

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*

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系 杭州 310027)

摘 要 以4,4'-二甲氧基二苯胺为原料,过硫酸氢钾复合盐(Oxone)为氧化剂,通过一步反应合成了苯环类氮氧自由基——4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基(DMDPN),并与引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)组成双分子体系进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的调控聚合.用重量法测定转化率、凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量及分布.研究了氮氧自由基/引发剂比以及聚合温度对聚合动力学和聚合物分子量及分布的影响,并对得到聚合物进行了再引发反应以及 ^1H 核磁共振表征.结果表明该体系下,氮氧自由基与增长自由基之间无明显的氢转移副反应发生,聚合过程中分子量随转化率线性增加,且聚合物末端具有活性,能进行再次链增长,体现出可控/“活性”自由基聚合的特点.确定了最佳氮氧自由基/引发剂摩尔比为1.6:1、最佳聚合温度为120℃,并在70℃下实现了MMA的调控聚合.

关键词 氮氧自由基, 甲基丙烯酸甲酯, 氢转移反应, 可控/“活性”自由基聚合

1993年,Georges等^[1]首次利用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)作为调控介质,在130℃下成功实现了苯乙烯的氮氧自由基调控活性聚合(NMP).此后该方法得到迅速的发展,新结构氮氧自由基的不断出现^[2,3]、可适用单体的范围不断拓宽^[4,5]、聚合温度也不断降低^[6,7].

但氮氧自由基的合成往往比较复杂,成本较高,目前大量研究主要集中在*N*-脂肪族类氮氧自由基,却无法调控甲基丙烯酸酯类单体的活性聚合.相比于*N*-脂肪族类氮氧自由基,*N*-苯环类氮氧自由基研究较少,由于苯环与氮原子直接相连,其共轭效应可降低氧原子上的电子密度,从而避免了氢转移副反应的发生,因而苯环类氮氧自由基能够用于甲基丙烯酸酯类单体的调控聚合. Guillaneuf^[8]等合成了苯环型氮氧自由基,首次实现了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的活性聚合,转化率可达60%,得到的聚合物分子量分布为1.4左右. Grubbs^[9]等以亚硝基苯为原料采用一步法合成一种烷氧基胺,用于MMA活性聚合,转化率可达50%,分子量分布为1.3左右. Guillaneuf^[10]等还成功合成了一种含荧光基团的苯环类氮氧自由基,光引发调控丙烯酸丁酯聚合,反应速率快,分子量随转化率升高而增大,但分子量分布在2.2

~3.9之间. Haghighat等^[11]合成了二苯基氮氧自由基,以 H_2O_2 为引发剂用于1,3-丁二烯的活性聚合,但由于二苯基氮氧自由基不稳定,易发生二聚反应,因而产物需要处理才能得到较窄分布的聚合物.

本文以4,4'-二甲氧基二苯胺为原料,以过硫酸氢钾复合盐(Oxone)为氧化剂,通过一步反应合成了4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基(DMDPN),并与AIBN组成双分子体系用于MMA的调控聚合.该氮氧自由基相比于二苯基氮氧自由基由于对位取代变得更为稳定,在反应过程中不易发生二聚及其它分解反应,因而能更好地调控.文中研究了DMDPN/AIBN比、聚合温度等因素对聚合动力学和聚合产物的影响,并通过再引发反应验证聚合物的末端活性.

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;引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)重结晶2次后使用;4,4'-二甲氧基二苯胺(DMDPA,百灵威公司,纯度 $\geq 99.9\%$)、过硫酸氢钾复合盐(Oxone,百灵威公

* 2013-11-08 收稿,2013-12-18 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13395

司,纯度 $\geq 99\%$)、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO,百灵威公司,纯度 $\geq 99.9\%$)、四正丁基硫酸氢铵(百灵威公司,纯度 $\geq 99\%$)均直接使用;四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、丙酮均为中国医药集团化学试剂有限公司分析纯。

1.2 4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基的合成

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)、磷酸缓冲液(60 mL)和 4,4'-二甲氧基二苯胺(0.9160 g, 4 mmol)混合后在 0 ℃ 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 的 KOH 溶液使 pH 控制在 7.5~8. 反应结束后分出二氯甲烷相,水相用二氯甲烷萃取三次(每次 20 mL),混合后的有机相用无水 MgSO_4 干燥过夜后真空浓缩,得到产物经硅胶柱色谱纯化($V(\text{正己烷}):V(\text{乙酸乙酯})=3:1$)。

