

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.04.001

膦腈碱催化甲基丙烯酸烯丙酯的基团转移聚合反应

杨宏军,孙爱斌,柴晨琼,黄文艳,薛小强,蒋必彪

(江苏环境友好高分子材料重点实验室,常州大学 材料科学与工程学院,江苏省光伏科学与工程协同创新中心,江苏 常州 213164)

摘要:利用膦腈碱($t\text{-BuP}_4$)为催化剂在室温下催化甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的进行基团转移聚合(GTP)反应,制备含悬垂双键的线型聚合物,并通过核磁(^1H NMR)、红外(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)等对其进行分析 and 表征。结果表明 $t\text{-BuP}_4$ 催化 AMA 的 GTP 反应 1 h 内,单体转化率就接近 100%;聚合反应是通过 AMA 上的甲基丙烯酸酯双键进行,烯丙基双键不参与聚合反应;所得聚合物 Mark-Houwink 常数为 0.75;使用极性溶剂更有利于加强聚合反应的可控性。

关键词:甲基丙烯酸烯丙酯;膦腈碱;基团转移聚合;悬垂双键

中图分类号:TQ 316.34

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)04-0001-06

Phosphazene Bases Catalyzed Group Transfer Polymerization of Allyl Methacrylate

YANG Hongjun, SUN Aibin, CHAI Chenqiong, HUANG Wenyan, XUE Xiaoqiang, JIANG Bibiao
(Jiangsu Key Laboratory of Environmental Friendly Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Vinyl functional polymers have received significant attention due to their high reactivity of double bonds. However their syntheses still present challenges to keep one reactive vinyl group in each repeat unit. Here, these polymers were successfully synthesized by the phosphazene bases ($t\text{-BuP}_4$) catalyzed group transfer polymerization (GTP) of allyl methacrylate (AMA). The synthesized polymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR), and triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC). The results show that nearly 100% conversion of AMA was achieved within 1h for the $t\text{-BuP}_4$ catalyzed sys-

收稿日期:2018-02-25。

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21304010);江苏省自然科学基金项目(BK20130246)。

作者简介:杨宏军(1983—),男,山西阳泉人,博士,副教授。通讯联系人:蒋必彪(1964—),E-mail:jiangbibiao@cczu.edu.cn

引用本文:杨宏军,孙爱斌,柴晨琼,等. 膦腈碱催化甲基丙烯酸烯丙酯的基团转移聚合反应[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(4):1-6.

tem. The polymerization was processed by the reaction of the methacrylate double bonds in AMA. The Mark-Houwink parameter for the synthesized polymer is 0.75. The use of polar solvent helps to improve the level of control over the polymerization.

Key words: group transfer polymerization; phosphazene bases; allyl methacrylate; pendent allyl group

双键可以发生交联、环化、加成以及巯基-双键点击化学等反应,因此含双键聚合物的合成一直备受关注^[1-5]。不对称双烯(AMDs)的传统自由基聚合是合成含双键聚合物的常用方法,但这种方法容易交联,很难在高单体转化率下得到可溶性线型聚合物^[6-9]。AMDs 的阴离子聚合是合成含双键聚合物的有效方法。例如, Baskaran 等用 1,1-二苯基己基锂为阴离子引发剂成功引发了甲基丙烯酸对 4-乙烯基苯酯的阴离子聚合,制备了含苯乙烯双键的聚合物^[10]。但这种方法的缺点是反应需在极低温度下进行,升高温度导致副反应增加、反应不可控。基团转移聚合(GTP)是极性单体可控制聚合的一种方法。其机理是催化剂与引发剂端基的硅原子配位,使之与单体的羰基氧形成共价键后通过单体中的双键与引发剂的双键反复加成制备聚合物^[11]。由于 GTP 的聚合反应只能发生在极性双键上,因此可以通过 AMDs 的 GTP 聚合反应制备含双键线型聚合物。甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)是最常见的 AMDs 之一,其分子中甲基丙烯酸酯双键和烯丙基双键的反应活性比 $r_1/r_2 = 20$,活性相差悬殊,因此是制备含双键聚合物的理想单体^[12-13]。文章报道了膦腈碱($t\text{-BuP}_4$)催化 AMA 的基团转移聚合反应(GTP)。研究发现,单体摩尔质量千分之一的 $t\text{-BuP}_4$ 就能成功选择性催化 AMA 中的甲基丙烯酸酯双键发生聚合,得到含悬垂双键线型 PAMA。该反应在室温下进行,单体转化率接近 100%。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸烯丙酯(AMA),分析纯,aladdin 公司,氢化钙搅拌过夜后减压蒸馏后使用;甲苯(99.8%)和四氢呋喃(THF,99.8%),江苏强盛功能化学试剂有限公司,二苯甲酮作指示剂,用钠丝回流至蓝色蒸出后使用;苯甲酸(99%),膦腈碱($t\text{-BuP}_4$,0.8 mol/L)和二甲基乙烯酮甲基三甲基硅缩醛(MTS,95%),Sigma-Aldrich 公司,直接使用。

