

4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基调控 甲基丙烯酸甲酯聚合动力学研究*

朱哲成 单国荣**

(化学工程联合国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化学工程与生物工程学院 杭州 310027)

摘要 合成了4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基(DMDPN)和相应的烷氧基胺引发剂,用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)的氮氧自由基调控聚合,研究了聚合过程中的动力学机理.通过电子自旋共振(ESR)表征,测定了DMDPN型烷氧基胺引发剂在100~120 °C范围内的解离速率常数 k_{d0} ,结果表明 k_{d0} 符合阿伦尼乌斯公式($k = Ae^{-E_a/RT}$),其活化能 E_a 为135.2 kJ·mol⁻¹,指前因子 A 为 3×10^{14} .测定了末端官能团化聚合物PMMA-DMDPN的解离速率常数 k_d ,由于DMDPN中胺氧基团周围的空间位阻较小,受到前末端效应的影响较弱, k_d 仅为 k_{d0} 的6倍.采用间接法测定了110 °C时增长自由基和DMDPN的结合速率常数 k_c ,并绘制了该温度下MMA/DMDPN聚合体系的Fischer相图,结果表明该聚合体系对应的 k_d 和 k_c 值处于相图的可控/“活性”区域内.

关键词 氮氧自由基调控聚合, 甲基丙烯酸甲酯, 4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基, 动力学常数, Fischer相图

可控/“活性”自由基聚合技术兼具活性聚合和自由基聚合的优点,能够生产分子量可控、窄分布、且末端具有活性的聚合物,同时也是合成具有复杂结构聚合物的重要方法之一^[1].在众多的可控/“活性”自由基聚合技术中,氮氧自由基调控聚合(nitroxide mediated polymerization, NMP)^[2-7]出现最早,该方法只需向传统自由基聚合中加入一种氮氧自由基化合物或者烷氧基胺即可,所得产物无色无味无毒,无需进一步处理,因而发展至今在该领域仍具有重要地位.但NMP在甲基丙烯酸酯类单体中的应用仍存在诸多不足.受到聚合过程中氮氧自由基和增长自由基间氢转移副反应^[8]以及前末端效应^[9]的影响,传统的氮氧自由基如TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinylo-xylnitroxide)、SG1 (*N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethyl-propyl) nitroxide*)等无法调控甲基丙烯酸酯类单体聚合. Guillauneuf等^[10]首次采用一种吡啶类氮氧自由基DPAIO (2,2-diphenyl-3-phenylimino-2,3-dihydro-indol-1-ylxyl nitroxide),实现了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的可控/“活性”自由基聚合.在DPAIO中,由于

苯环与胺氧基团直接相连,其共轭效应可降低氧原子上的电荷密度,从而避免了氢转移副反应的发生.相比于*N*-脂肪族类氮氧自由基,目前*N*-芳香环类氮氧自由基在NMP中的应用还相对较少,仍需进一步研究.

本课题组采用4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基(DMDPN)(图1)/偶氮二异丁腈(AIBN)双分子引发体系实现了MMA的氮氧自由基调控聚合^[11],得到了分子量可控,末端具有活性的PMMA;同时,该双芳香环类氮氧自由基具有热稳定性高、合成简单的优点.随后本课题组又合成了相应的DMDPN型烷氧基胺,并作为单分子引发剂调控MMA聚合,相比于DMDPN/AIBN双分子引发体系,单分子引发体系调控效果更佳,聚合过程中可控转化率达65%以上,得到的聚合物分子量分布(PDI)更窄,且聚合物末端具有高活性,引入第二单体后能够再次进行链增长^[12].本文主要对DMDPN型烷氧基胺调控下的MMA聚合机理进行更深入的研究,测定了相关的动力学常数,研究了氮氧自由基结构对聚合动力学的影响,为优化聚合反应条件和改进氮氧自由基结构提供基础.

* 2016-09-21收稿, 2016-10-26修稿.

** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.16296

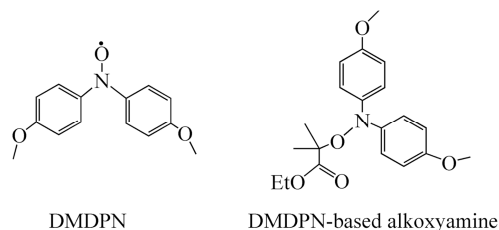


Fig. 1 Chemical structures of DMDPN and DMDPN-based alkoxyamine

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA, 国药集团化学试剂有限公司), 碱洗后减压蒸馏, 低温存放待用; 4,4'-二甲氧基二苯胺(DMDPA, 百灵威公司, 纯度 $\geq 99\%$)、过硫酸氢钾复合盐(Oxone, Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99\%$)、四正丁基硫酸氢铵(Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99\%$)、叔丁基苯(百灵威公司, 纯度 $\geq 99\%$)、五甲基二乙烯三胺(PMDETA, 百灵威公司, 纯度 $\geq 99.9\%$)和2-溴异丁酸乙酯(百灵威公司, 纯度 $\geq 99\%$)均直接使用; 四氢呋喃(THF)、乙腈、二氯甲烷、丙酮、乙醇和铜粉均为国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。

1.2 DMDPN的合成

将丙酮(80 mL)、二氯甲烷(60 mL)、四正丁基硫酸氢铵(0.085 g, 0.25 mmol)、磷酸氢二钠缓冲液(60 mL)和DMDPA(0.9160 g, 4 mmol)混合后在0 °C下强烈搅拌, 将Oxone(10 g, 16.3 mmol)溶于90 mL水, 在1 h内缓慢滴加到混合液中, 反应过程中不断滴加2 mol·L⁻¹的KOH溶液使pH控制在7.5~8.0。反应结束后分出二氯甲烷相, 水相用二氯甲烷萃取3次(每次20 mL), 混合后的有机相用无水MgSO₄干燥过夜后真空浓缩, 得到产物经硅胶柱色谱纯化(*V*(正己烷):*V*(乙酸乙酯) = 3:1)。纯化后最终产物常温下为紫红色结晶, 产率为83%, 在5 °C环境下长期保存不发生分解。对产物进行元素分析表征, C₁₄H₁₄NO₃计算值: C 68.85%, H 5.74%, N 5.74%, 测试值: C 68.53%, H 6.01%, N 5.69%。

1.3 DMDPN型烷氧基胺引发剂的合成

将DMDPN(1.32 g, 5.4 mmol), 铜粉(0.172 g, 2.7 mmol), 2-溴异丁酸乙酯(0.98 g, 5 mmol)和乙腈(10 mL)混合后加入25 mL圆底烧瓶中并不断搅拌。通入Ar除氧20 min后用橡胶塞对其封闭,

保持Ar氛围。将烧瓶放入30 °C油浴中, 并通过注射器将PMDETA(0.5 g, 3 mmol)注入。反应预定时间后用100 mL乙酸乙酯进行稀释, 并先后用10%盐酸、饱和NaHCO₃溶液以及饱和NaCl溶液进行洗涤。收集有机相并用无水MgSO₄进行干燥后真空浓缩, 得到产物采用硅胶柱色谱进行纯化(*V*(正己烷):*V*(乙酸乙酯) = 5:1), 最终收率为88%。对产物进行¹H-NMR和元素分析表征, ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δ): 1.30 (t, 3H, CH₃-CH₂O); 1.50 (s, 6H, CH₃); 3.77 (s, 6H, O-CH₃); 4.17 (s, 2H, CH₂); 6.83 (d, 4H, Ar-H); 6.67 (d, 4H, Ar-H); C₂₀H₂₅NO₅计算值: C 70.19%, H 6.96%, N 3.90%; 测试值: C 69.98%, H 7.08%, N 4.02%。

1.4 MMA本体聚合

MMA本体聚合过程在外径为5 mm、内径为3 mm的硬质玻璃封管中进行。先按配比配制反应溶液, 再将反应溶液转移至各封管中, 液氮冷冻除氧3次, 封闭。反应时, 封管被同时放入已经加热至指定温度的油浴中, 计时取样, 取出的封管被放入冰水中冷却以终止反应。

