一种新的可控/活性自由基聚合方法—DPETTX调节苯乙烯自由基聚合研究

王世超^{1,2}, 王力^{1,2}, 于昊宇^{1,2}, 邵健为^{1,2}, 杨万泰^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-05; 接受日期: 2018-03-06; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(编号: 21404004)资助项目

摘要 可控/活性自由基聚合(CLRP)自20世纪末以来获得了非常迅猛的发展, 但由于已有方法的缺陷和局限, 限制了其工业化规模应用. 因此, 开发可控、活性程度更高、更加简单实用且环境友好的CLRP新方法具有重要意义. 本文制备了一种芳香环状硫醚化合物9-(1-苯乙基)-9-((1-苯乙基)硫基)-9H-硫杂蒽DPETTX, 对其单独引发和与少量偶氮二异庚腈(ABVN)共同引发苯乙烯(St)聚合的行为进行了系统评价. 结果表明, DPETTX可在高温(100°C)下单独引发St聚合, 但引发效率较低; 当其与少量ABVN共用时, 可使St在低温下(55°C)聚合, 聚苯乙烯(PS)的数均分子量(M_n)随转化率升高而不断增大, 如摩尔比ABVN/DPETTX=0.05/1时, M_n 从2.7万增长到4.6万. 该基于DPETTX和少量ABVN的共引发体系, 打开了一条开发新可控/活性自由基聚合体系的路径.

关键词 硫醚, 自由基, 聚合, 分子量

1 引言

可控/活性自由基聚合(CLRP)是大分子合成的强大工具, 其不仅可以合成分子量可控且具有窄分布的大分子链, 而且可以实现具有不同组成、拓扑结构和官能团的大分子链的精确高效制备. 因其具有诸多优势, CLRP在生物医学、分析检测、光电和纳米复合材料等领域的研究中获得了十分广泛的应用^[1]. 氮氧稳定自由基聚合(NMP, 1993年)^[2,3]、原子转移自由基聚合(ATRP, 1995年)^[4,5]和可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT, 1998年)^[6]是3种代表性的CLRP方法. 经

过数十年的发展, 这些方法不断得到改进且应用领域日益拓宽. 在其之后, 还涌现出了单电子转移自由基聚合(SET-LRP)^[7]和碲、铈或铋调节的自由基聚合^[8-10]等形形色色的CLRP新方法, 但这些方法存在条件苛刻、适用范围小和含有毒过渡金属等问题, 导致至今未能进入规模工业应用. 因此, 开发适用性强、体系简单且环境友好的CLRP新方法, 仍然是该领域的一大研究热点.

本实验室长期致力于CLRP新方法的开发, 已经开发出“环状频哪醇自由基调节的CLRP”方法^[11-13], 该方法的核心是芳香频哪醇自由基对聚合物链自由基的可

引用格式: Wang S, Wang L, Yu H, Shao J, Yang W. Radical polymerization of styrene mediated by 9-(1-phenylethyl)-9-((1-phenylethyl)thio)-9H-thioxanthene. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 601–608, doi: 10.1360/N032017-00204

逆活化/钝化使聚合物分子链持续增长. 近年来, 我们结合澳洲Rizzardo等^[14]提出的硫酮加成链转移控制聚合物分子量的方法, 以及Barner-Kowollik等^[15-18]提出的“硫酮调节的自由基聚合”方法, 进一步开发了氧(硫)杂蒽-9-硫酮调节的CLRP聚合新体系. 从中发现, 链自由基向氧(硫)杂蒽-9-硫酮加成形成的稳定自由基可与另一链自由基发生交叉终止, 该交叉终止产物在聚合过程中通过可逆断裂/偶合控制聚合物链的增长. 为此, 本文设计合成了与该交叉终止产物具有类似结构的硫醚分子9-(1-苯乙基)-9-((1-苯乙基)硫基)-9H-硫杂蒽DPETTX, 并对其调节苯乙烯(St)自由基聚合的行为进行了系统研究. 发现将DPETTX与少量普通自由基引发剂并用, St聚合体系表现出一定的可控性, 聚合产物的数均分子量(M_n)随转化率呈现明显的增长. 这些结果为认识该新体系的反应机理以及对其进行进一步改进和完善奠定了基础.

