

CuX₂ 络合物催化甲基丙烯酸甲酯的氧化聚合*

孙 燕 孙 晋 宋 瑾 黄文艳 蒋必彪 翟光群**

(常州大学材料科学与工程学院大分子与软物质科学研究所 常州 213164)

摘 要 研究了高氧化态过渡金属卤化物络合物催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的氧化聚合. 首先在叔胺类聚合物存在条件下以 CuBr₂/2,2'-联吡啶(bPy)络合物催化 MMA 在不同溶剂中的氧化聚合, 结果在环己酮中得到 PMMA 均聚物, CuBr₂/bPy 同叔胺的氧化还原引发可以忽略. 随后在环己酮中分别以不同络合物催化 MMA 的氧化聚合. 结果发现, CuCl₂、CuBr₂ 或 FeCl₃ 与 bPy、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺或 N,N,N',N''-四甲基乙二胺构成的络合物均可催化 MMA 的氧化聚合, 动力学结果显示聚合速度随着催化剂浓度的增加而提高, 所得 PMMA 分子量在聚合初期增加较快, 而在聚合后期变化不大. 最后, 以不同转化率下所得 PMMA 引发 MMA 的 ATRP 扩链结果显示, 在低转化率下所得 PMMA 几乎都含有 C—X(X = Cl 或 Br)末端, 而在转化率较高时, 大多数 PMMA 均为不含 C—X 基团的死链. 因此该聚合过程存在两种不同机理: (1) 高氧化态过渡金属卤化物络合物与 MMA 通过单体加成反应形成 ATRP 引发剂与催化剂, 从而以 ATRP 机理发生链增长反应, 并得到具有 C—X 末端的 PMMA 分子链; (2) 高氧化态过渡金属卤化物络合物引发/催化 MMA 以普通自由基聚合机理形成不具有引发能力的 PMMA 死链.

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 高氧化态过渡金属卤化物, 原子转移自由基聚合, 单体加成活化剂再生, 氧化还原引发

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是被最广泛研究与应用甲基丙烯酸酯类单体, 可以通过自由基聚合、负离子聚合、基团转移聚合等方法形成聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA). 近年来, 人们也陆续报道了 MMA 较罕见的聚合现象. Kishore 等于室温下以 Co(II)/大环配体络合物催化了 MMA 与 O₂ 的自由基氧化聚合, 并得到了二者的交替共聚物; Kishore 等认为 Co(II)/大环配体络合物起可逆氧载体的作用. 首先与 O₂ 按照 1:1 比例形成高活性的加成物, 后者以自由基的形式加成到 MMA 并最终形成交替结构^[1]. 2001 年, Matyjaszewski 等在苯甲醚中进行以大分子引发剂引发 MMA 的原子转移自由基聚合(ATRP)时, 发现在所得产物的凝胶渗透色谱(GPC)淋洗图的低分子量端稳定地出现了杂峰, 作者认为 ATRP 催化剂也起可逆氧载体的作用, 催化了 MMA 与 O₂ 的氧化聚合^[2,3].

2003 年, Hizal 等注意到 FeCl₃ 络合物在 90℃ 可催化 MMA 的自由基聚合, 该聚合过程在 50 min 内单体转化率可达 40%, 100 min 内可达 70%, PMMA 分子量与单体转化率成正比且分子

