

巯基-烯炔点击聚合在分子化学实验教学中的探索

高利龙*, 翟禹豪, 张冬冬, 黄林军, 隋坤艳

青岛大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266071

摘要: 硫醇与乙烯基醚的加成反应为自由基机理的反马氏加成反应, 该反应可在光引发剂或光敏剂存在下, 经紫外辐照高效进行。本实验选择三乙二醇二乙烯基醚和3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇为单体, 经由硫-烯点击逐步聚合合成聚(醚-硫醚)高分子, 并使用核磁共振仪(NMR)确定聚合物分子结构, 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定所得聚合物的分子量。通过调控单体的摩尔配比和聚合时间, 探索获得高分子量聚加成产物的方法; 通过加入自由基捕捉剂, 验证该聚合反应的机理。本实验是一种简单高效、绿色环保的综合性高分子化学实验。

关键词: 硫-烯点击反应; 二硫醇和二乙烯基醚; 逐步聚合; 分子量调控方法; 凝胶渗透色谱

中图分类号: G64; O6

Exploration of Thiol-Ene Click Polymerization in Polymer Chemistry Experiment Teaching

Lilong Gao*, Yuhao Zhai, Dongdong Zhang, Linjun Huang, Kunyan Sui

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong Province, China.

Abstract: The addition reaction between thiols and vinyl ethers is an anti-Markovnikov addition reaction based on a free radical mechanism, which proceeds efficiently under ultraviolet (UV) irradiation in the presence of photoinitiator or photosensitizer. In this experiment, triethylene glycol divinyl ether (TEGDVE) and 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol (DODT) were selected as monomers to synthesize poly(ether-thioether) polymers through thiol-ene click stepwise polymerization. Nuclear magnetic resonance (NMR) was used to determine the molecular structure of the polymers, and gel permeation chromatography (GPC) was employed to measure the molecular weight of the obtained polymers. Strategies to achieve high-molecular-weight polyaddition products were explored by adjusting the molar ratio of monomers and polymerization time. The mechanism of the polymerization reaction was further verified by introducing radical scavengers. This experiment serves as a simple, efficient, green, and environmentally friendly comprehensive polymer chemistry experiment.

Key Words: Thiol-ene click reaction; Dithiol and divinyl ether; Stepwise polymerization; Molecular weight control method; Gel permeation chromatography

1 引言

1907年第一种合成高分子酚醛树脂商品化^[1]; 1920年, H. Staudinger发表论文Über Polymerisation (论聚合), 提出小分子单体间以化学键连接形成单个大分子的理论^[2]。至今, 高分子科学发展已超过百年。在这百年时间中, 新的聚合反应机理及新的高分子不断被发展起来^[3]。近三十年来, 点击化

收稿: 2024-05-20; 录用: 2024-08-14; 网络发表: 2025-02-12

*通讯作者, Email: gaolilong@qdu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22275106); 山东省自然科学基金(ZR2022ME107); 山东省高等学校青创团队计划创新团队(2023KJ363); 2023年度山东省属普通本科高校教师访学研修项目

学、可控自由基聚合、超分子聚合等新合成方法使高分子化学焕发新的生机活力^[4-6]。如何将这些高分子化学的前沿进展融入到基础科学人才培养中，特别是通过高分子实验教学将前沿理论直观展示显得尤为重要^[7]。近年来，一些高等院校在“高分子化学实验教学中开展了可控自由基聚合的相关实验设计和探索。苏州大学朱健和李佳佳等针对高分子化学本科教学中“活性自由基聚合”知识点抽象，学生难以理解的教学难题，开展了光引发可逆加成断裂链转移(RAFT)自由基聚合3D打印实验^[8]；清华大学陶磊和于莹等将苯乙烯的原子转移自由基聚合(ATRP)引入到高分子化学实验教学，设计了一系列丰富的教学内容，引导学生理解课堂知识，掌握高分子材料研究的基本实验技能^[9]。表1列出了近年来发表在《大学化学》期刊上的关于可控自由基聚合的实验论文。然而，基于ATRP和RAFT设计的可控自由基聚合实验需将痕量的氧气去除，若操作不当，实验将难以成功。因此设计开发操作简单，反应条件温和的聚合反应仍具有一定的挑战性。