2 实验部分

2.1 试剂

硫杂蒽酮: Alfa Aesar (中国)化学有限公司, 分析纯; 劳森试剂: Alfa Aesar (中国)化学有限公司, 97%; 甲苯: 北京化工厂(中国), 蒸馏处理; 碳酸氢钠: 天津市光复科技发展有限公司(中国), 分析纯; 乙酸乙酯: 天津市光复科技发展有限公司(中国), 分析纯; 1-溴苯乙烷: Alfa Aesar (中国)化学有限公司, 97%; 纳米铜粉: 北京伊诺凯科技有限公司(中国), 98%; 五甲基二乙烯三胺: PMDETA, 北京伊诺凯科技有限公司, 98%; 二氯甲烷: 北京化工厂, 分析纯; 石油醚: 北京化工厂, 分析纯; 偶氮二异庚腈: ABVN, 上海麦克林生化科技有限公司(中国), 98%; 苯乙烯: 国药集团(中国), 减压蒸馏后使用.

2.2 测试与表征

采用核磁共振谱仪(Bruker AV600, 德国)进行核磁共振氢谱(^1H NMR)分析, 表征所合成小分子的结构. 采用 CDCl_3 或 CD_3COCD_3 作为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标.

采用紫外-可见分光光度计(Hitachi U3900H, 日本)对所合成小分子进行紫外-可见光谱(UV-Vis)分析,

以二氯甲烷作为溶剂.

采用称重法计算聚合反应中单体的转化率, 计算公式如下:

$$C = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) \times C_0}, \quad (1)$$

其中, m_1 、 m_2 和 m_3 分别为称量瓶、称量瓶+取出样品和称量瓶+干燥后样品的质量, C_0 为初始状态体系中单体的质量分数.

采用凝胶渗透色谱仪(GPC, HPLC/GPC515)测定所得聚苯乙烯(PS)的数均分子量(M_n)和多分散性指数(PDI). 以单分散聚苯乙烯作为标样校正, 采用交联聚苯乙烯(styragelHT6E+HT5+HT3)色谱柱, 淋洗液为四氢呋喃.

2.3 DPETTX的合成

将2.12 g硫杂蒽酮(10 mmol)、2.42 g劳森试剂(12 mmol)和30 mL甲苯加入到50 mL圆底烧瓶中, 在温度为75℃的恒温搅拌浴中反应过夜. 旋转蒸发除去溶剂, 用300 mL饱和 NaHCO_3 水溶液分3次洗涤剩余固体, 除去残余的劳森试剂. 然后用乙酸乙酯溶解洗涤后的固体, 过滤除去不溶性杂质, 再次旋干溶剂, 并用甲苯重结晶, 得到1.6 g褐色针状的硫杂蒽-9-硫酮晶体, 收率约为70%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.78 (d, 2H), 7.76 (t, 3H), 7.53 (d, 2H), 7.40 (t, 3H). UV-Vis吸收峰(nm): 312, 406.

将1.5 g (6.6 mmol)的硫杂蒽-9-硫酮、2.44 g (13.2 mmol) 1-溴苯乙烷、0.84 g (13.2 mmol)纳米铜粉、2.28 g (13.2 mmol) PMDETA和8 mL甲苯加入到25 mL带支管的圆底烧瓶中, 通过3次冷冻抽排排除体系中的氧气并充入氮气. 将反应瓶置于温度为60℃的恒温搅拌浴中, 反应过夜后旋干体系, 加入二氯甲烷溶解并用去离子水多次洗涤以除去大部分的铜络合物. 然后, 经柱层析分离(展开剂: 二氯甲烷/石油醚=1/9), 得到1.0 g淡青色的DPETTX固体, 收率约为23%.

^1H NMR (CD_3COCD_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.18 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.41~7.35 (m, 2H), 7.29 (t, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.17~7.13 (m, 2H), 7.08~6.98 (m, 9H), 6.97~6.87 (m, 6H), 6.83~6.73 (m, 7H), 6.66 (d, 1H), 3.50 (quint, 2H), 3.38 (quint, 2H), 1.26 (q, 6H), 1.19 (q, 6H). UV-Vis吸收峰(nm): 280, 301.

2.4 聚合反应

精确称取需要量的ABVN、DPETTX、St和溶剂加入25 mL带支管的圆底烧瓶,通过3次冷冻抽排排除体系中的氧气并充入氮气.将反应瓶置于设置好温度的恒温搅拌浴中进行反应,每隔一定时间从中取出少量样品加入称量瓶,用于转化率、 M_n 及PDI的测定.聚合反应配方及结果见表S1(网络版补充材料).