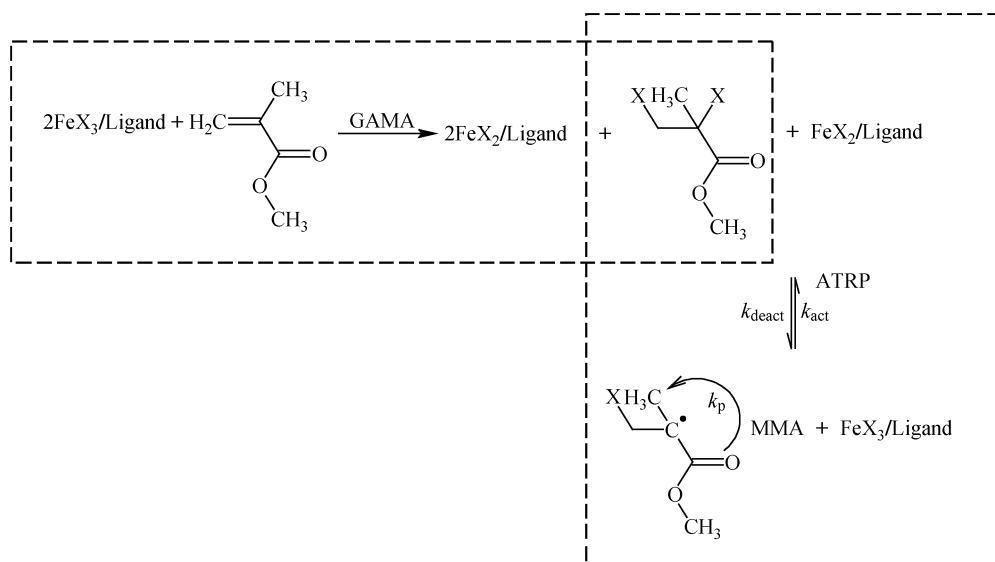
量分布系数仅为 1.2 ~ 1.4. 作者认为 FeCl₃ 可能与 MMA 形成电荷转移复合物(CTC), 构成氧化还原引发体系, 最终以 ATRP 机理形成分子量窄分布的 PMMA^[4]. 朱秀林等在 90℃ 下以溴代异丁酸乙酯(EBiB)引发 FeCl₃ 络合物催化 MMA 的 ATRP, 认为 MMA 先与反应体系中的少量氧气形成聚过氧化物(PPMMA), 后者于 90℃ 下受热均裂形成自由基. 自由基迅速被 FeCl₃ 络合物捕捉, 从而构成活化-钝化可逆平衡, 以 ATRP 机理得到分子量与单体成正比且窄分布的 PMMA. 与 Hizal 等的结果相矛盾的是, 即使加入 EBiB 为引发剂, 以上反应聚合速率仍极其缓慢, 不仅出现 40 h 的诱导期, 且反应超过 200 h 后, 单体转化率才达到 40%^[5,6].

Lyoo 等在苯甲醚中于 80℃ 进行了以 EBiB 引发 FeX_n (X = Cl 或 Br, n = 2 或 3)/络合物催化 MMA 的自由基聚合, 结果发现, 以上不同络合物均可催化 MMA 的聚合, 呈现活性自由基聚合特征, 作者认为在 EBiB/FeX₃ 络合物引发 MMA 的活性自由基聚合中发生了 FeX₃ 对 MMA 的加成

* 2010-09-08 收稿, 2010-11-15 修稿; 江苏省自然科学基金(基金号 BK2008142)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

zhai_gq@em.jpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10245

Scheme 1 $\text{FeX}_3/\text{Ligand}$ -catalyzed GAMA-ATRP of MMA

反应,形成 FeX_2 与含卤素的低分子量化合物,也即单体加成活化剂再生过程 (generation of activator via monomer addition, GAMA),后者引发 MMA 的 ATRP^[7-9]. 该过程如示意图 1 所示.

Schubert 等则发现,EBiB 可在苯甲醚中于 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 引发 CuBr_2 /多元叔胺络合物催化 MMA 的 ATRP,作者认为 CuBr_2 /多元叔胺络合物也发生了对 MMA 的 GAMA 反应,从而形成 ATRP^[10]. 但是,在该反应中至少还有两个机理在发挥作用:(1)以多元叔胺为还原剂的电荷转移活化剂生成 ATRP (AGET ATRP),即多元叔胺将 CuBr_2 还原成 CuBr ,从而使以上引发体系转变为 EBiB 引发 CuBr /多元叔胺络合物催化 MMA 的 ATRP^[11-16];(2) Cu^{2+} 也可将叔胺 α 位 C—H (记为 $\text{C}_\alpha\text{—H}$) 氧化为氨基甲基碳自由基 (记为 $\text{C}_\alpha\cdot$),后者可以引发吸电子基团取代的缺电子单体,比如 MMA,的自由基聚合^[17-21].

为了探索 CuX_2 络合物在 MMA 的自由基聚合中的角色,本文首先研究了在不同溶剂中 CuX_2 /叔胺对 MMA 的氧化还原自由基引发能力;其次在排除 CuX_2 /叔胺氧化还原引发反应后,研究了 CuX_2 络合物在环己酮中催化 MMA 的氧化聚合;最后通过 ATRP 扩链反应分析了以上过程的机理.

1 实验部分

1.1 原料

MMA,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,

经减压蒸馏后备用; CuCl ,分析级,上海科昌精细化学品公司,提纯后待用; N,N,N',N'',N'' -五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA),工业级,溧阳蒋店化工有限公司,直接使用; N,N,N',N' -四甲基乙二胺 (TMEDA),工业级,溧阳蒋店化工有限公司,直接使用; $2,2'$ -联吡啶 (bPy),分析级,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用; CuCl_2 ,分析级,上海科昌精细化学品公司,直接使用;二甲亚砆、环己酮和乙酸乙酯,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用. 聚[甲基丙烯酸 2-(N,N -二甲氨基)乙酯] (PDMAEMA) 按照文献方法制备 ($M_{n,\text{GPC}} = 3.91 \times 10^4$, $\text{PDI} = 2.63$)^[22].

