

甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯的 CuX/PMDETA 催化氧化聚合*

展 燕 倪灿艳 夏有贵 陈华峰 翟光群** 孔立智

(江苏工业学院材料科学与工程系 常州市高分子材料重点实验室 常州 213164)

摘 要 在添加一定浓度的 CuX (X = Cl/Br)/五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)后,甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)于室温下只需暴露于空气中即可聚合形成 PDMAEMA. 通过一系列对比试验验证了该过程的催化氧化聚合特征,通过改变催化剂浓度与反应温度等反应条件,利用气相色谱、核磁共振和凝胶渗透色谱研究了该聚合过程的动力学和所得 PDMAEMA 的结构. 结果表明,单体转化率与所得聚合物分子量均随反应时间的延长而逐渐增加,过高或者过低浓度的 CuX/PMDETA 均无法催化该聚合过程,所得聚合物具有与普通线型 PDMAEMA 类似的化学结构. 我们提出了一个假设性的机理以解释此现象.

关键词 甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA),催化氧化聚合,五甲基二乙基三胺

氧化聚合即氧气分子(O₂)存在下的自由基聚合^[1]. 除了苯胺、2,6-二甲基苯酚等含活泼氢的单体可以通过氧化偶合聚合形成聚苯胺、聚苯醚等之外^[2-4],很早以前,人们就注意到苯乙烯等不饱和单体也可以在 O₂ 存在下通过自由基诱导或者直接加热形成聚过氧化物^[5,6];低密度聚乙烯的合成也被认为是少量氧气与乙烯在高温下先形成过氧化低聚物,后者分解产生自由基引发乙烯的连锁聚合^[5,6]. 在 20 世纪的 80 ~ 90 年代, Kishore^[7-10]研究了偶氮类引发剂引发 O₂ 与乙烯基类单体,如苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)等的氧化聚合,生成聚过氧化物;Okamoto 与 Matsumoto 则分别报道了可见光或紫外诱导乙烯基或山梨酸酯类单体与 O₂ 的自由基共聚合,生成聚过氧化物^[11-15].

1997 年之后, Kishore 于室温下以 Co(II)/卟啉或 Co(II)/酞菁复合物催化了 MMA 等与 O₂ 的自由基共聚合,制备了一系列聚过氧化物^[16-23]. 结果表明,在一定投料比情况下,乙烯基单体可以与 O₂ 发生交替共聚. Kishore^[24,25]更进一步利用此类聚过氧化物作为大分子多官能度过氧类引发剂引发其它单体的共聚合,最终得到嵌段共聚物. Mathias 发现,在不加入引发剂的情况下, CuBr/PMDETA 络合物在少量空气存在下能催化甲基丙烯酸苯乙酯(PEMA)的活性聚合,作

者认为这是由于 CuBr/PMDETA 与 O₂ 形成了氧化性复合物,与 PMDETA 形成氧化还原体系,引发了 PEMA 的自由基聚合^[26]. 但是作者也发现 CuBr₂/PMDETA 也能引发类似的聚合^[26]. Zhu 在进行 St 或 MMA 的可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)中发现,在加入一定量 O₂ 情况下,不加入引发剂也能够得到相应聚合物,且分子量维持窄分布. 作者认为, O₂ 通过形成过氧化物参与链引发步骤^[27,28].

DMAEMA 是应用最广的水溶性甲基丙烯酸酯单体之一,可以通过普通自由基聚合、活性负离子聚合、基团转移聚合、稳定自由基聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)、RAFT 等形成 PDMAEMA. 在进行 DMAEMA 的水相 ATRP 研究中,我们发现,将 CuX(X = Cl 或 Br)/PMDETA 与 DMAEMA 简单混合,于室温下暴露空气中,混合物即变黏稠并最终失去流动性.

在类似条件下,如果 DMAEMA 未经精制(含有阻聚剂)、或不加入 CuX、或加入大量 CuX₂、或反应体系反复且充分通 N₂ 或 Ar、或不加入 PMDETA 等,均不发生明显变化. 由此可以认为,此过程为典型的催化氧化聚合. 我们也进行了类似条件下 MMA 或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的实验,但是均不发生聚合,这意味着这个鲜被报告过的现象可能是 DMAEMA 等少数单体所独有

* 2009-02-11 收稿, 2009-03-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674033)、江苏省自然科学基金(基金号 BK2008142)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhai_gq@em.jpu.edu.cn

的. 本文报道了催化剂浓度、反应温度等对该催化氧化聚合的影响, 并企图探索其机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂

DMAEMA, 工业级, 无锡新宇化工有限公司, 经减压蒸馏后使用; PMDETA, 工业级, 溧阳蒋店化工有限公司, 直接使用; CuCl, 分析纯, 上海科昌精细化学品公司, 提纯后待用; CuBr, 化学纯, 上海振欣试剂厂, 提纯后待用.

