

·研究简报·

苯甲酸乙烯酯与受电子单体的可逆加成—断链链转移共聚合

朱明强 魏柳荷 周 鹏 杜福胜 李子臣 李福绵*

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 采用二硫代苯甲酸苄酯和偶氮二异丁腈组成的引发体系, 以可逆加成—断链链转移聚合方法合成了苯甲酸乙烯酯与马来酸酐及 *N*-取代马来酰亚胺的交替共聚物. 结果表明, 所得聚合物具有预期分子量, 分子量分布在 1.1~1.3 之间. 在较低转化率下所得的聚合物均为交替结构, 而与单体摩尔投料比无关.

关键词 苯甲酸乙烯酯, 马来酸酐, 可控聚合, 可逆加成—断链链转移, 交替共聚物

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Copolymerization of Vinyl Benzoate with Electron-withdrawing Monomers

ZHU, Ming-Qiang WEL, Liu-He ZHOU, Peng DU, Fu-Sheng
LI, Zi-Chen LI, Fu-Mian*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization of vinyl benzoate (VBz) with maleic anhydride (MAN) and *N*-substituted maleimides was conducted, initiated by *S*-benzyl dithiobenzoate/AIBN system. The results show that the polymers possess predetermined molecular weight with molecular weight distribution as narrow as 1.1~1.3. The polymers possess alternating structure regardless of the monomer feed ratio.

Keywords vinyl benzoate, maleic anhydride, controlled polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer, alternating copolymer.

近年来发展起来的“活性”/可控自由基聚合备受关注, 这是因为采用这种方法不仅可以设计聚合物的分子量, 得到窄分布聚合物, 很方便地制备嵌段共聚物, 而且聚合条件不象活性离子型聚合那样要求苛刻, 单体适用范围较广. 烯类单体的“活性”/可控自由基聚合迄今主要有: 氮氧自由基调控的稳定自由基聚合 (Stable Free Radical Polymerization, SFRP)^[1], 原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)^[2], 以及以后发展起来的自由基可逆加成—断链链转移聚合 (Radical Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT)^[3] 等. 许多烯类单体能通过 ATRP 方法制备均

聚物、无规共聚物、嵌段/接枝共聚物和梯度聚合物^[4], 但对于酸性、碱性、酰胺类或带卤素等烯类单体, ATRP 难以驾驭. 近年来得到发展的 RAFT 聚合则是以硫羰基硫化物作为可逆的“戴帽”剂, 通过自由基过程得到“活性”聚合物链来进行的^[5~10]. RAFT 聚合体系的特征之一是其催化体系不含过渡金属、联吡啶或胺类等, 因此, 这一引发体系可适用于酸性、碱性或含卤素等功能性单体.

众所周知, 给电子单体如苯乙烯和受电子单体如马来酸酐的交替共聚物, 是通过它们所形成的电荷转移复合物经自由基聚合得到的^[11]. 但迄今对它们的“活性”/可控共聚合研究尚少^[12~14]. RAFT 试

* Email: fmli@chem.pku.edu.cn

Received August 18, 2001; revised September 24, 2001; accepted October 22, 2001

剂,主要是二硫代苯甲酸酯类化合物,对于功能性或反应性单体的聚合没有不利影响,因而被广泛应用在这些单体的“活性”/可控聚合上.我们曾对马来酸酐, *N*-取代马来酰亚胺与苯乙烯以及异丁基乙烯基醚的 ATRP 和 RAFT 聚合进行了研究,取得了较好的结果^[13~16].在此基础上,本文探讨了乙烯基酯类单体苯甲酸乙烯酯与马来酸酐以及 *N*-取代马来酰亚胺在二硫代苯甲酸苄酯 (BTBA) 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 体系引发下的 RAFT 聚合.

