

# 新型烷氧基胺的合成及对甲基丙烯酸甲酯的调控聚合

罗菊香<sup>1,2</sup>, 赵磊<sup>2</sup>, 肖旺钊<sup>1</sup>, 程德书<sup>1,3</sup>

(1. 三明学院资源与化工学院, 三明 365004;

2. 福州大学化工学院, 福州 350108;

3. 东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料国家重点实验室, 上海 201620)

**摘要** 单分子烷氧基胺调控的可逆失活自由基聚合工艺简单, 制备的聚合物颜色浅、气味小且不含金属离子杂质, 但设计合成可调控聚合甲基丙烯酸酯类单体的烷氧基胺是一项具有挑战性的工作. 本文通过席夫碱还原、过氧单磺酸钾(Oxone)氧化和自由基偶联三步反应合成了一种新型的烷氧基胺{3-[(2-氰基丙烷-2-基)氧基](异丙基)氨基}-2,2-二甲基-3-苯基丙腈(CPDMN), 研究了其对甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的调控性能. 研究表明, 单体转化率随聚合时间的延长线性增加; 聚合物分子量随着聚合时间的延长而增大, 凝胶色谱流出曲线峰形对称, 没有明显的拖尾现象; 聚合反应具有可控/“活性”自由基聚合的特点. 聚甲基丙烯酸甲酯大分子引发剂(PMMA-ONR)对 MMA、苯乙烯(St)和甲基丙烯酸乙酯(EMA)的再引发实验进一步证明聚合物末端的烷氧基胺保留率良好. 在有氧和 CPDMN 存在的条件下, MMA 单体转化率达 91.2%, PMMA 分子量分布小于 1.5, 表明 CPDMN 可以在有氧条件下调控 MMA 的聚合. 该烷氧基胺拓展了氮氧自由基聚合调控单体的范围, 在功能聚合物材料的合成方面具有良好的应用前景.

**关键词** 氮氧稳定自由基聚合; 甲基丙烯酸甲酯; 可逆失活自由基聚合; 有氧自由基聚合

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240541

## Synthesis of Novel Alkoxyamine and Its Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate

LUO Juxiang<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Lei<sup>2</sup>, XIAO Wangchuan<sup>1</sup>, CHENG Deshu<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

3. College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** Reversible-deactivation radical polymerization(RDRP) regulated by single-molecule alkoxyamine features a simple process, produces polymers with light color and minimal odor, and is free of metal ion impurities. However, the design and synthesis of alkoxyamines capable of regulating the polymerization of methacrylate monomers remains a challenging task. In this paper, an innovative type of alkoxyamine {3-[(2-cyanopropan-2-yl)oxy](isopropyl)amino}-2,2-dimethyl-3-phenylpropanenitrile (CPDMN) was synthesized *via* Schiff base reduction, potassium persulfate

收稿日期: 2024-12-10. 网络首发日期: 2025-03-24.

联系人简介: 罗菊香, 女, 博士, 副教授, 主要从事高分子合成方面的研究. E-mail: luojuxiang@fjmu.edu.cn

程德书, 男, 硕士, 高级实验师, 主要从事高分子合成方面的研究. E-mail: dscheng@mail.dhu.edu.cn

基金项目: 三明学院科学研究项目(批准号: KD23028P)、福建省自然科学基金(批准号: 2022J011174)和福建省区域发展项目(批准号: 2022Y3003)资助.

Supported by the Scientific Research Project of Sanming University, China(No.KD23028P), the Natural Science Foundation Project of Fujian Province, China(No.2022J011174) and the Regional Development Project of Fujian Province, China(No.2022Y3003).

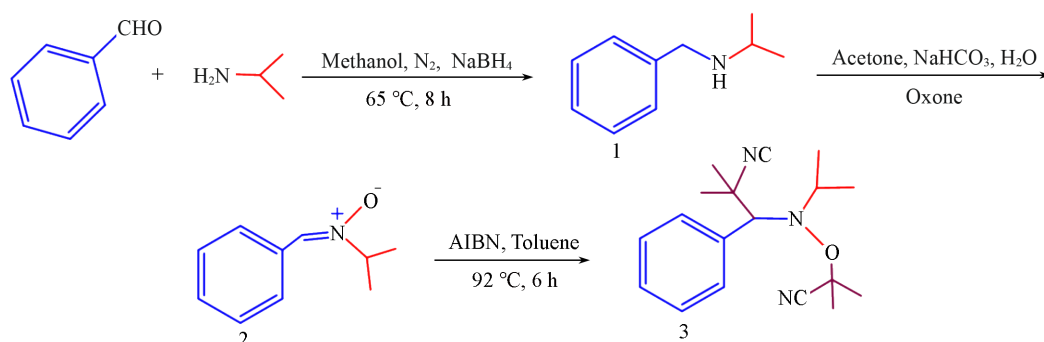
complex oxidation and radical coupling, and then the controlled polymerization behavior of methyl methacrylate (MMA) mediated by CPDMN was investigated. The experimental results demonstrate that the monomer conversion rate increases linearly with polymerization time, while the polymer molecular weight grows with prolonged reaction duration. Gel permeation chromatography traces exhibit symmetrical peaks without significant tailing, indicating characteristic features of controlled/living radical polymerization. Subsequent re-initiation experiments using poly(methyl methacrylate) macroinitiator (PMMA-ONR) with MMA, styrene (St), and ethyl methacrylate (EMA) further confirm the effective retention of alkoxyamine end-groups in the resulting polymers. Finally, the regulation performance of CPDMN on MMA in the presence of oxygen was investigated, achieving a monomer conversion rate of 91.2% and a PMMA molecular weight distribution of less than 1.5, which demonstrates that CPDMN can control the polymerization of MMA with oxygen tolerance. The as-synthesized CPDMN extends the range of monomers applicable to nitroxide-mediated polymerization (NMP), demonstrating promising potential for the synthesis of functional polymeric materials.

