

·研究简报·

一种新型单体引发转移终止剂合成 精细结构功能化的聚苯乙烯*

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酐氧基乙酸烯丙酯, 端基功能化聚合物, 精细结构聚苯乙烯, “活性”自由基聚合

自从1982年Otsu^[1]等提出引发转移终止剂(Iniferter)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.热引发转移终止剂除了三苯甲基偶氮苯外^[2],均是六取代乙烷类化合物^[3~7];而光引发转移终止剂则一般是一些含二硫代氨基甲酸酐氧基基团的化合物,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)、双(*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酸酐氧基异丁酸乙酯(MMADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基丙酸乙酯(MADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基乙酰对甲苯胺(TDCA)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基乙酸丁酯(BDCA)和乙酯(EDCA)以及2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基乙酸苄酯(BzDCA)等,以引发苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)等单体来合成遥爪、嵌段聚合物^[8~16].如果采用含有双键的Iniferter来引发单体聚合,则会容易地得到含有双键功能基的聚合物.文献上曾报道采用*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸(4-乙烯基)苄酯(VBDC)^[17]和2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基乙酸-β-甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)^[18]引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合生成了端基被双键功能化的聚合物.

本文报道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酐氧基乙酸烯丙酯(ADCA)及其引发苯乙烯光聚合反应研究结果.产物聚苯乙烯经¹H-NMR谱证明具有α-烯丙基

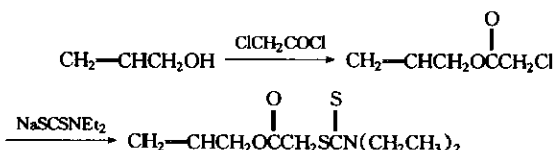
氧羰基亚甲基和ω-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酐氧基的精细结构.此聚合反应属“活性”自由基聚合过程.所制得的聚苯乙烯在紫外光照射下,可引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合,生成端基功能化的精细结构的PSt-*b*-PMMA共聚物.

1 原料

烯丙醇为中国医药公司北京采购供应站产品,直接使用.苯乙烯(St)、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,mp:62~64℃,氯代乙酰氯用氯乙酸和苯甲酰氯制备,bp:105~107℃.其它试剂和溶剂按常规方法纯化后使用.

2 ADCA单体引发转移终止剂的合成^[19]

由烯丙醇经二步反应合成ADCA,其反应式如下:



2.1 氯乙酸烯丙酯的合成 在0℃,搅拌条件下,2h内向47.3 g(0.82 mol)烯丙醇的112.9 mL三乙胺、200 mL四氢呋喃和少许氯化亚铜溶液中滴加64.9 mL(0.82 mol)氯乙酰氯的100 mL四氢呋喃溶液,然后在室温继续反应6 h.过滤,除去反应过程中产生的三乙胺盐酸盐.滤液经旋转蒸发除去四氢呋喃后,改减压蒸馏,收取56~58℃/1066 Pa的馏分,得无色透明的液体即为氯乙酸烯丙酯.产量83.82 g,产率76.0%. FT-IR: 1648 cm⁻¹ν(CH₂=CH—), 1740 cm⁻¹ν(C=O), 1147 cm⁻¹ν(—C—O—C); ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 4.04(2H, —OC(O)CH₂Cl), 4.65(2H, CH₂=CHCH₂—),

5.20 ~ 5.26 (1H, CH₂=), 5.33 ~ 5.38 (1H, CH₂=), 5.78 ~ 5.98 (1H, CH₂=CHCH₂-).

2.2 ADCA 的合成 在 0℃, 搅拌下向 27.2 g (0.202 mol) 氯乙酸烯丙酯的 200 mL 无水乙醇溶液中滴加 46g (0.204 mol) 铜试剂 (*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠) 的 100 mL 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, 得到的黄色液体即为 ADCA. 产量 38.2 g, 产率 78.6%.

元素分析结果如下:

C₁₀H₁₇NO₂S₂ 计算值(%): C, 48.54 H, 6.93
N, 5.66 S, 25.92
实测值(%): C, 48.47 H, 6.88
N, 5.67 S, 26.08

2.3 ADCA 的结构表征 ¹H-NMR (溶剂 CDCl₃, 400 MHz) 谱图用 Bruker AXR 400 型核磁共振仪测定, 化学位移 (δ) 及相应的质子归属为: 1.25 ~ 1.35 (6H, -CH₂CH₃), 3.77 (2H, -NCH₂CH₃), 4.03 (2H, -NCH₂CH₃), 4.17 (2H, -OC(O)CH₂S-), 4.65 (2H, CH₂=CHCH₂-), 5.20 ~ 5.26 (1H, CH₂=), 5.33 ~ 5.38 (1H, CH₂=), 5.86 ~ 5.97 (1H, CH₂=C-). FT-IR 谱图用 Nicolet 750 型红外光谱仪测定 (KBr 压片): 1648 cm⁻¹ ν (CH₂=CH-), 1740 cm⁻¹ ν (C=O), 1147 cm⁻¹ ν (-C-O-C-), 1271 cm⁻¹ ν (C-S); UV 谱图用 Shimadzu UV-2101 PC 紫外光谱仪测定: λ_{max} = 275.0 nm [Et₂NC(S)S], λ_{max} = 247.5 nm (NC=S).

