

·研究简报·

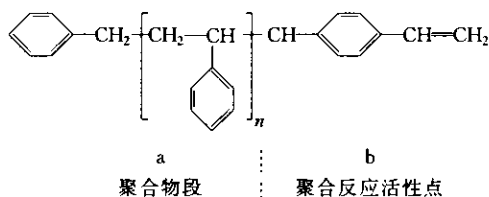
通过自由基反应合成聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体*

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)

关键词 单体引发转移终止剂, 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, 大分子单体, 甲基丙烯酸甲酯

大分子单体是一类具有聚合反应活性的聚合物, 分子量在几千到数万不等, 聚合反应活性点一般是大分子的端基, 聚苯乙烯大分子单体是此类化合物的一种^[1,2]. 若改变聚合物化学结构(a), 可制成具有不同性能的大分子单体; 若改变端基(b), 则可使大分子单体具有不同的反应活性. 此外, 大分子单体又具有不挥发性, 高溶解性等分别不同于小分子单体和高聚物的优点, 使它的进一步反应较易控制, 这些特征使大分子单体在开发新的聚合物材料中起着重要的作用. 因此, 设计、合成不同结构的大分子单体是很有意义的工作.



大分子单体的合成主要采用两种方法, 一种称封端法. 它是先通过正、负离子活性聚合生成活性大分子链, 再用含功能基团的小分子来终止而形成大分子单体, 它是引入功能基团的最有效、可靠的方法; 另一种方法是采用含功能基团的引发剂, 引发单体进行正、负离子活性聚合生成大分子单体. 采用这两种方法合成各种结构的大分子单体有不少文献进行了详细的综述^[3,4]. 鉴于离子活性聚合苛刻的条件和所用单体的局限性, 人们对采用自由基聚合合法合成大分子单体作了一些尝试, 如: 在甲基丙烯酸酯类单体聚合反应中, 采用钴(II)络合物作催化剂促使自由基链转移成功地制备出大分子单体^[5]; 在烯类单体的聚合中, 通过加入含有双键的链转移剂, 来制备大分子单体^[6,7]; 1986年, Otsu^[8]等人合成了一种苯乙烯型的单体引发转移终止剂, 可以用来引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合生成大分子单体, 但没有进一步报道. 本文合成了一种新型的单体引发转移终止剂: 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), 用其引发甲基丙烯酸甲酯光聚合反应一步生成了聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体, 并对引发剂和大分子单体的结构进行了表征以及进行大分子单体的共聚合反应.

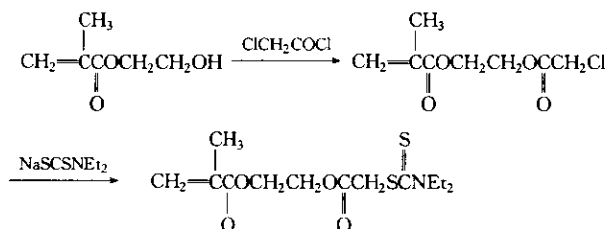
1 原料

甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)为 Acros Co. 产品, 直接使用. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)减压蒸馏后使用, 氯乙酸用苯重结晶两次, m. p.: 62~64℃, 氯代乙酰氯用氯乙酸和苯甲酰氯制备, b. p.: 105~107℃. 其它试剂和溶剂按常规方法纯化后使用.

2 MAEDCA 单体引发转移终止剂的合成^[9]

由 HEMA 经二步反应合成 MAEDCA, 其反应式如下:

* 1998-11-23 收稿, 1999-01-12 修稿; ** 通讯联系人



2.1 氯乙酸-β-甲基丙烯酰氧基乙酯的合成 在 0℃, 搅拌条件下, 2h 内向 30.0mL (0.238mol) HEMA 的 42.0mL 三乙胺、200mL 苯和少许氯化亚铜溶液中滴加 19.0mL (0.238mol) 氯乙酐氯的 50.0mL 苯溶液, 然后在室温继续反应 6h. 用水和乙醚对反应混合物进行提取, 用 1mol/L H₂SO₄ 和 2mol/L NaHCO₃ 对醚层进行洗涤, 干燥, 减压蒸馏, 收取 100~102℃/133.3Pa 的馏分, 得无色透明的液体即为氯乙酸 β-甲基丙烯酰氧基乙酯. 产量 38.60g, 产率 78.50%.