1.2 CuCl_2/bPy 催化 PDMAEMA 引发 MMA 的自由基接枝聚合

将 0.2 g 线型 PDMAEMA、20 mL 相应溶剂 (二甲亚砆、环己酮或乙酸乙酯) 和搅拌子分别加入到圆底烧瓶中,加热并轻微搅拌使 PDMAEMA 完全溶解. 加入 13.7 mL 的 MMA 后再加入一定量 CuCl_2 与 bPy,使二者摩尔浓度分别为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 和 $3.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,置入 80°C 恒温油浴锅,充分搅拌密闭反应. 待聚合体系黏度有明显增大后将反应液倒入大量工业酒精中,体系迅速变混浊,乳白色黏稠聚合物沉淀析出,重复溶解—沉淀 1~2 次,将产物过滤取出后于 45°C 的烘箱内干燥 24 h,即得到白色或淡黄色产物.

1.3 MMA 的催化氧化聚合

固定催化剂与配体摩尔配比为 1:3,将一定量的 MMA、高氧化态过渡金属卤化物 (CuCl_2 、

CuBr₂ 或 FeCl₃)、相应配体 (bPy、PMDETA 或 TMEDA) 和环己酮加入单口烧瓶中,加入搅拌子充分搅拌,置入 80℃ 恒温油浴锅反应,在不同时刻取样.待体系失去流动性,即停止反应.为了将

聚合物分离,将反应后的混合物倒入去离子水中,体系迅速变混浊,乳白色黏稠聚合物沉淀析出,将 PMMA 取出后于烘箱内干燥 1~2 天,即得到无色透明产物.具体实验条件见表 1.

Table 1 Experimental details of oxidative polymerizations of MMA

Expt.	MMA (mol)	Solvent (mL)	Catalyst		Ligand		Molar ratio M: L: MMA ^b
			Species	Amount (mmol)	Species	Amount (mmol)	
1	0.1	20	CuCl ₂	0.54	bPy	1.62	1:3:1.85×10 ²
2	0.1	20	CuCl ₂	0.05	bPy	0.15	1:3:2.00×10 ³
3	0.2	20	CuCl ₂	0.01	bPy	0.03	1:3:2.00×10 ⁴
4	0.1	20	CuBr ₂	0.05	bPy	0.15	1:3:2.00×10 ³
5	0.1	20	FeCl ₃	0.05	bPy	0.15	1:3:2.00×10 ³
6	0.1	20	CuCl ₂	0.05	PMDETA	0.15	1:3:2.00×10 ³
7	0.1	20	CuCl ₂	0.05	TMEDA	0.15	1:3:2.00×10 ³
8 ^a	0.1	20	CuCl ₂	0.05	bPy	0.15	1:3:2.00×10 ³

^a Degassed for 10 min; ^b M: L: MMA = [Catalyst]: [Ligand]: [MMA]

1.4 PMMA 的 ATRP 扩链反应

将由 Expt. 1 制得的 PMMA (0.1 g) 与二甲亚砜 (2.5 mL) 加入到 50 mL 的圆底烧瓶中,待 PMMA 完全溶解后依次加入 PMDETA (5.2 mg, 0.030 mmol)、CuCl (1.0 mg, 0.010 mmol) 和 MMA (5.05 g, 0.051 mol),通过反复充氮—抽真空除去溶解其中的氧气,并在氮气环境保护下于 80℃ 油浴中反应 6 h.待反应结束后,将圆底烧瓶中的反应溶液倒入过量去离子水中析出聚合物,反复洗涤除去残余单体后置于真空烘箱中干燥 24 h.

1.5 测试方法及表征

采用瑞士 Bruker 公司 DMX-500 核磁共振谱仪测定¹H-NMR 谱,以 CDCl₃ 作溶剂,工作频率 500 MHz、磁场强度 7.05 T,在室温下测试聚合物的结构;采用杭州科晓公司 GC-1690 型 GC,毛细管柱子长度 30 m,内径 0.32 mm,载气为高纯氮气,流速 30 mL/min,柱温从 70℃ 升至 180℃,升温速率 10 K/min,测定不同反应时刻单体转化率;采用 GPC 测定聚合物的相对分子量与分子量分布 (M_n 、 M_w 和 PDI),GPC 装置包括 Waters 1515 型高压液相色谱泵、2414 RI 检测器、717 型自动进样器、Styrage HR 4e、HR 1、HR 0.5 色谱柱和 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.绝对分子量以及特性黏数则通过与 GPC 联机的 Wyatt miniDAWN TRISTAR 三角激光光散射检测器和 Wyatt ViscoStar 在线黏度检测器测定,数据通过 Wyatt ASTRA 工作站处理.