1.2 实验过程

典型聚合物的合成如下:MTS(32 μL ,0.16 mmol,1.0 equiv),四氢呋喃(1.0 g)加入到装有磁子的经火焰干燥并置换有氩气的单口烧瓶中,“冷冻-抽真空-充气”三次循环后解冻。在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下向反应瓶中加入 $t\text{-BuP}_4$ (2 μL , 1.6×10^{-3} mmol,0.01equiv)搅拌 10 min 后,将 AMA(1.0 g,7.9 mmol,50 equiv)缓慢加入到反应瓶中开始反应。1 h 后,用少量苯甲酸终止反应,用四氢呋喃溶解聚合物,并在无水甲醇中沉降,真空干燥后得到白色固体产物。

1.3 测试与表征

用美国 Waters 公司的三检测体积排阻色谱仪(TD-SEC)在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下对聚合物的分子量及分子量分布(PDI)进行表征,聚甲基丙烯酸甲酯为标样,THF 为流动相,测试流速为 1.0 mL/min;用瑞士布鲁克公司 Bruker ARX-500 核磁对聚合物结构进行表征,氘代氯仿为溶剂;用美国 Thermo 公司生产的 Nicolet 6700 型傅立叶红外吸收光谱仪对聚合物结构进行表征。

2 结果与讨论

AMA 是一种常见的不对称双烯,虽然其分子内的甲基丙烯酸酯双键的活性远高于烯丙基双键,但在 AMA 的传统自由基聚合过程中,烯丙基双键不可避免的发生自由基聚合和环化反应,致使单体转化率通常不超过 30% 体系就会交联^[14-16]。GTP 聚合只能发生在 AMA 中的甲基丙烯酸酯双键上,因此能有效避免烯丙基双键发生反应,从而得到含悬垂双键的线型 PAMA。首先以 MTS 为引发剂, $t\text{-BuP}_4$ 为催化剂研究了 25 °C 下,配方为 $n(\text{AMA})/n(\text{MTS})/n(t\text{-BuP}_4) = 50:1:0.01$ 时 AMA 的 GTP 反应。对单体转化率的跟踪测试表明,聚合反应 10 min,AMA 的转化率就高于 99%,说明该聚合反应具有很高的活性。合成的聚合物可以溶解在四氢呋喃、丙酮和甲苯等溶剂中,说明体系未交联。

图 1 给出了聚合物 PAMA-1 的核磁氢谱图。各峰的归属如图所示, $\delta = 3.7$ 对应于引发剂上与酯键相连的甲基的质子峰 a; $\delta = 5.3$ 和 $\delta = 5.9$ 对应于 AMA 上烯丙基双键的质子峰 b 和 c; $\delta = 4.5$ 归属于与烯丙基双键相连的亚甲基上的质子峰 d,三者峰面积比约为 50:10:1.5,与理论值一致。 $\delta = 0.8 \sim 1.3$ 归属于 AMA 上甲基质子峰 e; $\delta = 1.6 \sim 2.1$ 归属于甲基丙烯酸酯双键打开后形成的亚甲基的质子峰 f; $\delta = 1.5$ 为氯仿中的水的质子峰,结果见表 1。由图 1 可以看出,对应单体中甲基丙烯酸酯的双键,化学位移在 $\delta = 5.6$ 和 $\delta = 6.2$ 处的质子峰完全消失,而烯丙基双键的质子峰则完全保留;且通过 AMA 上甲基质子峰 e 与其上双键末端氢 b 的质子峰的面积比约为 3:2,可以看出反应中烯丙基

