

· 研究简报 ·

大分子引发-转移-终止剂*

杨文君

李俊柏 沈家骢

(青岛化工学院橡塑工程研究所, 青岛, 266042)

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

关键词 聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、嵌段共聚、扩链反应、引发-转移-终止剂

含有二乙基二硫代氨基甲酸基的有机硫化物或大分子, 在紫外光辐射下能引发多种烯类单体进行均相活性自由基聚合反应, 该类物质被称为 Iniferter (引发-转移-终止剂), 天津隆行等人对此作了较为详尽的研究^[1-3], 表明其不失为高分子分子设计的一个有效途径。

以往的研究基本上是关于油溶性单体的各种聚合反应, 而用其进行水溶性单体的聚合及扩链反应或进行亲水-疏水性嵌段共聚物的合成少见报道。我们曾研究了反应介质对二乙基二硫代氨基甲酸苄酯 (BDC) 引发丙烯酸酰胺聚合反应的影响, 本文报道 BDC 引发的聚苯乙烯、聚丙烯酰胺的均相扩链反应及用于苯乙烯-丙烯酸酰胺两亲性嵌段共聚物的合成。

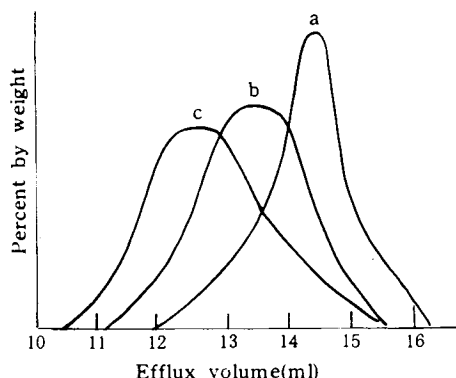


Fig.1 GPC spectra of polystyrene a- PS photoinitiator; b- and c- polymerization 2.5 and 6.0 hour respectively, (styrene)=8.7 mole/l, [PS initiator]=46.5 g/l

单体和溶剂均按常规自由基聚合的要求纯制, 聚丙烯酰胺、聚苯乙烯大分子引发剂按文献 [4, 5] 方法制备, 紫外光照下的聚合反应按文献 [5] 方法进行。紫外光谱采用 Shimadzu UV 240 测定, 红外光谱采用 US 5-DXIR-Spectrometer 测得, GPC 谱图由 Shimadzu LC-4A 高效凝胶渗透色谱仪测得, 聚丙烯酰胺粘均分子量由乌氏粘度计测定:

$$[\eta] = 6.31 \times 10^{-5} M_{\eta}^{0.8} (\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})^{[6]}$$

1. BDC 引发的聚苯乙烯引发苯乙烯的均相扩链反应

光聚合反应的结果表明 (图 1 和表 1), 无大分子引发剂的相同聚合反应条件下, 苯乙烯光聚合的转化率远小于有大分子引发剂存在时的转化率, 说明了大分子引发剂引发作用的

* 1993 年 11 月 23 日收到; 国家自然科学基金资助课题

存在。在大分子引发剂存在下，单体转化率和聚合物分子量均随聚合时间的增加而增加，即均相扩链反应表现活性自由基聚合反应的特征。扩链产物的紫外光谱（图 2-b）表

明功能性基团（ $-\text{S}-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ）仍然存在于聚苯乙烯分子中。

Tab.1 The results of styrene polymerization*

Polymerization time (h)	Monomer percent conversion (wt%)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^4$)	Monomer percent conversion (W %) (without initiator)
0	0	1.40	0
2.5	8.82	2.47	1.02
6.0	15.24	3.95	2.06

