化率低,聚合物分子量很小.因此,为降低离去基团的离去速率,同时提高再引发速率,而改用链转移常数为 0.15^[20] 的 PEDB 用于 DMAEA 聚合,来解决此问题.如表 2 所示, DMAEA 聚合物的理论数均分子量 *M*_{n,th} 和实验数均分子量 *M*_{n,NMR}、*M*_{n,GPC} 很相近,分子量分布较窄,说明 PEDB 对于 DMAEA 聚合控制的很好.这可能是因为 PEDB 离去基团的离去速率较小,而产生的仲碳自由基活性较高,再引发低活性的 DMAEA 聚合时,使得断裂、再引发、链转移三者的速率达到均衡,快速平衡保持得较稳定,而前述的三个聚合体系因已述原因未能使此平衡保持平稳,而使平衡发生偏移或破坏,造成聚合可控性不好.同时也说明通过更换单体或链转移剂,可调节链转移能力和聚合活性之间的匹配,可使可逆加成断裂链转移快速平衡保持稳定,聚合的可控性更好,实验分子量与理论分子量更相近,分子量分布更窄. DMAEA 聚合更详细的研究正在进行中,其结果将在后续的文章中公布.

REFERENCES

1 Wang Wei(王伟), Xu Deshi(徐德时), Li Suqing(李素清), Qin Wen(秦汶). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (3): 328 ~ 334
2 Zhang Zhenkun(张珍坤), Zuo Ju(左渠), Zhang Lingyun(张凌云), An Yingli(安英丽), Chen Yu(陈瑜), He Binglin(何炳林), Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 500 ~ 504
3 Alfrey T, Pinner S H. J Polym Sci, 1957, (23): 533 ~ 547
4 Ehrlich G, Doty P. J Am Chem Soc, 1954, (76): 3764 ~ 3777
5 Creutz S, Teyssie P, Jerome R. Macromolecules, 1997, (30): 6 ~ 9
6 Lowe A B, Billingham N C, Armes S P. Chem Commun, 1997, 1035 ~ 1036
7 Goloub T, de Keizer A, Cohen Stuart M A. Macromolecules, 1999, (32): 8441 ~ 8446
8 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Macromolecules, 1993, (26): 2987 ~ 2990
9 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, (117): 5614 ~ 5617
10 Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. International patent, CO8f, WO98/01478. 1998-01-05
11 Lokaj J, Vlcek P, Kriz J. Macromolecules, 1997, (30): 7644 ~ 7646
12 Zhang X, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1999, (32): 1763 ~ 1766
13 Zeng F Q, Shen Y Q, Zhu S P, Pelton R. J Polym Sci, Polym Chem, 2000, (38): 3821 ~ 3827
14 He Weidong(何卫东). Polymer Chemistry Experiment(高分子化学实验). Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 2003. 57
15 Cheng Nenglin(程能林). Solvents Handbook(溶剂手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 441
16 Creutz S, van Stam J, De Schryver F C, Jerome R. Macromolecules, 1998, (31): 681 ~ 689
17 Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G, Thang S H. Macromolecules, 1999, (32): 6977 ~ 6980
18 Chong Y K, Le T P T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1999, (32): 2071 ~ 2074
19 Gregg R A, Mayo F R. Discuss Faraday Soc, 1947, 2: 328
20 Moad G, Chiefari J, Chong Y K, Krstina J, Mayadunne R T A, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. Polym Int, 2000, 49: 993 ~ 1001
21 Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore M A, Thang S H. Macromolecules, 2003, (36): 2273 ~ 2283

REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION OF 2-(DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE/2-(DIMETHYLAMINO)ETHYL ACRYLATE

XIN Xiuqiang, WANG Yanmei, PAN Caiyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (PDMAEMA) and poly(2-(dimethylamino)ethyl acrylate (PDMAEA) were prepared by using chain transfer agents (CTA), dithioesters (2-(ethoxycarbonyl) prop-2-yl dithiobenzoate (ECPDB), cumyl dithiobenzoate (CDB) and 1-phenylethyl dithiobenzoate (PEDB) respectively, through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The molecular weight and molecular weight distribution of PDMAEMA and PDMAEA, were measured by gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance spectrometer ($^1\text{H-NMR}$). The results showed the molecular weight distribution of PDMAEMA was narrow when the ECPDB/AIBN and CDB/AIBN as the initiator respectively. But the theoretical number average molecular weight $M_{n,th}$ was not in good agreement with $M_{n,NMR}$ and $M_{n,GPC}$. It demonstrated that the molecular weight of polymers could not be controlled. Its reason is probably that the balance of the reversible addition-fragmentation chain transfer is disturbed by unapt match of monomer and CTA. With changing monomer or CTA, the molecular weight of polymers can be controlled. Compared with the CDB/AIBN system, the molecular weight distribution of PDMAEA by using PEDB/AIBN was narrower, and the molecular weight was controllable.

Key words Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), 2-(Dimethylamino)ethyl-methacrylate (DMAEMA), 2-(Dimethylamino)ethyl acrylate (DMAEA), Polyelectrolytes