1.2 DMAEMA 催化氧化聚合

将准确称量的 CuCl/PMDETA₃ 络合物(表示 [PMDETA]:[CuCl] 固定为 3:1)、20 mL DMAEMA 加入到一个 50 mL 烧瓶中, 加入转子, 密闭后放入 30℃ 水浴中, 在不同时刻取样, 用气相色谱(GC, 以 DMSO 为内标)或核磁共振(¹H-NMR)跟踪单体或双键转化率, 以凝胶渗透色谱(GPC)跟踪聚合物分子量随反应时间的变化. 待体系失去流动性, 为了将聚合物分离, 利用 PDMAEMA/水体系的 LCST 型相分离行为, 将反应后的混合物倒入大量去离子水中, 待充分溶解后将溶液迅速转移至 70℃ 水浴中, 体系迅速变混浊, 乳白色黏稠聚合物沉淀析出^[29]. 取出后于 45℃ 烘箱内干燥, 即得到白色或淡黄色的 PDMAEMA.

1.3 表征与测试

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 都于 CDCl₃ 中在 Bruker DMX-500M 型 NMR 波谱仪上进行; GPC 装置包括 Waters 515 泵、2414 RI 检测器、Breeze 工作站, 柱温 35℃, 流动相为 THF、流速 1 mL/min, 以单分散 PS 为标样进行校准.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对聚合的影响

2.1.1 催化剂浓度对聚合的影响 首先考察了不同络合剂同 CuCl 形成的络合物的催化效果, 结果发现, 在类似情况下, 使用常见的四甲基乙二胺或 2,2'-联吡啶等, 暴露于空气 24 h 后, 体系黏度没有明显变化, 也不能分离得到聚合物, 可见使用二齿络合剂都无法催化该过程; 而使用三齿的 PMDETA 则在一定浓度范围内能顺利催化该过程, 并可以分离得到 PDMAEMA. 在前期工作中已经证实不加入催化剂聚合无法进行, 因此随后我们研究了不同 CuCl/PMDETA₃ 浓度对聚合反应

速率的影响, 结果如图 1 所示.

由图 1 可见, 在以上浓度范围内, CuCl/PMDETA₃ 的加入可导致单体随着反应时间的延长不断转化为聚合物, 并且当 CuCl/PMDETA₃ 浓度由 5.1×10^{-6} mol/L 增加到 2.9×10^{-3} mol/L 时, 反应速率随着催化剂浓度的增加而逐渐变快; 但当 CuCl 浓度由 2.9×10^{-3} mol/L 提高到 2.9×10^{-2} mol/L 时, 反应速率反而逐渐减小. CuCl/PMDETA 也是最常用的 ATRP 催化体系之一, 一般情况下, 加入量越大则体系的聚合反应速度也越快. 但图 1 显示, 在低浓度范围内, 增大催化体系浓度可以提高反应速率, 但进一步增大则反而会导致反应速率出现显著下降. 这显示 CuCl/PMDETA₃ 络合物在此过程中的作用不仅不同于 ATRP 中的还原剂, 也不同于 Co(II)/卟啉或 Co(II)/酞菁复合物在催化氧化聚合中的可逆氧载体作用.

