聚醋酸乙烯酯的光引发可控合成 ——介绍一个高分子化学综合实验

王舒娴, 张胜寒, 李幸佳, 赵蓓, 李娜*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

摘要: 本实验开展了醋酸乙烯酯的可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT), 分别运用偶氮二异丁腈(AIBN)引发和可见光引发两种方式进行了聚合反应, 运用核磁共振和凝胶色谱等多种手段对所得聚合物结构进行了表征与分析。通过比较 AIBN 引发与光引发所获得聚合物端基结构的异同, 加深了学生对 RAFT 聚合方法原理的理解。同时, 运用该方法实现了聚合物两端端基结构的高度功能化, 深入体会聚合物合成设计概念。本综合实验教学不仅通过对比法加深了学生对实验原理和专业知识的理解, 提升了学生创新研究能力, 而且训练了学生的实验操作技能、大型仪器使用能力和结果分析能力, 提升了综合素质。

关键词: 活性/可控自由基聚合; 醋酸乙烯酯; 可见光引发; 可控聚合

中图分类号: G64; O6

Synthesis of Poly(vinyl acetate) with Controlled Structure by Photo-Induced Polymerization

Shuxian Wang, Shenghan Zhang, Xingjia Li, Bei Zhao, Na Li *

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu Province, P. R. China.

Abstract: This experiment introduced newly developed photo-induced living/controlled radical polymerization technique, particularly reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), which was known as the frontier knowledge in polymer chemistry. Students will find the advantages of photo-induced RAFT polymerization in preparing high-end functionalized polymer through the comparison of photo-induced RAFT polymerization with AIBN initiated RAFT polymerization. The experimental work includes synthesis of regulator, polymerization, separation of polymer, and structure characterization. Students could learn and master skills of design and synthesis of regulator for photo-induced living radical polymerization. They can practice basic laboratory skills, such as organic synthesis and polymerization. Also, they can learn typical characterization techniques of the polymer, which includes gel permeation chromatograph (GPC) and nuclear magnetic resonance (NMR). The aim of this experiment was to enhance the students with creative thinking and to train their fundamental ability for research.

Key Words: Living/controlled radical polymerization; Vinyl acetate; Visible light induced; Controlled polymerization

实验教学在理工学科创新创业人才培养中起着关键性作用, 对学生创新能力和科学素养的提升至关重要^[1]。而综合创新实验项目作为实验课程体系中的重要一环, 可以改变传统灌输式的教学方法和动手能力不强的培养现状, 训练提高本科生的实验主动性, 提升学生综合运用知识的能力并培养创新思维的习惯, 是推动高等教育教学方法改革、提高本科实验教学质量的重要方法^[2]。

高分子化学是化学和材料学科最重要的专业基础课程之一^[3]。近年来, 随着高分子科学和材料科学的迅猛发展, 采用活性自由基聚合方法对聚合物进行分子结构设计, 合成结构新颖、性能优异的聚合物材料已成为该领域的研究热点^[4]。本文基于可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)^[5]机理, 设计了一个集有机合成、聚合物制备和仪器分析为一体的高分子化学综合实验, 成功将传统偶氮二异丁腈(AIBN)引发的 RAFT 聚合进一步拓展到可见光引发方式。通过比较 AIBN 引发与光引发所获得聚合物端基结构的异同, 加深了学生对 RAFT 聚合方法原理的理解。同时, 运用该方法实现了聚合物两端端基结构的高度功能化, 深入体会聚合物合成设计概念。

1 实验目的

- (1) 巩固并熟练运用有机合成方法和基本操作, 开展聚合调控剂的设计与合成;
- (2) 掌握高分子化学基本理论, 加深高分子结构多层次性的理解, 熟悉聚合物制备、分离纯化等基本实验操作;
- (3) 提升核磁共振波谱仪、凝胶色谱仪等大型仪器的运用能力, 加强仪器操作、谱图分析等技能锻炼;
- (4) 培养发现问题、解决问题的研究技能, 提升创新能力。

2 实验原理

RAFT 聚合方法通过在普通自由基聚合体系中加入特殊结构的链转移试剂, 利用增长链自由基与链转移试剂间发生的快速链转移反应, 实现了聚合体系中增长链自由基浓度的降低, 从而大大降低了发生不可逆的链转移反应和链终止反应的可能, 实现了活性可控自由基聚合。其详细聚合机理如图 1 所示^[5]。