1.5 解离速率常数的测定

将适量烷氧基胺引发剂或聚合物溶于叔丁基苯中配置成浓度为1 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹的溶液, 随后往溶液中通入氧气30 min。再将溶液通过针管注入内径为2 mm的石英管中, 置于已经加热至指定温度的电子顺磁共振波谱仪中, 并将该时刻记为0时刻。每隔一段时间, 读取相应的ESR谱图, 以计算该时刻下的DMDPN浓度。在计算DMDPN浓度时, 以多组已知浓度的DMDPN溶液作为校正曲线。

1.6 其他表征

单体转化率采用重量法测定。从反应结束的封管中取一定量的样品, 用少量THF溶解, 再用大量低温乙醇(-10 °C左右)沉淀, 过滤得到聚合物, 在60 °C真空烘箱中干燥至恒重, 则MMA转化率为(*m_p*/*m₀*) × 100%, 其中*m₀*为取出样品的总质量, *m_p*为烘干后聚合物的质量。

聚合物的数均分子量(*M_n*)及分子量分布(PDI)由Waters 1525/2414型凝胶渗透色谱仪测定, 装备10 μm色谱柱(500、10³、10⁴), THF为溶剂, 流速1.0 mL·min⁻¹, 测试温度为30 °C, 采用窄分布PMMA作为标样。

$^1\text{H-NMR}$ 使用Bruker Avance 300M超导核磁共振仪测试,以 CDCl_3 为溶剂,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,TMS为内标.元素分析采用Vario Micro型元素分析仪测试.电子顺磁共振波谱表征采用Bruker A300型电子顺磁共振波谱仪器进行,测试温度根据需要进行调整.

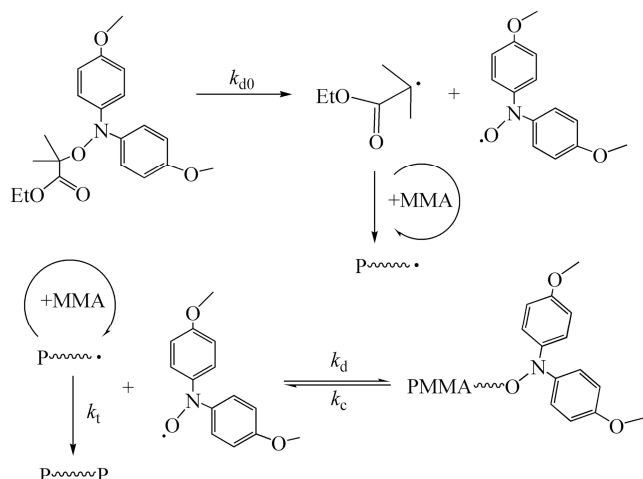


Fig. 2 Mechanism for MMA polymerization mediated by DMDPN

首先, DMDPN型烷氧基胺引发剂以1:1的比例分解产生一个初级自由基和一个氮氧自由基,其分解速率常数用 k_{d0} 表示.初级自由基引发体系中的MMA单体聚合生成含有几个MMA单元的聚合物链段,随后聚合物链被DMDPN捕捉形成PMMA-DMDPN型聚合物烷氧基胺休眠种,当休眠种再次发生断裂时,增长自由基可继续引发MMA单体聚合从而进行链增长.增长自由基和DMDPN间的可逆平衡反应决定了DMDPN是否能够有效调控MMA聚合.该平衡反应的平衡常数用 K 表示, $K = k_d/k_c$, k_d 表示解离速率常数, k_c 表示结合速率常数.通过测定 k_{d0} 、 k_d 、 k_c 这三个速率常数能够更好地了解该聚合体系,为优化聚合反应条件和改进氮氧自由基结构提供基础.

