

4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰对甲苯胺)的合成及其 用作嵌段共聚合引发剂*

董丽双 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

卢文奎 陈德铨

(上海石油化工研究院 上海 201208)

摘 要 合成了一类新型的含偶氮基和对甲苯氨基甲酰基的多功能引发剂,4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰对甲苯胺).测定其偶氮键热分解反应为一级反应,分解活化能为 $124.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.利用引发剂中对甲苯氨基甲酰与 Ce(IV) 盐的氧化还原引发单体聚合,得到含有偶氮端的预聚物,它在 65°C 热分解引发另一单体聚合生成嵌段共聚物.纯化后的共聚物,经 IR 等结构表征为嵌段共聚物.

关键词 多功能引发剂,4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰对甲苯胺),自由基嵌段共聚合

多功能引发剂是近二十年来发展的一类新型引发剂^[1].最常用的是含有偶氮- $\text{N}=\text{N}$ -和过氧- $\text{O}-\text{O}$ -键的引发剂,如4,4'-偶氮二(4-氰基过氧戊酸叔丁酯)等^[2-4],控制反应条件可使其逐次分解生成自由基引发单体聚合制备嵌段共聚物.另一类是含偶氮键和其它能发生氧化还原或光分解反应的基团的引发剂,如含羟基的4,4'-偶氮二(4-氰基戊醇)^[5]和4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(β -羟乙)胺]^[6],一级醇羟基能与铈(IV)盐发生氧化还原反应;含芳叔胺基的4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(对-二甲氨基)苯胺]^[7],芳叔胺基能与过氧化苯甲酰进行氧化还原分解;含安息香基的4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸安息香酯)^[8],在紫外光作用下安息香结构发生断链引发聚合.

本文设计一类含偶氮基和对甲苯氨基甲酰基的多功能引发剂,4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰对甲苯胺)(ACPMA).该引发剂中对甲苯氨基甲酰基能与铈盐氧化还原反应,而其偶氮基又能热分解反应,因而能逐次引发单体聚合制备嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACPA),为 Fluka Co. 产品,硝酸铈铵(CAN)、硫氰酸钠、对甲苯胺、吡啶、三乙胺、无水乙醚、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、苯、甲醇、二氯甲烷和单体丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酰胺(AAM)均为国产试剂,按常规方法纯化后使用.

* 1996-03-19 收稿;1996-08-27 修稿;高分子材料工程国家重点实验室和中国石油化工科技开发公司资助项目

** 通讯联系人

1.2 ACPMA 制备

参照文献^[9,10]方法,以 ACPA 为起始原料,经亚硫酰氯反应得到 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰氯)(ACPC),淡黄色固体,熔点 92~95℃(分解),产率 85%。ACPC 在 THF 中与对甲苯胺在三乙胺存在下进行酰胺化反应,经丙酮重结晶,得到 ACPMA 产物,熔点 118~120℃(分解),产率 77%。元素分析按其分子式 $C_{26}H_{30}N_6O_2$ 计算值(%):C 68.12, H 6.55, N 18.34, 实测值(%):C 67.75, H 6.19, N 18.67。

ACPM 的红外光谱(Nicol 5MX 红外光谱仪, KBr 中, cm^{-1}) 1650(C=O), 3250(—NH—), 2250(—CN), 1600, 820(—C₆H₄—), 1550(—N=N—)。核磁共振谱(¹H-NMR, ARX 400 核磁共振仪, CDCl₃ 中, δ), 1.80(CH₃—C), 2.28(CH₃—C₆H₄), 2.34, 2.53(—CH₂CH₂—CO—), 7.05~7.36(—C₆H₄—), 7.95(—CONH—)。

ACPMA 的热分解速率:参照文献^[6,10]测量引发剂偶氮基分解产生的氮气方法,称取 150 mg 引发剂,40 ml DMF,在指定温度下热分解,每隔 30 min 测量氮气体积(V_t),而完全分解时理论体积为(V_∞),以 $\ln(V_\infty/V_\infty - V_t)$ 对 t 作图计算出分解速率常数 k_d 。测出的 k_d 数值列入表 1。

Table 1 Kinetic data of thermal decomposition of ACPMA (in DMF)