* Polymerization conditions same as Fig.1

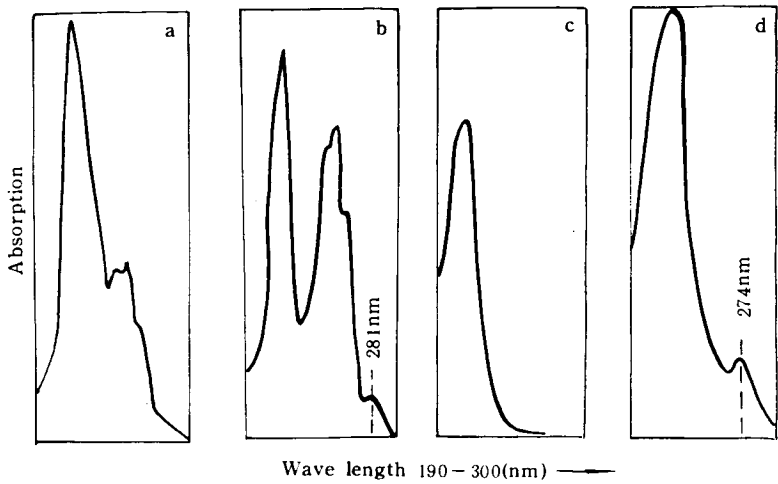


Fig.2 UV spectra of polymers a- PS initiated by BPO, b- functional PS, c- polyacrylamide initiated by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, d- functional PAm, PS in cyclohexane, PAm in water

2. BDC 引发的聚丙烯酰胺引发丙烯酰胺的均相扩链反应

本项研究所用的聚丙烯酰胺大分子引发剂分别是BDC在乙醇、二氧六环/乙醇、二氧六环三种溶剂中引发的产物。光聚合反应的结果表明（表 2），无大分子引发剂存在的相同聚合反应条件下，丙烯酰胺不能被紫外光辐照聚合；而在大分子引发剂存在下，聚合反应在较短时间就达到很高的单体转化率，且单体转化率和聚合物分子量均随聚合时间的增加而增加。这些结果表明，BDC 在三种溶剂中引发的非均相聚合产物都带有功能性基团

$-\text{S}-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ，都具有较高的引发单体扩链聚合的活性，且均相扩链反应表现活

性自由基聚合的特征.

Tab.2 The results of polyacrylamide photoinitiator initiating acrylamide polymerization in water

Initiator code and $M_n (\times 10^4)$		Polymerization time (h)	Monomer percent conversion (W%)	Product $M_n (\times 10^4)$
DA	3.6	1.0	43.5	46.8
		2.0	62.4	77.2
EDA	6.2	1.0	36.3	24.2
		2.0	57.2	45.9
EA	1.5	1.0	46.4	16.2
		2.0	75.6	28.9

[polyacrylamide initiator] = 8.33 g/l, [acrylamide] = 50 g/l. DA, EDA, EA - polyacrylamide photoinitiators prepared by BDC initiating acrylamide in dioxane, alcohol/dioxane and alcohol respectively.

图2-d 紫外光谱表明聚丙烯酰胺扩链产物中仍存在功能性基团 $\text{—S—C(=S)—N(C}_2\text{H}_5)_2$,

其特征吸收峰 ($\lambda = 274 \text{ nm}$) 较聚苯乙烯中该基团的特征吸收峰 ($\lambda = 281 \text{ nm}$) 有所蓝移, 这主要是由于苯基和酰胺基不同性质所造成的.

3. BDC 引发的聚苯乙烯引发丙烯酰胺的嵌段共聚反应

高分子分子设计的一个有效途径就是利用“活”的高分子, 上述实验结果表明 BDC 引发的聚合物末端带有活性基团, 在紫外光辐照下能进一步引发烯类单体聚合, 如果引入第二种单体将得到嵌段共聚物.

将 BDC 引发的聚苯乙烯和丙烯酰胺溶于二氧六环用紫外光辐照聚合, 聚合产物用环己烷和水分别抽提并测其红外光谱. 结果表明 (图 3 和表 3), 水抽出物为零, 即此条件下未产生丙烯酰胺均聚物, 嵌段效率是很高的; 环己烷抽出物经红外光谱确证为未参与反应或失活的聚苯乙烯 (图 3-b); 抽提剩余物的红外光谱表明其为苯乙烯 - 丙烯酰胺嵌段共聚物 (图 3-a).

Tab.3 The results of PS photoinitiator initiating Am polymerization

Polymerization time (min)	20	35	72	105	140
Monomer percent conversion (W%)	8.9	22.0	30.9	40.9	43.6
Am segment $M_n (\times 10^4)$	1.30	2.50	3.22	3.47	3.20
Extract in cyclohexane					
PS photoinitiator	0.66	0.58	0.52	0.43	0.35
Extract in water	0	0	0	0	0

Solvent: dioxane, [PS initiator] = 12.5 g/l, [Am] = 100 g/l, PS initiator $M_n = 1.4 \times 10^4$

嵌段共聚物中聚丙烯酰胺链段的数均分子量可按下式计算:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{丙烯酸胺转化率} \times \text{丙烯酸胺浓度}}{\frac{\text{参与引发的PS重量分数} \times \text{PS浓度}}{\text{PS数均分子量}}} = \frac{\text{丙烯酸胺转化率}}{\text{参与引发的PS重量分数}} \times 48000$$