3 结果与讨论

3.1 DPETTX的合成及表征

我们设计的DPETTX的结构式及合成反应式如图1所示.为合成该未见报道的DPETTX分子,我们尝试了各种方法,最后确定了如图1所示的反应路线,其优化的反应配方和反应-分离方法见实验部分.该合成路线的主要反应机理为1-溴苯乙烷在Cu和PMDETA形成的络合物的催化下脱除卤原子,形成1-苯乙基自由基;因为硫酮具有很强的自旋捕捉能力,1-苯乙基自由基快速向硫杂蒽-9-硫酮碳硫双键的硫原子加成,形成稳定的叔碳自由基;该叔碳自由基与另一个1-苯乙基自由基发生偶合,得到目标产物DPETTX.

图2给出了DPETTX的 ^1H NMR图,其中8.18、7.82和7.71 ppm处三组两重峰对应硫杂蒽环上的质子,其峰面积比为1:1:1,进一步积分得到芳环上质子总数为36.3.50和3.38 ppm处出现两组五重峰,对应质子数均为2个,而1.26和1.19 ppm处出现两组四重峰,对应质子数均为6个.根据质子数和各峰裂分情况推断,产物中存在物质的量之比为1:1的两组立体异构体,这源于图1中所示的两个手性碳.不同的立体异构体中硫杂蒽环上同一位置质子所处化学环境不同,因而其化学位移有明显差异.另外,3.50和3.38 ppm处的两组五重峰分别由不同立体异构体中o和q的两组四重峰重叠而成,而1.26和1.19 ppm处的两组四重峰则对应不同立体异构体中p和r的两组两重峰.通过二维核磁共振谱如(COSY等,结果未列出),我们确定了这一推断.

3.2 DPETTX引发St自由基聚合

我们首先研究了DPETTX单独引发St自由基聚合的行为.以甲苯作为溶剂,固定单体浓度为30 wt%,DPETTX的浓度分别为0.43 wt%和1.29 wt%时,在80℃

和90℃下聚合60 h,发现St转化率均低于20%.随后,升高温度至100℃,聚合速度明显提高,St转化率、PS的 M_n 和PDI的变化情况如图3所示.由图3(a)可以看出,随聚合反应时间延长,St转化率逐渐升高.当DPETTX浓度为0.43 wt%时,6 h的St转化率约为7%,而48 h时St转化率约为19%;当DPETTX浓度升高至1.29 wt%时,9 h的St转化率约为15%,而48 h的St转化率达到40%.就 M_n 和PDI而言(图3(b)),可以看出,当DPETTX浓度为0.43 wt%时,聚合过程中PS的 M_n 随转化率的升高从14.4万降低到8.3万,PDI从1.73升高到2.43;而当DPETTX浓度升高到1.29 wt%时,PS的 M_n 从5.4万降低到3.3万,其PDI也较宽,从2.37升高至2.73.实际上,以引发剂效率100%计算时,DPETTX的浓度为0.43 wt%和1.29 wt%时的设计分子量分别为3万和1万,很显然大部分的DPETTX在此聚合温度下并未分解.综合来看,DPETTX在高温下可单独作为引发剂引发St的自

图1 DPETTX的合成反应式
Figure 1 Synthetic route to DPETTX.

图2 DPETTX的 ^1H NMR谱图 (600 MHz, CD_3COCD_3 , TMS内标)
Figure 2 ^1H NMR spectra of DPETTX (600 MHz, CD_3COCD_3 , TMS).

由基聚合, 但引发效率较低, 且不能对分子量起到调节作用。

在环状频哪醇自由基调节的CLRP (CMP)^[11~13]和氧(硫)杂蒽-9-硫酮调节的CLRP方法中, 在50℃~80℃之间增长链自由基和带有氧(硫)杂蒽片段的叔碳自由基之间可建立起有效的偶合/断裂平衡, 使聚合物链可控增长(图4)。当DPETTX单独引发St聚合时, 小分子DPETTX具有更高的稳定性, 其在聚合温度下与聚合物链相对应的1-苯乙基很难按照图5中式(1)所示的机制发生有效断裂, 使得体系中累积的1-苯乙基自由基