2.1 烷氧基胺引发剂解离速率常数 k_{d0} 的测定

Chauvin等^[14]研究了初级烷氧基胺引发剂解离速率 k_{d0} 对SG1/苯乙烯聚合体系的影响,结果表明 k_{d0} 对聚合体系的活性特征具有重要影响,如果 k_{d0} 过小则聚合体系中的聚合物链无法在同一时间开始增长,会使聚合产物的分子量分布变宽.目前,测定解离速率常数的方法较多,常用的表征手段有ESR^[15]、HPLC^[16]、NMR^[17]和SEC^[18]等.表征手段不同,但测定原理基本一致,如图3所示.

2 结果与讨论

经过多年的发展,氮氧自由基调控聚合的动力学理论已经较为完善,Fischer等^[13]建立了惰性自由基效应对其进行阐述.对于DMDPN调控下的MMA聚合体系,机理如图2所示.

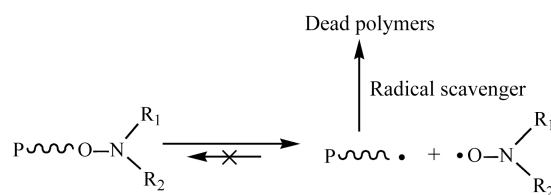


Fig. 3 Mechanism for macroalkoxyamine decomposition with a radical scavenger

以ESR作为表征手段为例,首先将聚合物溶解配置成一定浓度的溶液,随后加入足量的自由基捕捉剂,要求该自由基捕捉剂只对碳基自由基敏感,而不会和氮氧自由基反应.将配置好的溶液加热至指定温度,并通过ESR测定过程中氮氧自由基浓度的变化.由于加入过量的自由基捕捉剂,会迅速和聚合物烷氧基胺分解产生的增长自由基发生不可逆终止反应,从而使得氮氧自由基和增长自由基之间的可逆平衡反应近似变为单向分解反应,此时,分解过程中氮氧自由基浓度和时间的关系可表示为^[15]:

$$\ln(1 - [\text{DMDPN}]_t/[\text{DMDPN}]_0) = -k_{d0}/t \quad (1)$$

式中 $[\text{DMDPN}]_t$ 为 t 时刻DMDPN的浓度, $[\text{DMDPN}]_0$ 为初始加入的烷氧基胺引发剂的浓度.

本文采用ESR作为表征手段,测定DMDPN型烷氧基胺引发剂在 100 、 110 以及 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下的解

离速率常数 k_{d0} 。实验中选用氧气作为自由基捕捉剂, 得到各个温度下分解过程中DMDPN浓度对数随时间的变换关系, 如图4所示。

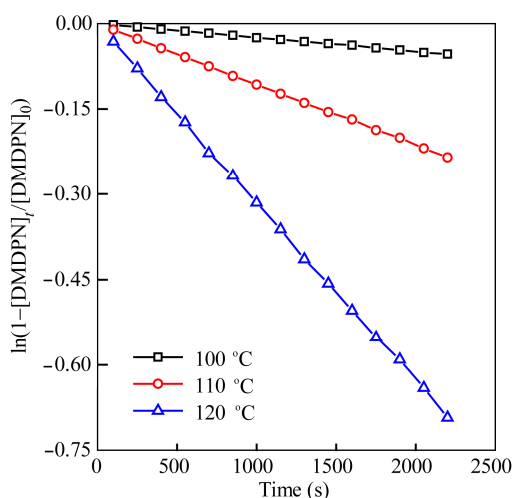


Fig. 4 First order plot of $\ln(1 - [\text{DMDPN}]_t/[\text{DMDPN}]_0)$ versus time in accord with Eq. (1) for $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions of DMDPN-based alkoxyamine in TBB heated at 100, 110 and 120 °C, respectively

从图4中可以看到, 各个温度下DMDPN浓度的对数式随时间都近似为过原点的直线。对图中各组数据进行线性拟合以得到各直线斜率, 根据式(1)可得到各个温度下烷氧基胺引发剂的解离速率常数 k_{d0} , 结果列于表1中。

Table 1 Dissociation rate constants for DMDPN-based alkoxyamine at different temperatures

Temperature (°C)	$k_{d0} (\text{s}^{-1})$
100	2.44×10^{-5}
110	1.07×10^{-4}
120	3.12×10^{-4}