1.3 MMA 封管本体聚合

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,封管被同时放入恒温油浴中,计时取样,将取出的封管放入冰水中冷却终止反应。

1.4 转化率测定

采用重量法测单体转化率。从反应结束的封管中取一定量的样品,用少量 THF 溶解,再用大量冰甲醇沉淀,过滤得到聚合物,在 60 ℃ 真空烘箱中干燥至恒重,则 MMA 转化率为 $(m_p/m_0) \times$

100%,其中 m_0 为取出样品的总质量、 m_p 为烘干后聚合物的质量。

1.5 分子量及分布测定

聚合物的分子量及分布由 Waters 1525/2414 型凝胶渗透色谱仪测定,测试条件:3 根凝胶柱(PLgel 10³、线性、10²)串联使用,THF 为溶剂,流速 1.0 mL/min,温度 30 ℃,窄分布 PMMA 作为标样。

1.6 ¹H 核磁表征

¹H 核磁共振谱使用 DMX-500 核磁共振仪测定,以 CDCl_3 为溶剂,25 ℃,TMS 为内标。

2 结果与讨论

2.1 氮氧自由基的合成

氮氧自由基的合成一般比较复杂,往往需要 3 步甚至更多的合成步骤以及严格的纯化分离过程^[12,13],因而成本较高,不利于工业化。Brik^[14]等以过硫酸氢钾复合盐 Oxone 为氧化剂,在丙酮/pH 缓冲液/ CH_2Cl_2 体系中将多种二级胺直接氧化成相应的氮氧自由基^[14]。本文采用该技术将 4,4'-二甲氧基二苯胺直接氧化得到 4,4'-二甲氧基二苯基氮氧自由基,反应机理如图 1。该方法反应条件温和,产物转化率高,副反应少,且成本较低。合成过程中,随 Oxone 水溶液滴加,几分钟后体系就变为橙色,且颜色逐渐加深至血红色,表明 DMDPA 不断被氧化形成目标氮氧自由基。经硅胶柱色谱纯化后最终产物常温下为紫红色结晶,产率为 83%,可在 5 ℃ 环境下长期保存不发生分解。

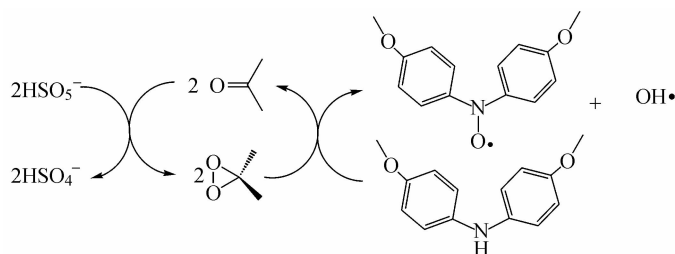


Fig. 1 Synthesis of 4,4'-dimethoxydiphenyl nitroxide

2.2 AIBN/TEMPO 体系下的 MMA 聚合

图 2 为 120 ℃ 时 $[\text{AIBN}]:[\text{TEMPO}]:[\text{MMA}] = 0.76:1:400$ 摩尔比体系下的聚合动力学。从图 2 中可以看出,反应进行几分钟后转化率就停留在 13% 左右不再上升,这与文献^[15]报道的现象一致。由于 TEMPO 会和增长自由基发生不可逆的氢转移反应,形成大量死聚物,使体系失去活性

特征,无法进行链增长反应,机理如图 3 所示^[16]。

2.3 氮氧自由基/引发剂比对动力学和聚合产物的影响

120 ℃ 下,恒定 DMDPN 浓度为 0.25 mol%,研究 DMDPN/AIBN 摩尔比对聚合动力学的影响,结果如图 4 所示。图 4(a)与 TEMPO 体系不同,各 DMDPN/AIBN 比例下的 MMA 聚合都未出现在低