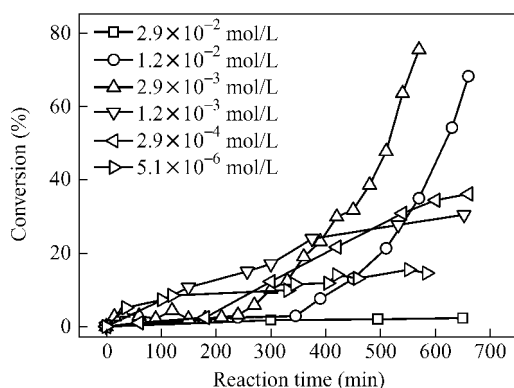


Fig. 1 Time-conversion profiles at different CuCl/PMDETA₃ concentration, 30°C

表 1 显示的是以上实验中所得 PDMAEMA 的分子量数据, 所得 PDMAEMA 的 M_n 一般 $> 10^4$. 由表 1 也可见 CuCl/PMDETA₃ 浓度对分子量的影响与对聚合速率的影响相似, 所得 PDMAEMA 的分子量随催化剂浓度的上升先逐渐增加然后减小; 另一方面, 分子量分布都较宽. 通过普通自由基聚合制备得到的聚合物的分子量分布一般不超过 2.0; 另一方面, Kishore 通过催化氧化聚合所得聚合物的 PDI 通常也低于 1.5. 以上结果显示, CuCl/PMDETA₃ 催化 DMAEMA 的氧化聚合机理不仅不同于普通的热诱导自由基聚合, 也不同于 Co(II)复合物催化氧化聚合.

Table 1 GPC data of PDMAEMA prepared at different $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ concentration

Exp.	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	[$\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$] (mol/L)	Time ^a (min)	M_n	M_w	PDI
1	30	2.9×10^{-2}	780	6.2×10^3	1.2×10^4	1.9
2	30	1.2×10^{-2}	630	3.7×10^4	1.2×10^5	3.3
3	30	2.9×10^{-3}	630	9.4×10^4	3.4×10^5	3.5
4	30	1.2×10^{-3}	657	1.9×10^5	3.2×10^5	2.8
5	30	2.9×10^{-4}	660	2.1×10^4	4.9×10^4	2.3
6	45	2.9×10^{-3}	220	1.6×10^5	5.1×10^5	3.3
7	60	2.9×10^{-3}	60	4.2×10^4	8.1×10^4	2.0

a The time the mixture lost the fluidity

为了进一步考察反应过程中 PDMAEMA 分子量的变化,利用 GPC 测定了不同 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 浓度下反应过程中分子量随时间的变化.图 2 显示的是 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 浓度为 1.2×10^{-2} mol/L 时所得 PDMAEMA 的分子量随转化率的变化,以及不同反应转化率下所得 PDMAEMA 的 GPC 淋洗图.

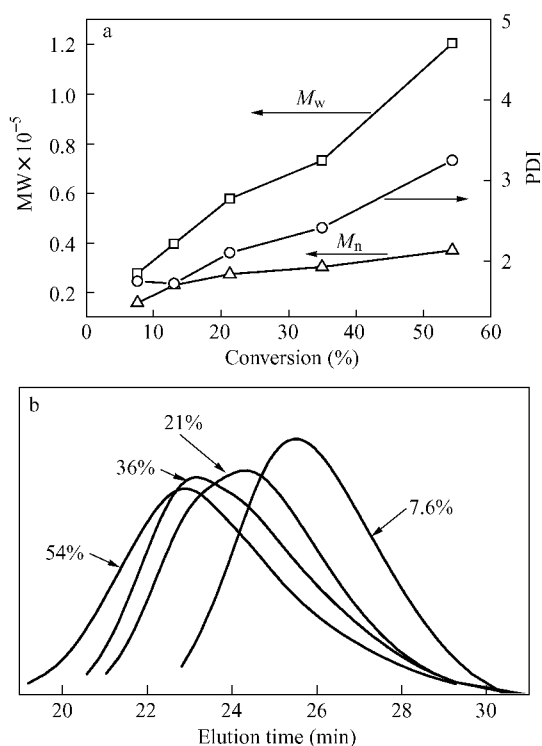


Fig. 2 (a) M_n , M_w and PDI and (b) GPC elutograms of PDMAEMA at different conversion of Exp. 2

从图 2(a)可知,该聚合过程在低转化率下已经生成了高分子量的 PDMAEMA,并且其分子量与 PDI 都随转化率上升而增加.普通自由基聚合中,聚合物分子量与反应时间关系不大,延长反应时间只提高单体转化率.图 2(a)显示,与已报道的乙烯基单体氧化聚合不同^[16-23], $\text{CuCl}/$

PMDETA_3 催化 DMAEMA 的氧化聚合所生成 PDMAEMA 的分子量随转化率的上升而增加,这显示在聚合过程中,在反应初期就形成的 PDMAEMA 还将参与聚合.图 2(a)也显示,此过程所得 PDMAEMA 的分子量分布显著宽于通过活性聚合、 $\text{Co}(\text{II})$ 络合物催化氧化聚合或热引发 RAFT 聚合所得聚合物,这进一步说明此过程的机理不同于以上过程.图 2(b)显示的是不同转化率下 PDMAEMA 的 GPC 淋洗图,可见 M_n 随着单体转化率的上升而逐渐提高,但是所有样品的 GPC 淋洗图均出现明显的拖尾现象,说明所得聚合物均含有低聚物.其它催化剂浓度下进行的分子量测定也得到类似结果.