Bertin等^[19]比较了不同种类烷氧基胺的解离速率常数, 结果发现该速率常数符合阿伦尼乌斯公式($k = Ae^{-E_a/RT}$), 且指前因子 A 与氮氧自由基和离去烷基自由基基团种类无关, 其平均值为 2.4×10^{14} 。将表1中不同温度下的 k_{d0} 值带入阿伦尼乌斯公式, 计算活化能 E_a 和指前因子 A 。结果发现, DMDPN型烷氧基胺引发剂的解离速率常数同样符合阿伦尼乌斯公式, 得到: $A = 3 \times 10^{14}$ 、 $E_a = 135.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该指前因子和Bertin等^[19]的研究结果较为接近。

2.2 PMMA-DMDPN解离速率常数 k_d 的测定

k_{d0} 是烷氧基胺引发剂的解离速率常数, 因而

只对聚合引发阶段产生影响, 而聚合过程中, 体系的活性特征主要受增长自由基和氮氧自由基间的解离速率常数 k_d 的控制。对于MMA/SG1聚合体系, 由于受到前末端效应的影响, k_d 相对于 k_{d0} 会出现30倍以上的增长^[20]。为了研究MMA/DMDPN聚合体系下前末端效应对解离速率常数的影响, 测定PMMA-DMDPN ($M_n = 5200$, PDI = 1.25)在110 °C时的 k_d , 分解过程中DMDPN浓度的对数和时间的关系结果如图5所示, 相应的计算结果列于表2中。

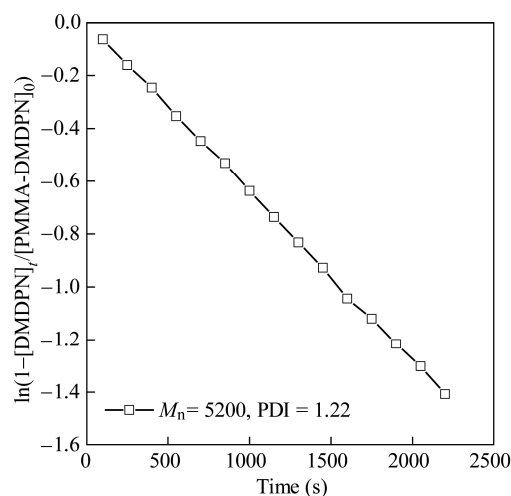


Fig. 5 First order plot of $\ln(1 - [\text{DMDPN}]_t/[\text{PMMA-DMDPN}]_0)$ versus time in accord with Eq. (1) for $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions of PMMA-DMDPN in TBB heated at 110 °C

Table 2 Dissociation rate constant and activation energy for PMMA-DMDPN^a

Temperature (°C)	$k_d (\text{s}^{-1})$	$E_a^b (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
110	6.4×10^{-4}	129.6

^a $M_n = 5200$, PDI = 1.25; ^bPre-exponential factor $A = 3 \times 10^{14}$

以上结果表明, 相比于烷氧基胺引发剂, PMMA增长自由基和DMDPN间的解离速率常数增大了近6倍, 而对于MMA/SG1聚合体系, 这一比值为30倍^[20], 两者存在较大差异。这一差异是由DMDPN本身的结构性质造成的, 根据前末端效应的作用机理, 当前末端结构为三级碳时, 其较大的空间位阻会对氮氧自由基产生空间挤压作用, 从而降低氮氧自由基和聚合物链间的解离速率常数 k_d 。因而, 对于TEMPO和SG1等高位阻型氮氧自由基, 前末端效应的影响较为显著。而对于DMDPN, 其自由基稳定性并不是源于胺氧