表1 《大学化学》期刊发表的关于可控自由基聚合的实验论文

题目	发表时间	聚合方法
基于光引发可逆加成断裂链转移自由基聚合的3D打印 ^[8]	2024	RAFT
苯乙烯的原子转移自由基聚合(ATRP) ^[9]	2023	ATRP
e-ATRP水相制备温度响应高分子微凝胶 ^[10]	2022	ATRP
聚集诱导发光(AIE)荧光聚合物RAFT可控合成与表征及光物理性质研究 ^[11]	2020	RAFT
聚醋酸乙烯酯的光引发可控合成 ^[12]	2020	RAFT

2001年，Sharpless提出“点击化学”概念，该类型化学反应具有模块化、范围宽、产率高、条件温和、正交性强、对水和氧不敏感的特点^[5]，包括叠氮-炔、Diels-Alder加成、无金属偶极环加成、Schiff碱反应以及硫-烯、硫-炔、硫-环氧、硫-卤素等反应^[13,14]。点击化学在“高分子合成中展现了强大的威力，巨量的含有碳-杂原子键的功能性高分子和材料被简单、高效地构筑，如各种拓扑结构^[15-17]（星型、梳型、刷型、环型、体型）的高分子以及高分子材料^[18,19]（水凝胶、弹性体、类玻璃高分子）等，点击化学也因此获得2022年诺贝尔化学奖^[20]。硫基-烯炔加成反应发展已超百年，是一种对水和氧不敏感、高效定量的点击化学反应^[21]，本实验将硫-烯炔点击化学引入到高分子化学实验教学中，利用紫外辐照下的硫-烯炔点击逐步聚合，探索开设新型高分子化学实验，引导学生回顾高分子化学课程中自由基聚合章节中乙烯基单体对聚合机理的选择和分子量调节剂，以及线型逐步聚合等知识点，使学生加深对逐步聚合、自由基聚合的理解，掌握高分子结构和分子量的表征方法，了解高分子合成的前沿进展。

2 实验内容

2.1 实验目的

通过二硫醇与二乙烯基醚的点击聚加成反应合成线性聚(醚-硫醚)高分子并测定其分子结构、分子量和分子量分布，以期达到如下目的：

- (1) 理解硫-烯炔点击聚合原理；
- (2) 掌握硫-烯炔聚加成反应分子量的调控方法；
- (3) 初步掌握聚合物结构、分子量的测定方法。

2.2 实验原理

硫基与双键的加成反应通常可分为自由基加成和碱催化的Michael加成。Michael加成要求双键同吸电子基团相连，而自由基加成适用于所有硫-烯炔加成。自由基加成的机理为引发剂产生的初级自由基转移到硫基上生成硫自由基，硫自由基进攻烯炔的 α 碳原子，在 β 碳上形成自由基，并随即转移

到下一个巯基上，完成一次反马氏加成得到相应的硫醚，如图1所示。

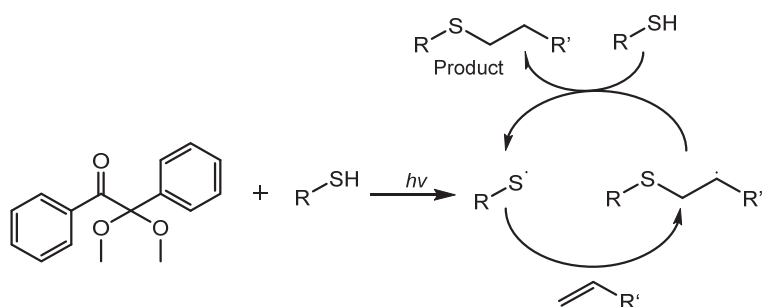


图1 安息香二甲醚为光敏剂，紫外辐照下自由基引发的硫-烯点击加成反应机理

本实验选择三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE)与3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(DODT)为聚合单体，在光敏剂安息香二甲醚存在下，通过紫外辐照产生自由基，引发硫-烯点击聚加成，进而得到线型聚(醚-硫醚)高分子(图2)，并验证其聚合机理以及通过单体配比和聚合时间来调控分子量。