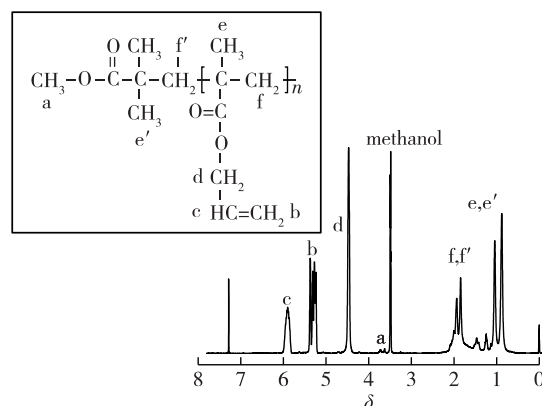


图 1 PAMA-1($n(\text{AMA})/n(\text{MTS})/n(t\text{-BuP}_4) = 50:1:0.01$)的 ^1H NMR 谱图

表 1 PAMA-1 的核磁氢谱数据

标号	位置	化学位移	相对面积
a	$\text{CH}_3\text{OCO}-$	3.7	1.0
b	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-$	5.3	91.6
c	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-$	5.9	46.0
d	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-$	4.5	90.2
e	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	0.8~1.3	94.2
f	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	1.6~2.1	144.8

上双键完全没有参与反应,也未发生环化聚合等副反应。由此可见 AMA 单体通过打开甲基丙烯酸酯的双键发生聚合,且其上烯丙基的双键不参与反应,实现了其选择性的聚合。

图 2 给出了聚合物 PAMA-1 和单体 AMA 的红外图。通过对比发现,聚合物在 3085 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,分别对应于烯丙基的碳碳骨架伸缩振动吸收峰和碳氢弯曲振动吸收峰;而在 814 cm^{-1} 处没有发现甲基丙烯酸上双键的吸收峰。说明成功催化 AMA 上甲基丙烯酸酯的双键进

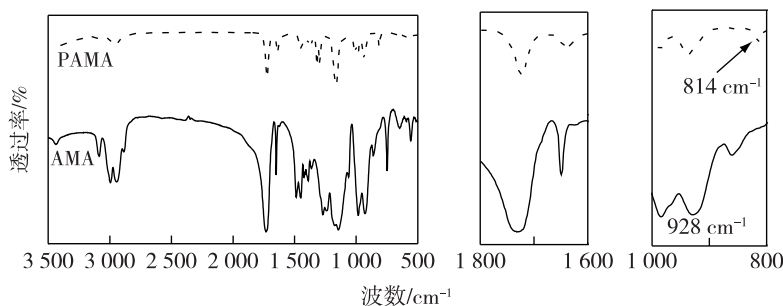


图 2 所得聚合物 PAMA-1 与单体 AMA 的红外光谱

行聚合并将烯丙基的双键保留了下来。由聚合物 PAMA 的红外吸收图谱可以看出,共聚物在 $1\,750\sim 1\,850\text{ cm}^{-1}$ 处并没有出现明显的吸收峰,说明膦腈($t\text{-BuP}_4$)催化条件下 AMA 中的烯丙基双键并未发生环化聚合作用,这与核磁分析结果一致。

图 3 给出了聚合物 PAMA-1 的三检测 GPC 图。从图中可以看出示差检测器、粘度检测器和光散射检测器检测聚合物的信号峰型一致,都为对称的单峰。假设聚合反应过程中有少量单体的甲基丙烯酸酯双键和烯丙基双键都参与反应,即起到交联剂的作用,则聚合物中会有高分子质量组分出现。由于光散射信号对高分子质量组分敏感,其必定会被光散射检测器捕捉到。而图 3 所示光散射检测器所得型号并未出现高分子质量组分,进一步证明聚合反应中只有甲基丙烯酸酯双键参加反应。