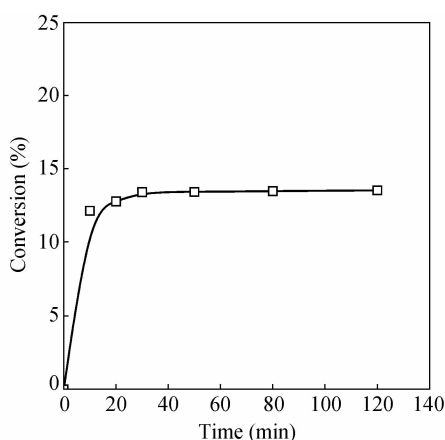


Fig. 2 Curve of conversion versus time of the MMA bulk polymerization mediated by TEMPO (120 °C, [AIBN]:[TEMPO]:[MMA] = 0.76:1:400)

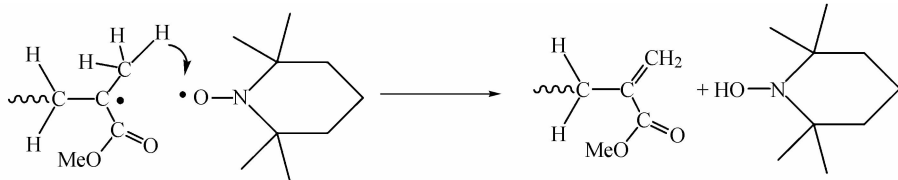


Fig. 3 Mechanism of the β -hydrogen transfer reaction

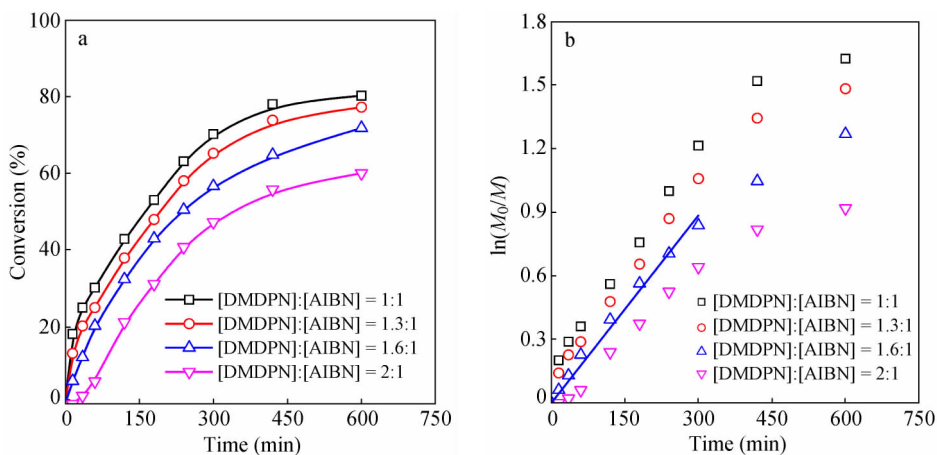


Fig. 4 Effect of the DMDPN/AIBN ratio on the conversion (a) and $\ln(M_0/M)$ (b) versus time of MMA bulk polymerization mediated by DMDPN (120 °C, [DMDPN]:[MMA] = 1:400)

能够进行. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 1.6$ 时, 从图 4 (b) 中可以看到 $\ln(M_0/M)$ 对反应时间在约 60% 转化率内近似为一条过原点的直线, 表明聚合过程中增长自由基浓度基本不变, 体现出可控/“活性”自由基聚合的动力学特征, 因而此 DMDPN/AIBN 比较合适.

图 5 为不同 DMDPN/AIBN 摩尔比下得到聚合物的分子量及分布随转化率的变化关系, 可以看到各比例下得到的聚合物分子量都随转化率的

转化率下停滞的现象, 在所选反应时间内, 最高转化率可达到 80% 左右, 这表明苯环型氮氧自由基 DMDPN 能避免氢转移副反应的发生, 使聚合过程顺利进行. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 1$ 和 1.3 时, 在反应初期转化率就迅速上升. 这是因为一个 AIBN 分子分解能够产生两个自由基, 在该 DMDPN/AIBN 比例下, 引发剂相对过量. 由于选择的温度较高, 在反应初期引发剂就快速分解, 导致体系内增长自由基过多, 未能及时被氮氧自由基捕捉形成休眠种, 使转化率在初期就迅速上升. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 2$ 时, 发现存在一段诱导期, 这表明此时氮氧自由基 DMDPN 相对过量, 体系更倾向于形成休眠种. 而随着引发剂的不断分解和热引发的作用, 增长自由基不断补入, 使聚合

增加而增加. 随着 DMDPN/AIBN 比例的减小, 增长自由基的数量相对增加, 因而相同转化率下的分子量较低. 各比例下低转化率时分子分布较宽, 随转化率的升高分子量分布逐渐降低并趋于稳定. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 1$ 时, 由于前期增长自由基浓度过高, 使体系失去控制, 因而在前期分子量分布很宽, 为 3 左右. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 1.6$ 时, 分子量分布相对最窄, 反应中期 PDI 为 1.7 左右, 也表明此比例为最佳配比.