2 结果与讨论

2.1 CuCl₂/叔胺的氧化还原引发能力

首先分别在二甲亚砜、环己酮和乙酸乙酯中以 CuCl₂/bPy 催化 PDMAEMA 引发 MMA 的自由基接枝共聚合.如果 CuCl₂/bPy 将 PDMAEMA 中二甲氨基 C_α—H 氧化为 C_α·自由基的速率较快,该聚合过程可得到接枝共聚物 PDMAEMA-*g*-PMMA;如果 CuCl₂/bPy 对 MMA 的 GAMA 反应速率较快,则只能得到 PDMAEMA 与 PMMA 这两种均聚物的混合物.在二甲亚砜中所得产物在经过聚合和后处理之后,GPC 测定其分子量 $M_{n, GPC}$ 大幅度增加至 1.56×10⁵,但是 NMR 显示所得产物中应为 PDMAEMA-*g*-PMMA 接枝共聚物与大量 PMMA 均聚物的混合物.在乙酸乙酯中也获得类似结果.由此可知,在二甲亚砜与乙酸乙酯中, CuCl₂/bPy 对二甲氨基 C_α—H 的氧化还原引发较快,不能用作 CuCl₂/多元叔胺络合物催化 MMA 氧化聚合的溶剂.而在环己酮中进行类似聚合所得产物的¹H-NMR 波谱图则显示,所得产物为 PMMA 均聚物,也即在环己酮中 CuCl₂/bPy 对二甲氨基 C_α—H 的氧化还原引发反应可以忽略,可以用作 CuCl₂ 络合物催化 MMA 的氧化聚合的溶剂.

2.2 CuX₂ 络合物催化 MMA 的氧化聚合

图 1(a) 显示的是 Expt. 1、2 与 3 中 MMA 转化率随聚合时间的变化.在以上实验范围内, CuCl₂/bPy 均可顺利催化 MMA 聚合,且聚合速率较快,未出现明显诱导期.对于 Expt. 1,反应约 80

min 后单体转化率几乎达到 100%, 显示极快的聚合速率. 图 1(a) 也显示降低 CuCl_2/bPy 用量将显著降低聚合反应速率. 当投料比 ($[\text{CuCl}_2]:[\text{bPy}]:[\text{MMA}]$) 从 Expt. 1 的 $1:3:1.85 \times 10^2$ 大幅度降低到 Expt. 3 的 $1:3:2.00 \times 10^4$, 聚合过程中 MMA 转化率达到 40% 则分别需要 45 min 和 130 min. 从图 1(a) 可知, 加大催化剂用量则加快

聚合. 由于低于 90°C 时 MMA 的热聚合极其缓慢^[23], 因此可以排除忽略热诱导自聚合的影响. 朱秀林等提出的机理也可排除^[5,6]. Expt. 1、2 与 3 均在有氧条件下反应, 因此形成的 PMMA 量应大致相当, 而 CuCl_2/bPy 在反向 ATRP 中起着可逆自由基捕捉剂的作用, 其浓度越高, 聚合速率应越慢. 而本实验所得结果与之相反.