**Keywords** Nitroxide-mediated radical polymerization; Methyl methacrylate; Reversible deactivation radical polymerization; Oxygen-tolerant radical polymerization

可逆失活自由基聚合(RDRP)在制备结构明确、分子量可控及分子量分布窄的功能高分子方面发挥着重要的作用<sup>[1-4]</sup>, 广泛使用的RDRP方法包括氮氧稳定自由基聚合(NMP)<sup>[5,6]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[7,8]</sup>和可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)<sup>[9,10]</sup>, 其中, NMP是最早发明的RDRP方法<sup>[11]</sup>, 与ATRP和RAFT相比, 早期NMP由于聚合温度较高、适用单体较少, 限制了其发展<sup>[12,13]</sup>.

近年来, 随着研究的深入, NMP的聚合温度已经大幅下降<sup>[14,15]</sup>, 单体种类也从苯乙烯类扩展到丙烯酸酯类<sup>[16-18]</sup>. NMP方法不会引入金属离子、特殊气味和颜色, 因此在工业化方面更有优势, 巴斯夫和阿科玛公司已经将其产业化<sup>[19,20]</sup>. 但甲基丙烯酸酯类的NMP调控聚合仍然比较困难<sup>[21]</sup>. 早期的研究表明, NMP调控甲基丙烯酸酯类聚合时, 容易发生歧化反应而导致调控聚合失败<sup>[22]</sup>. 关于甲基丙烯酸甲酯(MMA)的NMP聚合也取得了一些进展. 例如, Bertin等<sup>[23]</sup>首先报道了用咪唑氮氧化物调控MMA聚合, 该类氮氧化物合成复杂, 制备的聚合物分子量分布( $M_w/M_n$ )较宽. Grubbs等<sup>[24]</sup>合成了*N*-苯基烷氧基胺, 通过共轭效应降低氧原子的电子云密度, 对MMA的调控聚合实验表明, 于125 °C反应5 h, 转化率低于50%. 单国荣等<sup>[25,26]</sup>利用双苯环连接氮原子的氮氧自由基和偶氮二异丁腈(AIBN)双分子体系调控MMA聚合, 聚合物分子量分布为1.7. Ballard等<sup>[27]</sup>首次报道了3-[(2-氰基丙烷-2-基)氧基]-(环己基)氨基}-2,2-二甲基-3-苯基丙腈(Dispolreg 007)氮氧稳定自由基的合成, 通过氰基的吸电子效应降低氧原子的电子云密度, 实现了对甲基丙烯酸酯和苯乙烯类单体的精确调控聚合; 随后, Dispolreg 007被报道用于多种甲基丙烯酸酯类的聚合体系<sup>[28,29]</sup>, 但基于Dispolreg 007的MMA的NMP聚合分子量分布较宽, 有明显的拖尾现象<sup>[27,30]</sup>. 在Dispolreg 007的合成中, 需要用到毒性较大的溴化苄, 同时为了避免副反应, 环己胺用量是溴化苄的3.5倍, 合成过程的安全性和原子经济性有待提高.

本文以苯甲醛和异丙胺为原料, 硼氢化钠为还原剂, 过氧单磺酸钾(Oxone)为氧化剂, AIBN为自由基偶联剂, 通过三步反应制备了一种新型的烷氧基胺{3-[(2-氰基丙烷-2-基)氧基]-(异丙基)氨基}-2,2-二甲基-3-苯基丙腈(CPDMN), 合成路线及反应条件如Scheme 1所示. 首先, 通过苯甲醛与环己胺“一锅法”缩合反应生成席夫碱, 以硼氢化钠为还原剂还原希夫碱生成化合物1; 然后, 化合物1在Oxone的氧化作用下转化成化合物2<sup>[31,32]</sup>; 最后, AIBN在较高温度下分解产生自由基, 化合物2与AIBN分解产生的自由基进行1,3-二叔丁基自由基加成反应, 生成CPDMN<sup>[27]</sup>. 该合成路线具有原料毒性低、便宜易得及原子利用率高等优点. 与Dispolreg 007相比, CPDMN中N原子连接的异丙基空间位阻更大, 烷氧基更容易断裂, 有望解决Dispolreg 007调控聚合MMA的拖尾、分子量分布宽的问题. 本文以CPDMN为单分子引发剂调控MMA聚合, 考察了反应温度及反应时间等因素对聚合的影响, 并通过大分子引发剂对MMA、苯乙烯(St)和甲基丙烯酸乙酯(EMA)的再引发聚合验证了末端氮氧自由基的保留性, 同时考察了在有氧条件下CPDMN对MMA的调控性能.