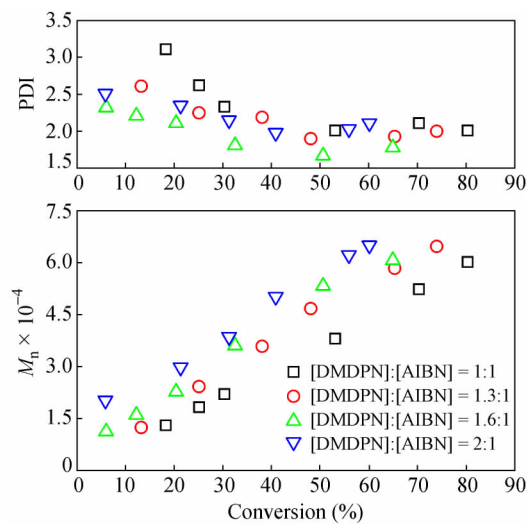


Fig. 5 Effect of the DMDPN/AIBN ratio on the molecular weight and polydispersity index of PMMA mediated by DMDPN (120 °C, [DMDPN]:[MMA] = 1:400)

2.4 聚合温度的影响

恒定 DMDPN 浓度 0.25 mol%、[DMDPN]:[AIBN] = 1.6, 研究聚合温度对聚合动力学和分子量及分布的影响, 结果如图 6 和图 7 所示。

由图 6 可知, 随着反应温度的降低, 聚合速率也逐渐减低. 当温度为 95 °C 时开始出现短暂的诱导期; 当温度降低到 70 °C 时, 聚合速率很慢, 反应 36 h 后转化率才达到 40%, 且诱导期加长到 7 h 左右. 这是由于在 120 °C 和 110 °C 时, AIBN 的半衰期只有几分钟, 相对于整个聚合过程而言时间很短, 因而 $\ln(M_0/M)$ 对反应时间近似为过原点的直线; 当温度降低到 95 °C 和 70 °C 时, AIBN 分解相对较慢, 在反应前期增长自由基浓度较低, 体系更倾向于形成休眠种. 随着引发剂 AIBN 的不断分解, 增长自由基不断产生, 使得聚合能够进行。

图 7 表明, 各个温度下聚合物分子量都随转化率的升高而增加, 且相同转化率下分子量非常接近. 即使在 70 °C 下, DMDPN/AIBN 体系仍能对 MMA 的聚合起到一定的调控作用. 从 PDI 的分布上可以看出, 随着温度的降低, 分子量分布也不断变宽. 在 70 °C 时, PDI 始终都在 2.5 以上, 这是由于 AIBN 的缓慢分解, 导致所有的聚合物链并不是在同一时间开始增长, 因而分子量分布很宽. 因此, 120 °C 为该体系下的最佳聚合温度。

2.5 再引发反应

聚合反应后, PMMA 末端是否仍保持活性, 也是衡量反应体系是否为活性聚合的一个重要标

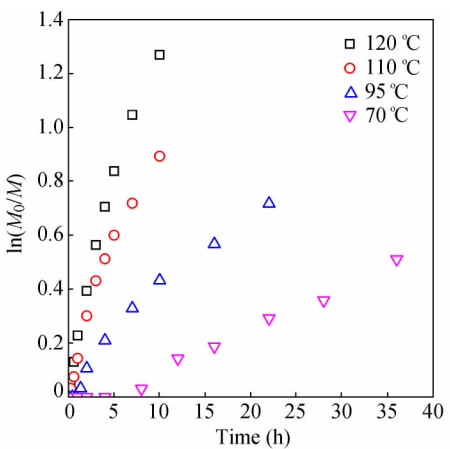


Fig. 6 Effect of reaction temperature on $\ln(M_0/M)$ versus time of MMA bulk polymerization mediated by DMDPN ([DMDPN] = 0.25%, [DMDPN]:[AIBN] = 1.6)