结合图 2(a)与图 2(b)的结果,可以认为,一方面聚合过程中形成的 PDMAEMA 参与了链增长反应,从而导致所得 PDMAEMA 的 M_n 随着反应时间的延长、单体转化率的上升而逐渐上升,另外一方面,由于动力学原因,只有部分 PDMAEMA 参与了链增长,从而导致所得聚合物的分子量随着反应时间的延长而不断增加但 GPC 淋洗图仍保持明显拖尾.

2.1.2 反应温度对聚合的影响 我们还研究了反应温度对聚合反应动力学的影响.在将 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 浓度固定 2.9×10^{-3} mol/L 的情况下,改变水浴温度,研究了反应温度对该催化氧化聚合动力学的影响,结果如图 3 所示.

由图 3 可知,此催化氧化聚合在以上温度范围内均可发生,而且反应温度对聚合反应速率有着非常明显的影响.于 30°C 下反应 570 min 转化率达到 75%,于 45°C 反应 220 min 转化率达到 73%,而于 60°C 下反应 60 min 即达到 69%,体系已经失去流动性.尽管 Zhu 也进行过 MMA 的热引发 RAFT 聚合,但其在 80°C 下尚需 40 h ^[27],可见 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 络合物的加入显著提高了链

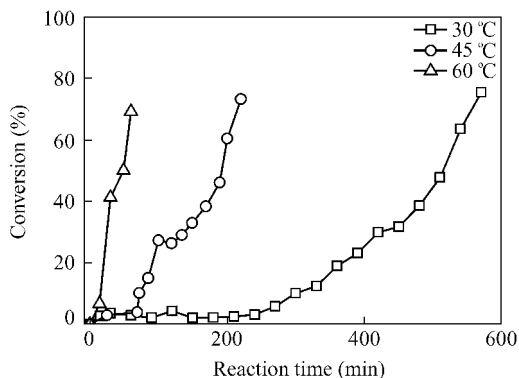


Fig. 3 Time-conversion profiles of CuCl/PMDETA_3 -catalyzed oxidative polymerization of DMAEMA at different temperatures

$[\text{CuCl/PMDETA}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

引发步骤反应速率常数. 另外, O_2 在此反应中不可缺少, 并且 CuCl/PMDETA 无法催化 MMA 或 HEMA 的氧化聚合, 因此 O_2 与 DMAEMA (尤其是后者的二甲氨基) 也参与了生成自由基的反应.

在自由基聚合的基元反应中, 链引发步骤的活化能比链增长与链终止步骤的活化能高约 0.5 ~ 1 个数量级, 因此提高反应温度对链引发反应速率影响更明显. 由此, 我们认为此聚合过程中提高温度导致反应速率增大主要是由于链引发速率显著加快. 从表 1 中可以看出提高反应温度在一定范围内也能提高聚合物分子量. 如反应温度为 30°C 时, 当反应体系失去流动性时所得产物 M_n 为 9.4×10^4 ; 温度为 45°C 时, 则产物的 M_n 增至 1.6×10^5 , 但是如果进一步提高反应温度, 则所得 PDMAEMA 的 M_n 下降至 4.2×10^4 .

为了进一步考察不同温度下反应过程中 PDMAEMA 分子量随单体转化率的转变, 分别利用 GC 与 GPC 跟踪单体转化率与分子量及分子量分布随时间的变化, 图 4 (a) 与图 4 (b) 显示的分别是 60°C 下 (Exp. 7) 反应过程中 M_n 、 M_w 与 PDI 随单体转化率的变化, 以及不同转化率下所得 PDMAEMA 的 GPC 淋洗图.

从图 4 可知, 与在 30°C 进行的聚合 (见图 2) 类似, 不仅所得 PDMAEMA 的分子量都随着单体转化率的上升而增加, 分子量呈宽分布, 而且所有样品的 GPC 均有较明显拖尾, 仍然有大量低聚物未参与反应. 此结果表明, 在实验温度范围内, CuCl/PMDETA 催化的 DMAEMA 氧化聚合具有共同动力学特征和机理.