Scheme 1 Synthetic route and reaction conditions for CPDMN

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯甲醛、异丙胺、氢氧化钠、无水硫酸镁、Oxone、MMA、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、碳酸氢钠、AIBN、醋酸丁酯、乙酸乙酯、石油醚和甲苯,纯度99.9%,上海阿拉丁试剂有限公司;丙酮、二氯甲烷、苯乙烯(St)和甲醇,纯度99.9%,国药集团化学试剂有限公司;柱层析分离使用200~300目硅胶,上海安耐吉化学公司。AIBN经重结晶后使用,MMA、EMA和St在使用前通过碱性氧化铝纯化并在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,石油醚和乙酸乙酯经减压蒸馏后使用,其它试剂未经处理直接使用。

JNM-ECZ400S型(400 MHz)核磁共振波谱仪(NMR),日本电子株式会社;Waters 2414型凝胶渗透色谱仪(GPC),由Waters 1515型泵、Waters 2414型示差折光检测器(RI)和三根串联的色谱柱(Styragel HR1, HR3, HR4, 孔径范围为 $10^0\sim 10^3\text{ nm}$ )组成,美国Waters公司。

### 1.2 实验过程

1.2.1 化合物1的合成 在250 mL三口烧瓶中加入5.00 g(47 mmol)苯甲醛、2.78 g(47 mmol)异丙胺和60 mL甲醇,加入磁子,于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回流8 h,反应结束后冷却至室温,向溶液中分批加入2.83 g(75 mmol)硼氢化钠,电磁搅拌2 h后通过薄层色谱法监控原料反应完全后,用旋转蒸发器除去溶剂;粗产物使用乙酸乙酯溶解,饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥,除掉溶剂后得到淡黄色黏稠液体,产率为95.0%。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 7.60~7.14(m, 5H), 3.86~3.68(m, 2H), 2.92~2.76(m, 1H), 1.14~1.06(m, 6H),  $^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 140.75, 129.22, 128.38(d,  $J=28.0\text{ Hz}$ ), 126.95, 51.71, 48.14, 22.98。

1.2.2 化合物2的合成 将6.56 g化合物1与13.12 g碳酸氢钠溶解在22 mL丙酮和水中,在冰浴条件下向反应体系中分批加入24.1 g Oxone,搅拌2 h后过滤,用饱和食盐水洗涤,收集上层有机相,用无水硫酸镁干燥,除掉溶剂后得到淡黄色黏稠液体,经层析柱( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:1$ )分离纯化后得到淡黄色液体,产率为67.2%。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 8.27~8.17(m, 2H), 7.42~7.30(m, 4H), 4.17(hept,  $J=6.5\text{ Hz}$ , 1H), 1.46(d,  $J=6.5\text{ Hz}$ , 6H)。  $^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 132.17, 130.79, 130.26, 128.62(d,  $J=11.1\text{ Hz}$ ), 67.87, 20.96。

1.2.3 化合物CPDMN的合成 将4.82 g化合物2、7.76 g AIBN和50 mL甲苯依次加入到100 mL单口烧瓶中,于 $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应6 h,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物,经层析柱( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=7:1$ )分离纯化后得到4.7 g淡黄色黏稠液体化合物CPDMN,产率为61.1%。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 7.61~7.57(m, 2H), 7.31~7.28(m, 3H), 4.27~4.16(m, 1H), 3.49~3.40(m, 1H), 1.64~1.55(m, 6H), 1.34~0.87(m, 12H)。  $^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CHCl}_3\text{-d}$ ),  $\delta$ : 137.29, 128.45, 128.15(d,  $J=8.1\text{ Hz}$ ), 125.21, 122.73, 122.45, 75.88, 69.70, 54.89, 52.94, 34.38, 28.75, 25.21, 20.70。

1.2.4 CPDMN引发单体的NMP聚合 典型的聚合实验过程如下:将5.00 g(50 mmol)MMA、0.15 g(0.5 mmol)CPDMN和5.00 g甲苯加入Schlenk管中,于冰浴下抽真空-充氮气循环3次除去氧气,于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应4 h,反应结束后用冰水冷却,通过称重法计算转化率,聚合物溶液在冰甲醇溶液中沉淀,经

过滤和真空干燥后获得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

有氧条件下的NMP聚合不用除去氧气,将MMA,CPDMN和甲苯加入Schlenk管直接反应得到PMMA。

1.2.5 嵌段共聚物的合成 将5.00 g MMA、0.15 g CPDMN和5.00 g甲苯加入Schlenk管中,于冰浴下抽真空-充氮气循环3次去除氧气,于90 °C反应4 h,得到的PMMA作为大分子引发剂(PMMA-ONR,  $M_n=6300$ ,  $M_w/M_n=1.25$ )用于嵌段聚合物的合成。将0.80 g大分子引发剂PMMA-ONR溶解在1.44 g甲苯中,加入0.64 g MMA和磁子,冰浴中抽真空-充氮气循环3次去除溶液中的氧气,于90 °C反应5 h,反应结束后聚合物溶液在冰甲醇中沉淀,经过滤和真空干燥后获得嵌段共聚物PMMA-b-PMMA。

将0.70 g PMMA-ONR和1.15 g St溶解在1.85 g甲苯中,采用相同的聚合方法得到嵌段共聚物PMMA-b-PSt。

将1.00 g PMMA-ONR和1.76 g EMA溶解在2.76 g乙酸丁酯中,采用相同的聚合方法得到嵌段共聚物PMMA-b-PEMA。

1.2.6 转化率测定 采用重量法测定单体的转化率。

1.2.7 理论分子量计算 理论分子量( $M_{n,th}$ )由下式计算:

$$M_{n,th} = [M]_0 / [I]_0 \times M_{w,monomer} \times X + M_{w,initiator}$$

式中:  $X(\%)$ 为单体转化率;  $[M]_0$ (mol/L)和 $[I]_0$ (mol/L)分别为单体和引发剂的初始浓度;  $M_{w,monomer}$ 为单体分子量<sup>[30]</sup>;  $M_{w,initiator}$ 为引发剂分子量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对CPDMN调控MMA聚合的影响