1 实验部分

1.1 试剂来源及处理

N-(2-乙酰氧乙基)马来酰亚胺 [*N*-(2-acetoxyethyl)maleimide, AEMI], 自制, m. p. 77~78 °C (文献值: 79 °C)^[17]; *N*-苯基马来酰亚胺 (*N*-phenylmaleimide, PhMI), 自制, m. p. 88.5~89.5 °C (文献值: 89~89.8 °C)^[18]; 苯甲酸乙烯酯 (vinyl benzoate, VBz); 日本 Shinetsu Vinyl Acetate 公司赠品, 工业级, 依次用 2 mol/L Na₂CO₃ 和水洗涤, 再依次以 CaCl₂, CaH₂ 充分干燥后减压蒸馏. 马来酸酐 (maleic anhydride, MAn); Acros 化学公司, 分析纯, 用苯重结晶两次. 二硫代苯甲酸苄酯 (*S*-benzyl dithiobenzoate, BTBA); 按照文献方法制备^[8]. 向含有 60 mL 溴苯的 500 mL 干燥 THF 溶液中加入 50 g 镁条, 用水浴保持温度在 40 °C. 向反应混合物中滴加 100 mL CS₂, 约 15 min 加完. 再在 15 min 内向变成黑灰色的反应混合物中加入 100 mL 苄基溴, 然后在 50 °C 下反应 24 h. 加入 1 500 mL 冰水, 混合物用乙醚多次萃取 (共需 2 000 mL). 合并醚层, 依次用水、碳酸氢钠洗涤, 无水硫酸钠干燥. 旋转蒸去乙醚, 过中性硅胶柱 (200 目), 以二氯甲烷:石油醚 (体积比 1:5) 为淋洗液进行分离纯化得红色油状粘稠液体 72 g, 收率 59%. ¹H NMR δ: 4.60 (s, 2H), 7.28~7.4 (m, 8H), 8.02 (m, 2H). 其它常用溶剂均为分析纯, 使用前未经特殊处理.

1.2 仪器测试

分子量及分子量分布用 Waters 401 液相色谱仪 (凝胶柱) 测定, 单分散线形聚苯乙烯为标准物, THF 为淋出液, 流速为 1 mL/min; 使用示差双检测器, 用 Millenium 32 软件处理数据. ¹H NMR: Varian-200 核磁共振波谱仪上测定, 以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标. 碳、氢、氧元素分析由 Carlo Erba 1106 元素分析仪测定.

1.3 给电子单体和受电子单体的 RAFT 聚合

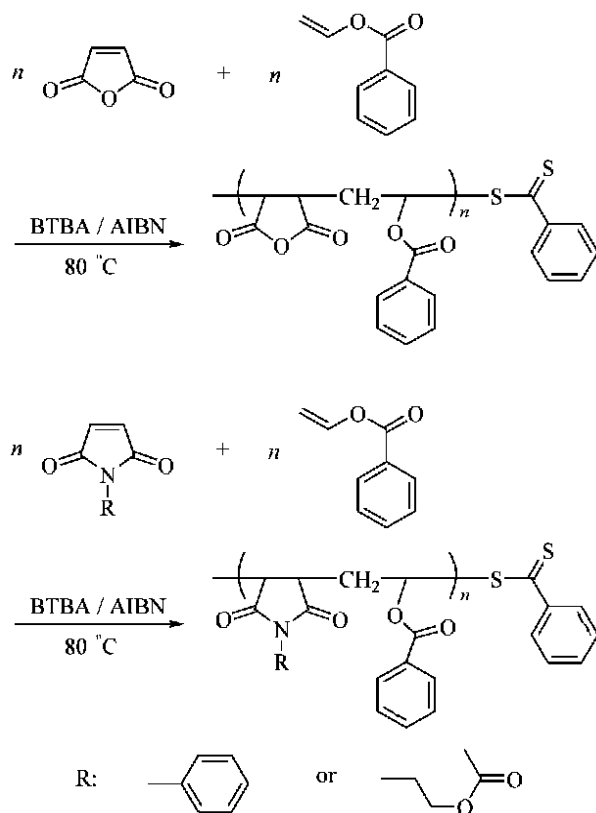
给电子单体和受电子单体的自由基可逆加成-断链转移聚合在脱气熔封的试管中进行. 称取 2 mmol VBz, 2 mmol MAn, 0.01 mmol AIBN 和 0.02 mmol BTBA, 加入 1 mL 二氧六环, 通 15 min 氮气, 经冷冻-抽气-融化三次循环后, 封管, 在 80 °C 下聚合一定时间取出, 立即浸入液氮中冷却, 以终止聚合. 聚合物在大量冷甲醇中沉淀两次, 在 60 °C 下真空干燥, 称重, 计算转化率.