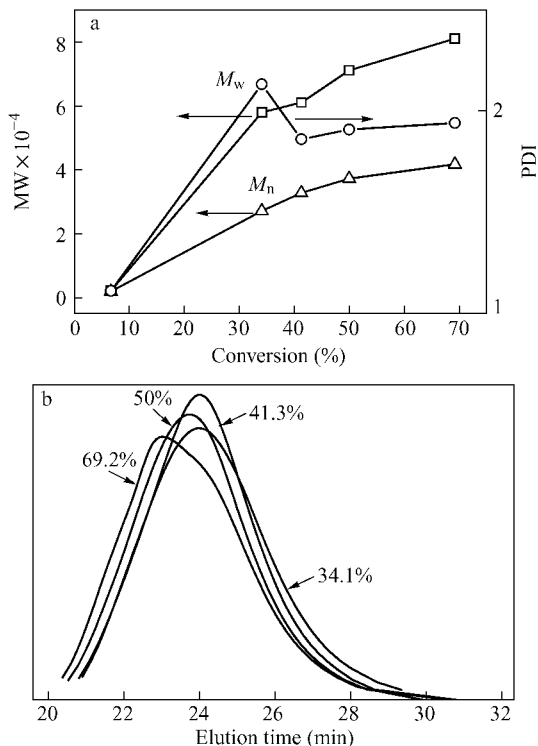


Fig. 4 M_n , M_w and PDI (a) and GPC elutograms of PDMAEMA at different conversion (b)

60°C $[\text{CuCl/PMDETA}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (Exp. 7)

2.1.3 催化体系对聚合的影响 为了考察催化剂种类对聚合过程的影响, 我们又做了如下反应. 反应温度固定为 30°C , CuX/PMDETA_3 ($X = \text{Cl}$ 或 Br) 的浓度固定 $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 单体转化率随时间的变化如图 5 所示.

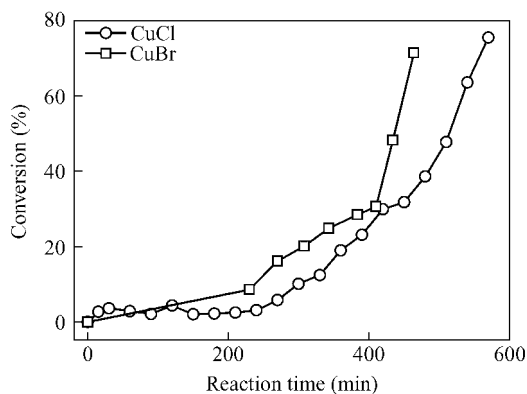


Fig. 5 Time-conversion profiles of CuX ($X = \text{Cl}$ or Br)/ PMDETA_3 -catalyzed oxidative polymerization of DMAEMA

30°C , $[\text{CuX/PMDETA}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

由图 5 可知, 在相同条件下 CuBr/PMDETA_3 催化的聚合过程表现出更快的反应速率. 图 6 显示的是 30°C 下 CuBr/PMDETA_3 浓度为 2.9×10^{-3}

mol/L 时进行的聚合反应中分子量与分子量分布随单体转化率的变化,以及不同转化率下所得样品的 GPC 淋洗图。

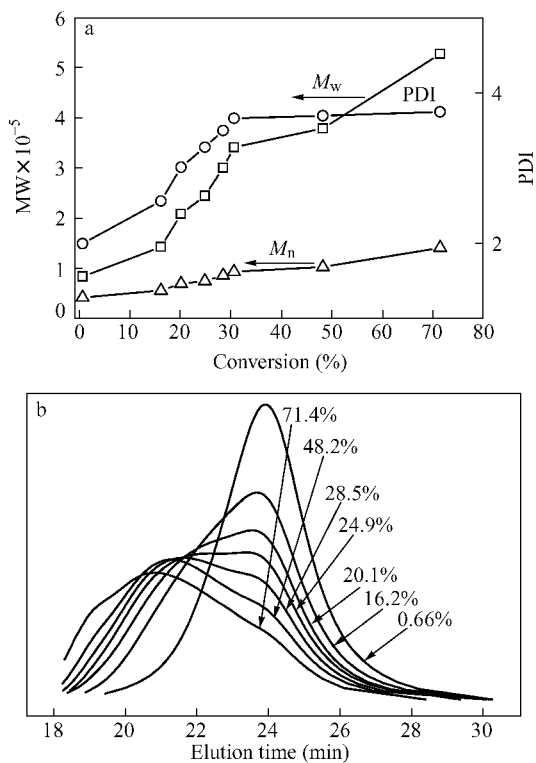


Fig. 6 (a) M_n , M_w and PDI and (b) GPC elutograms of PDMAEMA at different conversion

