

2-(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基)乙酸苄酯 存在下苯乙烯光聚合*

田士英 董建华** 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 研究了 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸苄酯(BzDCA)引发的苯乙烯光聚合反应,发现单体转化率和数均分子量(M_n)都随反应时间而增加,在反应时间相同时随着 BzDCA 浓度的增加单体转化率升高而 M_n 降低.聚苯乙烯(PS)的 M_n 同单体转化率成线性关系并同理论计算值符合得较好.以 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)为捕捉剂用(EPR)技术对聚合反应机理进行了研究.认为 BzDCA 引发的 St 光聚合是一个“活性”聚合过程.

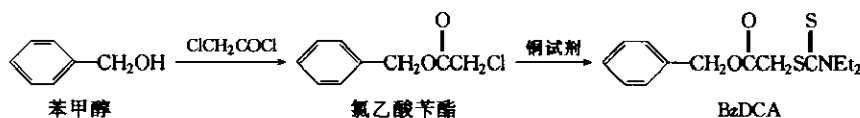
关键词 引发转移终止剂,“活性”自由基聚合,2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸苄酯,苯乙烯,电子顺磁共振谱

引发转移终止剂(iniferter),是指那些在自由基聚合中,同时起引发剂(Initiator),转移剂(Transfer agent)和终止剂(Terminator)作用的物质.自从 1982 年 Otsu^[1]等提出这个概念以来,这类化合物得到了广泛的研究和发展.使用引发转移终止剂的聚合反应是实现“活性”聚合的一个重要方法.引发转移终止剂又分为热引发转移终止剂和光引发转移终止剂两种.光引发转移终止剂一般是一些含有二硫代氨基甲酰氧基基团的化合物,如 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC)、双(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XDC)、*N*-乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BEDC)、(*N*-乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XEDC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基异丁酸乙酯(MMADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基丙酸乙酯(MADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酰对甲苯胺(TDCA)和 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸丁酯(BDCA)和乙酯(EDCA)等,所引发的单体以苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)居多^[2~9].用自由基捕捉和电子顺磁共振谱(EPR)技术研究该类聚合反应机理也已见报道^[6,8~11].本文研究了 2-(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基)乙酸苄酯(BzDCA)引发的苯乙烯的光聚合反应及其聚合机理.

1 实验部分

1.1 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸苄酯(BzDCA)的合成^[8,12,13]

合成路线是以苯甲醇为起始原料经以两步反应制备 BzDCA,反应如式 1 所示:



Scheme 1

* 1998-07-02 收稿, 1998-10-28 修稿; ** 现在通讯地址: 国家自然科学基金委员会; *** 通讯联系人

在 20℃, 搅拌条件下, 2h 内向 38.0mL 氯乙酰氯中滴加 52.0mL 苯甲醇的 41.0mL 无水吡啶溶液. 然后加热至 40℃, 继续反应 2h. 用水和乙醚对反应混合物进行提取. 用 1mol/L H_2SO_4 和 2mol/L NaHCO_3 对醚层进行洗涤, 干燥, 减压蒸馏, 收取 89~91℃/133.3Pa 的馏分, 得无色透明的液体即为氯乙酸苄酯. 产量 50.0g, 产率 81%.

搅拌下向 25.0g 铜试剂(N, N-二乙基二硫代氨基甲酸钠)的 250mL 无水乙醇热溶液中滴加 30.0g 氯乙酸苄酯的 250mL 丙酮溶液, 回流 2h, 室温下搅拌过夜. 过滤, 在水浴温度低于 60℃ 下蒸去溶剂, 向其中加入适量水, 搅拌 0.5h, 用乙醚萃取. 将醚层干燥, 浴温低于 60℃ 下蒸去溶剂. 以硅胶 H 为固定相, 体积比为 5:1 的石油醚和乙酸乙酯的混合液作洗脱剂进行柱分离, 得到的 BzDCA 为淡黄色透明液体. 产量 28.8g, 产率 87.3%. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ 的元素分析(%); Found(Calc.) N 4.78(4.71), C 56.16(56.53), H 6.45(6.44), O 11.32(10.76), S 21.49(21.56); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.26 (6H, CH_3), δ 3.73 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 3.99 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), δ 4.19 (2H, 苄基氢), δ 5.18 (2H, $\text{SCH}_2\text{CO}_2^-$), δ 7.34 (5H, 苯环氢); IR: 3032、1491、1456、1443、918、775、748 cm^{-1} (苯环), 1741 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1271 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$), 1146 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$); 紫外光谱; $\lambda_{\text{max}} = 278.9\text{nm}$ [$\text{EtNC}(\text{S})\text{S}$], $\lambda_{\text{max}} = 248.2\text{nm}$ ($\text{NC}=\text{S}$).