2.1.1 反应温度对CPDMN调控MMA聚合的影响 以甲苯为溶剂,固定 $[MMA]/[CPDMN]=50$ 、反应时间为4 h,研究了温度对CPDMN调控MMA聚合的影响。从表1可以看出,在80~95 °C,随着反应温度的升高,反应转化率逐渐增加,这是因为随着温度升高,CPDMN的分解速度加快,体系内自由基浓度增加;同时单体的聚合速率也随着温度的升高而增大<sup>[33,34]</sup>。但在80 °C时,单体转化率仅为10.2%,这是因为在较低的温度下,烷氧基胺的分解速率较慢,导致生成的活性自由基数量不足,而且单体的聚合速率相对较低,因此转化率较低。另外,在80 °C时,聚合物的GPC测试分子量明显比理论分子量大,这是由于80 °C只有部分CPDMN分解,此时聚合物的 $[MMA]/[CPDMN]$ 比值偏大,从而导致测试分子量高于理论分子量。当反应温度达到100 °C时,转化率和分子量都有所降低。这是由于随着温度的升高,体系平衡向左移动,体系中自由基浓度增加,双基终止和歧化反应几率增大,导致转化率和分子量都降低<sup>[35]</sup>。

Table 1 Effect of reaction temperature on the polymerization of MMA with CPDMN as initiator

No.	Temperature/°C	Conversion(%)	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$
1	80	10.2	800	2800	1.19
2	85	46.1	2600	3800	1.28
3	90	85.8	4600	4200	1.31
4	95	91.7	4900	4600	1.38
5	100	82.1	4400	4500	1.46

2.1.2 单体与引发剂的摩尔比对CPDMN调控MMA聚合的影响 以甲苯为溶剂,在90 °C、反应时间为6 h的条件下,考察了不同 $[MMA]/[CPDMN]$ 对MMA调控聚合行为的影响,结果如表2所示。随着 $[MMA]/[CPDMN]$ 的增加,单体转化率逐渐由85.3%下降至52.4%,分子量由4700增大至21000。这是由于随着 $[MMA]/[CPDMN]$ 的增大,引发剂的浓度相对于单体浓度降低,导致单位时间内活性自由基浓度降低,单体转化率下降;而在高摩尔比即引发剂浓度更低的条件下,每个引发剂分子引发的聚合物链能够增长更多的单体分子,因而每条聚合物链更长,分子量更大。此外,链转移和链终止的概率

随着[MMA]/[CPDMN]的增大而增加,这是因为聚合体系中烷氧基胺自由基浓度降低,其与增长自由基结合的速率减缓,影响了聚合物链段的长度,进一步扩大了分散度<sup>[36]</sup>.虽然分子量分布随着[MMA]/[CPDMN]的增加有所增大,但测试分子量和理论分子量接近,聚合可控性良好.因此,在NMP聚合体系中CPDMN的浓度也是影响MMA聚合行为的一个重要因素.

**Table 2** Effect of the molar ratio of MMA to alkoxyamine on the polymerization of MMA with CPDMN as initiator

No.	[MMA]/[CPDMN]	Conversion (%)	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$
1	50	85.3	4600	4700	1.35
2	100	84.2	8700	8700	1.42
3	200	72.3	14800	15000	1.54
4	300	61.3	18700	18000	1.57
5	400	52.4	21300	21000	1.60

**2.1.3 反应溶剂对CPDMN调控MMA聚合的影响** 为了研究溶剂对聚合反应的影响,以甲苯、丙二醇单甲醚、醋酸丁酯、二丙酮醇和正丁醇为溶剂进行了实验,所有选择的溶剂对MMA和CPDMN都具有良好的溶解性,能够确保反应体系中MMA和CPDMN均匀溶解在溶剂中.由表3可知,溶剂对MMA聚合的转化率、分子量和分子量分布影响不大,从非极性的芳烃到极性的醇类溶剂均能保持活性聚合的特性( $M_w/M_n < 1.5$ ),这表明所选溶剂对聚合体系影响较小,可以在较宽的范围内选择聚合溶剂.

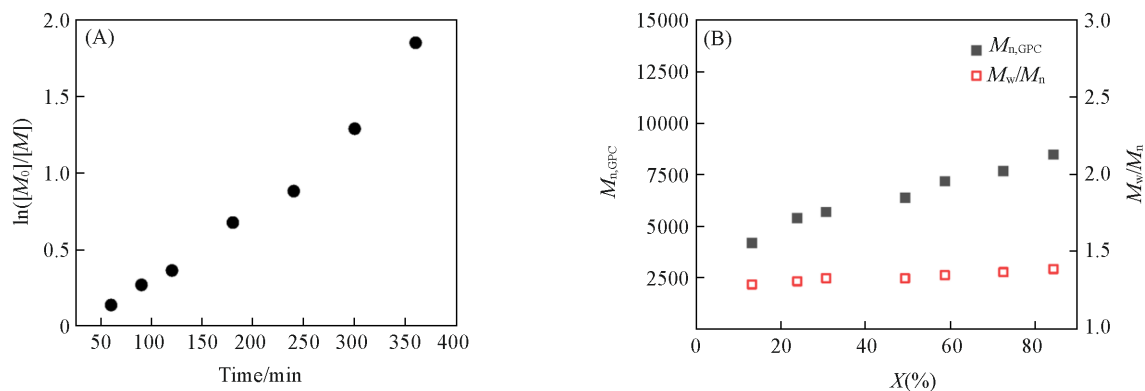
**Table 3** Effect of the solvent on the polymerization of MMA with CPDMN as initiator\*

No.	Solvent	Conversion (%)	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	$M_w/M_n$
1	Toluene	86.1	8900	8800	1.39
2	1-Methoxy-2-propanol	85.4	8800	8600	1.47
3	<i>n</i> -Butyl acetate	89.0	9200	9200	1.44
4	1-Butanol	89.6	9300	8700	1.41
5	Diacetone alcohol	91.4	9500	9200	1.40

\* [MMA]/[CPDMN]=100, the reaction temperature was 90 °C, the reaction time was 6 h.