1.4 VBz 和 MAn 的热聚合

VBz 和 MAn 的热聚合在熔封的聚合管中于 80 °C 下进行. 单体投料比为 *n*(AEMI 或 PhMI):*n*(VBz) = 1:1. 其它反应条件与 RAFT 聚合相同.

2 结果与讨论

我们曾经通过 ATRP 成功地合成了 *N*-取代马来酰亚胺 (如 *N*-乙酰氧乙基马来酰亚胺, *N*-苯基马来酰亚胺等) 与苯乙烯的交替共聚物, 所得共聚物分子量可控, 分子量分布较窄^[13]. 然而, 在用 ATRP 方法进行马来酸酐与苯乙烯共聚时, 未能获得共聚物. 这主要归因于马来酸酐与 ATRP 催化剂中的某一组



Scheme 1

分如 Cu(I)或/和 2, 2'-联吡啶发生反应所致. 而本文中所讨论的 RAFT 引发体系则与 ATRP 不同, RAFT 引发体系中不含有过渡金属催化剂和胺类, 只包括 AIBN 和二硫代苯甲酸苄酯, 它们一般不会与酸酐反应. 通过 RAFT 引发体系很容易引发马来酸酐或 *N*-苯基马来酰亚胺与给电子单体 VBz 的共聚合, 聚合过程示意于 Scheme 1.

MA_n 和 *N*-苯基马来酰亚胺在 80 °C下与等摩尔比的 VBz 相容性很好, 分别得到橙红色和淡红色透明溶液. 有关马来酸酐或 *N*-取代马来酰亚胺与苯甲酸乙烯酯的 RAFT 共聚合的结果列于表 1 中. 可以看到, 所得共聚物的分子量可控, 分子量分布较窄, 在 1.1~1.3 之间. 另外, 在不同单体摩尔投料比下以 RAFT 聚合方法所得共聚物的单体单元摩尔比在

较低转化率时均保持在 1:1 左右. 因此, 在 RAFT 聚合条件下, 所得共聚物主要为交替结构, 而与单体投料比和单体转化率基本无关. 由此可见, 这类单体对的 RAFT 聚合可以得到分子量可控且分子量分布较窄的交替共聚物. 一般认为, VBz 作为给电子单体, 与受电子单体马来酸酐及 *N*-取代马来酰亚胺能形成电荷转移复合物, 很容易通过普通自由基引发聚合得到交替共聚物. 从表 1 可见, VBz 和 MA_n 在 60 °C及偶氮二异丁腈引发下, 在 30 min 内单体转化率就达 80%, 所得分子量达 28 000, 分子量分布较宽, 为 2.75. 从表 1 可以看见, 对于所有共聚实例, 所得共聚物主要是交替结构, 分子量也是可控的, 共聚物分子量分布也较窄.