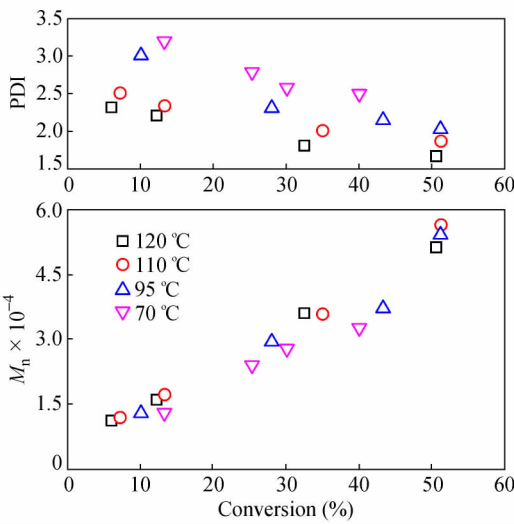


Fig. 7 Effect of reaction temperature on the molecular weight and polydispersity index of PMMA mediated by DMDPN ([DMDPN] = 0.25%, [DMDPN]:[AIBN] = 1.6)

准. 用经过纯化、干燥的分子量为 36300 (分布为 2.24) 的 PMMA-1 作为大分子引发剂, 溶于 MMA 后在 120 °C 下进行再引发反应得到聚合物 PMMA-2, 并与纯热引发空白进行对照, 结果列于表 1. 反应前 PMMA-1 经过两次溶解-沉淀后仍为淡粉色絮状物, 且滤出的母液无色. 由于苯环类氮氧自由基显色能力较强, 因而从得到的聚合物性状上表明 DMDPN 确实已经接入聚合物末端, 并使其显色。

图 8 为 PMMA-1、PMMA-2 以及纯热引发空白对照 GPC 结果. 从图中可以看到, PMMA-2 曲线较 PMMA-1 发生了明显偏移, 分子量增加, 且与空

白曲线明显不同,表明在无其它引发剂加入的条件下,大分子引发剂末端具有活性,能引发单体继续聚合,表现出活性聚合的特征.

Table 1 Reinitiation reaction of PMMA

Sample	Conversion(%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI
PMMA-1	35. 1	3. 63	2. 24
PMMA-2	30. 5	6. 05	3. 0
Blank ^a	44. 1	38. 1	2. 01

^aThermal polymerization of MMA

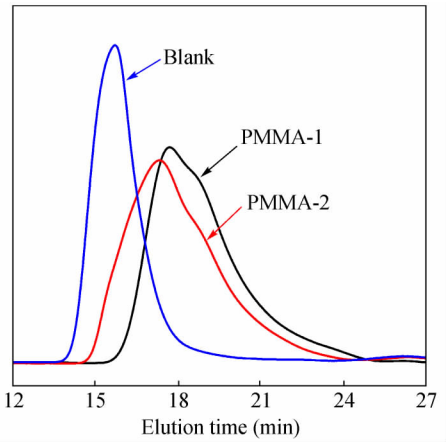


Fig. 8 GPC curves for the reinitiation reaction

对再引发反应后的产物 PMMA-2 溶解沉淀两次,进行¹H 核磁共振表征,结果如图 9 所示. 从图 9 中可以看到在 $\delta = 6.7 \sim 7$ 之间出现了 DMDPN

苯环上两组 H 的峰,表明 DMDPN 端基的存在,同时谱图中未出现末端不饱和双键的峰,进一步表明 DMDPN 体系下的 MMA 聚合无氢转移副反应发生.

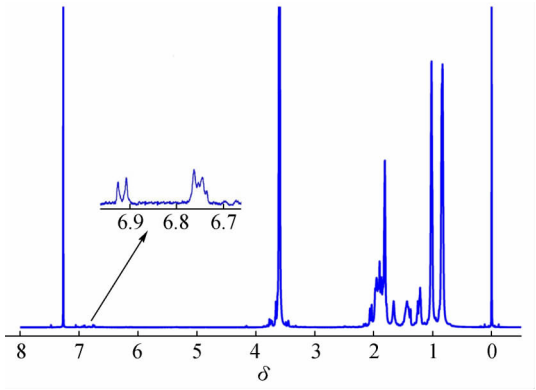


Fig. 9 ¹H-NMR spectrum of PMMA-2

3 结论

以 4,4'-二甲氧基二苯胺为原料,通过一步反应合成了苯环类氮氧自由基 DMDPN,用于 MMA 调控聚合. 聚合过程中分子量随转化率增加;聚合物末端具有活性,能够再次引发单体聚合. 当 $[DMDPN]:[AIBN] = 1.6$,反应温度为 120 ℃ 时为最佳条件,此时 $\ln(M_0/M)$ 对反应时间近似为一条过原点的直线,且分子量分布最窄.