$T(^{\circ}C)$	$k_d \cdot 10^5 (s^{-1} \text{atm})$	Half-life ^a $t_{1/2}$ (h)	E_a (KJ·mol ⁻¹)
65	1.94	9.9	124.6
70	3.35	5.8	
75	5.15	3.7	
80	9.60	2.0	

$$a: t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d \times 3600}$$

1.3 含偶氮基的预聚物的制备

称取一定量的 ACPMA, 单体, DMF(或 THF), 混溶后加入一定量的铈盐(CAN)水溶液, 通 N₂ 气后将聚合管熔封, 在 30℃ 恒温下聚合到规定时间后, 用过量的甲醇沉淀出聚合物, 经干燥称重, 计算转化率。用粘度计测定聚合物溶液的特性粘数 $[\eta]$ 。实验结果列入表 2。由于这反应是在 30℃ 下进行的, 因而 ACPMA 中的偶氮基不会分解, 因此得到的产物是含偶氮基的预聚物。PAN 预聚物的 FT-IR 谱中, 在 2240 cm^{-1} 有氰基的特征吸收峰, 在 1680 cm^{-1} 有酰胺羰基的特征吸收峰, 而 1570 cm^{-1} 处有一小肩峰是偶氮基的吸收峰。

Table 2 Synthesis of prepolymer by Ce(IV) salt-ACPMA initiation system^a

No	Monomer (ml or g)	DMF/H ₂ O (ml/ml)	ACPMA (mg)	CAN (mg)	t (h)	Conversion (%)	$[\eta]$ (dl/g)
A 1	AN 2.0	15/10	45.9	57.8	1.0	26.7	2.14 ^b
A 2	AN 2.0	15/10	45.7	116	1.0	31.6	1.55 ^b
A 3	AN 2.0	15/10	52.8	119	1.0	43.3	1.37 ^b
AM 1	AAM 6.0	30/10	155	351	0.5	16.0	0.48 ^c
AM 2	AAM 3.0	15/5	77.6	89.4	0.5	13.7	1.14 ^c
AM 3	AAM 3.0	15/5	77.6	176	1.0	15.0	1.15 ^c
M 1	MMA 2.5	10/5 ^d	24.4	57.8	16	23.4	0.87 ^b

a. Reaction temperature: 30℃; monomer; AAM in g, the others in ml. b. In DMF at 30.0℃. c. In glacial acetic acid at 30.0℃. d. Mixed solvent: THF/H₂O

1.4 嵌段共聚物的制备

PAN-b-PMMA 的制备:称取一定量的 PAN 预聚物(W_1),DMF 溶剂和 MMA 单体,混溶后通氮气熔封聚合管,放入 65℃ 恒温浴中聚合到规定时间.用过量的甲醇沉淀出反应粗产物,干燥称重(W_2),粗产物中的 PMMA 均聚物经丙酮回流萃取 30~48 h.除去,干燥称重(W_3),进一步用 50% 的 NaSCN 水溶液浸泡 120 h.除去 PAN,干燥称重(W_4).最终得到纯化的 PAN-b-PMMA.结果列入表 3.

Table 3 PAN-b-PMMA prepared by the block copolymerization of prepolymer^a

No.	Prepolymer weight W_1 (g)	MMA (ml)	t (h)	PAN-b-PMMA ^b			Purified block copolymer		
				W_2	W_3	W_4	PMMA ^c	PAN	$[\eta]^c$
				(g) (%)	(g) (%)	(g) (%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
A1-b-1	0.150	1.5	3	0.320 (12.0)	0.170 (10.6)	0.140 (1.4)	14.2	85.8	1.86
A2-b-1	0.170	1.5	3	0.330 (11.3)	0.200 (9.21)	0.150 (2.1)	20.0	80.0	1.35
A3-b-1	0.164	1.0	10	0.663 (53.1)	0.230 (46.1)	0.218 (7.0)	30.3	69.7	0.94
A3-b-2	0.176	2.0	10	0.935 (40.3)	0.362 (30.4)	0.341 (9.9)	54.5	45.5	1.20
A3-b-3	0.156	3.0	10	1.484 (47.1)	0.750 (26.0)	0.732 (21.7)	81.1	18.9	1.20
A3-b-4	0.157	4.0	10	1.900 (46.3)	0.991 (44.1)	0.979 (22.2)	85.1	14.9	1.26
A3-b-5	0.160	2.0	6	0.672 (27.2)	0.269 (21.7)	0.250 (5.5)	43.5	56.5	1.09
A3-b-6	0.171	2.0	17	1.487 (70.0)	0.726 (50.5)	0.704 (19.5)	78.9	21.1	1.16
A3-b-7	0.157	2.0	30	1.387 (65.0)	0.524 (45.5)	0.504 (19.5)	72.7	27.3	1.38