表 1 通过 RAFT 聚合得到的 P(MA_n-*co*-VBz), P(AEMI-*co*-VBz) 和 P(PhMI-*co*-VBz) 的共聚物分子量、分子量分布和共聚物组成^a
Table 1 The molecular weight, molecular weight distribution and composition of P(MA_n-*co*-VBz), P(AEMI-*co*-VBz) and P(PhMI-*co*-VBz) obtained via RAFT polymerization^a

Copolymer	Time (h)	Yield (%)	<i>M_n</i> (theory)	<i>M_n</i> ^b (found)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^b	<i>x</i> (VBz) in copolymer (%) ^c
MA _n -VBz-1	0.7	9.8	2 420	4 120	1.29	49.6
MA _n -VBz-2	45.0	61.5	15 100	10 930	1.16	51.2
MA _n -VBz-3 ^d	4.0	20.1	—	8 760	1.31	50.5
AEMI-VBz	45.0	67.7	22 400	19 300	1.38	49.3
PhMI-VBz	45.0	66.0	21 200	18 200	1.33	48.8
MA _n -VBz-4 ^e	4.0	22.3	—	9 150	1.35	47.3
MA _n -VBz-5 ^f	0.5	80.2	—	28 000	2.75	46.8

^a [MA_n]₀(or [AEMI]₀, [PhMI]₀)/[VBz]₀/[BTBA]₀/[AIBN]₀=200:200:2:1, total monomers was *w*=50% in dioxane, 80 °C; ^b via GPC, THF as an eluent, at 35 °C; ^c Calculated based on 200 MHz ¹H NMR; ^d [MA_n]₀/[VBz]₀=1:5; ^e [MA_n]₀/[VBz]₀=5:1; ^f Thermal polymerization, the monomer feed was 1:1 (molar ratio), 60 °C.

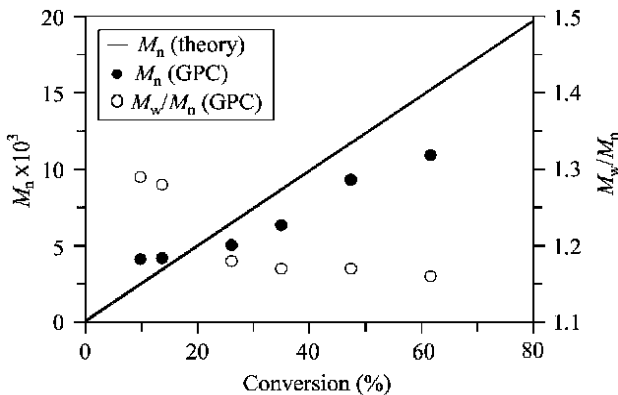


图1 MA_n和 VBz 的 RAFT 共聚合所得共聚物分子量和分子量分布随单体转化率的变化

Figure 1 *M_n* and *M_w*/*M_n* versus polymerization conversion plot for the copolymerization of MA_n with VBz by RAFT process

[MA_n]₀/[VBz]₀/[BTBA]₀/[AIBN]₀=200:200:2:1, total monomers was *w*=50% in dioxane, 80 °C

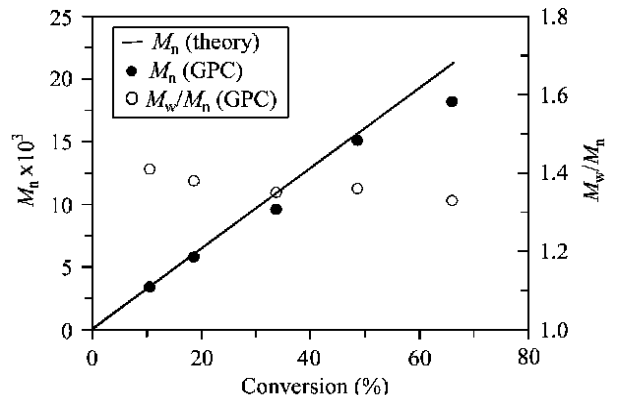


图2 PhMI 和 VBz 的 RAFT 共聚合所得共聚物分子量和分子量分布随单体转化率的变化

Figure 2 *M_n* and *M_w*/*M_n* versus polymerization conversion plot for the copolymerization of PhMI with VBz by RAFT process