1.2 BzDCA 引发 St 的光聚合反应^[8,9]

将 BzDCA、St 配成所需浓度的溶液, 取 3.0mL 该溶液, 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. 定时取样, 大量甲醇沉淀后得聚苯乙烯(PS), 干燥, 称重, 计算单体转化率. 再用四氢呋喃溶解-大量甲醇沉淀三次, 干燥. 用 GPC 测定分子量及分子量分布.

1.3 端基分析^[8,9]

配制一系列的 BzDCA 的四氢呋喃标准溶液, 用紫外分光光度计作工作曲线. 根据分子量配制浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的 PS 样品的四氢呋喃溶液, 测定其在 $\lambda = 278.9\text{nm}$ 下的紫外吸光光度值, 从而得到端基浓度, 按下式计算其端基数 N_e [每个 PS 分子链所含 N, N-二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)数]:

$$N_e = C \times V \times M_n / W$$

C: 所测样品中 DC 基浓度(mol/L); V: 所配制溶液的体积(L); M_n : 所测样品的数均分子量(g/mol); W: 配制溶液所称量的样品重(g).

1.4 EPR 谱的测定

以苯为溶剂配制 0.2mol/L 的 BzDCA, 0.2mol/L 的 2-甲基-2-亚硝基丙烷(MNP)和 0.1g/mL 的 PS 溶液或 0.1mol/L 的 BzDCA 的苯乙烯溶液. 取适量的 BzDCA 溶液和 MNP 的溶液, 按体积比为 5:1 的比例进行混合, 通氮气 5min, 加入石英扁平池中, 在 250W 高压汞灯照射的同时进行检测.

2 结果与讨论

2.1 BzDCA 引发的 St 的光聚合反应

BzDCA 引发 St 的本体聚合的单体转化率随光照时间的增加而提高(图 1). 在光照时间相同时, 单体转化率随 BzDCA 浓度的增加而增加, 说明 BzDCA 浓度的增加提高了聚合

反应速率.

PS 的数均分子量(M_n)随光照时间增长,在光照时间相同时, BzDCA 浓度越大 M_n 越小(图 2). $[BzDCA] = 0.01\text{mol/L}$ 时所得 PS 的 M_n 同单体转化率呈线性关系,并同由 BzDCA 浓度和转化率计算出 M_n 符合得较好(图 3). PS 的分子量分布 $M_w/M_n = 2.0 \sim 3.0$. 由此可以认为 BzDCA 引发的 St 的光聚合是一个属于引发转移终止剂的“活性”聚合过程. 在 M_n 同光照时间的关系图中,如图 2 中得到的 PS 的 M_n 在聚合反应初期(转化率 $\approx 10\%$)都有一个快速增长阶段,这可能是由于在反应初期有比较明显的碳碳自由基偶合终止造成的^[14]. 同时,这种双基终止也会使端基数减小.

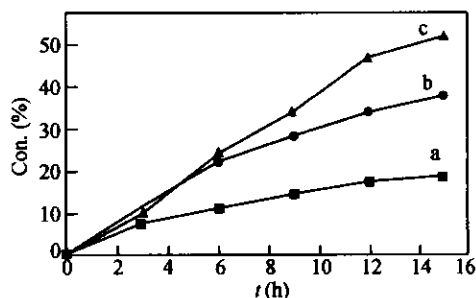


Fig. 1 Conv-Time relations for bulk photopolymerization of St with BzDCA, $[St] = 8.74\text{mol/L}$

a) $[BzDCA] = 0.01\text{mol/L}$; b) $[BzDCA] = 0.05\text{mol/L}$; c) $[BzDCA] = 0.1\text{mol/L}$