## 2.2 CPDMN调控MMA聚合的动力学研究

在90 °C下以甲苯为溶剂进行MMA的聚合动力学研究.由图1(A)可以看出,单体的 $\ln([M_0]/[M])$ 与时间呈线性关系,表明在反应体系中增长自由基浓度保持恒定,体现出可控/“活性”自由基聚合的动力学特征<sup>[26,37]</sup>,单体的消耗速率仅与反应时间有关,表现出一级反应动力学特征.图1(B)示出了分子量分布与单体转化率之间的关系,在[MMA]/[CPDMN]=100的条件下,低转化率阶段产物分子量高于理论值;随转化率提升,分子量呈线性增加并逐渐接近理论值.当反应6 h时,MMA转化率为85.4%,PMMA的分子量为8500, $M_w/M_n$ 为1.39.文献报道的Dispolreg 007调控MMA聚合动力学研究表明<sup>[27]</sup>,MMA转化率为10%~68%时,PMMA的分子量分布为1.37~1.49,且其GPC谱有明显的拖尾现象.而本

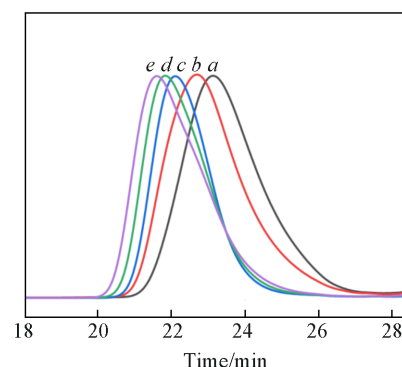


**Fig. 1** First-order rate plot(A) and evolution of molecular weight and dispersity for polymerization of MMA with CPDMN as initiator(B)

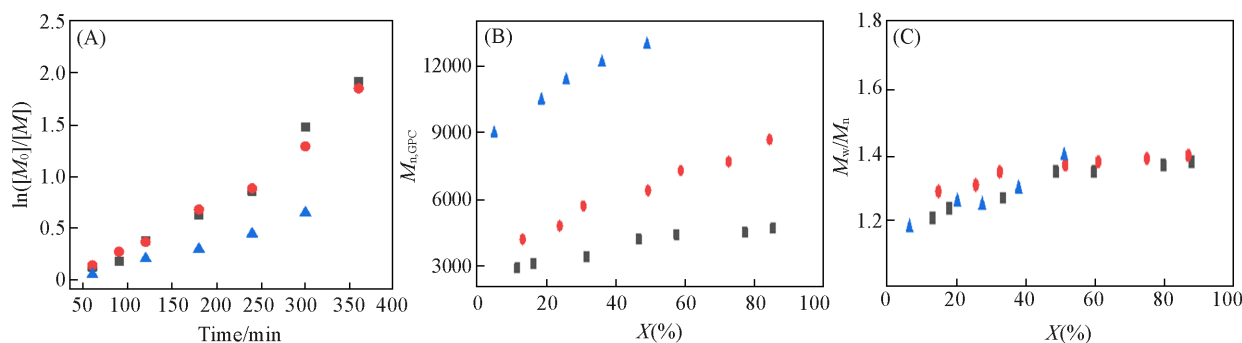
[MMA]/[CPDMN]=100.

文中用 CPDMN 调控 MMA 聚合的转化率为 13.2%~72.5%，PMMA 分子量分布为 1.29~1.37，PMMA 的 GPC 谱的峰形对称，没有明显的拖尾现象，表明聚合反应的可控性良好(图 2)。这是因为 CPDMN 的异丙基与 Dispolreg 007 的环己基相比位阻更大，从而使得 CPDMN 对 MMA 聚合的调控性能更好。

为了进一步证实上述结论，又考察了  $[MMA]/[CPDMM]=50$  和  $[MMA]/[CPDMN]=200$  时的聚合反应动力学特征，结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，在不同  $[MMA]/[CPDMM]$  下，聚合反应仍满足一阶线性动力学，分子量随转化率线性增加，聚合仍能受到良好控制。用不同浓度 CPDMN 的实验结果表



**Fig. 2 Evolution of the molecular weight distribution for polymerization of MMA with  $[MMA]/[CPDMN]=100$**   
*a.*  $X=13.2\%$ ,  $M_w/M_n=1.29$ ; *b.*  $X=30.7\%$ ,  $M_w/M_n=1.33$ ;  
*c.*  $X=49.3\%$ ,  $M_w/M_n=1.33$ ; *d.*  $X=58.7\%$ ,  $M_w/M_n=1.35$ ;  
*e.*  $X=72.5\%$ ,  $M_w/M_n=1.37$ .



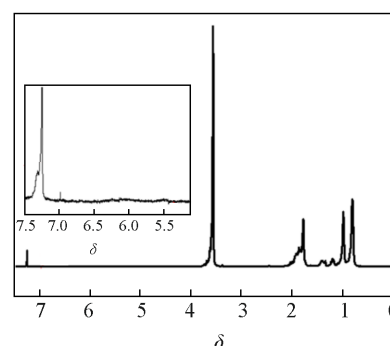
**Fig. 3 First-order rate plots(A) and evolution of molecular weight(B) and dispersity(C) for polymerization of MMA at different  $[MMA]/[CPDMN]$**   
 $[MMA]/[CPDMN]$ : 50(filled squares), 100(filled circles), 200(filled triangles).

