

文章编号: 2095-0411 (2011) 03-0023-05

3-巯基己醇在苯乙烯聚合体系中的链转移反应行为^{*}

张 薇, 黄文艳, 李少杰, 薛小强, 蒋必彪

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 甲苯为内标, 3-巯基己醇为链转移剂进行苯乙烯 (St) 聚合。根据 Mayo 等式, 求出了 60℃, 70℃ 和 80℃ 下的链转移常数, 分别为 3.99, 3.58 和 2.24, 表明链转移常数随着温度的升高而减小。采用制备色谱分离得到了聚合初期的产物, 并且由核磁共振 (¹H NMR) 和液-质联用 (LC-MS) 确证了生成的小分子产物的结构。定量分析结果表明: 在相同的巯基醇转化率下, 相对分子质量低的产物的生成量随反应温度的升高而显著增加, 以聚合物相对分子质量为基础计算得到的表观链转移常数则变小。

关键词: 链转移常数; 温度; 3-巯基己醇

中图分类号: TQ 325.2

文献标识码: A

Study of the Chain Transfer Reaction of 3-Mercaptohexanol in the Styrene Polymerization

ZHANG Wei, HUANG Wen-yan, LI Shao-jie, XUE Xiao-qiang, JIANG Bi-biao

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The polymerization of styrene was carried out in the presence of 3-mercaptohexanol at different temperature with AIBN as the initiator and toluene as the internal standard. The chain transfer constant of 3-mercaptohexanol under the experimental condition was obtained by the Mayo equation. It is 3.99, 3.58 and 2.24 at the polymerization temperature of 60℃, 70℃ and 80℃ respectively. As the temperature increased, the chain transfer constant of 3-mercaptohexanol decreased. Further research showed that: under the polymerization condition, the products with very low molecular weight were formed from the 3-mercaptohexanol transferring to styrene radical. The dimer and trimer of these products were obtained by high performance liquid chromatography and confirmed by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). The productivity of these products increased significantly as the reaction temperature increased. Therefore, the obtained chain transfer constant is only the apparent value because of the formation of the molecules with very low molecular weight.

Key words: chain transfer constant; temperature; 3-mercaptohexanol

最近在有机合成, 聚合物功能化, 树枝状聚合物或星状聚合物的制备等方面, 硫醇与烯烃之间的

“点击”反应受到了广泛地关注^[1-3]。在自由基反应条件下, 硫醇的-S-H 键为相对化学弱键, 与

* 收稿日期: 2011-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (21174020)

作者简介: 张薇 (1987-), 女, 江苏盐城人, 硕士生; 通讯联系人: 蒋必彪。

烯烃中的碳-碳双键容易发生链转移反应^[4]，而且链转移反应后生成的硫自由基具有适度的引发反应活性^[5]，引发烯烃单体进行链增长反应。同时硫醇与烯烃之间还会产生氢硫醇化作用，即通过反马氏规则将巯基加成到烯烃上的 Michael 加成反应。为了进一步地了解硫醇和烯烃在自由基聚合条件下所涉及的反应原理以及对聚合物功能化方面的研究，本文设计了 3-巯基己醇和苯乙烯在自由基聚合反应体系中反应行为的研究，测得了不同温度下 3-巯基己醇的表观链转移常数的变化趋势，通过制备色谱分离成功得到聚合初期小分子产物，并通过¹H NMR 定量分析得到产物的结构，了解硫醇与烯烃反应中所涉及的化学反应。

1 实验部分

1.1 原料及规格

苯乙烯：分析纯（中国医药集团上海化学试剂公司），减压蒸馏；3-巯基己醇：纯度>99%（石家庄达利化学有限公司）；石油醚、无水乙醚、甲苯：分析纯（中国医药集团上海化学试剂公司）；偶氮二异丁腈：分析纯（中国医药集团上海化学试剂公司）；甲醇：高效液相色谱淋洗剂（上海凌峰化学试剂有限公司）。

1.2 3-巯基己醇的链转移常数测定

将苯乙烯、AIBN、3-巯基己醇按表 1 所列配方加入 50mL 的单口烧瓶中，并加入一定量的内标（甲苯），反复进行“真空-通氩气”除去体系中溶解的氧。分别在 60℃ 下反应 35min，70℃ 下反应 30min 以及 80℃ 下反应 20min，迅速倒入对苯二酚的四氢呋喃溶液中终止反应。苯乙烯的转化率控制在 5% 左右。