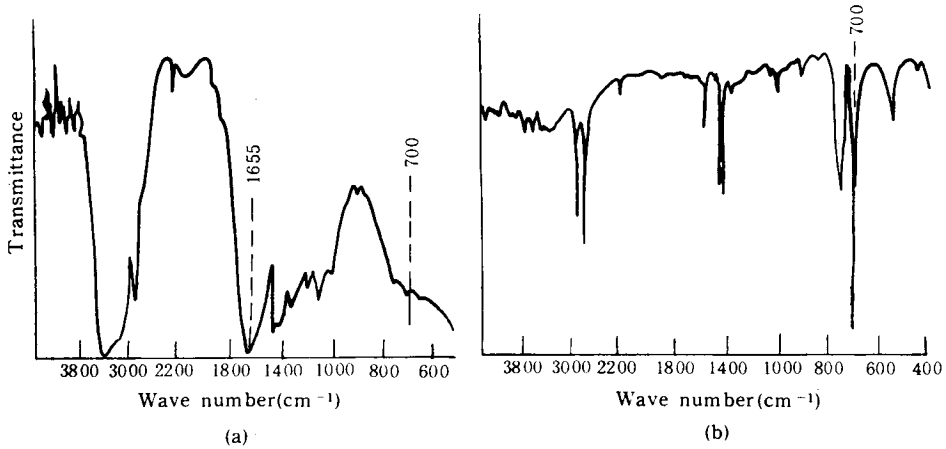


Fig.3 IR spectra of block copolymerization products a- residua extracted by water and cyclohexane respectively, b- extracts in cyclohexane. 1655 cm^{-1} PAm special peak, 700 cm^{-1} PS special peak

结果列于表 3。可见，聚合前期分子量随聚合时间增加明显，表现活性聚合的特征；而聚合后期分子量基本不变，即不表现活性聚合特征。对不同阶段产物进行溶解性实验的结果表明，聚合初期产物在二氧六环中呈溶胀状态，在水中呈沉淀状态；聚合后期产物则正好相反。因此产生上述分子量随聚合时间变化现象的原因，是聚合后期产物的亲水性链段长，大分子自由基或活性链端在反应介质二氧六环中包埋很深，其增长或引发活性受到限制所致。正是这些原因，加之单体和引发剂的浓度随聚合时间的减小，使其聚合速率呈前快后慢的特征（表 3）。

综上所述，带有 $\text{—S—}\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ 功能基团的大分子可用于高分子的分子设计，

如果在大分子侧链上引入多个该类基团，将能用于合成多种结构、组成及性质的接枝共聚物，是高分子改性剂或相溶剂及聚合物化学改性的新途径，我们正在进行这方面的工作。

参 考 文 献

- [1] Otsu, T., Yoshida, M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3, 127
- [2] Otsu, T., Kuriyama, A., *Polymer J.*, **1984**, 6, 511; **1985**, 7, 97
- [3] Otsu, T., Kuriyama, A., *J. Macromol. Sci-Chem.*, **1984**, A21, 961
- [4] Yang Wen-Jun (杨文君), SHEN Jia-Cong (沈家骢); *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology* (青岛化工学院学报), **1987**, 8 (3), 91

- [5] LI Zeng-Ji (李增吉), SHEN Jia-Cong (沈家骢), *Chem. J. Chinese Univ.* (高等学校化学学报), **1989**, 10 (1), 83
- [6] 冯新德, 高分子合成化学, 第一版, 北京, 科学出版社, 1982, 92

MACROMOLECULAR INIFERTER

YANG Wenjun

(*Institute of Rubber and Plastic Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, 266042*)

LI Junbai, SHEN Jiacong

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023*)

ABSTRACT

Polystyrene and polyacrylamide prepared by BDC (benzyl diethyldithiocarbamate) could be used as macromolecular iniferter and they initiated styrene or acrylamide polymerization further. The results showed that chain enlargement reaction in homogeneous systems had the character of living radical polymerization and the products still contained iniferter functional groups. Polystyrene macromolecular iniferter can initiate acrylamide polymerization in dioxane and the polystyrene-block-polyacrylamide copolymers were obtained. Blocking efficiency and polymerization activity were high.

Key words Polystyrene, Polyacrylamide, Block copolymerization, Chain enlargement polymerization, Iniferter