明，随着 CPDMN 的浓度降低，聚合速率降低，产物分子量增大。

### 2.3 PMMA-ONR 的扩链反应

以 CPDMN 为引发剂，当  $[MMA]/[CPDMN]=100$  时，在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 6 h，得到 PMMA-ONR。PMMA-ONR 的 GPC 测试表明， $M_n=8500$ ， $M_w/M_n=1.40$ 。核磁共振氢谱(图 4)分析表明，在  $\delta 5.2\sim 6.8$  之间未出现因歧化产生的乙烯基的特征信号峰，说明以 CPDMN 为引发剂的聚合体系没有发生文献描述的 NMP 调控 MMA 聚合容易产生的氢转移歧化反应现象<sup>[27]</sup>。

为了进一步验证聚合物的端基活性，在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下以甲苯为溶剂反应 4 h 制备了 PMMA-ONR。分别用 MMA，St 和 EMA 对 PMMA-ONR 进行扩链。图 5(A)~(C)分别为扩链前和扩链后聚合物的 GPC 谱图。可以看出，扩链后分子量都明显增大，分别以 MMA，St 和 EMA 为单体再引发扩链后分子量从 6300 分别增至 9000，13500 和 9100，说明 PMMA-ONR 端基烷氧基胺保留性良好，且对多种甲基丙烯酸酯类单体和 St 都具有良好的再引发调控性能。



**Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PMMA-ONR prepared using CPDMN as initiator**

The inset shows the signal arising from terminal unsaturation would occur.

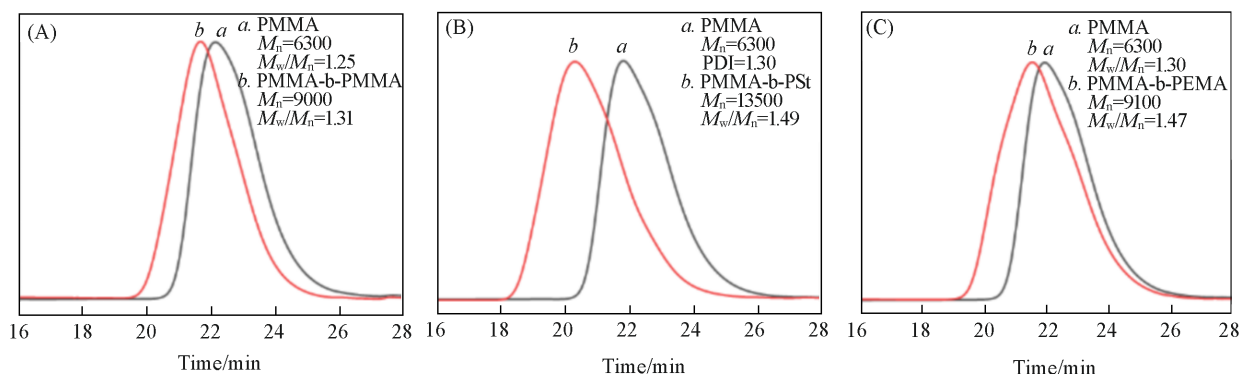


Fig. 5 Molecular weight distribution of PMMA initiated by CPDMN([MMA]/[CPDMN]=100) and after chain extension with MMA(A), St(B) and EMA(C)

图6示出了PMMA-b-PMMA, PMMA-b-PSt和PMMA-b-PHEMA 3种嵌段共聚物的<sup>1</sup>H NMR谱图。图6(A)中在 $\delta$  0.8~2.0之间出现MMA重复单元质子的吸收峰,在 $\delta$  3.6处出现甲氧基质子的吸收峰;图6(B)中在 $\delta$  6.4~7.1处出现St苯基质子的特征信号<sup>[38,39]</sup>;图6(C)中在 $\delta$  3.60处出现PMMA嵌段中甲氧基(—OCH<sub>3</sub>)的质子峰,在 $\delta$  4.04处出现与酯基相连的亚甲基(—OCH<sub>2</sub>—)的质子峰,在 $\delta$  1.25处出现PEMA嵌段中侧链末端甲基(—CH<sub>3</sub>)的质子峰<sup>[40]</sup>。这一结果再次证明了嵌段共聚物的形成。

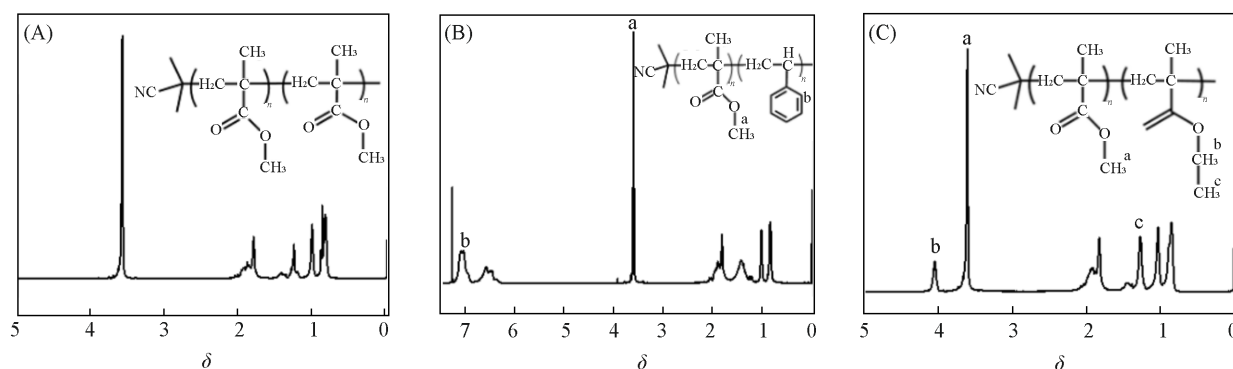


Fig. 6 <sup>1</sup>H NMR spectra of PMMA-b-PMMA(A), PMMA-b-PSt(B) and PMMA-b-PHEMA(C)