表 1 链转移常数测定的实验配方

Table 1 Experimental formula of chain transfer constant experiment				
No.	n (St)	n (-SH)	n (AIBN)	m (St) : m (Toluene)
1	100	0	1	1 : 0.05
2	100	0.5	1	1 : 0.05
3	100	1	1	1 : 0.05
4	100	2	1	1 : 0.05
5	100	4	1	1 : 0.05

1.3 苯乙烯和 3-巯基己醇的反应研究

苯乙烯（St）与 3-巯基己醇按物质的量比 2 : 1 称量于 100mL 的三口烧瓶中，加入甲苯，反

复进行“真空-通氩气”除去体系中溶解的氧。分别在 60℃，70℃ 及 80℃ 下反应。气相色谱仪测定苯乙烯和 3-巯基己醇转化率。

1.4 表征与分析

¹H-NMR：Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定，CDCl₃ 作溶剂，TMS 为内标。气相色谱仪：科晓仪器公司 GC1690 型气相色谱仪。GPC：四氢呋喃作溶剂，线性聚苯乙烯作为标准，在常温下测试。LC-MS：Agilent6460 3 重串联 4 级液相色谱质谱联用仪，测定样品各个组分的相对分子质量。高效液相制备色谱仪：日本岛津 LC-8A 高效液相色谱仪，乙酸乙酯作溶剂，甲醇和水作流动相。

2 结果与讨论

2.1 3-巯基己醇的链转移常数

乙烯基单体在链转移剂存在下进行聚合反应所得聚合度表达式为方程式（1）^[6]。

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + \frac{C_T c(CTA)}{c(M)}$$

(1)

其中， $P_{n,0}$ 为无链转移剂时的聚合度， C_T 为链转移常数， $c(CTA)$ 和 $c(M)$ 为链转移剂和单体摩尔浓度， P_n 为链转移剂存在下的聚合度。 $1/P_n$ 对 $c(CTA)/c(M)$ 所作曲线的斜率即为链转移常数（ C_T ）。

60℃，70℃ 及 80℃ 下，3-巯基己醇为链转移剂， $1/P_n$ 对 $c(CTA)/c(M)$ 作图如图 1 所示。由图 1 可知，60℃，70℃ 及 80℃ 下的链转移常数

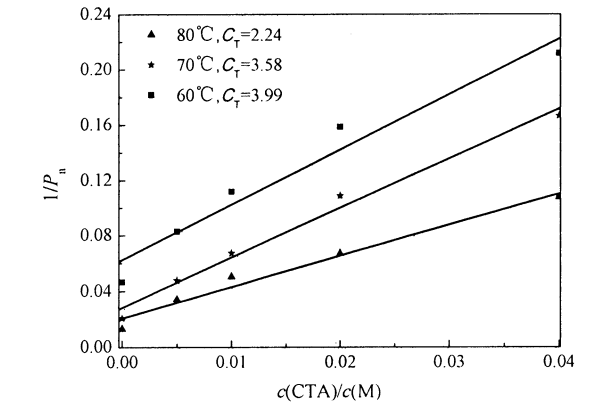


图 1 根据 Mayo 等式对 3-巯基己醇在苯乙烯聚合体系中链转移常数的测定

Fig. 1 Mayo plots for the polymerization of St at different temperature in the presence of 3-mercaptohexanol

分别为 3.99, 3.58 及 2.24。随着温度的升高, 3-巯基己醇的链转移常数逐渐减小。一般来说, 提高温度可以使链转移常数增加。所测定的链转移常数随温度变化趋势却正好相反, 出现这种情况的可能原因: 3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基发生了链转移反应生成了相对分子质量很低的小分子产物^[7,8], 影响到实验结果。

2.2 反应产物的结构分析

图 2 是反应产物液相色谱-质谱联用仪分析结

果。由图 2 可知, 在检测范围内有 4 个产物, 图 a, 图 b, 图 c, 图 d 分别为离子峰 239, 343, 447, 551, 相对分子质量分别为 238, 342, 446, 550。可以推测到这些产物分别是 3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基以及含有 2-4 个不等苯乙烯单元的链自由基发生链转移而生成的低聚体。产物的结构在图中标出。链转移常数是以聚合物的相对分子质量为基础进行计算的, 因为低聚体随温度的升高而增加, 结果是生成的聚合物的相对分子质量上升, 从而表现出相对较低的表观链转移常数。