[PhMI]₀/[VBz]₀/[BTBA]₀/[AIBN]₀=200:200:2:1, total monomers was *w*=50% in dioxane, 80 °C

图 1 给出了苯甲酸乙烯酯和 MAn 共聚体系中共聚物数均分子量及分子量分布与单体转化率的关系. 对于 PhMI 和苯甲酸乙烯酯, 也得到了同样的结果, 如图 2 所示. 从图 1 和 2 可以看到, 在 MAn 或 *N*-苯基马来酰亚胺与 VBz 共聚所得共聚物分子量与单体转化率呈线性关系, 与由方程 1 所计算的理论分子量也基本相符. 在方程 1 中, $\Delta[M]$, $[BTBA]_0$ 和 $(MW)_0$ 分别表示消耗的单体对浓度, 引发剂的起始浓度和单体对的分子量之和.

$$M_n = (\Delta[M] / [BTBA]_0)(MW)_0 \quad (1)$$

图 1 和 2 表明, 共聚物分子量与单体转化率基本呈线性关系, 且与理论分子量大体相符, 表明 P(MAn-*co*-VBz) 或 P(PhMI-*co*-VBz) 的分子量大小能通过在一一定的转化率下终止聚合而得以控制. 在低转化率下, 由于引发剂引发效率较低, 因而共聚物分子量与转化率的线性关系有所偏离. 同时可以看到, P(MAn-*co*-VBz) 的分子量分布很窄, 基本处于 1.16 ~ 1.30 之间. 从以上共聚动力学观察和共聚物分子量随转化率变化规律表明, 在 MAn 和 PhMI 与 VBz 共聚过程中链破坏、链转移和链终止反应基本可以忽略. 这一结果说明, MAn 和 PhMI 与 VBz 的 RAFT 聚合是可控的“活性聚合”. 因此, 在本 RAFT 实验条件下, 所得共聚物主要为交替结构, 而与单体投料比和单体转化率基本无关.

致谢 谨以此文祝贺邢其毅教授九十寿辰.

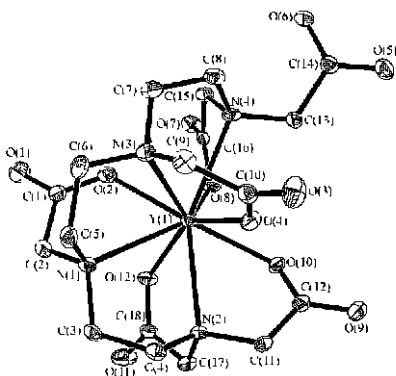
References

- Hawker, C. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 373.
- Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
- Coca, S.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr.* **1996**, *37*(1), 573.
- Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Kristine, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Kristine, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **1999**, *143*, 291.
- Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 278.
- Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Kristina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
- Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Kristine, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 243.
- Seymour, R. B.; Garner, D. P. *Polymer* **1976**, *17*, 21.
- Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **1998**, *685*, 258, 396.
- Chen, G.-Q.; Wu, Z.-Q.; Wu, J.-R.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 232.
- Li, F.-M.; Chen, G.-Q.; Zhu, M.-Q.; Zhou, P.; Du, F.-S.; Li, Z.-C. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 384.
- Zhu, M.-Q.; Wei, L.-H.; Li, M.; Jiang, L.; Du, F.-S.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. *Chem. Commun.* **2000**, 235.
- Zhu, M.-Q.; Wei, L.-H.; Zhou, P.; Du, F.-S.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. *Acta Polym. Sinica* **2001**, *3*, 418 (in Chinese).
- (朱明强, 魏柳荷, 周鹏, 杜福胜, 李子臣, 李福绵, 高分子学报, **2001**, *3*, 418.)
- Yamada, M.; Takase, I.; Tatsuo, T.; Hayashi, K.; Hashimoto, J. *Kobunshi Kagaku* **1969**, *22*(2), 166.
- Cava, M. P.; Deana, A. A.; Muth, K.; Michell, M. J. *Org. Syn. Coll.* **1972**, *5*, 944.