#### 2.4 有氧条件下CPDMA对MMA的调控聚合

有氧条件下的RDRP聚合由于工艺简单、易于产业化而受到广泛关注<sup>[41-43]</sup>。因此,探索了在未脱氧条件下CPDMN对MMA调控聚合的可能性。图7(A)为无氧条件下MMA聚合的光学照片,聚合后溶液为无色透明溶液;图7(B)为有氧条件下MMA聚合的光学照片,聚合后溶液为淡黄色黏稠液体。无氧

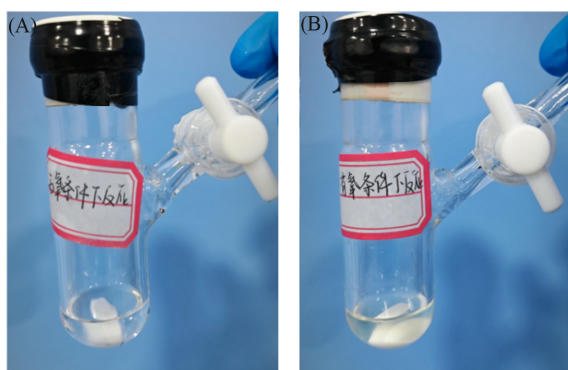


Fig. 7 Photographs of PMMA prepared with CPDMN as initiator under anaerobic condition(A) and aerobic condition(B)

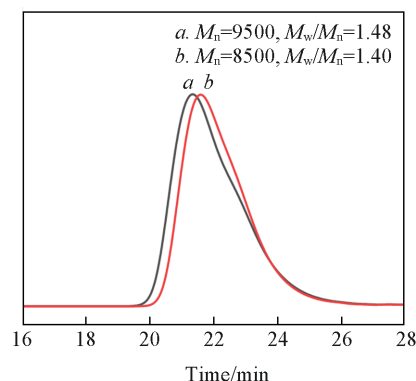


Fig. 8 GPC traces of PMMA synthesized under anaerobic(a) and aerobic(b) conditions

条件下, MMA 转化率为 84.1%; 有氧条件下, MMA 转化率达到 91.3%。有氧条件下的聚合没有明显的阻聚现象, 且反应速率更快, 只是溶液由无色变成淡黄色, 这可能是聚合过程中氧化导致的。图 8 为有氧和无氧两种条件下所得 PMMA 的 GPC 谱图。从图 8 可以看出, 有氧条件下的聚合速度更快, 但分散度更宽 ( $M_w/M_n=1.48$ )。有氧条件下, CPDMN 调控 MMA 聚合的原因可能是: CPDMN 受热生成氮氧稳定自由基和增长自由基, 少量氧气存在下, 增长自由基优先生成烷基过氧自由基, 烷基过氧自由基能够与 CPDMN 反应, 再生成氮氧稳定自由基, 同时生成二异丁腈过氧化物, 二异丁腈过氧化物受热分解再次生成烷氧基自由基, 而新生成的烷氧基自由基和 CPDMN 结合能力较弱, 从而聚合速率更快, 且分子量分布更宽<sup>[30]</sup>。