基团周围的高位阻基团,而是源于2个苯环结构的共轭作用,胺氧基团周围的空间位阻相对较小,因此受到前面末端效应的影响较小。

2.3 增长自由基和DMDPN结合速率常数 k_c 的测定

相比于 k_d ,直接测定 k_c 的难度较大,Lalevec等^[21]采用了激光光解法直接测定了部分吡啶类氮氧自由基的 k_c ,但该方法对仪器的要求较高,操作复杂,不易实现。因而目前 k_c 值主要通过间接法求得,其中以平衡常数 K 值推导法较为常用。Siegenthaler等^[22]通过演算表明,如果在单分子引发体系中额外加入部分氮氧自由基,则聚合过程

中 $\ln([M]_0/[M])$ 随时间的变化可以近似表达为:

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p K ([I]_0/[Y]_0) t \quad (2)$$

式中 k_p 为聚合速率常数, $[I]_0$ 为初始烷氧基胺引发剂的浓度, $[Y]_0$ 为额外加入的氮氧自由基的浓度。

根据式(2),对 $\ln([M]_0/[M])$ 随时间 t 的变化进行线性拟合,得到相应直线的斜率即可求得增长自由基和DMDPN间的平衡常数 K ,从而根据 $k_c = k_d/K$ 间接求得 k_c 。本研究采用该方法测定 k_c ,选定聚合温度为110 °C,烷氧基胺引发剂初始浓度为MMA的1 mol%,同时加入MMA 0.5 mol%的DMDPN,聚合动力学如图6所示,相应的计算结果列于表3中。

Table 3 Kinetic data on the C—O bond homolysis for PMMA-DMDPN

Slope ^a	k_p ^b (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	K ^c (mol·L ⁻¹)	k_d ^d (s ⁻¹)	k_c ^e (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
2.39×10^{-6}	2.36×10^3	5.1×10^{-10}	6.4×10^{-4}	1.26×10^6

^a Acquired from Fig. 6; ^b $k_p = 2.67 \times 10^6 \times \exp(-22400/RT)$ ^[23]; ^c Acquired according to Eq. (2); ^d Acquired from Table 2; ^e $k_c = k_d/K$

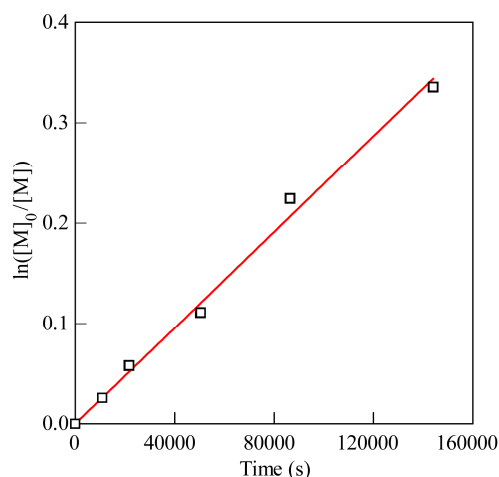


Fig. 6 Evolution of $\ln([M]_0/[M])$ versus time for the determination of K according to Eq. (2) at 110 °C

2.4 DMDPN/MMA体系的Fischer相图

Fischer等^[24]以 k_c 和 k_d 作为变量,选取一定的残差分子量分布指数 δ_{lim} (residual polydispersity)、最大末端死聚物比例 Φ_{lim} 和90%转化率反应时间 t_{90} 作为定义可控/“活性”自由基聚合的边界条件,对于选定的聚合体系可绘制相应的相图,该相图能够很好地反映不同结构的氮氧自由基能否对所选聚合体系具有活性调控作用。相图中3个边界条件如式下:

$$\frac{k_d}{k_c} \leq \frac{k_p [I]_0}{2 \ln(10) k_t} \Phi_{lim}^2 \quad (3)$$

$$k_c k_d \geq \frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_t} \frac{1}{\delta_{lim}^2} \quad (4)$$

$$\frac{k_d}{k_c} \geq \frac{(2 \ln 10)^3 k_t}{9 [I]_0 k_p^3 t_{90}^2} \quad (5)$$