为进一步表征聚合物的线型结构,对聚合物进行了黏度测试。图 4 给出了聚合物 PAMA-1 的 Mark-Houwink 曲线。从图中可以看出聚合物不同组分的特性黏度 $[\eta]$ 与分子质量呈良好的线性关系,而且测得的 Mark-Houwink 常数 α 为 0.75。

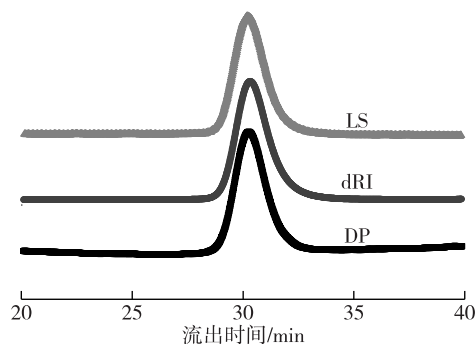


图 3 聚合物 PAMA-1 的三检测 GPC 图

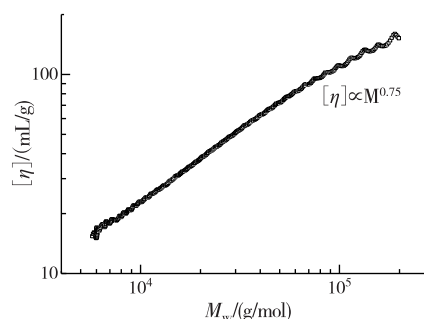


图 4 聚合物 PAMA-1 的 Mark-Houwink 曲线

根据实验结果和已有报道^[11],推测反应机理如图 5 所示。在反应过程中,首先通过 $t\text{-BuP}_4$ 的催化,MTS 上的三甲基转移到单体 AMA 的羰基上,引发剂双键上带有负电性的 α 碳原子与单体上带有正电性的双键 α 碳原子加成,新生成的中间体的端基上重新产生一个三甲基硅氧基和一个双键。此中间体产物的一端仍与 MTS 有类似的结构,可与 AMA 的羰基氧原子进一步发生加成反应。这种反应反复进行直至单体被消耗完毕,最后得到高聚物。

以上研究表明膦腈碱能成功催化 AMA 的基团转移聚合反应,在高转化率下制备线型聚合物。在此基础上,本文还研究了反应条件对聚合反应的影响。从表 2 可以看出,将催化剂的用量从 0.01 增加到 0.04 后,所得聚合物(PAMA-2)的分子质量分布从 1.13 变宽至 2.03。图 6 给出了由示差检测器测得的聚合物 PAMA-2 的 GPC 信号。