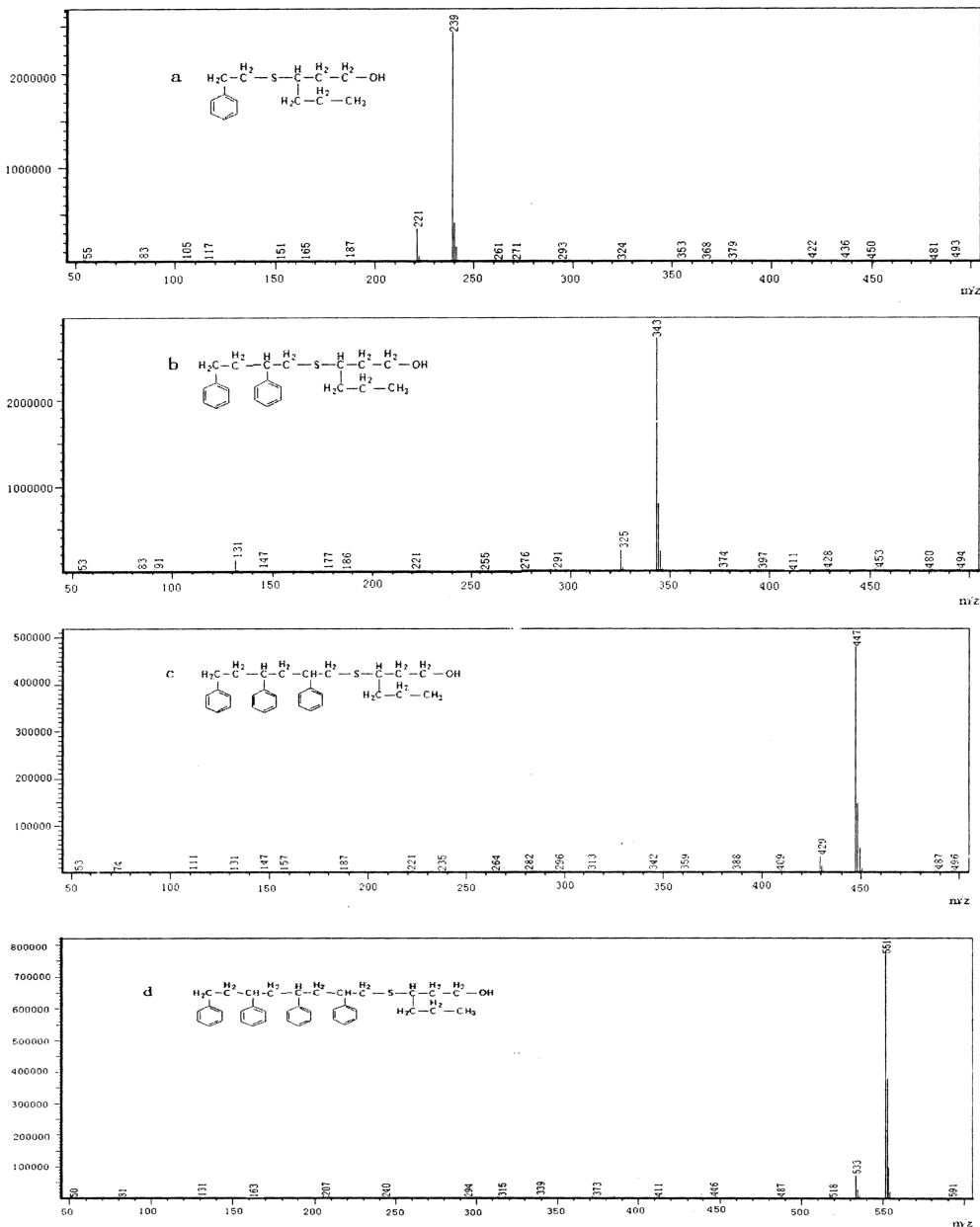


图 2 产物的质谱图

Fig. 2 MS spectra of the products

为了确证上述产物,特别是相对分子质量为 238 组分的结构,通过制备色谱分离得到了相应组分。相对分子质量为 550 的组分含量太低,未能成功收集到该组份。

图 3 是相对分子质量为 238 的生成物的¹H NMR 谱图,各峰归属如图中标注所示,各峰面积比也与其对应的质子数目完全吻合。说明该组份确实是 3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基发生链转移的产物。图 4 中 A 和 B 分别为相对分子质量 342 和 446 两种组份的¹H NMR 谱图。两个谱图非常相似,仅仅是各峰的比例关系不同。各峰归属也如图中标注所示。它们实际上是大量硫醇存在下,因链转移反应特别明显而生成的相对分子质量较低的低聚体。