2.2 MAEDCA 的合成 在 0℃, 搅拌下向 23.50g (0.114mol) 氯乙酸-β-甲基丙烯酰氧基乙酯的 80mL 无水乙醇溶液中滴加 25.91g (0.115mol) 铜试剂 (*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠) 的 130mL 无水乙醇溶液, 室温下搅拌过夜. 将反应混合物倒入大量水中, 用乙醚萃取. 将醚层干燥, 室温下旋转蒸发除去溶剂. 改用真空泵抽去残余乙醚. 得到的淡黄绿色粘稠液体即为 MAEDCA. 产量 29.4g, 产率 80.92%.

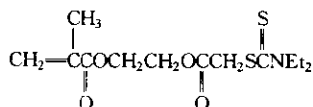
元素分析结果下:

C₁₃H₂₁NO₄S₂ 计算值(%): C 48.87 H 6.63 N 4.39 S 20.08

实测值(%): C 48.80 H 6.58 N 4.38 S 20.27

2.3 MAEDCA 的结构确认 ¹H-NMR (δ CDCl₃) 谱图用 Bruker AXR 400 型核磁共振仪测定, 如图 1a 所示: 1.27(3H, -CH₂CH₃), 1.32(3H, -CH₂CH₃), 1.94(3H, -CH₃), 3.76(2H, -CH₂CH₃), 4.00(2H, -CH₂CH₃), 4.16 (2H, -OC(O)CH₂S-), 4.36 (2H, -CO₂CH₂CH₂OC(O)-), 4.42 (2H, -CO₂CH₂CH₂OC(O)-), = 5.59(1H, CH₂=), = 6.14(1H, CH₂=). FT-IR 谱图用 Nicolet 750 型红外光谱仪测定, 如图 2a 所示: 1637cm⁻¹ (C=C), 1720cm⁻¹ (C=C-C=O), 1297cm⁻¹ (C=C-C-O-C), 1743cm⁻¹ (C=O), 1148cm⁻¹ (C-O-C), 1272cm⁻¹ (C=S); UV 谱图用 Shimadzu UV-250 紫外光谱仪测定; λ_{max} = 278.9nm [EtNC(S)S], λ_{max} = 248.0nm (NC=S).

综上所述, 确定 MAEDCA 的结构为:



3 聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体 (PMMA-macromer) 的合成与表征

3.1 合成 将 MAEDCA、MMA 配成所需浓度的溶液, 取 4.0mL 该溶液于聚合管中, 通氮气 5min, 熔封聚合管, 用 250W 高压汞灯在距离为 20cm、室温下光照聚合. 反应一定时间后, 停止光照, 取样, 大量甲醇沉淀, 再用丙酮溶解、大量甲醇沉淀三次, 干燥后得 PMMA-macromer. 用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪测定分子量及分子量分布, 以聚苯乙烯为标准, 四氢呋喃为洗脱液.

3.2 表征 由 MAEDCA 引发 MMA 聚合制备的聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体的结构经 ¹H-NMR (CDCl₃) 谱图 (1b) 和 FT-IR 谱图 (2b) 确认. ¹H-NMR 谱图显示了 CH₂= 的两个氢的共振吸收峰 (δ = 5.56 和 δ = 6.11)、二乙基二硫代氨基中两个亚甲基氢的共振吸收峰 (δ = 3.49 和 δ = 3.75) 以及 -CO₂CH₂CH₂O₂C- (δ = 4.38)、-CO₂CH₂- (δ = 4.09) 中氢的共振吸收峰. 与 MAEDCA 的 ¹H-NMR 谱图相比较可以发现, 尽管同类质子的共振吸收峰的化学位移有明显变化且大分子单体的质子吸收峰强度变弱, 但它们的峰面积之比是相同的, 即: A_{CH₂=} : A_{-CO₂CH₂-} : A_{-CO₂CH₂CH₂O₂C-} : A_{-CH₂CH₃} = 2 : 2 : 4 : 4, 说明了

单体引发剂的两个碎片存在于一个大分子单体中.从大分子单体的 FT-IR 谱图中可以观察到双键 (1637cm^{-1}) 和硫羰基 (1272cm^{-1}) 的吸收峰,与 MAEDCA 的 FT-IR 谱图相比较可以发现峰的强度也相应地减弱,因是一端基的缘故.由此可确定 PMMA 大分子单体的结构为:

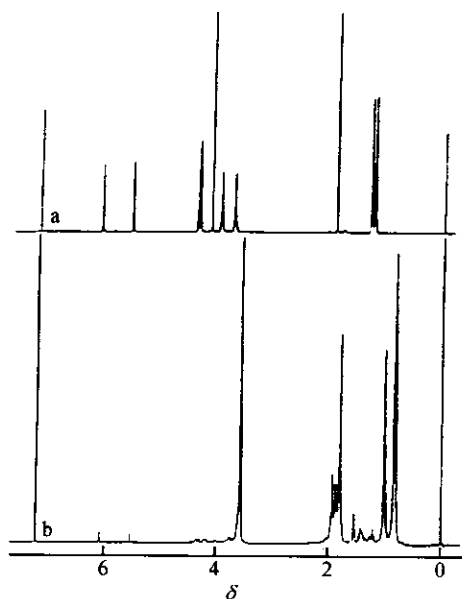
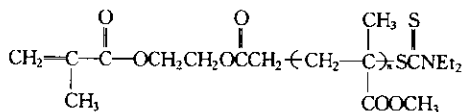


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of MAEDCA(a) and PMMA-macromer with $M_n = 16,000$; $M_w/M_n = 1.44$ (b)

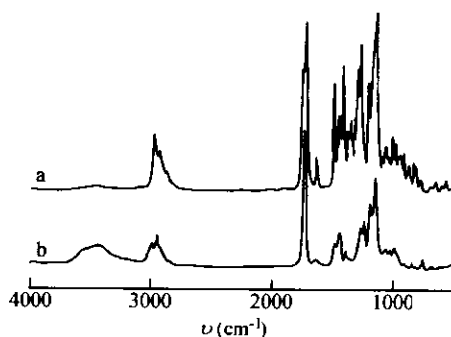


Fig. 2 FT-IR spectra of MAEDCA(a) and PMMA-macromer with $M_n = 16,000$; $M_w/M_n = 1.44$ (b)

通过控制 MMA 和 MAEDCA 的浓度配比及聚合反应的转化率,可以制备 $M_n = 7,000 \sim 32,000$ 的一系列 PMMA 大分子单体.如: $[\text{MMA}]/[\text{MAEDCA}] = 100$ (molar ratio), 反应 15min, 转化率 10.33%, $M_n = 7,000$; $[\text{MMA}]/[\text{MAEDCA}] = 140$ (molar ratio), 反应 15min, 转化率 7.34%, $M_n = 16,000$. 研究发现,如此制备的 PMMA 大分子单体在 AIBN 存在下,于 60°C 可与苯乙烯共聚生成 (PS-co-MAEDCA)-*g*-PMMA 梳状高分子的接枝共聚物.有关结果将另文报道.

REFERENCES

- 1 Tsukahara Y. In: Mishra M K eds. *Macromolecular Design: Concept and Practice*. New York: Polymer Frontiers International, 1994. 161 ~ 227
- 2 Tsukahara Y, Inoue J, Ohta Y, Kohjiya S, Okamoto Y. *Polym J*, 1994, 26: 1013 ~ 1018
- 3 Meijs G F, Rizzardo E. *J Macromol Sci Chem Phys*, 1990, C30: 305 ~ 377
- 4 Salamone J C. *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996. 3918 ~ 3942
- 5 Ittel S, Gridnev A, Wayhand B, Fryd M. *Polym Prepr*, 1994, 35: 704 ~ 705
- 6 Yamada B, Kato E, Kobatake S, Ostu T. *Polym Bull*, 1991, 25: 423 ~ 430
- 7 Meijs G, Rizzardo E, Thang S. *Macromolecules*, 1988, 21: 3122 ~ 3124
- 8 Ostu T, Yamashita K, Tsuda K. *Macromolecules*, 1986, 19: 287 ~ 290

9 Kaplan M L, Haddon R C, Wudl F. *J Org Chem*, 1978, 43:4642~4646

SYNTHESIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE) MACROMER BY RADICAL POLYMERIZATION

QIN Shuhui, QIU Kunyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A new iniferter, β -methacryloxyethyl 2-*N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (MAEDCA), was synthesized. This compound bearing two functional groups such as methacrylate and diethylaminodithiocarbamyl groups can be used both as a monomer and a photoiniferter, respectively. Accordingly, MAEDCA belong to a monomer-iniferter. Poly-(methyl methacrylate) macromer (PMMA-macromer) was prepared by the photopolymerization of MMA with a catalytic amount of MAEDCA as a photoiniferter. The monomer-iniferter and the PMMA-macromer were characterized by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV spectroscopies and elemental analysis. The further experiment showed that the PMMA-macromer can co-polymerize with styrene initiated by AIBN at 60°C.

Key words Monomer-iniferter, PMMA-macromer, β -Methacryloxyethyl 2-*N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (MAEDCA), Methyl methacrylate