图 1 RAFT 聚合机理示意图

传统的 RAFT 聚合往往需要通过外加自由基引发剂产生初级自由基,因而在一定程度上降低了所得聚合物的端基功能度。2015 年, Greg Qiao 课题组^[6]与 Cyrille Boyer 课题组^[7]报道了一种在可见光条件下利用 RAFT 试剂的光裂解进行的 RAFT 聚合,该方法具有条件温和、操作简便并且所制备的聚合物端基功能度高等优点。随后朱秀林课题组^[8]将该方法成功运用到黄原酸酯调控的醋酸乙烯酯聚合中,开发出一种在商业上廉价易得的 LED 灯条件下的制备聚醋酸乙烯酯的方法(图 2)。

图 2 可见光引发 RAFT 聚合机理示意图

3 实验部分

3.1 试剂与材料

2-溴丙酸乙酯(98%)、醋酸乙烯酯(VAc, AR)、乙醇(AR)、氢氧化钠(AR)、二硫化碳(AR)、偶氮二异丁腈(AIBN, AR)、四氢呋喃(AR)、乙酸乙酯(AR)、石油醚(AR), 以上试剂皆购自中国医药(集团)上海化学试剂公司。AIBN 使用前在乙醇中重结晶精制后保存于低温(4 °C 以下), VAc 使用前过中性氧化铝柱子去除阻聚剂。

3.2 仪器

搅拌器、100 mL 圆底烧瓶、恒压滴液漏斗、油浴、天平、旋转蒸发仪, 蓝色 LED 灯带等。聚合物的分子量和分子量分布指数使用 TOSOH HLC-8320 凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatograph, GPC)测定, 使用示差折光检测器 PL 混合凝胶柱 D(5 μm beads size), 柱子的分子量范围为 $200\text{--}4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 以 THF 或 DMF 为流动相, 流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 以 TOSOH HLC-8320 GPC 自动进样器进样, 在 40 °C 测定, 分子量以聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯标样计算。

^1H NMR 在 Bruker 300 MHz 核磁仪上以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定。

3.3 表征方法

合成的黄原酸酯用氘代氯仿配成 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 溶液通过核磁共振测定结构。聚合物分子量和分子量分布通过 GPC 进行测定。聚合物结构用氘代氯仿配成 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 通过核磁共振测定, 并确认聚合物末端结构。

4 实验步骤

4.1 O-(乙基)-S-(2-丙酸乙酯基)黄原酸酯(EXEP)的合成

黄原酸酯(EXEP)的合成路线如图 3 所示。在 100 mL 的三颈烧瓶里将氢氧化钠(0.5 g, 12.5 mmol)

溶于 10 mL 乙醇。搅拌至完全溶解后滴加二硫化碳(1.51 mL, 25 mmol), 反应 0.5 h 后滴加 2-溴丙酸乙酯(1.44 mL, 11.1 mmol), 继续搅拌 0.5 h。停止反应, 用 30 mL 乙酸乙酯稀释后水洗分液, 收集有机相, 加入无水硫酸钠干燥。干燥完过滤, 滤液用旋转蒸发器除去乙酸乙酯后得淡黄色产物 EXEP, 计算产率。 ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 4.66 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{C(O)CH}_2\text{CH}_3$), 4.40 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH), 4.23 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{C(S)OCH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, CHCH_3), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{C(S)CH}_2\text{CH}_3$), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\text{C(O)CH}_2\text{CH}_3$)。

图 3 黄原酸酯(EXEP)合成路线

4.2 以 EXEP 为链转移剂调控醋酸乙烯酯的偶氮二异丁腈(AIBN)引发聚合

在舒伦克管中依次加入引发剂 AIBN (3.6 mg, 0.0216 mmol), 链转移剂 EXEP (12 mg, 0.054 mmol), 单体醋酸乙烯酯(1.0 mL, 10.8 mmol), 混合均匀后, 进行 3×3 严格除氧操作, 再置于 70°C 恒温油浴锅中, 反应 5–6 h。反应结束后, 取出反应管, 打开封口, 加入少量四氢呋喃溶解聚合物, 再倒入大量的石油醚(200 mL)中沉淀, 静置, 待沉淀完全, 聚合物在常温下真空干燥至恒重后称重, 计算转化率。