和PETTX自由基的浓度均非常低, 在50℃~80℃温度范围不能引发St聚合。在高温下(如100℃)引发聚合的可能机理是如图5中式(2)所示的DPETTX分子中9位C原子和S原子之间单键的断裂^[19], 产生的碳自由基和硫自由基均能引发St的自由基聚合, 但会失去可控性, 导致PS的 M_n 远高于设计分子量, 且随转化率增加不能可控增长。

3.3 DPETTX和ABVN共同引发St自由基聚合

基于DPETTX对St聚合的引发效果和机理分析,

图3 不同DPETTX浓度下St聚合的转化率-时间(a)和 M_n -转化率及PDI-转化率曲线(b)。溶剂: 甲苯; 单体浓度为30 wt%; 温度为100℃

Figure 3 Plot of conversion vs. time (a) and plots of M_n & PDI vs. conversion (b) for the polymerization of St with different concentrations of DPETTX. Solvent is toluene; concentration of St is 30 wt%; temperature is 100 °C.

图4 CMP和氧(硫)杂蒽-9-硫酮调节的CLRP中的可逆钝化-活化平衡

Figure 4 Reversible deactivation-activation equilibrium of CMP and xanthene-9-thione (thioxanthene-9-thione) mediated CLRP.

我们考虑向聚合体系中引入一低温热分解引发剂 ABVN (55°C 和 65°C 下半衰期分别为 5 和 1 h), 以期在低温下既能避免 DPETTX 分解副反应, 又能向聚合体系中提供额外的自由基, 促使 DPETTX 分解并可逆钝化链自由基, 使聚合物分子链按 CMP 机制增长。

我们固定 DPETTX 的浓度为 1.08 wt%, 对在 55°C 下 ABVN 与 DPETTX 的摩尔比为 0.2/1、0.1/1 和 0.05/1 时 St 的聚合行为进行了研究, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 添加少量 ABVN 后, 在远低于 DPETTX 单独引发 St 聚合的温度 (55°C) 下, St 可以有效聚合。在 ABVN/DPETTX=0.2/1 时, 12 h 的 St 转化率达到 27%,

而 48 h 的 St 转化率则达到 39%。随 ABVN 添加量下降, St 转化率有所下降, 在 ABVN/DPETTX 为 0.1/1 和 0.05/1 时, 12 h 的 St 转化率分别为 24% 和 16%, 而 48 h 的 St 转化率则分别为 33% 和 27%。

图 6(b) 则给出了添加不同比例的 ABVN 时, PS 的 M_n 和 PDI 随转化率的变化情况。当 ABVN/DPETTX=0.2/1 时, M_n 从 1.5 万增长到 2.3 万, PDI 从 1.66 增加到 2.18。当 ABVN/DPETTX=0.1/1 时, M_n 从 2.0 万增长到 3.5 万, PDI 从 1.63 增加到 2.19。而当进一步降低 ABVN 用量, 使 ABVN/DPETTX=0.05/1 时, 其 M_n 从 2.7 万增长到 4.6 万, PDI 虽然从 1.75 逐渐增加到 2.32, 但明

Expected mechanism of thermal decomposition

Possible mechanism of thermal decomposition at high temperature

图 5 DPETTX 的热分解机制

Figure 5 Thermal decomposition mechanism of DPETTX.

图 6 不同 ABVN/DPETTX 摩尔比时, St 聚合的转化率-时间(a)和 M_n -转化率及 PDI-转化率曲线(b)。溶剂为甲苯; 单体浓度为 30 wt%; 温度为 55°C

Figure 6 Plot of conversion vs. time (a) and plots of M_n & PDI vs. conversion (b) for the polymerization of St with different molar ratios of ABVN to DPETTX. Solvent is toluene; concentration of St is 30 wt%; temperature is 55°C.

图7 55℃下, ABVN/DPETTX=0.05/1时, St聚合的GPC流出曲线. 溶剂为甲苯; 单体浓度为30 wt%

Figure 7 GPC traces of the polymerization of St with the molar ratio of ABVN to DPETTX being 0.05/1 at 55 °C. Solvent is toluene; concentration of St is 30 wt%.

显低于高温下DPETTX单独引发St聚合时的数值. 图7给出了ABVN/DPETTX=0.05/1时的GPC流出曲线, 可见均为单峰, 且随着聚合反应的进行, 其向高分子量(更低流出时间)的方向移动, 表明PS链在聚合过程中不断增长.