综上分析, 确定所得化合物为目标产物 ADCA.

3 精细结构聚苯乙烯的合成、表征及“活性”聚合特征

3.1 合成 将 ADCA、St 配成所需浓度的溶液, 取 4.0 mL 该溶液于聚合管中, 通氮气 5 min, 熔封聚合管, 用 250 W 高压汞灯在距离为 20 cm、室温下光照聚合. 反应一定时间后, 停止光照, 取样, 加大量甲醇沉淀, 再用四氢呋喃溶解. 大量甲醇沉淀三次, 干燥后得 PSt. 分子量及分子量分布用凝胶液相色谱仪 Waters HPLC/GPC515 测定, 温度 35℃, 采用交联聚苯乙烯柱 (HT2 + HT3 + HT4 μ-Styragel), 单分散聚苯乙烯为标准, 淋洗液为 THF, 流量 1.0 mL/min.

3.2 表征 由 ADCA 引发 St 聚合制备的精细聚苯乙烯的结构, 经 ¹H-NMR (CDCl₃) 谱和 FT-IR 谱确认. ¹H-NMR 谱图 (图 1) 显示了 CH₂= 的两个氢的共振吸收峰 (δ = 5.11 ~ 5.42)、二乙基二硫代氨基中两个亚甲基氢的共振吸收峰 (δ = 3.61

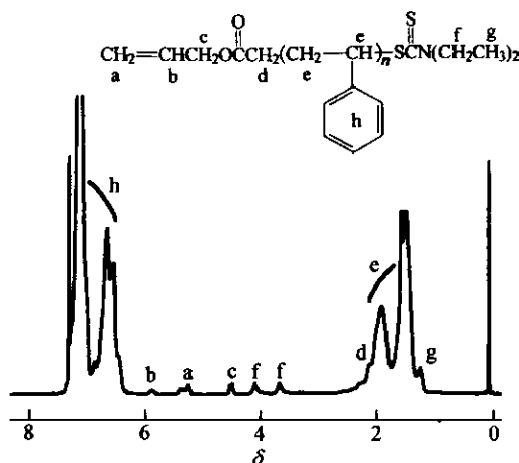


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of well-defined polystyrene with $M_n = 4,600$; $M_w/M_n = 1.62$

和 δ = 4.03) 以及 CH₂=CHCH₂- (δ = 4.32 ~ 4.42)、-OC(O)CH₂- (δ = 2.05) 中氢的共振吸收峰. 与 ADCA 的 ¹H-NMR 谱图相比较可以发现: 除了 -OC(O)CH₂- 中的氢由于不再与硫原子相连导致其共振吸收峰的化学位移有明显变化外 (由 δ = 4.17 移至 δ = 2.05), 其它相对应的质子共振吸收峰的化学位移基本不变, 尽管吸收峰强度变弱, 但它们的峰面积之比是基本相同的. 说明了单体引发剂的两个碎片存在于一个大分子单体中. 同时, 由 ¹H-NMR 谱计算的聚合物分子量为 4,700, 与 $M_{n, GPC} = 4,600$ 相吻合的较好. 从聚合物的 FT-IR 谱 (图 2) 中可以观察到双键 (1648 cm⁻¹) 和硫羰基 (1271 cm⁻¹) 的吸收峰, 与 ADCA

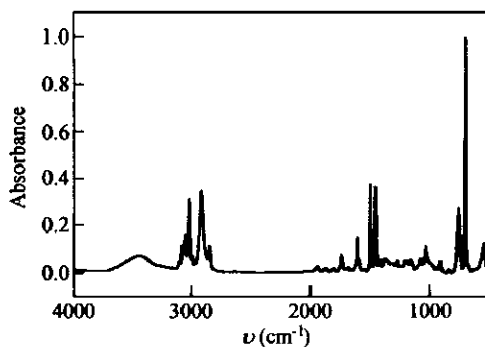
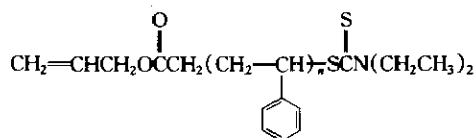


