

以双硫酯为链转移剂的活性自由基聚合*

邹友思 庄荣传 陈江溪 叶剑良 林 建 戴李宗

(厦门大学材料科学系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 合成并研究了两种双硫酯链转移剂的纯化方法,进行了多种单体以双硫酯为链转移剂的活性自由基聚合及嵌段共聚.发现以 $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$ 为链转移剂的效果比 $\text{PhC(S)SCH(CH}_3)_2\text{Ph}$ 好,聚合产物的多分散性系数较小.引发剂与链转移剂的摩尔数比为 1:3.5~1:4.2 时,得到多分散性系数小,实测分子量与理论分子量相近的聚合产物.聚合物的分子量随时间和转化率的增加而增加,加入第二单体形成嵌段共聚物,具有活性聚合特征.聚甲基丙烯酸酯大分子引发剂引发丙烯酸酯单体聚合时,聚合速度最快.

关键词 活性自由基聚合, 双硫酯, 链转移剂, 嵌段共聚物

自从 1993 年 Georges 等^[1]报道了 TEMPO 稳定自由基存在下的可控自由基聚合以来,1994 年 Wayland 等^[2]开发了有机金属稳定自由基存在下的可控自由基聚合,1995 年王锦山等^[3]发现了原子转移自由基聚合,活性自由基聚合已成为高分子合成的最大热点.在 1998 年第 37 届国际高分子学术讨论会上,澳大利亚的 Rizzardo 在大会报告中报告了一种新的活性自由基聚合方法,产生了较大的影响,并已申请了专利^[4].即通过可逆的加成-碎裂链转移的方法 (Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT),在传统的自由基聚合体系中加入双硫酯类化合物以实施活性自由基聚合.该方法和以原子转移自由基聚合为代表的其它自由基活性聚合的区别在于:(1)适用于多种单体.除了常见单体外,丙烯酸,对乙烯基苯磺酸钠,甲基丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸胺基乙酯等质子性或酸碱性单体均可顺利聚合而无需保护及去保护,十分有利于含特殊官能团烯类单体的聚合;(2)可避免使用一些昂贵(如 TEMPO,卤代酸酯等)或难以从聚合产物中除去的试剂(如过渡金属离子,联吡啶等);(3)聚合温度较低,一般在 60~70℃ 下进行;(4)产物的分子量分布较窄,一般都在 1.3 以下;(5)可以合成嵌段聚合物及特殊结构高分子.双硫酯类化合物实际上是链转移剂,但具有特别大的以致无法用常规方法测定的链转移常数^[5].而通常用于调节分子量的链转移剂,链转移常数最大的正丁硫醇也只有 22^[6].

本文合成并研究了两种常用的双硫酯类链转移剂的提纯,并进行了以双硫酯为链转移剂的活性自由基聚合及嵌段共聚.

1 实验部分

1.1 双硫酯链转移剂(CTA)的合成及提纯

按照专利方法合成了苯甲双硫酯^[7],再和苯乙烯或 α -甲基苯乙烯反应得到双硫酯^[4].双硫酯链转移剂的提纯以硅胶(H60 型)为吸附剂,石油醚为淋洗剂对双硫酯粗产物进行柱色谱分离提纯.以颜色为标志,分别收集 7 种颜色的淋洗液,浓缩后测定¹H-NMR,确定产物颜色.收集桃红色的第二淋出组份,除去溶剂,再进行一次柱色谱提纯,浓缩后得到高纯度双硫酯链转移剂. $\text{PhC(S)SCH(CH}_3)_2\text{Ph}$, 产率:43%,比重:1.159g/mL.同样操作收集紫色产物,得到 $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$, 产率:33%,比重:1.158g/mL.

1.2 测试仪器及条件

GPC: Varian 5000 液相色谱仪, PS 为标准, THF 为淋洗剂; ¹H-NMR: Varian unity plus 500 MHz 核磁共振仪, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.单体苯乙烯(St)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)和甲基丙烯酸辛酯(OMA)按常规方法纯化.

1.3 聚合

采用本体聚合.均聚:在安瓶中加入单体、引发剂 AIBN 及双硫酯链转移剂的混合物,通氮气

后熔封,油浴中 60~90℃ 下反应至设定时间.用 THF 溶解聚合物,石油醚或甲醇中沉淀,真空烘箱烘干并称重,计算转化率.GPC 测定分子量和多分散性系数.嵌段共聚:取定量的均聚物溶于第二单体,加入少量的引发剂 AIBN^[4,7],通氮气后熔封,其余步骤同均聚.