30°C , $[\text{CuBr}/\text{PMDETA}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

由图 6 可以看出,与 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 催化过程一样, $\text{CuBr}/\text{PMDETA}_3$ 催化的 DMAEMA 氧化聚合也具有类似的特征,即聚合物分子量随着单体转化率的上升而逐渐增加,且所得聚合物的分子量较宽。但是同前者相比,后者在类似条件下所得 PDMAEMA 的 M_n 更高,GPC 淋洗图显示拖尾现象也随着转化率的提高而逐渐减小,这显示使用 $\text{CuBr}/\text{PMDETA}_3$ 更有利于 PDMAEMA 参与链增长,从而导致在转化率较高情况下所得 PDMAEMA 中的低分子量低聚物较少。此外,这可能也表明聚合前后阶段存在不同的聚合机理,前期类似于 ATRP 活性聚合,后期可能是多种机理结合,从而导致分子量分布明显变宽。

2.2 聚合物结构的表征

为了探索可能的机理,我们首先利用 $^1\text{H-NMR}$ 来跟踪聚合体系在聚合过程中各特征共振峰的变化,图 7 显示的是典型的 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3$ 催化 DMAEMA 的氧化聚合体系不同反应时间的 $^1\text{H-NMR}$

NMR 波谱图。

反应体系在不同时刻的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图显示,随着反应的进行,DMAEMA 的双键不断消失,加成而成为饱和的 PDMAEMA;而在聚合几乎完全停止之后所得聚合物的所有特征峰均可对应普通的线型 PDMAEMA。利用不同时刻 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图计算出不同时刻的双键转化率略小于 GC 测定出的相应单体转化率,这个差距意味着 DMAEMA 可能参与了除双键加成之外的其它反应。由 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图可知,即使在双键特征峰几乎完全消失之后,所得产物仍未出现新的特征峰。我们也比较了利用普通自由基聚合制备的线型 PDMAEMA 与通过以上过程制备 PDMAEMA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱图,但类似地,后者也未出现明显的其它特征峰。

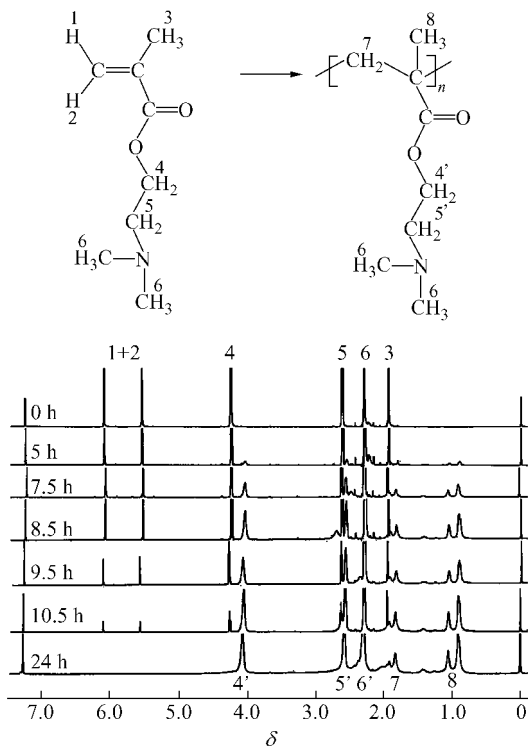


Fig. 7 $^1\text{H-NMR}$ spectra and peak assignment of the reacting mixture

30°C , $[\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

2.3 机理的分析

Mathias 在进行 PEMA 的 ATRP 时认为, CuX/PMDETA 与化学计量加入的 O_2 形成了过氧化复合物,后者可将 PMDETA 中胺甲基的 C—H 氧化成自由基^[26]。在我们进行此课题研究的同时,Matyjaszewski 报道了 DMAEMA 的基于电子转移活化剂再生的 ATRP (ARGET-ATRP)^[30],他认为

DMAEMA 的二甲氨基起到还原剂的作用, Matyjaszewski^[30]与 Shen^[31]都认为在此过程中, O_2 只起到将 $Cu(I)/L$ 不可逆地氧化成 $Cu(II)/L$, $Cu(II)/L$ 将叔胺氧化成胺阳离子自由基, 但这无法解释实验中所观察到的通入 O_2 反而加快聚合反应这个现象. 另外, 丘坤元在研究过氧化物-胺

类氧化还原引发体系的引发机理后认为, 芳香族胺类被氧化成生成胺正离子自由基, 而脂肪族胺类则是将胺甲基的 $C-H$ 氧化成自由基^[32].