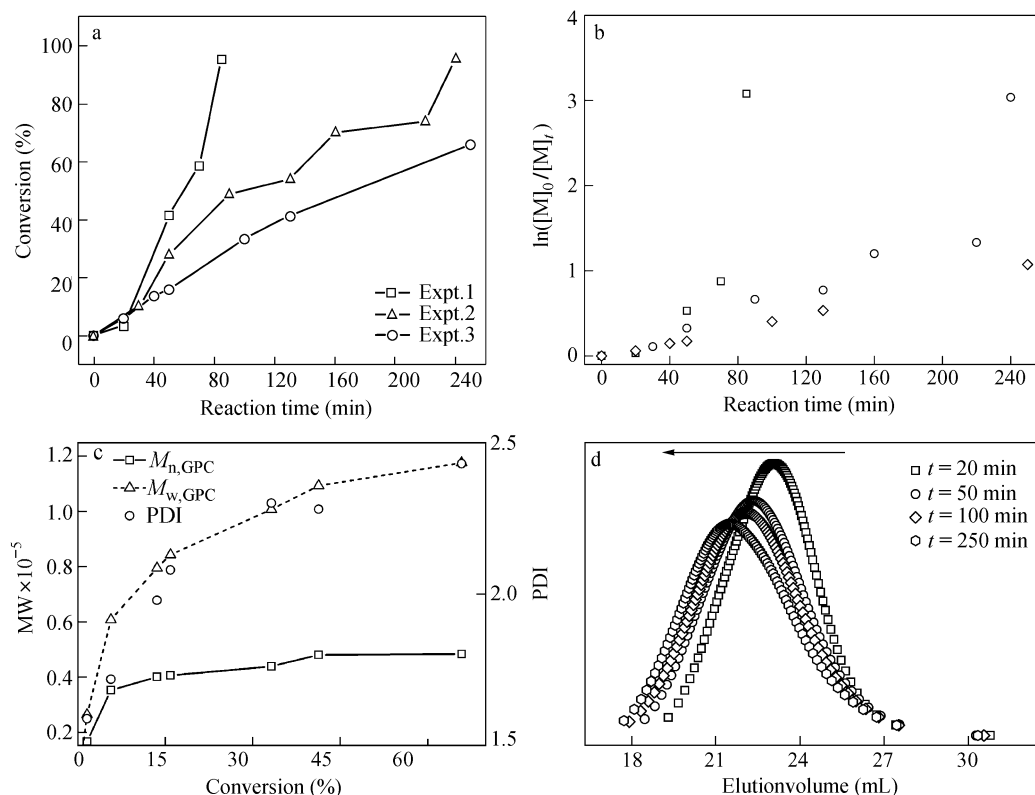


Fig. 1 (a) Kinetic plots of Expt. 1 (square), 2 (up-triangle) and 3 (circle); (b) Semilogarithmic plots of Expt. 1 (square), 2 (circle) and 3 (diamond); (c) $M_{n,\text{GPC}}$, $M_{w,\text{GPC}}$ and PDI of PMMA in Expt. 3 at different conversions; (d) GPC chromatograms of PMMA in Expt. 3 at different conversions

如该过程具有较好可控性, 则活性种浓度变化不大, 单体浓度变化符合一级动力学特征. 图 1(b) 显示的是 Expt. 1、2 与 3 相应的半对数曲线. 显然, 图 1(b) 该聚合过程的可控性较差, 也就是说在聚合过程中自由基浓度变化较大. 图 1(c) 显示的是 Expt. 3 中不同转化率下所得 PMMA 的分子量与分子量分布. 由其可知, 在 MMA 转化率仅为 1.60% 时所得 PMMA 的 $M_{n,\text{GPC}}$ 与 $M_{w,\text{GPC}}$ 已分别达到 1.66×10^4 和 2.63×10^4 , 而分子量分布系数 ($\text{PDI} = M_{w,\text{GPC}}/M_{n,\text{GPC}}$) 约为 1.59. 随着聚合的进行和转化率的进一步提高, PMMA 的分子量有明显上升, 比如当 MMA 达到 5.70% 时, 所得 PMMA 的 $M_{n,\text{GPC}}$ 与 PDI 分别为 3.52×10^4 和 1.72. 但是进一

步延长反应时间, MMA 转化率仍迅速上升, 而所得 PMMA 分子量增加不明显, 但 PDI 则逐渐上升, 最终形成分子量超过 4.80×10^4 、PDI 超过 2.40 的 PMMA. 图 1(d) 显示了 Expt. 3 中不同反应时间所得 PMMA 的 GPC 淋洗图. PMMA 自始至终均为单峰分布, 淋洗峰随着聚合的进行向高分子量端移动, 同时逐渐变宽. 这一结果也显示, 尽管该聚合可控性较差, 但是该聚合过程中形成的 PMMA 仍可参与进一步链引发或链增长, 从而形成更高分子量的 PMMA.

由于 Expt. 3 中 MMA 转化率仅为 1% ~ 2%, PMMA 分子量已超过 10^4 , 无法获得分子量较低的聚合物, 因此无法通过端基分析来确定该聚合

的机理. 对引发效率的分析可能有助于探索机理. 如果该聚合过程为 GAMA-ATRP, 则由示意图 1 可见, 每个 PMMA 需要消耗 1 个 CuCl₂/bPy 络合物分子. 因此, CuCl₂/bPy 在以上 GAMA-ATRP 过程中的引发效率($f_{\text{GAMA-ATRP}}$)可按式(1)估算出:

$$f_{\text{GAMA-ATRP}} = \frac{[\text{MMA}]_0}{[\text{CuCl}_2/\text{bPy}]_0} \times \text{Conv} \times \text{MW}_{\text{MMA}} \quad (1)$$

$$M_{n, \text{GPC}}$$

图 2 显示的是 Expt. 3 中 $f_{\text{GAMA-ATRP}}$ 随单体转化率的变化. 即使在转化率为 1.60% 时, $f_{\text{GAMA-ATRP}}$ 已超过 3, 并随着聚合的进行而迅速增加, 并在聚合后期超过 50. 因此, CuCl₂/bPy 通过反复催化引发, 不断形成新的活性种, 并在聚合后期每个 CuCl₂/bPy 催化剂分子累计形成了超过 50 个 PMMA 链. 由此可知, 无论 Lyoo 提出的 GAMA-ATRP, 还是朱秀林提出的反向 ATRP 均无法解释本实验所观察到的现象.