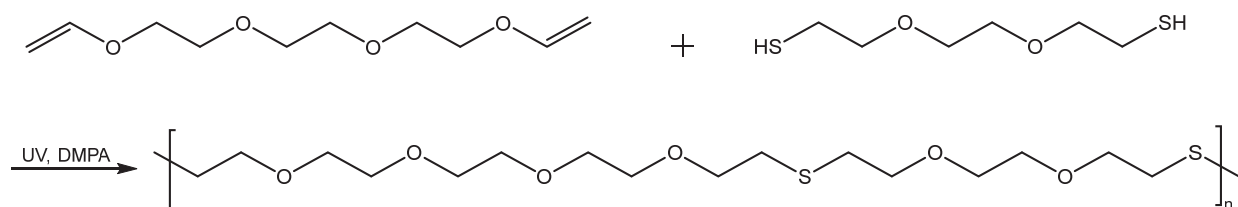


图2 基于二硫醇与二乙烯基醚的硫-烯点击聚加成合成聚(醚-硫醚)高分子

2.3 实验仪器与试剂

2.3.1 仪器设备

电子分析天平、塑料滴管、离心管、注射器、聚合瓶、磁力搅拌器、磁子、365 nm紫外灯(中联UV光学, 30 W)、有机滤膜(PTFE, 0.45 μm)、凝胶渗透色谱仪(GPC, 美国Waters e2695)、核磁共振仪(德国Bruker AVANCE III HD 400)。

2.3.2 实验试剂

三乙二醇二乙烯基醚(TEGDVE, 98%)、3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇(DODT, 98%)、安息香二甲醚(DMPA, 98%)、色谱纯四氢呋喃(THF)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH, 97%)、无水乙醇，所有试剂购买后不做处理直接使用。

2.4 实验步骤

(1) TEGDVE与DODT的摩尔比设定为1:1(2组)和1:1.5(1组)，光敏剂DMPA加入量为DODT的2 mol%。用塑料滴管和电子天平准确量取TEGDVE、DODT、DMPA于装有磁力搅拌子的聚合瓶中，置于365 nm紫外灯下10 cm处辐照搅拌，辐照功率约0.1 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其中摩尔比为1:1的两组辐照时间分别为5 min (A组)和2 min (B组)，摩尔比1:1.5的辐照时间为5 min (C组)。

(2) 向单体摩尔配比为1:1的反应体系中加入光敏剂DMPA摩尔数1倍的DPPH，混合均匀后置于紫外灯下辐照5 min，观察反应体系颜色和粘度的变化并记录。

(3) 使用色谱纯四氢呋喃将聚合物溶解，浓度5–10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，经过0.45 μm 滤膜过滤后放入GPC仪器自动进样器，设定参数测定聚合物分子量和分子量分布，凝胶色谱柱为2根C18柱(分子量500–1000000)，检测温度35 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器为示差检测器(2414)，流速为1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用Origin软件处理数据，绘制流出曲线。

(4) 聚合物结构表征：使用 CDCl_3 溶解所得聚合物($20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)，NMR表征所得聚合物的结构。

3 结果与讨论

3.1 产物结构分析

为了确认硫醇与乙烯基醚的加成遵循反马氏加成规则，本实验通过 ^1H NMR核磁谱图表征了单体摩尔比为1:1的加成产物的结构，如图3所示。除了内标峰(TMS)和溶剂峰(CHCl_3)外，在谱图中只有两种氢原子信号峰。根据其化学位移判定，其分别归属于与硫原子相连的亚甲基上的氢原子(H_a 2.85 ppm)以及与氧原子相连的亚甲基上的氢原子(H_b 3.63 ppm)。若该加成反应为马氏加成产物，则将生成一个甲基基团，在谱图中未发现甲基氢原子信号峰。通过峰积分面积的计算，这两种氢原子的个数比为 $\text{H}_a:\text{H}_b = 8:24$ ，该比例完全符合反马氏加成产物的结构。因此在无催化剂、无溶剂条件下该反应将得到100%的反马氏加成聚合物。