4.3 以 EXEP 为链转移剂调控醋酸乙烯酯的光聚合

与 AIBN 引发聚合类似, 区别在于不需要加入 AIBN 引发剂, 混合均匀后置于蓝色 LED 灯光照射下进行 4 h 的辐射反应。

5 结果与讨论

5.1 黄原酸酯(EXEP)的表征和分析

合成的 RAFT 试剂通常需要通过柱层析的方法进一步分离提纯, 而本实验通过优化反应物配比, 使第一步生成的黄原酸盐过量, 通过黄原酸盐与卤代烃间的高效反应, 可将加入的卤代烃完全消耗, 从而在反应结束后只需要水洗除去过量的水溶性黄原酸盐等杂质, 蒸去溶剂即可获得纯净的 RAFT 试剂 EXEP。所得产物使用氘代氯仿溶解后进行核磁氢谱测试, 结果如图 4 所示。

图 4 EXEP 的核磁共振氢谱图

5.2 AIBN 引发和光引发条件下生成的聚醋酸乙烯酯的表征和分析

利用 EXEP 分别在 AIBN 引发和光引发的条件下进行醋酸乙烯酯的聚合。结果如表 1 所示。

表 1 光引发和 AIBN 引发 RAFT 聚合实验结果

反应条件	转化率 ^c	理论分子量 ^d	实际分子量	分子量分布指数
光引发 ^a	52%	9166	9100	1.09
AIBN 引发 ^b	32%	5726	5100	1.23

^a 光引发: $[\text{VAc}]_0 : [\text{EXEP}]_0 = 200 : 1$, 蓝光 LED 室温辐照 4 h;

^b AIBN 引发: $[\text{VAc}]_0 : [\text{EXEP}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 200 : 1 : 0.4$, 70 °C 反应 6 h;

^c 转化率 = (聚合物的质量/单体质量) × 100% (1)

^d 理论分子量 = $\frac{\text{单体VAc的摩尔数}}{\text{RAFT试剂EXEP的摩尔数}} \times \text{转化率} \times \text{单体分子量} + \text{EXEP 的分子量}$ (2)

可以发现, 用 EXEP 做链转移试剂, 光引发聚合和 AIBN 引发聚合都可以制备分子量及分子量分布可控的聚醋酸乙烯酯, 且实验分子量与理论计算分子量相符, 所得聚合物分子量分布指数在 1.1–1.3 左右, 明显低于普通自由基聚合的 1.5–2.0。同时, 聚合物的 GPC 流出曲线(图 5、图 6)呈现良好的正态分布, 表明聚合过程符合统计学规律, 增长反应在所有聚合物链中均匀发生。这些实验结果均表明在 EXEP 的调控下, 不管是 AIBN 引发还是光引发情况下, 其聚合过程均呈现活性聚合特征。

图 5 光引发聚合所得聚合物 PVAc 的 GPC 流出曲线 图 6 AIBN 引发聚合所得聚合物 PVAc 的 GPC 流出曲线

进一步通过核磁共振氢谱对所得聚醋酸乙烯酯的结构进行表征, 其结果如图 7 及图 8 所示。图中 $\delta = 6.6$ 处的共振信号可以归属为聚合物 ω 末端与 EXEP 中硫原子直接相连的碳上的质子(d)特征峰。 $\delta = 4.1$ 处的共振信号可以归属为聚合物 α 末端酯基上质子(e)的特性信号。在图 7 和图 8 中均可以在上述两个化学位移处找到相应的共振信号, 表明在 AIBN 引发和光引发聚合条件下均可以将聚合物末端接上 EXEP 片段, 可以实现聚合物的末端功能化。这一结果与图 1 所示的 RAFT 聚合机理相吻合。同时, 假设每条高分子链末端含有一个 EXEP, 可以分别利用 d 和 e 两处的共振信号积分值与 PVAc 主链中 b 位置质子共振信号积分值比较, 计算所得聚合物的分子量。通过比较核磁计算所得分子量与 GPC 测试所得聚合物实际分子量, 可以获得聚合物的末端功能度。

利用图 7 和图 8 中的数据, 分别计算聚合物 α 和 ω 端的功能度所得结果如表 2 所示。表中数据显示, 不管是 AIBN 引发还是光引发, 所得聚合物均具有高的 ω 端基功能度(> 90%)。然而在光引发条件下所得聚合物还同时显示出非常高的 α 端基功能度(98%), 明显高于 AIBN 引发所得聚合物的 α 端基功能度(46%)。这主要是由于在 AIBN 引发的 RAFT 聚合过程中, 初级自由基部分来自于 AIBN