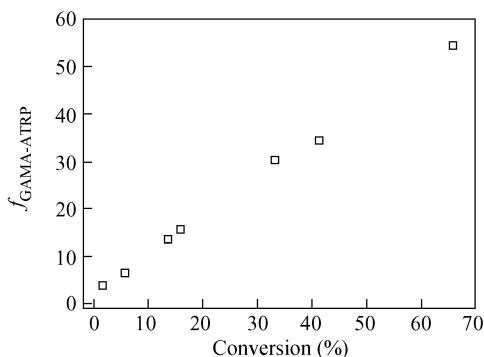


Fig. 2 Conversion versus initiator efficiency profile in Expt. 3

图 3(a) 显示了分别采用 CuBr₂/bPy (Expt. 4) 和 FeCl₃/bPy (Expt. 5) 络合物在环己酮中催化 MMA 氧化聚合的动力学与相应半对数曲线. 结果发现, CuBr₂/bPy 与 FeCl₃/bPy 络合物均能催化 MMA 氧化聚合, 聚合速率低于使用 CuCl₂/bPy (Expt. 2) 时的聚合速率. 图 3(b) 显示了分别采用 CuCl₂/PMDETA (Expt. 6) 和 CuCl₂/TMEDA (Expt. 7) 络合物在环己酮中催化 MMA 氧化聚合的动力学与相应半对数曲线. 以上 2 种络合物均可催化 MMA 氧化聚合. 由于 CuCl₂ 络合物对二甲氨基 C_α-H 的氧化还原引发可以忽略, 因此 Expt. 6 与 7 所进行的聚合机理与 Expt. 2 类似. 通过聚合速率的比较可知, CuCl₂/PMDETA 的催化能力与 CuCl₂/bPy 大致相当, 均明显快于 CuCl₂/TMEDA.

以上 3 种络合物在催化活性上的差异显然应归因于在形成活性种时氧化或活化能力不同^[24].

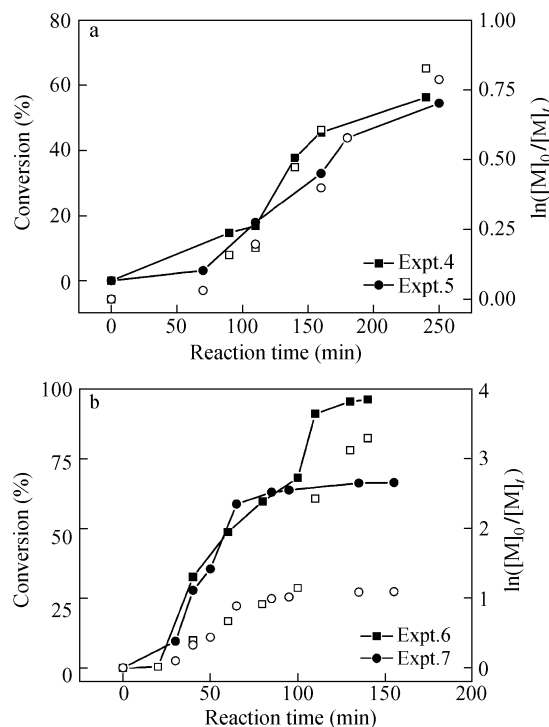


Fig. 3 (a) Kinetic profiles (solid) and semi-logarithmic plots (open) of Expt. 4 (square) and Expt. 5 (circle); (b) Kinetic profiles (solid) and semi-logarithmic plots (open) of Expt. 6 (square) and Expt. 7 (circle)

由于 CuCl₂/bPy 在未除氧时对催化 MMA 氧化聚合的引发剂效率较高. 因此, 我们认为, CuCl₂/bPy 络合物在此过程中通过与 MMA 或环己酮的反应形成活性种, 而自身则被还原为 CuCl/bPy, 后者被聚合体系中的 O₂ 氧化为 [Cu(II)Cl/bPy]⁺, 再次与 MMA 形成活性种, 如此循环往复. 也就是说, 在 O₂ 较高的情况下, 极低浓度的 CuCl₂/bPy 催化剂分子可以实现连续反复引发. 因此 O₂ 浓度对聚合过程有着显著影响. 图 4(a) 显示的是经过 10 min 通氮除氧之后以 CuCl₂/bPy 催化 MMA 氧化聚合 (Expt. 8) 的动力学与相应半对数曲线. 由图 4(a) 可见, CuCl₂/bPy 在较低 O₂ 浓度下仍可催化 MMA 氧化聚合. 同图 1(a) 中 Expt. 2 的动力学曲线对比可知, 降低 O₂ 浓度导致聚合速率显著下降. CuCl₂/bPy 可能在形成活性种步骤被还原为 CuCl/bPy, 降低 O₂ 导致其被氧化为 [Cu(II)Cl/bPy]⁺ 络合物的速率变慢, 从而导致链引发速率和聚合速率下降. 图 4(b) 显示的是 Expt. 8 中不同转化率下所得