从图中可以明显的看出聚合物的峰型不再是对称的单峰,说明催化剂用量增加会导致副反应的增加。

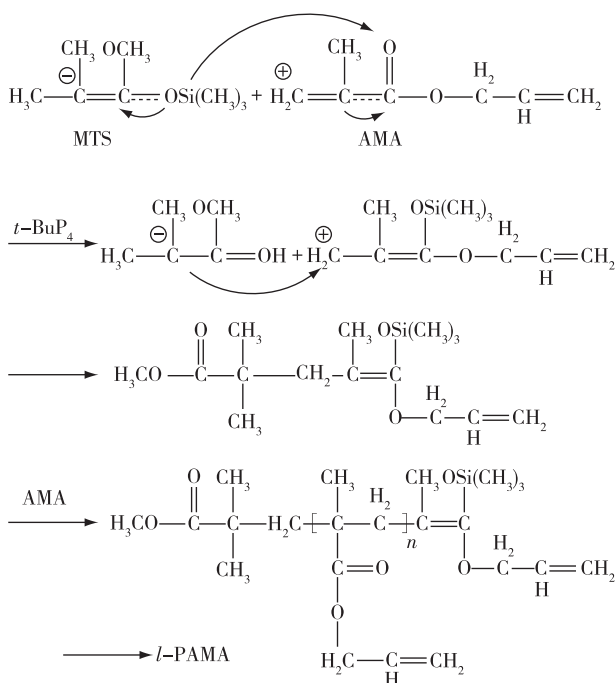


图 5 $t\text{-BuP}_4$ 催化 AMA 基团转移聚合机理

从表 2 还可以看出,增加单体与催化剂的比,聚合物的分子质量增加,说明可以通过改变单体和引发剂的用量对聚合物的分子质量进行调控。

表 2 通过基团转移聚合合成的 PAMA 的分子质量

编号	$n(\text{AMA})/n(\text{MTS})/n(t\text{-BuP}_4)$	溶剂	转化率 ¹⁾ /%	$M_{n(\text{SEC})}$ ²⁾ /(10 ³ g/mol)	M_w/M_n
PAMA-1	50/1/0.01	THF	>99	1.75	1.13
PAMA-2	50/1/0.04	THF	>99	1.77	2.03
PAMA-3	100/1/0.01	THF	>99	3.35	1.39
PAMA-4	50/1/0.01	Tol	>99	2.13	1.29

1)通过核磁氢谱计算得到;2)通过 TD-SEC 检测得到。

溶剂对聚合反应有很大影响。从表 2 中可以看出,使用 THF 为溶剂时,所得聚合物的分子质量分布只有 1.13。将 THF 换做甲苯,所得聚合物的分子量分布增加到 1.29。说明以阴离子型膦腈碱为催化剂,选择给电子体的 THF 为溶剂有助于聚合反应的可控性。

以上研究表明膦腈碱能成功催化甲基丙烯酸烯丙酯的基团转移聚合反应,制备含悬垂双键的聚合物。在此基础上更进一步通过巯基-双键点击化学反应对所制备聚合物 PAMA-2 的双键进行修饰和功能化。此处所用的硫醇是 2-巯基乙醇。

图 7 给出了经“巯基-双键”点击反应修饰前后聚合物的¹H NMR 图。从图上可以看出,在 $\delta = 6.03$ 和 $\delta = 5.40$ 处归属于 AMA 结构单元中烯丙基侧基的质子峰经改性反应后完全消失。而且, $\delta = 4.63$ 处归属于 AMA 结构单元中与双键相邻的亚甲基在反应后移动到了 $\delta = 4.21$ 处。这些都说明用 2-巯基乙醇经点击化学改性聚合物 PAMA 时可行的。

3 结 论

以膦腈碱($t\text{-BuP}_4$)为催化剂成功利用基团转移聚合的方法,在室温下对 AMA 进行选择性的聚合,一步法合成了侧链含有大量悬垂双键的线型聚合物。本反应中反应速率快,单体转化率较高,且分子质量分布较窄。反应过程中烯丙基双键不参与反应并完全保留在聚合物上,而甲基丙烯酸上的双键完全反应。所得到的聚合物分子质量会随单体 AMA 投料量的增大而增大。本反应体系中,以极性更高的 THF 为溶剂更有利于聚合反应的可控性。

参考文献:

[1]JONG L, STEIN R S. Synthesis characterization and rubber elasticity of end-linked poly(tetrahydrofuran) elastomer