引发片段(图 1), 而在光引发聚合过程中, 根据图 2 所示的聚合机理, 全部自由基均来自于 RAFT 试剂(本实验中为 EXEP), 可以实现聚合物 α 和 ω 两端的同时高度功能化。

图 7 光引发聚合所得聚合 PVAc
($M_n = 9100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 1.09$)的核磁共振氢谱图

图 8 AIBN 引发聚合所得聚合物 PVAc
($M_n = 5100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 1.23$)的核磁共振氢谱图

表 2 AIBN 引发与光引发所得聚合物端基功能度比较

端基功能度	AIBN 引发聚合	光引发聚合
F_α^a	46%	98%
F_ω^b	93%	96%

$$^a F_\alpha = \frac{M_{\text{GPC}}}{M_{\text{NMR}}} = \frac{M_{\text{GPC}}}{(I_b/0.5I_c) \times M_{\text{VAc}} + M_{\text{EXEP}}} \quad (3)$$

$$^b F_\omega = \frac{M_{\text{GPC}}}{M_{\text{NMR}}} = \frac{M_{\text{GPC}}}{(I_b/I_d) \times M_{\text{VAc}} + M_{\text{EXEP}}} \quad (4)$$

其中, M_{GPC} 为 GPC 测得分子量, M_{NMR} 为根据核磁谱图计算所得分子量, M_{VAc} 和 M_{EXEP} 分别为单体和 EXEP 的分子量。

6 实验组织与教学建议

(1) 本综合实验实施时, 要求学生单人独立完成。在实验预习阶段, 学生需要先了解 *O*-(乙基)-*S*-(2-丙酸乙酯基)黄原酸酯(EXEP)的合成和表征方法、AIBN 引发和光引发条件下合成聚醋酸乙烯酯和表征分析, 以便能够顺利地开展和完成实验。

(2) 建议实验分两个阶段进行(大约 10 课时): 第一阶段包括 *O*-(乙基)-*S*-(2-丙酸乙酯基)黄原酸酯的合成、AIBN 引发和光引发条件下合成聚醋酸乙烯酯; 第二阶段为 AIBN 引发和光引发条件下合成的聚醋酸乙烯酯的结构表征和分析。

(3) 本实验过程中使用二硫化碳等有毒、易挥发化学品, 应做好个人防护, 在通风良好的实验室中开展实验, 并注意化学品的规范使用和废液的集中收集处置。

7 结语

本实验通过优化合成步骤建立了一种高效制备黄原酸酯的方法, 并利用该试剂调控醋酸乙烯酯的聚合, 成功制备了分子量及分子量分布可控的聚醋酸乙烯酯。将更加温和的可见光引发聚合方法引入到聚醋酸乙烯酯的制备中, 并传统 AIBN 引发所得聚合物进行了结构表征与对比, 发现两种方法所得聚合物主链结构无明显差别, 而且光引发过程可以制备端基功能程度更高的聚合物, 证明光引发聚合是高效制备可控聚合物的重要手段。

8 创新性/特点/特色声明

- (1) 在本科实验教学中引入前沿课题, 及时将科研成果凝练成教学素材;
- (2) 用对比法加深学生对实验原理的理解, 提升学生创新研究能力;
- (3) 综合训练操作技能、大型仪器使用和结果分析能力, 提升综合素质。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 张剑荣, 陈六平. 大学化学, **2016**, *31* (9), 1.
- [2] 郭栋才, 王玉枝, 李永军, 吴朝阳, 刘浩然, 蔡双莲, 高娜, 蔡炽. 大学化学, **2019**, *34* (4), 1.
- [3] 吴宁晶, 华静. 大学化学, **2016**, *31* (8), 56.
- [4] Hill, M. R.; Carmean, R. N.; Sumerlin, B. S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5459.
- [5] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; *et al.* *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [6] McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Dunstan, D. E.; Qiao, G. G. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3864.
- [7] Xu, J.; Shanmugam, S.; Corrigan, N. A.; Boyer, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *136*, 5508.
- [8] Ding, C.; Fan, C.; Jiang, G.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhu, X. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 2181.