2 结果与讨论

2.1 双硫酯的提纯

双硫酯的一般通式为 $ZC(S)SR$, 指含有 $\begin{array}{c} S \\ || \\ -C-S- \end{array}$ 官能团的有机物, Z 基团为芳基或烷基时,能较有效地使 $C=S$ 键活化从而有利于自由基加成.当 Z 为二烷基胺或烷氧基时,链转移常数低而无效.所以,和 Otsu 等^[8,9]提出的光引发转移终止剂(Photoiniferter)不同. R 基团为好的自由基离去基团,且能有效地引发新的聚合.双硫酯的合成中,产物的分离和纯化较困难.由于双硫酯的沸点较高,常温下为粘稠油状物,无法用常规方法纯化,专利中亦未详细介绍.在制得双硫酯粗产物后,分别以丙酮和石油醚为展开剂进行薄层色谱分析(TLC).以丙酮为展开剂的 TLC 板上只有两个点,而用石油醚为展开剂的 TLC 板上有七个点.用极性较小的石油醚可得到较理想的分离效果.以石油醚为流动相,分别进行以硅胶和中性 Al_2O_3 为固定相的柱色谱分离试验, Al_2O_3 柱色谱分离时,虽然采用了长径比达 25:1 的色谱柱,

但是各组分仍没有充分分开,色带不易辨别,分离效果不好.改用硅胶(H60 型)为吸附剂进行柱色谱分离提纯,分离 $PhC(S)SCH(CH_3)Ph$ 时色谱柱上出现七个清晰的色环.颜色按淋出顺序依次为黄、桃红、无色、棕、褐、黄和棕红色.经 H^1 -NMR 鉴定,桃红色的第二组分为双硫酯,棕红色的第七组分为未反应的苯甲双硫酸.加压时可得到较快的分离速度和更好的分离效果,使第二组份的色带与其它组份的色带,特别是与第一淋出组份的分得更开.收集完桃红色的第二淋出组份后,用丙酮在加压下可迅速地淋洗掉其它组份,再用石油醚淋洗之后,硅胶色谱柱可多次循环使用.同样的方法得到双硫酯 $PhC(S)SC(CH_3)_2Ph$,柱色谱分离时 $Ph(S)SC(CH_3)_2Ph$ 为紫色的第二淋出组份.两种双硫酯的核磁表征如下: $PhC(S)SH(CH_3)Ph$, H^1 -NMR($CDCl_3$ δ), 1.92(*d*, 3H); 5.39(*q*, 1H); 7.34~7.62(*m*, 8H); 和 8.08(*m*, 2H). $PhC(S)SC(CH_3)_2Ph$, H^1 -NMR($CDCl_3$ δ), 2.03(*s*, 6H); 7.20~7.60(*m*, 8H); 7.86(*m*, 2H).

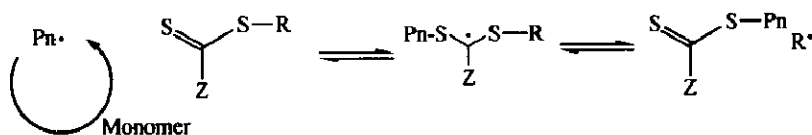
2.2 链转移剂(CTA)存在下的控制聚合

用 Mo 表示单体, I 为引发剂. Mo 被 I 引发聚合,生成 $Pn\cdot$ 自由基.在链转移剂存在下, $Pn\cdot$ 和链转移剂 RA 反应生成 $PnA(\cdot)R$.与此同时, $PnA(\cdot)R$ 又可逆地碎裂出新的自由基 $R\cdot$ 和新的链转移剂 PnA .这种在可逆动态过程中所生成的链转移剂 PnA 与原来的链转移剂 RA 具有相同的性质.因此新生成的 PnA 可充当新一轮可逆的加成-碎裂反应过程的链转移剂.如下式所示:

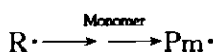
引发:



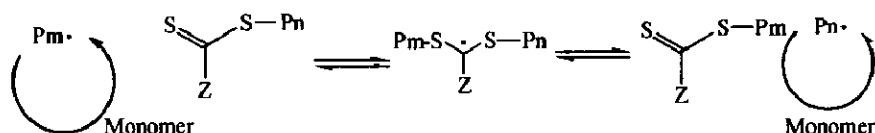
链转移:



重新引发:



链平衡:



经过足够的时间进行反应及平衡后,Pm-A与Pn-A的分子量趋近于相等,因此可得到多分散性系数较小的高聚物。

经过比较,发现链转移剂 $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$ 的效果比 $\text{PhC(S)SCH(CH}_3)_2\text{Ph}$ 好,体现在产物的分子量分散性较小上。同时,引发剂与

链转移剂的比例对聚合的影响较大。实验结果表明引发剂与链转移剂的摩尔数比为 1:3.5~1:4.2 时,效果较好,得到多分散性系数小,实测分子量与由单体和链转移剂摩尔比得来的理论分子量相近的聚合产物(见表 1)。

Table 1 The effect of AIBN/CTA on polymerization of MMA*

t(h)	M _n (exp)	PDI	Conv(%)	AIBN(mg)	CTA(μL)	AIBN/CTA(mol/mol)
10	9100	1.71	85.0	22.4	50	1/1.1
10	8780	1.45	84.6	10.0	50	1/2.6
12	6820	1.33	70.8	10.0	60	1/3.1
12	6190	1.12	72.0	10.0	70	1/3.6
24	5860	1.13	69.7	10.0	80	1/4.2

* Monomer: MMA(2.0mL); CTA: $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$; T=70℃

如图 1 和图 2 所示,在 MMA 聚合的不同阶段测定转化率和分子量,可得到活性聚合的显著特征,即分子量随转化率的增加而线性增大,单体消耗量和反应时间成线形关系,而分子量分布始终保持在较窄的范围内。得到了较理想的控制聚合结果。

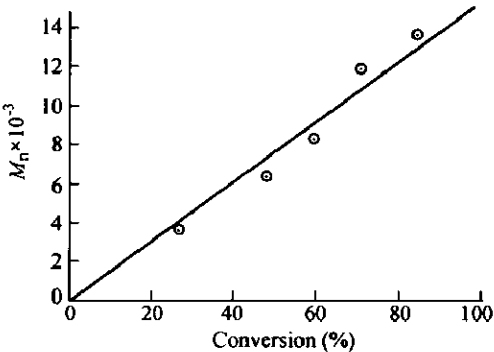


Fig. 1 The effects of M_n on conversion

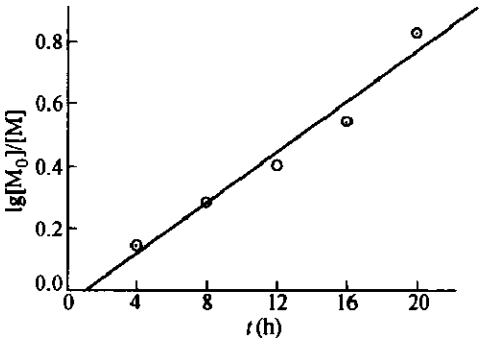


Fig. 2 The effects of lg [M]₀/[M] on time

表 2 为多种单体在双硫酯链转移剂的存在下进行活性自由基聚合的结果。和丙烯酸酯相比,苯乙烯聚合所需的温度较高,达到高转化率的时间也较长。甲基丙烯酸甲酯的聚合效果较好。

Table 2 Molecular weight/conversion data for polymerization of various monomer in the presence of dithio compounds*

Monomer (mL)	Time (h)	M _n (exp)	PDI	Conv(%)	T(℃)
St(2)	20	7640	1.14	85	100
St(10)	20	34120	1.21	78	100
EA(5)	16	12300	1.26	78	70
MA(2)	16	6020	1.10	76	70
MA(4)	16	10820	1.13	72	70
MMA(10)	16	46600	1.19	95	70
MMA(20)	20	87500	1.34	91	70
EMA(5)	20	19500	1.21	87	70
BMA(5)	16	16400	1.26	68	70
BMA(10)	20	37080	1.31	76	70
OMA(2)	32	5270	1.43	67	80

* CTA: $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$, 50μL; AIBN: 9mg; AIBN/CTA = 1/3.5

2.3 嵌段聚合

以 AIBN 为引发剂, $\text{PhC(S)SC(CH}_3)_2\text{Ph}$ 为链转移剂, 先制备具有预定结构和链长的末端带有链转移剂的 A 嵌段, 纯化(去除残余单体)后作为大分子引发剂, 再加入不同的第二单体进行嵌

段共聚, 可得到纯度较高、结构和链长均可控制的 AB 型嵌段共聚物. 用不同种类和分子量的预聚物作为大分子引发剂, 研究了双硫酯链转移剂存在下的嵌段共聚, 结果见表 3.