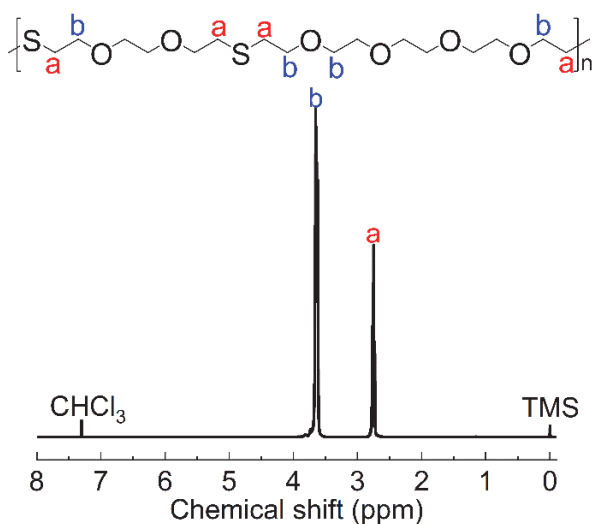


图3 聚(醚-硫醚) (A组, $M_n = 18500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 1.85$)的 ^1H NMR谱图

3.2 分子量测定及其影响因素

根据Flory对聚合机理的分类方法，本实验所利用的巯基-烯烃聚合为逐步聚合，即双官能度的硫醇单体和双官能度的烯烃单体，逐步加成聚合成为高分子。同时该聚合反应无副产物，为不可逆反应，因此影响聚合物分子量的因素有聚合时间 t 和基团数比 r (单体配比)。因此本实验设置了三组聚合体系：(A) 单体摩尔比为1:1，辐照聚合时间5 min；(B) 单体摩尔比1:1，辐照聚合时间2 min；(C) 单体摩尔比1:1.5，辐照聚合时间5 min。在聚合结束后，使用GPC分别测定所得产物的分子量及其分子量分散性。其GPC曲线如图4所示，以上三组聚合所得产物的GPC流出曲线均呈单峰。A组所得聚合物数均分子量 M_n 为 $18500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，分子量分散性 $D = 1.85$ ，室温下为透明难以流动的胶状固体(图5a)；B组 M_n 为 $9300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($D = 1.53$)，室温下物理状态类似A组产物(图5b)；通过对比A组和B组可知，延长聚合时间有利于提高分子量；进一步，对比A组和C组所得聚合物分子量可知，当基团数比 r 远离1时，难以得到高分子量聚合物，C组产物数均分子量仅有 $3100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($D = 1.49$)，室温下为可流动的液体(图5c)。根据Flory统计法，所得聚合物分子量分散性 $D = 1 + p$ (本反应中的 p 为巯基反应程度， $0 < p < 1$)。对比GPC数据可知，A组巯基的反应程度 p 最高，B组较低，C组度最低。对于A组，由于聚合是在无溶剂条件下进行，聚合物分子量以及体系粘度都会随反应程度 p 的提高而增加，进而降低巯基的反应活性，聚合后期反应程度 p 难以提高至1。对于B组，反应时间短导致反应程度 p 较低。对于C组，由于单体摩尔比为1:1.5，基团数比远离1，在双键消耗完成后不再聚合，反应程度