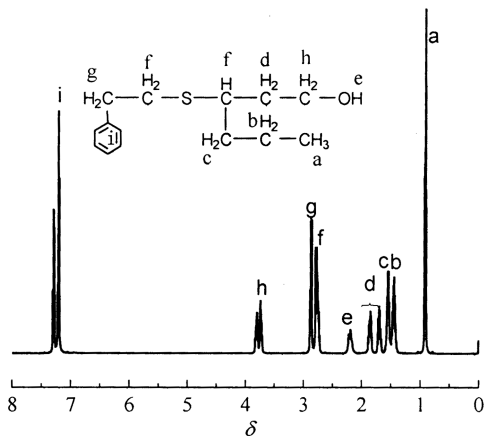


图 3 3-巯基己醇向苯乙烯单体发生链转移产物的¹H NMR 谱图
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of the chain transfer product of 3-mercaptohexanol to styrene radical

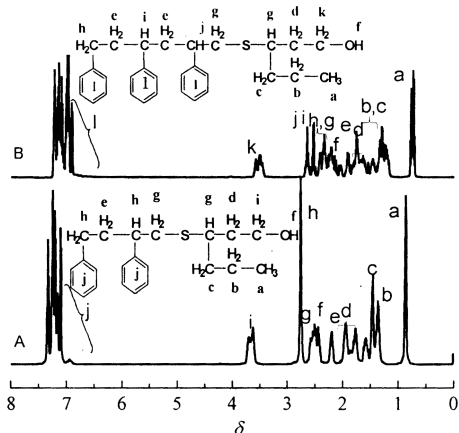


图 4 产物¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectra of the separated products

2.3 反应过程研究

在不同温度下,苯乙烯和 3-巯基己醇的转化率与时间关系如图 5 和图 6 所示。由图可知,3-

巯基己醇与苯乙烯的转化率均随温度升高而升高。

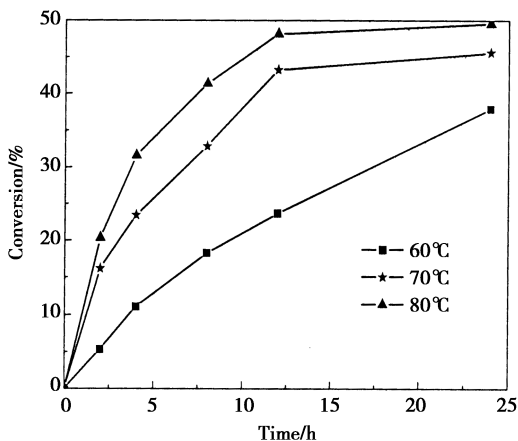


图 5 苯乙烯的转化率与时间关系

Fig. 5 The relationship between the conversion of St and time at different temperature

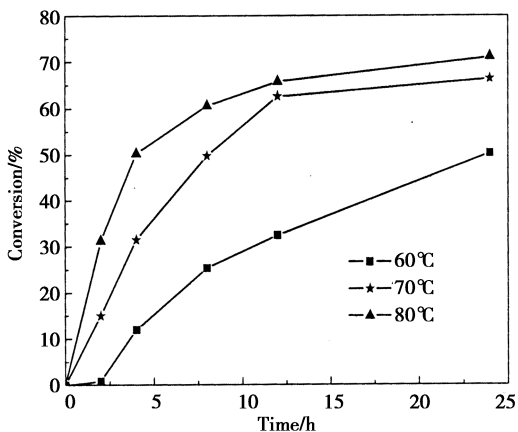


图 6 3-巯基己醇的转化率与时间关系

Fig. 6 The relationship between the conversion of 3-mercaptohexanol and time at different temperature

图 7 是不同反应温度下,3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基发生链转移生成产物的产率随 3-巯基己醇转化率的变化关系。显然,随着反应温度的升高,在相同的巯基醇转化率情况下,相对分子质量低的产物的收率随着温度的升高而显著增加。表 2 是不同温度下,已经反应了的 3-巯基己醇中向苯乙烯单体自由基发生链转移反应的含量。结果说明温度越高,3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基发生链转移形成相对分子质量低的产物的反应越剧烈。该反应对温度的明显依赖性很好地解释了图 1 的结果:随着反应温度上升,3-巯基己醇中的巯基向苯乙烯单体自由基发生链转移形成相对分子质量低的产物的反应显著上升,以聚合物相对分子质量为基础计算得到了相对较低的表观链转移常数。