结合本实验所观察到的现象, 我们提出以下机理来解释实验过程中的发现, 如图 8 所示.

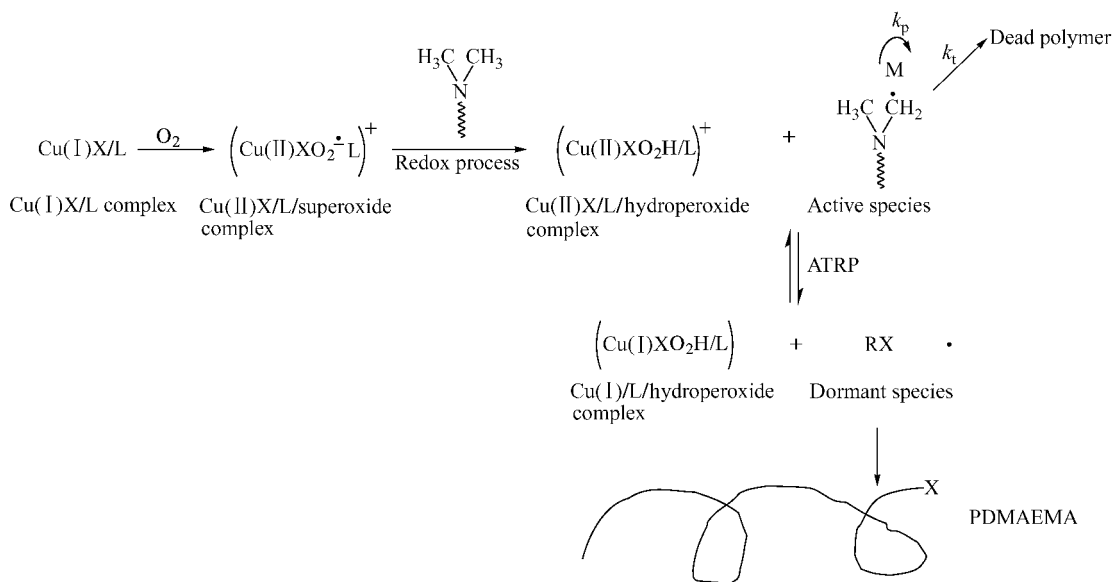


Fig. 8 Plausible mechanism of the $CuX/PMDETA$ -catalyzed oxidative polymerization of DMAEMA

3 结论

在进行 DMAEMA 的 ATRP 中发现, 只需将一定量 CuX ($X = Cl$ or Br)/PMDETA 溶解于 DMAEMA 并暴露于空气中即可发生聚合, 经过对实验条件的摸索、聚合动力学研究与聚合物结构分析, 我们得出结论(1)这是一个 $CuX/PMDETA$ 催化 DMAEMA 的氧化聚合, $CuX/PMDETA$ 络合物、DMAEMA 与 O_2 参与了自由基的产生(2)聚

合过程形成的 PDMAEMA 可参与进一步的聚合, 且具有线型结构(3) $CuX/PMDETA$ 在此聚合过程发挥双重作用, 在较低浓度下可催化聚合, 但是在高浓度范围内则以更快速率被不可逆地氧化成 $Cu(II)/PMDETA$, 起到阻聚剂的作用(4)通过对 $CuX/PMDETA$ 浓度的控制, 可以在室温且不用除氧的条件下获得几乎没有颜色、相对分子量超过 10^5 的 PDMAEMA.

REFERENCES

- Jayanthi S, Kishore K. *Macromolecules*, 1996, 29, 4846 ~ 4852
- Li X G, Huang M R, Duan W, Yang Y L. *Chem Rev*, 2002, 102, 2925 ~ 3030
- Li Jiuming(李久明), Zhu Ying(朱英), Xie Qiang(解强), Wan Meixiang(万梅香), Jiang Lei(江雷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008(11): 1049 ~ 1054
- Hay A S. *Prog Polym Sci*, 1999, 24, 45 ~ 80
- Bhanu V A, Kishore K. *Chem Rev*, 1991, 91, 99 ~ 117
- Kishore K, Mukundan T. *Prog Polym Sci*, 1990, 15, 475 ~ 505
- Mukundan T, Kishore K. *Macromolecules*, 1987, 20, 2382 ~ 2385
- Murthy K S, Kishore K. *Euro Polym J*, 1997, 33, 441 ~ 446
- Murthy K S, Kishore K, Mohan V K. *Macromolecules*, 1996, 29, 4853 ~ 4858
- Jayaseharan J, Kishore K. *Macromolecules*, 1997, 30, 3958 ~ 3964