以共聚物 2 为例, 反应后的分子量从聚甲基

Table 3 Molecular weight data for AB diblock copolymers*

Copolymer	Block A(g)	M_n /PDI	Monomer B(mL)	Conv(%)	M_n /PDI	$\bar{z}$ (h)
1	PMMA(0.5)	14700/1.19	EMA(6)	47	95900/1.34	10
2	PEMA(0.6)	17800/1.22	MMA(4)	52	74700/1.29	10
3	PBMA(0.4)	28400/1.28	MA(1)	63	81200/1.47	0.5
4	PBMA(0.4)	28400/1.28	EA(1)	54	68100/1.32	0.7
5	PSt(0.2)	5130/1.13	BA(1.5)	67	63500/1.38	6

* AIBN:1~4mg; T=100℃

丙烯酸乙酯大分子引发剂的 17800 显著增加到共聚物的 74700, 较窄的分子量分布说明了新的高分子产物来自大分子引发剂引发的第二单体的活性聚合. 产物的 GPC 曲线显示了大分子引发剂峰向高分子产物峰的明显位移, 反应后大分子引发剂的峰完全消失, 证明已转化成嵌段共聚物. GPC 曲线为单峰, 峰形基本对称, 未发现肩峰. 共聚物的分子量随时间和转化率的增加而增加, 具有活

性聚合特征. 同时, 分子量分布的略为上升也说明了部分链终止及由 AIBN 引发的少量均聚物的存在. 经反复试验, 嵌段聚合时需加入微量 AIBN(1~4mg)以促进第一嵌段发生链转移, 生成大分子链自由基引发单体聚合. 否则聚合速度较慢, 产物的分子量分布增大. 尽可能少的 AIBN 可使均聚物控制在 5% 以下^[7]. 聚甲基丙烯酸酯大分子引发剂引发丙烯酸酯单体聚合时, 聚合速度最快.

REFERENCES

1 Georges M K, Veregin R P, Kazmaier P M. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987~2990
2 Wayland B B, Posznik G, Mukerjee S L. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943~7945
3 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614~5617
4 Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *PCT Int Appl. Wo 9801478 Al*. 98-01-15
5 Chiefari J, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559~5562
6 Feng Xinde(冯新德). *Polymer Synthesis Chemistry(高分子合成化学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1981. 141
7 Chong (B) Y K, Le Tp, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32: 2071~2074
8 Otsu T, Matsunaga T, Doi T, Matumoto A. *Eur Polym J*, 1994, 31: 67~72
9 Otsu T, Yoshids M, Tazaki T. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 127~130

LIVING FREE-RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF DITHIOESTERS

ZOU Yousi, ZHUANG Rongchuan, CHEN Jiangxi, YE Jianliang, LIN Jian, DAI Lizong

(*Department of Material Science and State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface,*

Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A series of monomers (methacryle, acrylate and styrene) were polymerized by controlled/living radical polymerization in bulk using Reversible Addition-Fragmentation chain transfer (RAFT process). A detail purification process of chain transfer agent (CTA) dithioesters (2-phenylprop-2-yl dithiobenzoate and 1-phenylethyl dithiobenzoate) was described. Results of styrene (St), methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA), butyl methacrylate (BMA), octyl methacrylate (OMA), methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA) polymerization using the AIBN/CTA (mole ratio 1:4) initiating system at 70 ~ 100°C confirmed the living polymerization characteristics. Diblock copolymers (PMMA-PEMA, PEMA-PMMA, PBMA-PMA, PBMA-PEA, PSt-PBA) with well defined structures as well as controlled and narrow molar mass distribution were obtained from the lower-mass macroinitiator. The living character of the RAFT process is indicated by the narrow polydispersity product (1.1 ~ 1.3), a linear molecular weight-conversion profile, the predictability of the molecular weight from the ratio of monomer consumed to transfer agent and the ability to produce block copolymer by further monomer addition. In each reaction step, the effects of conversion and reaction time on the molar mass characteristics of the prepared block copolymers were investigated. The SEC curves shift toward lower elution volumes as the reaction time increases. While the polydispersity remained low and there was no detectable amount of unreacted starting macroinitiator block as analyzed by GPC. When high molecular weight starting macroinitiator ($M_n > 30000$) was used, there was a substantial low molecular weight shoulder observed.

Key words Living radical polymerization, Dithioester, Chain transfer agent, Block copolymer