这些结果表明, 添加ABVN后聚合体系呈现出一定的可控性. ABVN越多, St聚合越快, PS初始分子量

越低, 分子量增幅越小; 反之, St聚合越慢, St初始分子量越高, 分子量增幅越大; 其分子量分布虽然较宽, 但明显低于高温下DPETTX单独引发St聚合的数值. 这些结果和规律可以简单地理解为在此低温下, 聚合主要来自于ABVN的分解, 因此ABVN越多, 聚合越快, 初始PS分子量越低; 而PS链的增长取决于由PS链自由基与DPETTX分解后形成的交叉休眠种, 在DPETTX浓度固定时, ABVN越少, 该类“活性”休眠端基越少, 导致分子量增长幅度越大; 由于两种聚合方式共存, 导致PS整体分子量分布明显宽于其他活性聚合体系.

基于这种认识, 我们在ABVN/DPETTX=0.05/1的条件下, 观测了不同聚合温度时St的聚合行为, 如图8所示. 从图8(a)可以看出, 随着聚合温度升高, St聚合速率有小幅上升. 在60℃下12 h时的St转化率为17%, 48 h时的St转化率为29%, 略高于55℃下的对应值(图6(a)). 当温度升高到65℃时, 12 h时的St转化率为18%, 而48 h的St转化率则为31%. 进一步提高聚合温度至70℃, 12 h的St转化率小幅升高至20%, 而48 h的St转化率则升高至33%.

图8(b)给出了不同聚合温度下PS的 M_n 和PDI随转化率的变化情况. 在60℃下PS的 M_n 从2.6万升高到4.6万, PDI从1.74升高到2.19. 当温度升高到65℃时, PS的 M_n 从2.5万升高到4.1万, PDI从1.74升高到2.29. 进一步提高聚合温度至70℃, PS的 M_n 从2.3万升高到3.8万, PDI从1.85升高到2.32. 这些表明随着转化率的增加, PS链不断增长.

图8 不同温度下, ABVN/DPETTX=0.05/1时, St聚合的转化率-时间(a)和 M_n -转化率及PDI-转化率曲线(b). 溶剂为甲苯; 单体浓度为30 wt%

Figure 8 Plot of conversion vs.time (a) and plots of M_n & PDI vs. conversion (b) for the polymerization of St with the molar ratio of ABVN to DPETTX being 0.05/1 at different temperatures. Solvent is toluene; concentration of St is 30 wt%.

图9 DPETTX和ABVN共同引发St聚合可能的机理示意图
Figure 9 Possible mechanism of the polymerization of St co-initiated by DPETTX and ABVN.

以上结果表明, 在ABVN/DPETTX=0.05/1的条件下, 不同聚合温度下St的聚合均保持着一定的可控性. 随着聚合温度的升高, 聚合速率小幅上升, PS的初始分子量降低, 且随转化率升高, M_n 的增长幅度有所下降. 可以理解为随温度升高, ABVN的分解速率和链增长速率加快, 聚合速率加快, PS的初始分子量降低. ABVN分解越快, PS链自由基与DPETTX分解产物形成的“活性”休眠端基越多, 导致温度升高时 M_n 的增长幅度减小.

基于以上实验结果和分析, 我们提出了DPETTX和ABVN共同引发St聚合可能的机理, 如图9所示. 当

添加少量ABVN时, ABVN均裂产生两个初级自由基(图9式(1)), 经链引发和链增长得到链自由基(式(2, 3)). 这些链自由基可以和DPETTX断裂(式(4))产生的PETTX自由基发生可逆的偶合-断裂反应(式(5)), 并促使式(4)所示的平衡反应不断向右进行. 通过这种方式, 使得聚合体系中积累了足够的链自由基和PETTX自由基. 这一方面保证了St在55℃下也能实现有效聚合, 另一方面PETTX自由基和链自由基建立类似CMP机理的可逆偶合/断裂平衡, 使得PS的链增长得到有效控制, 所得PS的分子量随转化率增加而不断增长. 由于该体系中用于可逆钝化链自由基的PETTX自由基初始浓度很低, 因此聚合初始阶段PS的 M_n 较高, 这与CMP体系类似. 而所得PS的PDI较高, 则是因为链自由基不可逆的终止反应以及DPETTX可能的副反应.