- 11 Nakano T ,Nakagaea O ,Yade T ,Okamoto Y. *Macromolecules* 2003 ,36 :1433 ~ 1435
- 12 Matsumoto A ,Ishizu Y ,Yokoi K. *Macromol Chem Phys* ,1998 ,199 :2511 ~ 2516
- 13 Matsumoto A ,Taketani S. *Chem Letter* 2004 ,33 :732 ~ 733
- 14 Matsumoto A ,Higashi H. *Macromolecules* 2000 ,33 :651 ~ 1655
- 15 Matsumoto A ,Taketani S. *J Am Chem Soc* 2006 ,128 :4566 ~ 4567
- 16 Jayaseharan J ,Kishore K *J Am Chem Soc* 1998 ,120 :825 ~ 826
- 17 Nanda A K ,Kishore K. *Polymer* 2001 ,42 :2365 ~ 2372
- 18 Nanda A K ,Kishore K. *Macromolecules* 2001 ,34 :1558 ~ 1563
- 19 Nanda A K ,Kishore K. *Macromolecules* 2001 ,34 :1600 ~ 1605
- 20 Nanda A K ,Kishore K. *Euro Polym J* 2001 ,37 :671 ~ 676
- 21 Jayaseharan J ,Nanda A K ,Kishore K. *Polymer* 2000 ,41 :5721 ~ 5727
- 22 Nanda A K ,Ganesh K ,Kishore K. *Polymer* 2000 ,41 :9063 ~ 9072
- 23 Nanda A K ,Kishore K. *Macromolecules* 2002 ,35 :6505 ~ 6510
- 24 Murthy K S ,Kishore K. *Macromolecules* ,1994 ,27 :7109 ~ 7114
- 25 Nanda A K ,Kishore K. *J Polym Sci Part A :Polym Chem* 2001 ,39 :546 ~ 554
- 26 Acar A E ,Yağci M B ,Mathias L J. *Macromolecules* 2000 ,33 :7700 ~ 7706
- 27 Zhang Z B ,Zhu J ,Cheng Z P ,Zhu X L. *J Polym Sci Part A :Polym Chem* 2006 ,44 :3343 ~ 3354
- 28 Zhang Z B ,Zhu J ,Cheng Z P ,Zhu X L. *Polymer* 2007 ,48 :4393 ~ 4400
- 29 Pantoustier N ,Moins S ,Wautier M ,Degée P ,Dubois P. *Chem Commun* 2003 :340 ~ 341
- 30 Dong H C ,Matyjaszewski K. *Macromolecules* 2008 ,41 :6868 ~ 6870
- 31 Tang H D ,Radosz M ,Shen Y Q. *Macromol Rapid Commun* 2006 ,27 :1127 ~ 1131
- 32 Qiu Kunyuan(丘坤元). Novel initiating systems for radical polymerizations(自由基聚合新引发体系). In :Zhou Qifeng(周其凤) , Hu Hanjie(胡汉杰) ,eds. *Trans-Century Polymer Science—Polymer Chemistry(跨世纪的高分子科学——高分子化学)*. Beijing(北京) :Chemical Technology Press(化工出版社) 2001. 13 ~ 30

CATALYTIC OXIDATIVE POLYMERIZATION OF (*N,N*-DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE WITH CuX/PMDETA

ZHAN Yan , NI Canyon , XIA Yougui , CHEN Huafeng , ZHAI Guangqun , KONG Lizhi

(*Key Laboratory of Polymeric Materials of Changzhou City , Department of Materials Science and Engineering ,
Jiangsu Polytechnic University , Changzhou 213164*)

Abstract It was observed that upon addition a certain amount of CuX (X = Cl/Br)/pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in the presence of air , (*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) can steadily undergo catalytic oxidative polymerization at ambient temperature. The results from gas chromatography (GC) , nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and gel-permeation chromatography (GPC) showed that both the monomer conversion and the number-average molecular weight increased gradually with the reaction time ; the as-prepared PDMAEMA had a structure similar with that prepared *via* conventional radical polymerization. A mechanism was proposed to rationalize the above findings.

Keywords (*N,N*-Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) , Catalytic oxidative polymerization , Pentamethyldiethylenediamine