Fig. 2 FT-IR spectrum of well-defined polystyrene with $M_n = 4,600$; $M_w/M_n = 1.62$

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).由此可确定聚苯乙烯是含有 α -烯丙基氧羰基亚甲基和 ω -*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基的精细结构:



3.3 “活性”聚合特征 表 1 是 ADCA 引发 St 本体光聚合的结果.可以看到,单体的转化率和所得聚苯乙烯的数均分子量(M_n)均随光照时间的增加而增加,聚苯乙烯的数均分子量(M_n)随单体的转化率的增加而呈线性增长.但分子量分布(M_w/M_n)则随转化率的增加而增大,文献[11]也得到类似的结果.同时,从聚苯乙烯端基分析的结果来看,其端基数 N_e 基本保持不变,大约为 1.这表明此聚合是一“活性”自由基聚合过程.

与已报道的 VBDC、MAEDCA 相比,由于这两种引发剂结构上的双键活泼,在聚合过程中可能参加共聚,且在高转化率时聚合物的功能双键也参加聚合,不好控制.而 ADCA 的烯丙基活性

Table 1 Bulk photopolymerization of St with ADCA as a monomer-iniferter at ambient temperature^a

Samples	Time (h)	Conversion (%)	M_n (10^{-3})	M_w/M_n	N_e^b
1	1.5	17.7	3,700	1.52	1.05
2	3.0	28.3	4,600	1.62	1.04
3	4.5	42.1	5,300	1.62	0.96
4	6.0	56.9	6,700	1.76	1.09
5	7.5	71.0	7,900	2.08	1.02
6	9.0	85.0	9,800	2.24	0.98

^a Polymerization condition: $[\text{St}] = 8.7 \text{ mol/L}$, $[\text{ADCA}] = 8.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

^b The number of the *N,N*-diethyldithiocarbamate (Et_2NCSS) end groups of PSt in THF was determined by UV spectroscopy.

低,所以较易控制.通过控制 St 和 ADCA 的浓度比和聚合反应的转化率,可以制备出不同分子量的一系列精细结构聚苯乙烯.同时,由于所制得的聚苯乙烯 ω -端含有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基功能团,其在紫外光照射下 C—S 键断裂,可引发第二单体 MMA 聚合,生成具有精细结构的 PSt-*b*-PMMA 共聚物.有关结果将另文报道.

REFERENCES

- Otsu T, Yoshida M. Makromol Chem, Rapid Commun, 1982, 3: 127~132; 133~140
- Otsu T, Tazaki T. Polym Bull, 1986, 16: 277~284
- Bledzki A, Brawn D, Titzschkau K. Makromol Chem, 1983, 184: 745~754
- Tazaki T, Otsu T. Polym Bull, 1987, 17: 127~134
- Otsu T, Matsumoto A, Tazaki T. Polym Bull, 1987, 17: 323~330
- De León M E, Gnanou Y, Guerrero R. Polym Preprints, 1997, 38: 667~367
- Bledzki A, Brawn D. Makromol Chem, 1981, 182: 1047~1056
- Otsu T, Kuriyama A. J Macromol Sci-Pure Appl 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
- Tian S Y (田士英), Dong J H (董建华), Qiu K Y (丘坤元). Acta Polym Sin (高分子学报), 1999, (5): 565~569
- 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
- Kaplan M L, Haddon R C, Wudl F. J Org Chem, 1978, 43: 4642~4646

SYNTHESIS OF WELL-DEFINED FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE BY A NEW MONOMER INIFERTER

QIN Shuhui, QIU Kunyuan

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

Abstract A new monomer-iniferter, allyl 2-*N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (ADCA), was synthesized from allyl alcohol with chloroacetyl chloride then the chlorine groups were subsequently reacted with sodium diethyldithiocarbamate. The ADCA was used for preparation of well-defined functionalized polystyrene via radical polymerization of styrene (St) in bulk under UV light irradiation at ambient temperature. The bulk polymerization of St with ADCA proceeded a "living" process, i. e. , both the yield and molecular weight of the resultant PSt increased with the increasing of reaction time, and the average number of end group Et_2NCSS is about 1. The well-defined polymer was characterized by $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR spectroscopies to be an α -allyloxycarbonylmethylene- ω -diethyldithiocarbamyl-polystyrene. Under UV light irradiation, the C-S bond of ω -end groups of PSt can cleavage reversibly to initiate MMA polymerization forming a well-defined PSt-*b*-PMMA copolymer.

Key words Monomer-iniferter, Allyl 2-*N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (ADCA), End-functionalized polymer, Well-defined polystyrene, "Living" radical polymerization