4 结论

采用Cu/PMDETA催化硫杂蒽-9-硫酮和1-溴苯乙烷的偶联反应, 成功制备了DPETTX. DPETTX在高温(100℃)下可单独引发St聚合, 但引发效率较低. 当其与少量ABVN共用时, 可使St在低温下(55℃)聚合, PS的分子量随转化率升高而不断增大; 随着ABVN添加量的增加, 聚合反应速率不断增大, 且聚合过程中产物 M_n 的增加幅度下降; 提高反应温度, PS的分子量增加幅度下降. 该基于DPETTX和少量ABVN的共引发体系, 打开了一条开发可控/活性自由基聚合体系的新路径.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Matyjaszewski K, Tsarevsky NV. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6513–6533
- Georges MK, Veregin RPN, Kazmaier PM, Hamer GK. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987–2988
- Hawker CJ. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 11185–11186
- Wang JS, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614–5615
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721–1723
- Chieffari J, Chong YKB, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559–5562

- 7 Percec V, Guliashvili T, Ladislaw JS, Wistrand A, Stjern Dahl A, Sienkowska MJ, Monteiro MJ, Sahoo S. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14156–14165
- 8 Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2874–2875
- 9 Yamago S, Ray B, Iida K, Yoshida JI, Tada T, Yoshizawa K, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13908–13909
- 10 Yamago S, Kayahara E, Kotani M, Ray B, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1304–1306
- 11 Zheng X, Yue M, Yang P, Li Q, Yang W. *Polym Chem*, 2012, 3: 1982–1986
- 12 Huang X, Wang L, Yang W. *Polym Chem*, 2015, 6: 6664–6670
- 13 Yao CR, Wang L, Yang WT. *RSC Adv*, 2016, 6: 69743–69747
- 14 Rizzardo E, Solomon DH. *Polym Bull*, 1979, 1: 529–534
- 15 Toy AA, Chaffey-Millar H, Davis TP, Stenzel MH, Izgorodina EI, Coote ML, Barner-Kowollik C. *Chem Commun*, 2006, 58: 835–837
- 16 Junkers T, Stenzel MH, Davis TP, Barner-Kowollik C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 746–753
- 17 Günzler F, Junkers T, Barner-Kowollik C. *J Polym Sci A*, 2009, 47: 1864–1876
- 18 Junkers T, Delaitre G, Chapman R, Günzler F, Chernikova E, Barner-Kowollik C. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 984–990
- 19 Li XE. Fractural carbon-carbon bond radical initiators: design, synthesis and application. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014. 23–120 (in Chinese) [李雪娥. 几种C–C键断裂自由基引发剂的设计合成和应用的初步研究. 博士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2014. 23–120]

Radical polymerization of styrene mediated by 9-(1-phenylethyl)-9-((1-phenylethyl)thio)-9H-thioxanthene

Shichao Wang^{1,2}, Li Wang^{1,2}, Haoyu Yu^{1,2}, Jianwei Shao^{1,2}, Wantai Yang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: yangwt@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Rapid progress in controlled/living radical polymerization (CLRP) has been achieved since the end of the last century. However, the demerits and limitations of existed methods impede their industrial applications on a large scale. Therefore, it is prominent to develop new CLRP methods that are better in controlled/living features, more simple, feasible and environmental-friendly. In this article, a new thioether, 9-(1-phenylethyl)-9-((1-phenylethyl)thio)-9H-thioxanthene (DPETTX) was synthesized. Then, the polymerization behavior of St initiated by DPETTX and both DPETTX and a small amount of 2,2'-azobisisoheptonitrile (ABVN) was studied. Results show that DPETTX can initiate the polymerization of St at a high temperature (100 °C) with low initiation efficiency, while St polymerization at a low temperature (55 °C) was possible in the presence of a small amount of ABVN and number average molecular weight (M_n) increased continuously with increasing conversion of St. M_n increased from 27 k to 46 k when a molar ratio of ABVN/DPETTX=0.05/1 was adopted. This co-initiating system based on DPETTX and a small amount of ABVN paves a new way for developing new CLRP methods.

Keywords: thioether, radical, polymerization, molecular weight

doi: [10.1360/N032017-00204](https://doi.org/10.1360/N032017-00204)