3 结 论

3-巯基己醇为链转移剂进行苯乙烯聚合,在

60℃, 70℃ 和 80℃ 下的表观链转移常数分别为 3.99, 3.58 和 2.24。表观链转移常数随着温度的升高而减小, 其原因是随着温度升高, 巯基向包括苯乙烯单体自由基等在内的相对分子质量低的自由基进行链转移反应显著升高, 结果是相对分子质量高的部分的相对分子质量升高, 因此以聚合物相对分子质量为基础计算得到的表观链转移常数随着温度的升高反而减小。

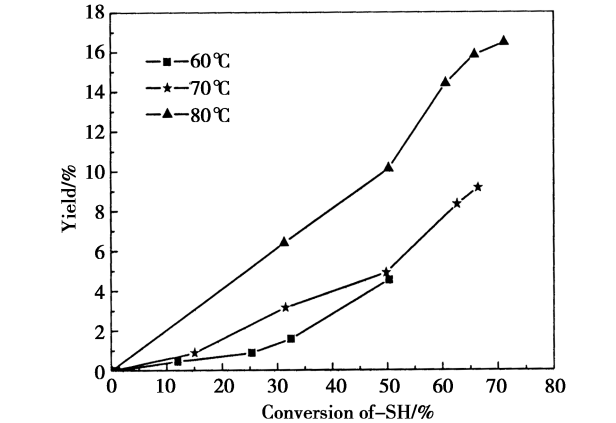


图 7 3-巯基己醇向苯乙烯单体自由基发生链转移生成产物的产率与 3-巯基己醇转化率的关系

Fig. 7 The relationship between the conversion of 3-mercaptohexanol and the productivity of the products with very low molecular weight formed from 3-mercaptohexanol transferring to styrene radical at different temperature

表 2 不同温度下向苯乙烯单体自由基发生链转移反应生成低聚物的 3-巯基己醇的转化率

Table 2 Conversion of 3-mercaptohexanol transferring to styrene radical at different temperature

<i>t</i> /℃	<i>C</i> (–SH) /%	<i>C</i> _{trans.} (–SH) /%
60	32.46	6.23
70	31.49	12.40
80	31.26	25.14

说明: *C* (–SH) 为体系中 3-巯基己醇的总转化率; *C*_{trans.} (–SH) 为向苯乙烯单体自由基发生链转移反应的 3-巯基己醇的转化率。

参考文献:

[1] Chan J W, Hoyle C E, Lowe A B. Sequential phosphine-catalyzed, nucleophilic thiol-ene/radical-mediated thiol-yne reactions and the facile orthogonal synthesis of polyfunctional materials [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 5 751-5 753.

[2] Chan J W, Yu B, Hoyle C E, et al. Convergent synthesis of 3-arm star polymers from RAFT-prepared poly (N, N-diethylacrylamide) via a thiol-ene click reaction [J]. Chem Commun, 2008, 40: 4 959-4 961.

[3] Chan J W, Yu B, Hoyle C E, et al. The nucleophilic, phosphine-catalyzed thiol-ene click reaction and convergent star synthesis with RAFT-prepared homopolymers [J]. Polymer, 2009, 50: 3 158-3 168.

[4] Bordwell F G, Zhang X M, Satish A V, et al. Assessment of the importance of changes in ground-state energies on the bond dissociation enthalpies of the O-H bonds in phenols and S-H bonds in thiophenols [J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 6 605-6 610.

[5] Wardam P, Von Sonntag C. Kinetic factors that control the fate of thiyl radicals in cells [J]. Methods Enzymol, 1995, 251: 31-45.

[6] Mayo F R. Chain transfer in the polymerization of styrene: The reaction of solvents with free radicals [J]. J Am Chem Soc, 1943, 65: 2 324.

[7] Aumerlin B S, Vogt A P. Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations [J]. Macromolecules, 2010, 43: 1-13.

[8] Chan J W, Hoyle C E, Lowe A B, et al. Nucleophile-initiated thiol-Michael reactions: effect of organocatalyst, thiol and ene [J]. Macromolecules, 2010, 43: 6 381-6 388.