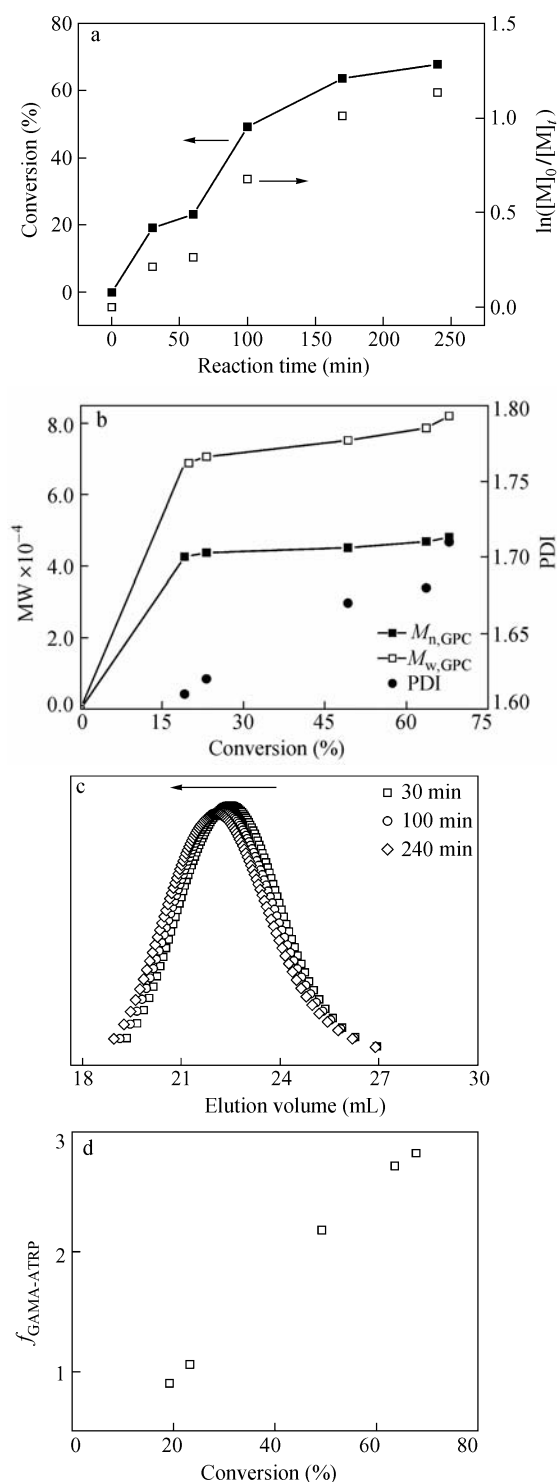


Fig. 4 (a) Kinetic profile (solid) and semi-logarithmic plot (open) of Expt. 8; (b) $M_{n, GPC}$, $M_{w, GPC}$ and PDI of PMMA in Expt. 8 at different monomer conversions; (c) GPC chromatograms of the PMMA in Expt. 8 at different conversions; (d) conversion versus initiator efficiency profile in Expt. 8

PMMA 的 $M_{n, GPC}$ 、 $M_{w, GPC}$ 与 PDI. 由图 4(b) 可见, Expt. 8 中不同转化率所得 PMMA 的分子量随着

聚合时间和转化率的变化不明显,但是分子量分布相对 Expt. 2 明显变窄. 图 4(c) 显示了不同转化率下所得 PMMA 的 GPC 淋洗图, PMMA 自始至终均维持单峰分布, 且逐渐向高分子量端移动. 图 4(d) 显示了 Expt. 8 中引发剂效率 ($f_{GAMA-ATRP}$) 随单体转化率的变化. 由于 O_2 大幅度下降, $CuCl_2/bPy$ 络合物分子的引发剂效率大幅度下降, 从低转化率下的约 1.0 逐渐上升到聚合后期的约 3.0.

2.3 PMMA 的 ATRP 扩链

由于用 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 及 $FeCl_3$ 与 bPy 形成的络合物均可以催化 MMA 的聚合, 若聚合机理主要为 GAMA-ATRP, 则形成的 PMMA 含有 C—X 末端, 可以引发 MMA 的 ATRP 聚合. 因此可通过 ATRP 扩链来验证所得 PMMA 是否含有 C—X 末端. 我们按照 Expt. 3 的聚合条件分别制备 2 个 PMMA 样品 (以 $PMMA_1$ 与 $PMMA_2$ 表示) 作为大分子引发剂, 分别引发 MMA 的 ATRP. 扩链前后 PMMA 的 GPC 淋洗图如图 5 所示.