p 最低。综上，聚合时间和单体的摩尔比对产物的分子量有着很大的影响。

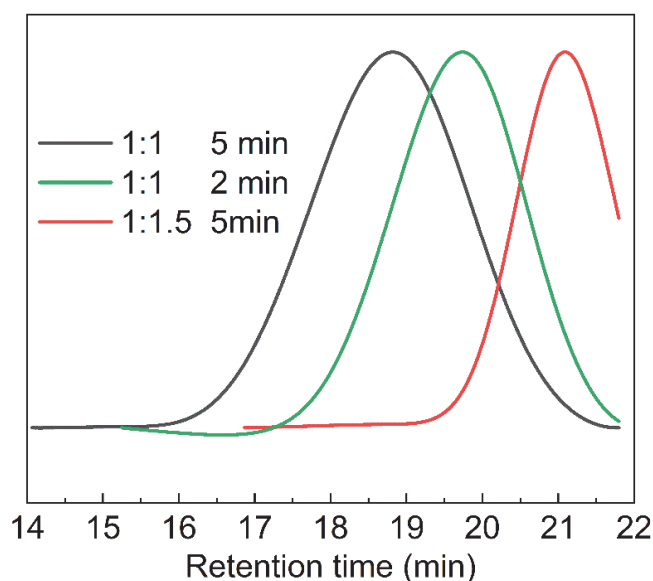


图4 本实验中3组聚合产物的GPC流出曲线

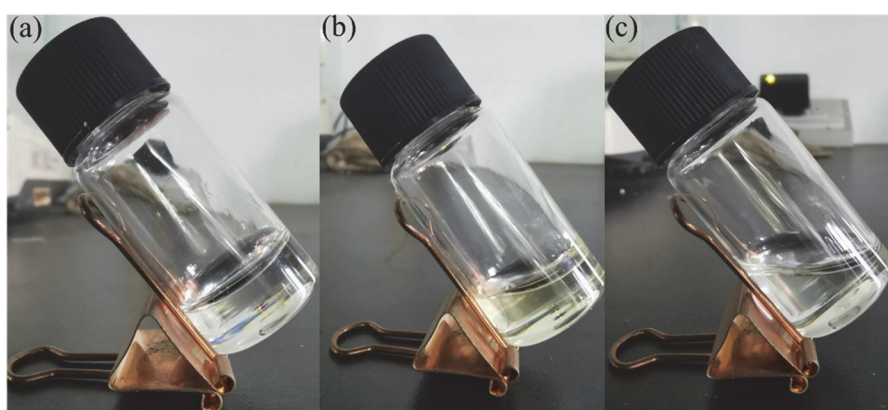


图5 三组聚合所得产物室温下物理状态

(a) 单体配比1:1, 辐照5 min; (b) 单体配比1:1, 辐照2 min; (c) 单体配比1:1.5, 辐照5 min

3.3 聚合机理的验证

在紫外下，光敏剂DMPA产生的苯甲酰自由基会迅速地转移到硫醇单体产生硫自由基，进而发生和双键的加成。然而，当体系中存在自由基捕捉剂DPPH时，苯甲酰自由基将优先被DPPH捕获，自由基湮灭，巯基-烯烃不能发生反应。为此本实验通过向体系中加入与DMPA等摩尔量的自由基捕捉剂DPPH来验证该聚合是自由基引发的逐步聚合。在加入DMPA、DPPH并辐照5 min后，聚合体系的颜色由深紫色转变为红褐色，且体系粘度基本不变，如图6所示。以上实验现象表明该聚合确为自由基引发的逐步聚合。

3.4 教学过程

青岛大学材料科学与工程学院设有高分子材料与工程和复合材料与工程两个本科专业，有八个教学班。教学实验过程以班级为单位，每班约30人，分为10组。每一位学生完成一组聚合实验，共同完成机理验证实验。本实验教师讲解时间约0.5 h，实验操作约0.5 h，NMR测试约0.5 h，GPC测试

约1.5 h, 因此总实验时长为3 h左右。最终以小组为单位汇总实验数据, 要求学生使用Origin软件处理GPC数据并画出流出曲线。图7为2024年春季学期大三年级某一班聚合样品实物图和GPC仪器上机操作。