式中 $[I]_0$ 为初始烷氧基胺引发剂的浓度, k_p 和 k_t 为单体的聚合和终止速率常数。

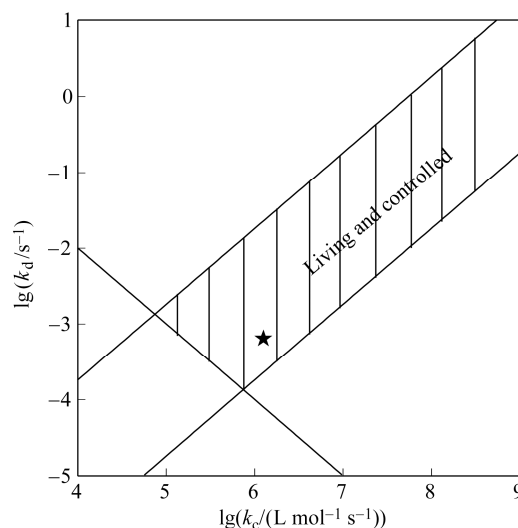


Fig. 7 Fischer's diagram for MMA polymerization at 110 °C

$k_p = 2.36 \times 10^3$ L·mol⁻¹·s⁻¹, $k_t = 6.05 \times 10^7$ L·mol⁻¹·s⁻¹, $[I]_0 = 2.36 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹, limit criteria $\Phi_{lim} = 0.3$, $\delta_{lim} = 0.4$ and $t_{90} = 30$ h

对于本研究中所采用的聚合体系,给定 $\Phi_{lim} = 0.3$ 、 $\delta_{lim} = 0.4$ 、 $t_{90} = 30$ h,绘制相应的相图,结

果如图7所示. 图中阴影部分即为活性可控区域, 其中★点即为DMDPN所对应的 $\lg k_c$ 和 $\lg k_d$ 值. 可以看到, DMDPN所对应的解离和结合速率常数恰好落在阴影部分中, 表明DMDPN的确能够对该体系起到活性调控作用.

3 结论

本文合成了一种*N*-芳香环类氮氧自由基DMDPN和其相应的烷氧基胺引发剂, 并用于MMA的调控聚合. 测定了不同温度下DMDPN型烷氧基胺引发剂的解离速率常数 k_{d0} , 结果表明该

速率常数符合阿伦尼乌斯公式, 其活化能 E_a 为 $135.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、指前因子 A 为 3×10^{14} . 测定了 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下PMMA-DMDPN的解离速率常数 k_d , 结果表明受到前末端效应的影响, k_d 为 k_{d0} 的6倍. 通过间接法测定了增长自由基和DMDPN的结合速率常数 k_c , 并绘制了 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的Fischer相图, 相图结果表明MMA/DMDPN聚合体系所对应的 k_d 和 k_c 位于可控活性区域内. 本文通过对聚合动力学常数的测定验证了DMDPN/MMA体系的可控/“活性”机理, 该研究也为*N*-芳香环类氮氧自由基的结构改进提供了相应基础.