a. Block copolymerization condition: in 20 ml DMF at 65℃ for A-1 and A-2 series, in 10 ml DMF at 70℃ for A-3 series. b. W_2 : Weight of crude block copolymer and the number in parenthesis is the total conversion of MMA calculated from $(W_2-W_1)/\text{MMA weight} \times 100\%$. W_3 : Weight of block copolymer after PMMA is extracted by boiling acetone and the number in parenthesis is the homopolymerization conversion of MMA calculated from $(W_2-W_3)/\text{MMA weight} \times 100\%$. W_4 : Weight of block copolymer after PAN is extracted by 50% NaSCN aqueous solution and the number in parenthesis in the block copolymerization conversion of MMA calculated from $(W_3-W_4)/\text{MMA weight} \times 100\%$. c. Percentage of PMMA in purified block copolymer is calculated from $(W_3-W_1)/W_4 \times 100\%$. d. In DMF at 30℃

PAAM-b-PMMA 的制备:称取一定量的 PAAM 预聚物(W_1),水溶剂, MMA 单体,混溶后通氮气熔封聚合管,放入 65℃ 恒温浴中聚合到规定时间.用过量的甲醇沉淀出反应粗产物,干燥称重(W_2),经丙酮回流萃取 40 h.除去 PMMA,干燥称重(W_3),再经水浸泡 20 h.除去 PAAM,干燥称重(W_4).实验结果列入表 4.

嵌段共聚物的表征:经纯化的 PAN-b-PMMA 红外光谱图中,2243 cm^{-1} 处有 CN 基的吸收峰,在 1730 cm^{-1} 和 1150,1190 cm^{-1} 处分别有酯的羰基和 -OR 基的特征吸收峰. PAAM-b-PMMA 的红外谱图中,3429、1673、1620、1452 cm^{-1} 有 -CONH₂ 的特征吸收峰,而在 1730 cm^{-1} 和 1150、1190 cm^{-1} 处出现酯基的特征吸收峰.

Table 4 PAAM-b-PMMA prepared by the block copolymerization of prepolymer^a

No.	Prepolymer weight W_1 (g)	MMA (ml)	PAAM-b-PMMA ^b			Purified block copolymer		
			W_2 (g) (%)	W_3 (g) (%)	W_4 (g) (%)	PMMA ^c (%)	PAAM (%)	$[\eta]^d$ (dl/g)
AM1-b-1	0.202	2.0	0.623 (22.4)	0.400 (11.9)	0.377 (10.5)	52.5	47.5	3.46
AM1-b-2	0.202	4.0	0.602 (10.6)	0.339 (7.0)	0.311 (3.6)	44.1	55.9	3.30
AM2-b-1	0.254	2.5	0.781 (22.4)	0.558 (9.5)	0.479 (12.9)	64.0	36.0	2.49
AM3-b-1	0.253	4.0	0.715 (19.6)	0.438 (11.7)	0.345 (7.9)	54.2	45.8	2.77

a. Block copolymerization; in 20 ml H₂O at 65°C for 7 h. b. W_2 : Weight of crude block copolymer and the number in parenthesis is the total conversion of MMA. W_3 : Weight of block copolymer after PMMA was extracted with boiling acetone and the number in parenthesis is the homopolymerization conversion of MMA. W_4 : Weight of block copolymer after PAAM was extracted with water and the number in parenthesis is the block polymerization conversion of MMA. c. Percentage of PMMA in purified block copolymer is calculated from $(W_3 - W_1)/W_4 \times 100\%$. d. In glacial acetic acid at 30°C

2 结果与讨论

2.1 引发剂的合成与热分解

由 ACPA 为起始原料经酰氯化 and 酰胺化二步反应制得 ACPMA 引发剂, 为淡黄色粉末状固体, 经元素分析和 IR、NMR 表征, 得到目标产物. 它的热分解反应按一级反应处理, 由 $\ln(V_{\infty}/V_{\infty} - V_t)$ 对 t 作图得一直线 (见图 1), 由其斜率得到 k_d , 数值列入表 1. 用 Arrhenius 作图法, 即 $\ln k_d$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率求出 ACPMA 的分解活化能 E_a 为 124.6 KJ mol⁻¹, 这与 4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(β -羟乙)胺]的 $E_a = 103.9$ KJ mol⁻¹[10] 相似.