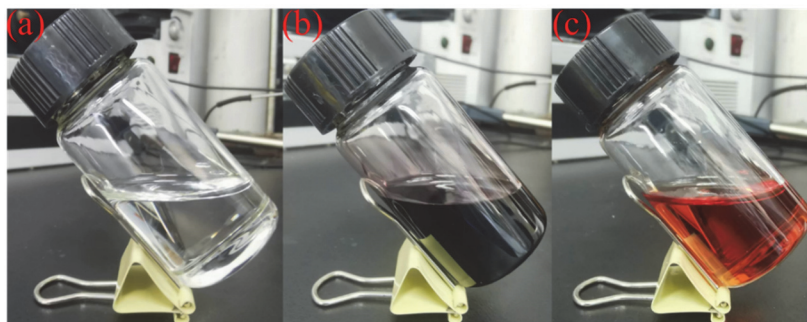


图6 单体摩尔比1:1的聚合体系在(a)加入DPPH前, (b)加入DPPH后和(c)紫外辐照5 min后



图7 (a) 硫-烯点击聚合反应样品实物图和(b) GPC仪器上机操作

4 结语

本实验所利用的巯基-烯点击反应, 是一类温和高效、绿色环保的逐步聚合反应。NMR证明了巯基与乙烯基醚的加成反应遵从反马氏加成规则。GPC曲线表明, 通过调控聚合时间和基团数比, 可有效调控聚合物分子量。DPPH自由基捕捉实验证明了该聚合反应为自由基参与的逐步聚合。

本实验所采用的高分子聚合方法操作简便、绿色安全, 结构表征方法均为高分子合成基本技术手段, 适合于培养学生基本实验技能。实验教学中引入基团数比、聚合时间和聚合机理验证, 引导

学生回顾逐步聚合和自由基聚合理论知识, 并将高分子化学前沿进展引入实验课程, 实现了实验设计与科学研究方法训练的有机结合, 有助于培养学生的创新意识和创新思维, 提升学生基本科研能力。

参 考 文 献

- [1] Backeland, L. H. *J. Ind. Eng. Chem. US* **1909**, *1*, 149.
- [2] Staudinger, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 1073.
- [3] Blasco, E.; Sims, M. B.; Goldmann, A. S.; Sumnerlin, B. S.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2017**, *50* (14), 5215.
- [4] Barner-Kowollik, C.; Du Prez, F. E.; Espeel, P.; Hawker, C. J.; Junkers, T.; Schlaad, H.; Van Camp, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (1), 60.
- [5] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004.
- [6] Song, Q.; Li, F.; Tan, X.; Yang, L.; Wang, Z.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (20), 5895.
- [7] 于莹, 陶磊, 许华平. *大学化学*, **2015**, *30* (3), 9.
- [8] 李佳佳, 张翔侯, 袁智涵, 钱正阳, 朱健. *大学化学*, **2024**, *39* (5), 11.
- [9] 何贤哲, 于莹, 陶磊. *大学化学*, **2023**, *38* (8), 225.
- [10] Zhang, L.; Kang, W.; Xu, H.; Zhao, H.; Wang, Q.; Wu, W. *大学化学*, **2021**, *37* (2), 2105025.
- [11] 刘天瑞, 赵伟光, 张妍欣, 冯凯旋, 徐天驰, 章文伟, 谌东中. *大学化学*, **2020**, *35* (4), 81.
- [12] 王舒娴, 张胜寒, 李幸佳, 赵蓓, 李娜. *大学化学*, **2020**, *35* (4), 125.
- [13] Gao, L.; Li, X.; Wang, Y.; Zhu, W.; Shen, Z.; Li, X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54* (17), 2651.
- [14] Zhu, W.; Gao, L.; Luo, Q.; Gao, C.; Zha, G.; Shen, Z.; Li, X. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (6), 2018.
- [15] Gregory, A.; Stenzel, M. H. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 38.
- [16] Such, G. K.; Johnston, A. P. R.; Liang, K.; Caruso, F. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (7), 985.
- [17] Yang, W. J.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T.; Teo, S. L.-M.; Rittschof, D. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (5), 1017.
- [18] Hayashi, M.; Katayama, A. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (6), 2452.
- [19] Lyon, G. B.; Cox, L. M.; Goodrich, J. T.; Baranek, A. D.; Ding, Y.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2016**, *49* (23), 8905.
- [20] The Nobel Prize in Chemistry 2022. [2025-02-12]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022/summary/>
- [21] Lowe, A. B. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (1), 17.