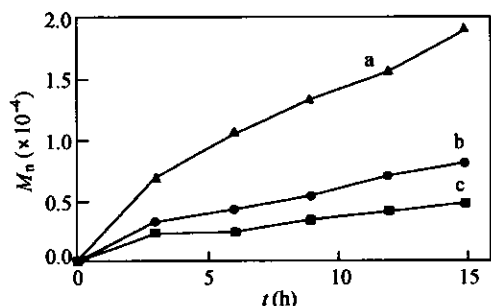


Fig. 2 M_n -Time relations for bulk photopolymerization of St with BzDCA, $[St] = 8.74\text{mol/L}$

a) $[BzDCA] = 0.01\text{mol/L}$; b) $[BzDCA] = 0.05\text{mol/L}$; c) $[BzDCA] = 0.1\text{mol/L}$

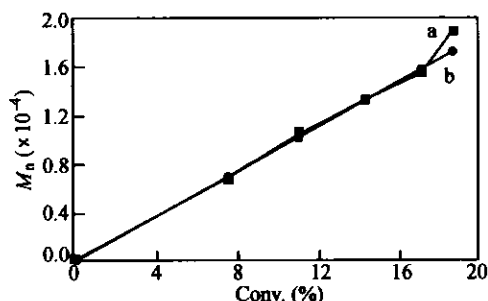


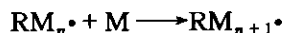
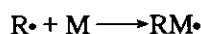
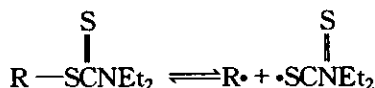
Fig. 3 M_n -conv. relations for bulk photopolymerization of St with BzDCA

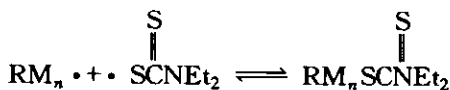
$[St] = 8.74\text{mol/L}$, $[BzDCA] = 0.01\text{mol/L}$, a) Found; b) Calc

由 BzDCA 引发 St 本体聚合所得到的各组聚合物的平均端基数: 当 $[BzDCA] = 0.1\text{mol/L}$ 时, $Ne = 0.60$; 当 $[BzDCA] = 0.05\text{mol/L}$ 时, $Ne = 0.72$; 当 $[BzDCA] = 0.01\text{mol/L}$ 时, $Ne = 0.68$; 测得的端基数小于 1. 造成这种现象的另一个可能的原因是 DC 基团在 BzDCA 和 PS 中的最大吸收峰位置有差别.

2.2 聚合反应机理

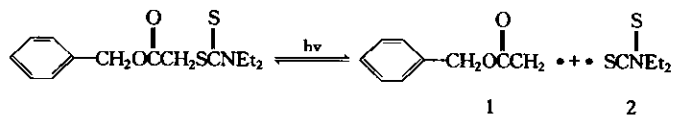
一般认为这类含二硫代氨基甲酸基的光引发转移终止剂是按 2 式进行聚合:





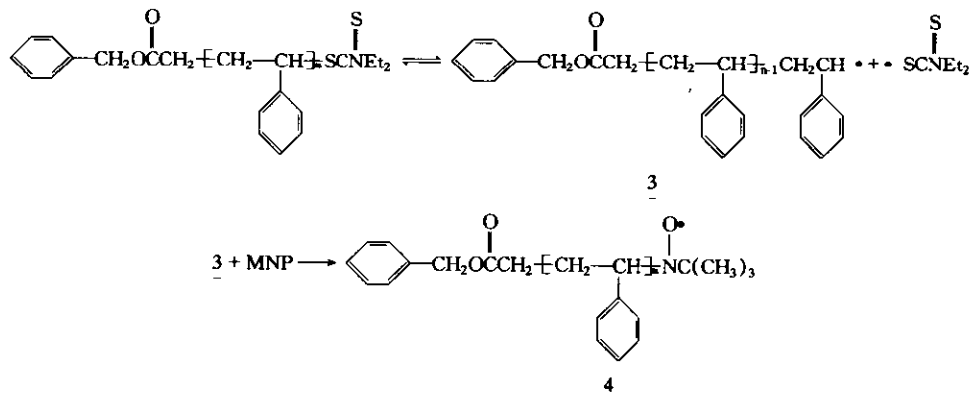
Scheme 2

在一般自由基聚合中增长链自由基发生双基终止,而在引发转移终止剂的聚合时由于增长链自由基与 $\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2$ 发生可逆终止,它可以继续产生碳中心自由基再与单体聚合,而具有活性聚合特征.对于 BzDCA ,其光照分解反应如式 3^[8]:



Scheme 3

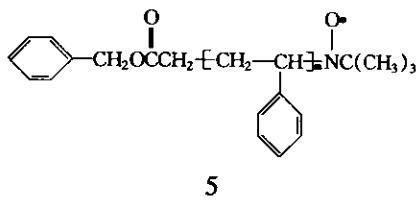
由于自由基 1 引发单体聚合,而自由基 2 参与终止反应,这样所得到的聚合物 PS-DC 含有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)端基,为了证实其在光照下可发生断裂再继续引发聚合反应:



Scheme 4

测定了聚合物光解产生的自由基 $\dot{3}, \dot{3}$ 与 MNP 生成自由基 $\dot{4}, \dot{4}$ 中由于只有一个 $\beta\text{-H}$, 所以得到强度相等的六重峰, 超精细裂分常数为 $a_{\alpha}^N = 1.47\text{mT}$, $a_{\beta}^H = 0.35\text{mT}$ (图 4). 该结果与文献[8]报道的相同.

在单体 St 存在的情况下, BzDCA 光解产生的自由基 1 很快同单体 St 结合形成自由基 5:



Scheme 5



Fig. 4 EPR spectrum of PS-DC, room temperature, $[PS-DC] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[MNP] = 0.04 \text{ mol/L}$

自由基 5 与自由基 4 相似, 得到同样的 EPR 谱图(图 4)。

由此可见, BzDCA 引发苯乙烯的光聚合过程也符合一般的光引发转移终止剂的反应机理。

REFERENCES

- Otsu T, Yoshida M. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1982, 3: 127~132, 133~140
- Otsu T, Kuriyama A. *J Macromol Sci.-Chem*, 1984, A21(8&9): 961~977
- Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A. *Eur Polym J*, 1987, 25(7/8): 643~650
- Haque S A. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1994, A31(7): 827~833
- Otsu T, Matsunaga T, Dio T. *Eur Polym J*, 1995, 31(1): 67~78
- Doi T, Matsumoto A, Otsu T. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1994, 32: 2241~2249
- Manga J D, Polton A, Tardi M, Sigwalt P. *Macromol Rep*, 1995, A32(Suppl (5&6)): 695~703
- Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1997, A34(2): 315~325
- Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 1997, A34(5): 793~805
- Li Z J (李增吉), Shen J C (沈家骅), Dong F X (董凤霞), Zheng Y G (郑莹光). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1989, 10(1): 83~86
- Golubev VB, Zaremskiy, Melnikov SM, Olenin AV, Kabanov VA. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B*, 1994, 36(2): 320~326
- Dahn H, Hauth H. *Helv Chim Acta*, 1959, 42, 1214~1224
- Kaplan M L, Haddon R C, Wudl F. *J Org Chem*, 1978, 43(24): 4642~4646
- Kannurpatti A R, Lu S X. *Macromolecules*, 1996, 29: 7310~7315

PHOTOPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH BENZYL N, N-DIETHYLDITHIOCARBAMYLACETATE

TIAN Shiyong, DONG Jianhua, QIU Kunyuan

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

Abstract Photopolymerization of styrene (St) with benzyl *N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (BzDCA) was studied. It was found that the number-average molecular weight (M_n) of polystyrene and the conversion increase with the increasing of reaction time, respectively. The conversion also increased with the concentration of BzDCA, while M_n decreased with the increasing of BzDCA concentration. When $[St]/[BzDCA] = 874$, the M_n of PS had a linear relationship with the conversion, and agreed well with that calculated from the initial St and BzDCA concentrations and the conversions. The mechanism of the polymerization was proposed and the polymerization proceeded via a "living" radical polymerization mechanism. Under UV irradiation, BzDCA dissociates into two kinds of radicals: carbon-centered radical and sulfur-centered radical. The primary carbon-centered radical can initiate monomer polymerization and the sulfur-centered radical can reversibly terminate with propagating radical and form a diethyldithiocarbamate (DC) end group.

Key words Photoiniferter, "Living" radical polymerization, Benzyl *N,N*-diethyldithiocarbamylacetate, Styrene, Electron paramagnetic resonance