### 3 结 论

提出了一种新型烷氧基胺 CPDMN 的合成方法并研究了 CPDMN 对 MMA 的调控聚合行为。考察了聚合温度、聚合时间、单体和引发剂摩尔比等对聚合的影响, 结果表明: 在  $[MMA]/[CPDMA]=100$ , 温度为 90 °C, 反应 6 h 时, MMA 转化率为 85.4%, PMMA 的分子量为 8500,  $M_w/M_n$  为 1.39; 单体转化率和分子量随时间线性增大, 分子量与理论值接近, 且分子量分布窄, 峰形对称, 没有明显的拖尾现象, 具有可控自由基聚合的特征。核磁共振氢谱显示聚合过程中没有发生氮氧化物诱导的歧化反应, 以 PMMA-ONR 引发 MMA, St 和 EMA 扩链的实验结果证明, 烷氧基胺端基保留良好, 能够合成目标嵌段共聚物。探索了 CPDMN 在有氧条件下对 MMA 调控聚合的可能性, 发现与无氧条件下的聚合相比, 有氧条件下的聚合速率更快, 所得 PMMA 分子量接近理论值, 证明了 CPDMA 在不除氧条件下可以实现对 MMA 的调控聚合。烷氧基胺 CPDMN 的合成解决了长久以来 NMP 难以调控聚合甲基丙烯酸酯类单体的难题, 在较低温度、有氧条件下实现了 MMA 的 NMP 聚合, 丰富了 NMP 聚合使用烷氧基胺的种类和可调控单体的范围, 具有广阔的应用前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Han J. E., Wang D. K., Niu T. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(8), 20240129(韩金娥, 王聃轲, 钮腾飞. 高等学校化学学报, **2024**, 45(8), 20240129)
- [ 2 ] Bagheri A., Fellows C. M., Boyer C., *Adv. Sci.*, **2021**, 8(5), 2003701
- [ 3 ] Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C. J., Matyjaszewski K., Boyer C., *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 111, 101311
- [ 4 ] Zhang L., Zhang Z. X., Chen M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(5), 816—821
- [ 5 ] Nicolas J., Guillauneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gignes D., Charleux B., *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(1), 63—235
- [ 6 ] Lamontagne H. R., Lessard B. H., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(12), 5327—5344
- [ 7 ] Matyjaszewski K., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 211, 113001
- [ 8 ] Siegwart D. J., Oh J. K., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(1), 18—37
- [ 9 ] Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Chem-Asian. J.*, **2013**, 8(8), 1634—1644
- [ 10 ] Lee Y., Boyer C., Kwon M. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(9), 3035—3097
- [ 11 ] Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K., *Macromolecules*, **1993**, 26(11), 2987—2988
- [ 12 ] Grubbs R. B., *Polym Rev.*, **2011**, 51(2), 104—137
- [ 13 ] Bertin D., Gignes D., Marque S. R. A., Tordo P., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(5), 2189—2198
- [ 14 ] Cameron N. R., Lagrille O., Lovell P. A., Thongnuanchan B., *ACS Macro Letters*, **2012**, 1(11), 1262—1265
- [ 15 ] Ruehl J., Hill N. L., Walter E. D., Millhauser G., Braslau R., *Macromolecules*, **2008**, 41(6), 1972—1982
- [ 16 ] Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(16), 3904—3920
- [ 17 ] Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J. P., Tordo P., Gnanou Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122(25), 5929—5939
- [ 18 ] Goto A., Terauchi T., Fukuda T., Miyamoto T., *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18(8), 673—681
- [ 19 ] Destarac M., *Polym. Chem.*, **2018**, 9(40), 4947—4967
- [ 20 ] Gerard P., Couvreur L., Magnet S., Ness J., Schmidt S., *Controlled Architecture Polymers at Arkema: Synthesis, Morphology Properties of All-Acrylic Block Copolymers*, ACS Publications, Washington, DC, **2009**, 361—373
- [ 21 ] Guégain E., Guillauneuf Y., Nicolas J., *Macromol Rapid Commun.*, **2015**, 36(13), 1227—1247
- [ 22 ] Dire C., Belleney J., Nicolas J., Bertin D., Magnet S., Charleux B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46(18), 6333—6345
- [ 23 ] Guillauneuf Y., Gignes D., Marque S. R. A., Astolfi P., Greci L., Tordo P., Bertin D., *Macromolecules*, **2007**, 40(9), 3108—3114

- [24] Greene A. C., Grubbs R. B., *Macromolecules*, **2010**, *43*(24), 10320—10325
- [25] Zhu Z. C., Shan G. R., *Acta Polym. Sin.*, **2017**, (6), 930—936(朱哲成, 单国荣. 高分子学报, **2017**, (6), 930—936)
- [26] Zhu Z. C., Shan G. R., *Acta Polym. Sin.*, **2014**, (7), 908—913(朱哲成, 单国荣. 高分子学报, **2014**, (7), 908—913)
- [27] Ballard N., Aguirre M., Simula A., Agirre A., Leiza J. R., Asua J. M., van Es S., *ACS Macro Letters*, **2016**, *5*(9), 1019—1022
- [28] Ballard N., Aguirre M., Simula A., Leiza J. R., van Es S., Asua J. M., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *316*, 655—662
- [29] Tajbakhsh S., Hajiali F., Marić M., *React. Funct. Polym.*, **2021**, *167*, 105008
- [30] Dong X., Wang L., He Y., Cui Z., Fu P., Liu M., Qiao X., Shi G., Pang X., *Polym. Chem.*, **2021**, *12*(48), 7010—7015
- [31] Gella C., Ferrer È., Alibés R., Busqué F., de March P., Figueredo M., Font J., *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*(16), 6365—6367
- [32] Mirza-Aghayan M., Tavana M. M., Boukherroub R., *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*(40), 5471—5474
- [33] Mishra A., Nath A., Prakash P. P., *Mater. Today: Proc.*, **2021**, *46*(14), 6118—6121
- [34] Ehlers F., Barth J., Vana P., Vana P., Storey R., Yagci Y., Nesvadba P., Wayland B., Moad G., Goto A., Chemistry R. S. O., *Kinetics and Thermodynamics of Radical Polymerization*, Royal Society of Chemistry, London, **2013**, 1—59
- [35] Zhou Y. N., Li J. J., Wang T. T., Wu Y. Y., Luo Z. H., *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, *130*, 101555
- [36] Kreutzer J., Yagci Y., *Polymers*, **2018**, *10*(35), 1—52
- [37] Braunecker W. A., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*(1), 93—146
- [38] García Vargas M., Mendoza Aquino G., Aguilar Lugo C., López Morales S., Torres González J. E., Le Lagadec R., Alexandrova L., *Eur. Polym. J.*, **2018**, *108*, 171—181
- [39] Zhao M., Shi Y., Fu Z., Yang W., *Macromol. React. Eng.*, **2014**, *8*(8), 555—563
- [40] Li Z., Chen J., Zou G., Zhang T., Wei D., Xu X., Guan Y., Zheng A., *RSC Adv.*, **2019**, *9*(28), 16049—16056
- [41] Parkatzidis K., Truong N. P., Whitfield R., Campi C. E., Grimm-Lebsanft B., Buchenau S., Rübhausen M. A., Harrison S., Konkolewicz D., Schindler S., Anastasaki A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(3), 1906—1915
- [42] Ng G., Prescott S. W., Postma A., Moad G., Hawker C. J., Boyer C., *Macromol. Chem. Phys.*, **2023**, *224*(19), 2300132
- [43] Qiao X., Dong X., Shi G., He Y., Pang X., *Eur. Polym. J.*, **2023**, *197*, 112380

(Ed.: W, K, M)