REFERENCES

1 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2987 ~ 2988

2 Benoit D, Grimaldi S, Robin S. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(5): 5929 ~ 5939

3 Miele S, Nesvadba P, Studer, A. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2419 ~ 2427

4 Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(25): 5929 ~ 5939

5 Qiu Renhe(邱人和), Shan Guorong(单国荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (8): 910 ~ 914

6 Cameron, N R, Lagrille O, Lovell, P A. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(11): 1262 ~ 1265

7 Guillaneuf Y, Lamps J P, Catala J M, Gignes D, Drockenmuller E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(18): 3750 ~ 3757

8 Guillaneuf Y, Gignes D, Marque S R A, Astolfi P, Greci L, Tordo P, Bertin D. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3108 ~ 3114

9 Greene A C, Grubbs R B. *Macromolecules*, 2010, 43(24): 10320 ~ 10325

10 Guillaneuf Y, Bertin D, Gignes D, Versace D L, Lalevee J, Fouassier J P. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2204 ~ 2212

11 Haghighat H R, Barikani M, Morshedian J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(12): 2560 ~ 2565

12 Knoop C A, Studer A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(52): 16327 ~ 16333

13 Drockenmuller E, Catala J M. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2461 ~ 2466

14 Brik M E. *Tetrahedron Letters*, 1995, 36(31): 5519 ~ 5522

15 Moad G, Anderson A G, Ercole F, Johnson C H J, Krstina J, Moad C L, Rizzardo E, Spurling T H, Thang S H. *ACS Symp Ser*, 1998, 685: 332 ~ 360

16 Ananchenko G S, Fischer H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(21): 3604 ~ 3621

Methyl Methacrylate Polymerization Mediated by 4,4'-Dimethoxydiphenyl Nitroxide Free Radicals

Zhe-cheng Zhu, Guo-rong Shan*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), Department 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, and among the various existing techniques, nitroxide-mediated polymerization (NMP) was the first to be proposed. Most researches focused on the development of aliphatic nitroxide while few studies were devoted to the use of aromatic nitroxides in NMP. This paper describes nitroxide-mediated radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of 4,4'-dimethoxydiphenyl nitroxide (DMDPN) and azobisisobutyronitrile (AIBN). The aromatic nitroxide was synthesized by oxidation of 4,4'-dimethoxydiphenyl amine with oxone under biphasic conditions ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) in rapid and good yields. The bulk polymerization of MMA was conducted in sealed glass tubes at different conditions. The polymerization kinetics was monitored by gravimetric method while the molecular weight and its distribution of poly(methyl methacrylate) (PMMA) synthesized were determined by gel permeation chromatography. The effects of the nitroxide/initiator ratio and polymerization temperature on the polymerization kinetic, molecular weight and polydispersity index (PDI) of PMMA were investigated in detail, and reinitiation reaction experiment was conducted to verify the chain-end activity. The results showed that in this polymerization system, as the DMDPN allows delocalization of the single electron through the aromatic ring, the side reaction of β -H transfer from the propagating macroradicals to the free nitroxide which would hinder the propagating process, was neglected and the chain propagation in MMA polymerization could be efficiently controlled. Molecular weight of PMMA increased linearly with monomer conversion at different DMDPN/AIBN ratios and temperatures which was different from common radical polymerization. The PMMA could be reinitiated which showed the characteristics of controlled/living radical polymerization. The polymerization rate was quite fast at low DMDPN/AIBN ratios and an induction period appeared when the ratio was too high. At the DMDPN/AIBN ratio of 1.6, the PDI was the lowest and the curve of $\ln(M_0/M)$ versus time was a straight line which crossed the coordinate origin. The polymerization rate increased and PDI decreased as the polymerization temperature increased. MMA polymerization could even be operated at 70 °C though the PDI was relative higher.

Keywords Nitroxide free radical, Methyl methacrylate, β -H transfer reaction, Controlled/living radical polymerization

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