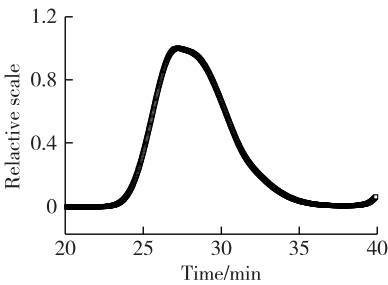


图 6 聚合物 PAMA-2 的 GPC-dRI 图

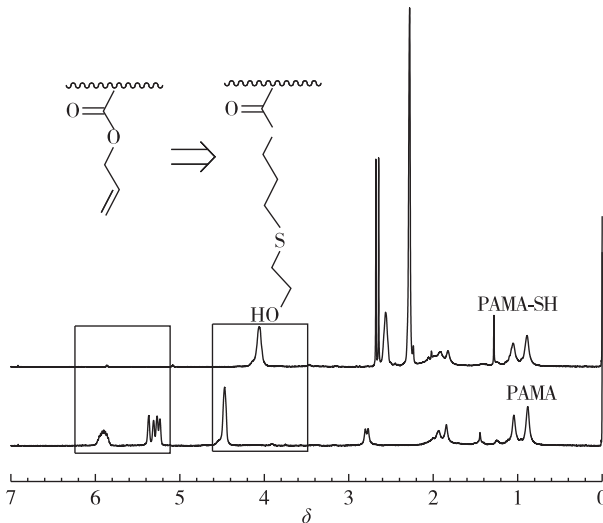


图 7 聚合物 PAMA-2 与羟基乙醇反应前后的¹H NMR 谱图

- [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(9): 2323-2329.
- [2] IWAHARA T, KUSAKABE M, CHIBA M, et al. Curing system involving SiH-containing organic oligomers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50(5): 825-833.
- [3] YANG H J, ZHANG G Z, JIANG B B. A versatile strategy for synthesis of hyperbranched polymers with commercially available methacrylate inimer[J]. *RSC Advances*, 2015, 5, 60401-60408.
- [4] 杨宏军, 柏涛, 蒋必彪, 等. 含悬垂双键超支化聚合物的一步法合成[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2016, 28(2): 14-19.
- [5] YANG H J, BAI T, JIANG B B. Facile synthesis of functional copolymers with pendant vinyl groups by using asymmetrical divinyl monomers[J]. *Journal of the Applied Polymer Science*, 2015, 132: 42758.
- [6] CHEN G H, MA X S, GUAN Z B. Synthesis of functional olefin copolymers with controllable topologies using a chain-walking catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 6697-6704.
- [7] TAI H Y, TOCHWIN A, WANG W X. Thermoresponsive hyperbranched polymers via In Situ RAFT copolymerization of peg-based monomethacrylate and dimethacrylate monomers[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51: 3751-3761.
- [8] YANG H J, BAI T, JIANG B B. A simple route to vinyl-functionalized hyperbranched polymers: self-condensing anionic copolymerization of allyl methacrylate and hydroxyethyl methacrylate[J]. *Polymer*, 2015, 72: 63-68.
- [9] DONG Z M, LIU X H, TANG X L. Synthesis of hyperbranched polymers with pendent norbornene functionalities via RAFT polymerization of a novel asymmetrical divinyl monomer[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 4596-4603.
- [10] MOHAN Y M, RAGHUNADH V, BASKARAN D. Reactive polymers bearing styrene pendants through selective anionic polymerization of 4-vinylbenzyl methacrylate[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 3387-3394.
- [11] KAKUCHI T, CHEN Y G, KITAKADO J. Organic superbase as an efficient catalyst for group transfer polymerization of methyl methacrylate[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 4641-4644.
- [12] XU T Q, LIU J H, LU X B. Highly active half-metallocene yttrium catalysts for living methacrylate[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 7428-7434.
- [13] 杨宏军, 钱小磊, 蒋必彪等. 膦腈碱催化甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸甲酯的负离子共聚反应[J]. *高分子学报*, 2015(5): 550-553.
- [14] MATSUMOTO A, ASAI S, HIROYUKI A. Free-radical crosslinking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds 1. Gelation in the polymerization of allyl methacrylate[J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2735-2741.
- [15] MATSUMOTO A, ASAI S, HIROYUKI A. Free-radical cross-linking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds 2. Steric effect on gelation in the copolymerizations of allyl methacrylate with several alkyl methacrylates[J]. *Eur Polym J*, 2002, 38: 863-868.
- [16] GUAN Z. Control of polymer topology through transition-metal catalysis: synthesis of hyperbranched polymers by cobalt-mediated free radical polymerization[J]. *J AM Chem Soc*, 2002, 124: 5616-5617.

(责任编辑:李艳)