2.2 嵌段共聚物的合成

ACPMA 是含二种功能基的引发剂, 它既可先进行 Ce(IV) 盐的氧化还原引发^[11-13], 因反应温度在 30°C, 因而偶氮基不会分解也不与 Ce(IV) 盐反应, 得到的预聚物含有偶氮

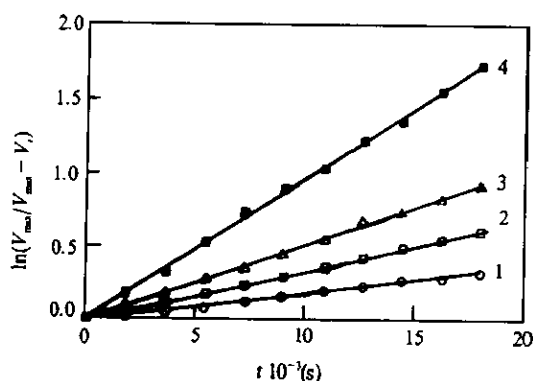
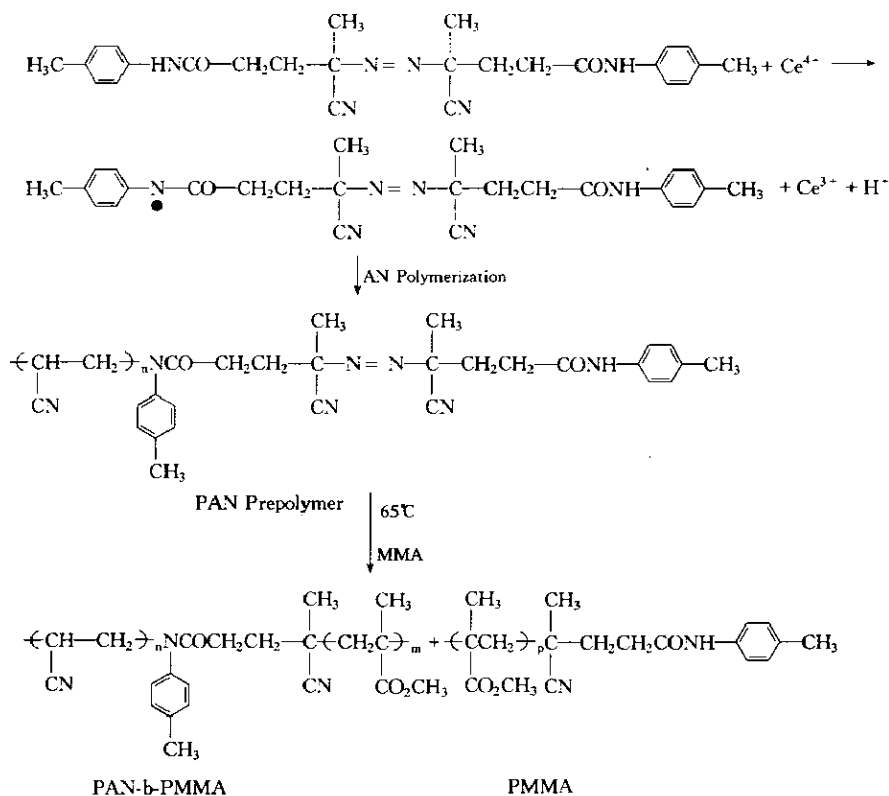


Fig.1 Thermal decomposition of 4,4'-azobis[4-cyanopentanoic (4-methyl anilide)] (ACPMA) in N, N-dimethylformamide at different temperatures, 1.80°C, 2.75°C, 3.70°C, 4.65°C

键, 在较高温度 (65°C) 预聚物经热分解产生的自由基能引发另一单体共聚得到嵌段共聚物. 它也可先进行偶氮基热分解来引发单体聚合, 制备端基含有对甲苯基氨基甲酰基的预聚物, 然后经 Ce(IV) 盐与端基的氧化还原反应形成氮自由基引发另一单体进行嵌段共聚. 从实验操作考虑, Ce(IV) 盐的氧化还原反应要在含水介质中进行, 而 PAN, PMMA 不溶于水, 但单体溶于水或 DMF/H₂O, THF/H₂O 混合溶剂中, 因此我们采用 Ce(IV) 的氧化还原反应来制备预聚物, 而后将预聚物溶在溶剂中, 由偶氮键热分解引发

单体共聚合制备嵌段共聚物,如下式所示:



由此法制得 PAN-b-PMMA, PMMA-b-PAN 和 PAAM-b-PMMA, 其粗产物中的均聚物 PMMA、PAN、PAAM 可经萃取除去, 而得到纯化的嵌段共聚物。表 2 列举了用 Ce(IV)-ACPMA 氧化还原体系制备含有偶氮端基的 PAN、PAAM、PMMA 预聚物的反应条件。预聚物进行热分解引发另一单体共聚, 制备 PAN-b-PMMA(见表 3)和 PAAM-b-PMMA(见表 4)。嵌段共聚反应单体的总转化率视反应条件而异, 高的可达 50% 以上, 由于含偶氮端基的预聚物热分解时产生一大分子自由基和小分子自由基, 后者引发单体聚合不可避免的形成均聚物。其转化率也比形成嵌段共聚物的高。但纯化的嵌段共聚物中, 第二单体聚合物含量可 >50% 以上, 视所用反应条件而异。

嵌段共聚物的表征: 纯化的 PAN-b-PMMA、PAAM-b-PMMA 经 IR 表征(见 1.4 节)均为嵌段共聚物。从聚合物的 $[\eta]$ 来看, PAN-b-PMMA 嵌段共聚物的 $[\eta]$ 数值要比 PAN 预聚物的接近或略小些。这可能是嵌段共聚物分子链在溶液中的卷曲程度不同, 也可能是 PAN 预聚物含有两端引发而使偶氮键置于高分子链中间, 受热分解时主链发生断链而降低分子量。而 PAAM-b-PMMA 嵌段共聚物的 $[\eta]$ 值要比 PAAM 预聚物大。

致谢 本研究得到北京大学冯新德教授的关心, 特致谢忱。

REFERENCES

- 1 Qiu K Y (丘坤元). Petrochemical Technology (石油化工), 1993, 22(6): 409~418
- 2 Simionescu Cr I, Comanita E, Pascaranu M, et al. Prog Polym Sci, 1986, 12: 1~109

- 3 Walz R, Bomer B, Heitz W. *Makromol Chem*, 1977, 178:2527~2534
- 4 Qiu X Y, Ruland W, Heitz W. *Angew Makromol Chem*, 1984, 125:69~85
- 5 Tunca U, Serhatli I E, Yagci Y. *Polym Bull*, 1989, 22:483~488
- 6 Idage S B, Idage B B, Vernekar S P. *J Appl Polym Sci.*, 1992, 45:931~936
- 7 Qiu X Y(邱醒宇), Wei F(魏峰), Guan H Y(关宏宇), et al. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1994, (4):491~494
- 8 Onen A, Yagci Y. *J Macromol Sci-Chem*, 1990, A27:743~753.
- 9 Yagci Y. *Polym Commun*, 1985, 26:7~8
- 10 Lewis F M, Matheson M S. *J Am Chem Soc*, 1949, 71:747~748
- 11 Feng X D, Sun Y H, Qiu K Y. *Macromolecules*, 1985, 18(11):2105~2109
- 12 Qiu K Y(丘坤元), Wang W(王伟). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1989, (3):355~362
- 13 Qiu K Y. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1992, 63:69~85

SYNTHESIS OF 4, 4'-AZOBIS (4-CYANOPENTANOYL- p-METHYLANILIDE) AND USE AS AN INITIATOR FOR RADICAL BLOCK COPOLYMERIZATION

DONG Lishuang, QIU Kunyuan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

LU Wenkui, CHEN Dequan

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

Abstract A new kind polyfunctional initiator 4, 4'-azobis (4-cyanopentanoyl-p-methylanilide)(ACPMA) has been synthesized from 4, 4'-azobis (4-cyano pentanoic acid) via two steps reactions. The thermal decomposition rate of ACPMA in DMF was determined by nitrogen evolution technique at 65, 70, 75, 80°C, respectively. It was found that the decomposition reaction follow first order kinetic and the activation energy was calculated to be 124.6 KJ mol⁻¹. The prepolymer containing azo end group can be obtained from the polymerization of monomer, such as acrylonitrile (AN), acrylamide (AAM) using Ce(IV) ion and ACPMA as a redox initiator. The p-methylphenylaminocarbamoyl group would react with Ce(IV) ion to form a nitrogen center radical to initiate monomer polymerization and the azo group is reserved. When the prepolymer obtained was mixed with methyl methacrylate (MMA) in DMF reacted at 65°C, the decomposition of azo group took place and resulting macromolecular carbon center radical would initiate MMA to block copolymerization. The purified block copolymers were characterized by IR analysis.

Key words Polyfunctional initiator, 4, 4'-zaobis(4-cyanopentanoyl-p-methylanilide), Free radical block copolymerization