(A0108182 PAN, B. F.; FAN, Y. Y.)

Synthesis and Structural Determination of Nine-Coordinate $(\text{NH}_4)_3[\text{Y}^{\text{III}}(\text{tta})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

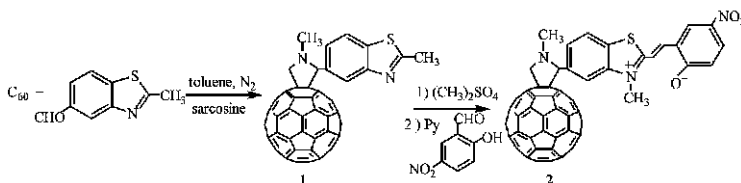
WANG, Jun; FAN, Da-Min; ZHANG, Xiang-Dong; MA, Rui
Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (3), 536



The YNaO_5 part in the complex anion $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{tta})]^{3-}$ is a pseudomonocapped square antiprismatic nine-coordination structure. There is a free non-coordinated carboxyl group (CH_2COO^-) in the complex anion $[\text{Y}^{\text{III}}(\text{tta})]^{3-}$.

Synthesis and Allochromism of Merocyanine Dye Based on [60] Fullerene Unit

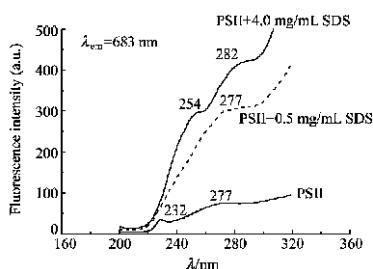
XU, Ju-Hua; LI, Yu-Liang; ZHU, Dao-Ben
Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (3), 541



A new compound of merocyanine dye with [60] fullerene unit (**2**) was synthesized and characterized by FT-IR, MALDI-TOF, UV-vis, and NMR spectra. The allochroic processes, which included the processes towards polar solvents, acids or alkalis, and light were studied.

Studies on Properties of Tyrosyl Residues in Photosystem II in the Presence of Anionic Surfactant

YANG, Zhen-Le; LI, Liang-Bi; KUANG, Ting-Yun
Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (3), 545

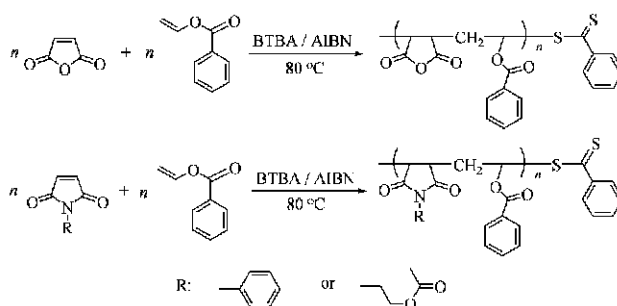


The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on photosystem II (PS II) caused the changes in excitation energy transfer from the tyrosyl residues in PS II protein to chlorophyll a, and also given rise to the changes in structural aspects of

PSII protein skeleton and tyrosyl residues, which was dependent on the aggregate state of SDS molecules in solution.

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Copolymerization of Vinyl Benzoate with Electron-withdrawing Monomers

ZHU, Ming-Qiang; WEI, Liu-He; ZHOU, Peng; DU, Fu-Sheng; LI, Zi-Chen; LI, Fu-Mian
Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (3), 551



Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization of vinyl (VBz) with maleic anhydride (MAN) and *N*-substituted maleimides was conducted, initiated by *S*-benzyl dithiobenzoate/AIBN system affording the polymers possessing predetermined molecular weight with molecular weight distribution as narrow as 1.1 ~ 1.3.