REFERENCES

- 1 Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 93 – 146
- 2 Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3904 – 3920
- 3 Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J P, Tordo P, Gnanou Y. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5929 – 5939
- 4 Couvreur L, Lefay C, Belleney J, Charleux B, Guerret O, Magnet S. *Macromolecules*, 2003, 36: 8260 – 8267
- 5 Guillaneuf Y, Dufils P E, Autissier L, Rollet M, Gigmes D, Bertin D. *Macromolecules*, 2010, 43: 91 – 100
- 6 Li I Q, Knauss D M, Priddy D B, Howell B A. *Polym Int*, 2003, 52: 805 – 812
- 7 Harriison S, Couvreur P, Nicolas J. *Macromolecules*, 2011, 44: 9230 – 9238
- 8 Ananchenko G S, Fischer H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 3604 – 3621
- 9 Guillaneuf Y, Gigmes D, Marque S R A, Tordo P, Bertin D. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 1278 – 1288
- 10 Guillaneuf Y, Gigmes D, Marque S R A, Astolfi P, Greci L, Tordo P, Bertin D. *Macromolecules*, 2007, 40: 3108 – 3114
- 11 Zhu Zhecheng(朱哲成), Shan Guorong(单国荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2014, (7): 878 – 883
- 12 Zhu Z C, Shan G R, Pan P J. *RSC Adv*, 2016, 6: 73842 – 73847
- 13 Fischer H. *Chem Rev*, 2001, 101: 3581 – 3610
- 14 Chauvin F, Dufils P E, Gigmes D, Guillaneuf Y, Marque S R A, Tordo P, Bertin D. *Macromolecules*, 2006, 39: 5238 – 5250
- 15 Marque S, Le Mercier C, Tordo P, Fischer H. *Macromolecules*, 2000, 33: 4403 – 4410
- 16 Moad G, Rizzardo E. *Macromolecules*, 1995, 28: 8722 – 8728
- 17 Ananchenko G S, Fischer H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 3604 – 3621
- 18 Goto A, Terauchi T, Fukuda T, Miyamoto T. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 673 – 681
- 19 Bertin D, Gigmes D, Marque S R A, Tordo P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2189 – 2198
- 20 Bertin D, Gigmes D, Marque S R A, Tordo P. *Macromolecules*, 2005, 38: 2638 – 2650
- 21 Lalevee J, Gigmes D, Bertin D, Allona S X, Fouassier J P. *Chem Phys Lett*, 2007, 449: 231 – 235
- 22 Siegenthaler K O, Studer A. *Macromolecules*, 2006, 39: 1347 – 1352
- 23 Beuermann S, Buback M. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 191 – 254
- 24 Fischer H. *ACS Symp Ser*, 2003, 854: 10 – 23

Kinetics of Methyl Methacrylate Polymerization Mediated by 4,4'-Dimethoxydiphenyl Nitroxide

Zhe-cheng Zhu, Guo-rong Shan*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), College of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Controlled/living radical polymerization (CLRP) is one of the most rapidly developing areas in polymer science. Among the various existing techniques, nitroxide-mediated polymerization (NMP) was the first to be proposed. Up to now, most of the nitroxides studied in NMP are dialkyl or alkyl-arylnitroxides, while the use of diarylnitroxides as control radicals has not been extensively studied. In this paper, 4,4'-dimethoxydiphenyl nitroxide (DMDPN) and its corresponding alkoxyamine initiator were easily synthesized and used to mediate the polymerization of methyl methacrylate (MMA). DMDPN was highly stable at high temperature and the single electron delocalisation on the aromatic rings prevented the undesired hydrogen abstraction between the nitroxide and the propagating radical chain. The polymerization kinetics was monitored by gravimetric method while the molecular weight and the distribution of poly(methyl methacrylate) (PMMA) synthesized were determined by gel permeation chromatography (GPC). The dissociation rate constants (k_d) of the DMDPN-based alkoxyamine initiator was determined by electron spin resonance (ESR) experiments performed at temperatures ranging from 100 °C to 120 °C, yielded the following Arrhenius parameters: $E_a = 135.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $A = 3 \times 10^{14}$. The k_d value of macromolecular species was also determined at 110 °C. As the low steric hindrance around the aminoxyl group in DMDPN, the penultimate unit effect, which was significant in a MMA/SG1(*N-tert-butyl-N*-(1-diethylphosphono-2,2-di-methylpropyl) nitroxide) system, had only a weak influence on k_d in the MMA/DMDPN system. A 6-fold increase of k_d between the DMDPN-based alkoxyamine initiator and PMMA-DMDPN macro-alkoxyamine was observed. A bulk polymerization of MMA was performed at 110 °C using 1 mol% of DMDPN-based alkoxyamine in the presence of 0.5 mol% of the corresponding free nitroxide to determine the equilibrium constant K . The recombination rate constant (k_c) was then derived from the constant K . A Fischer's diagram for the polymerization of MMA at 110 °C was made and the values of k_d and k_c lied in the living and controlled area, proving the livingness of this polymerization system.

Keywords Nitroxide-mediated polymerization, Methyl methacrylate, 4,4'-Dimethoxydiphenyl nitroxide, Kinetic constant, Fischer's diagram

* Corresponding author: Guo-rong Shan, E-mail: shangr@zju.edu.cn