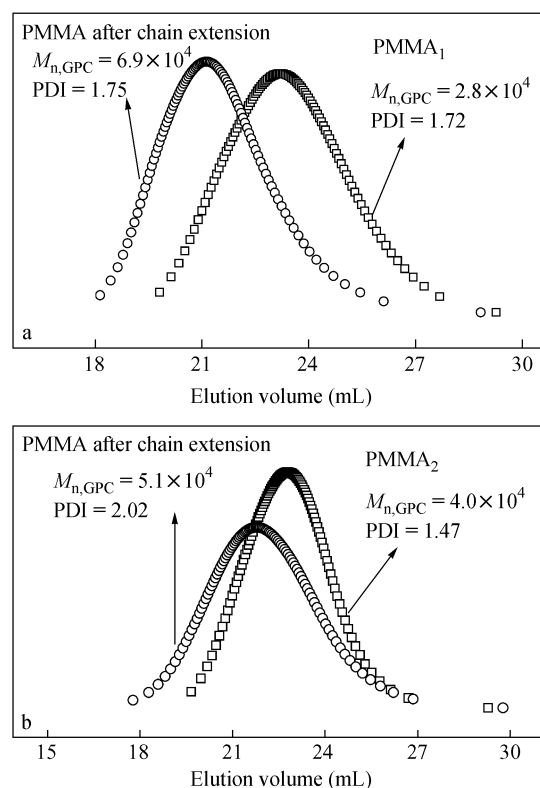


Fig. 5 GPC chromatograms of PMMA before and after $CuCl/bPy$ -catalyzed ATRP of MMA in dimethylsulfoxide at $80^\circ C$ using (a) $PMMA_1$ and (b) $PMMA_2$ as a macroinitiator

图 5(a) 显示的是以 $M_{n, GPC}$ 为 2.80×10^4 的 $PMMA_1$ 及其引发 MMA 的 ATRP 所得 PMMA

的 GPC 淋洗图. 所得 PMMA 的分子量大幅度增加至 6.90×10^4 , 另一方面, 从图 5(a) 也可看出, 分子量分布没有明显变宽, 这意味着几乎 PMMA₁ 分子链都参与了链引发, 每个 PMMA₁ 分子链末端均含有 C—Cl 基团. 图 5(b) 显示的是以 $M_{n, GPC}$ 为 4.00×10^4 的 PMMA₂ 以及引发 MMA 的 ATRP 所得 PMMA 的 GPC 淋洗图. 所得 PMMA 的分子量增加至 5.10×10^4 , 显著地小于 PMMA₁ 扩链时分子量的增加. 从图 5(b) 也可看出, 聚合后所得 PMMA 的分子量分布明显变宽, PDI 从 1.47 大幅度增加到 2.02. 这意味着只有部分 PMMA₂ 分子链末端含有 C—Cl 基团, 可以通过 ATRP 机理进一步反应, 获得更高分子量聚合物, 而其它部分 PMMA₂ 分子为不含 C—Cl 基团的死链, 不能参与引发形成更高分子量聚合物.

因此, 在 CuCl₂/bPy 催化 MMA 氧化聚合中, 在低转化率的聚合初期, CuCl₂/bPy 与 MMA 以 GAMA 反应等机理形成含 C—Cl 基团的低分子量引发剂和 CuCl/bPy 络合物催化剂, 并以 ATRP 机理链增长, 即机理 1, 通过该机理形成的 PMMA 链末端含有 C—Cl 基团(以 PMMA-Cl 表示). 但在此聚合过程中, CuCl₂/bPy 也可以与 MMA 以其它机理, 即机理 2, 形成不具有再引发能力的 PMMA 死链(以 PMMA-H 表示), 其聚合物链末端不含 C—Cl 基团. 随着聚合的不断进行, 形成的死链 PMMA-H 浓度逐渐积累, 从而导致在全部 PMMA 分子链中 PMMA-H 所占比例越来越显著, 而 PMMA-Cl 所占比例越来越低. 到聚合后期, 几乎所有 PMMA 分子链均为 PMMA-H, 所以在聚合后期 PMMA 分子量的变化不明显.

作为机理 1 的 GAMA-ATRP 已有较多文献报道. 而 CuCl₂/bPy (以及本文中使用的其它络合物) 于环己酮中催化 MMA 的自由基聚合方面, 有以下 3 种可能:

(1) CuCl₂/bPy 与 MMA 的络合与引发. Narita 曾报道仅以 Fe(NO₃)₃ 即可催化/引发 MMA 的自由基聚合, 作者认为 Fe³⁺ 先与 MMA 的酯基形成电荷转移络合物, 后者通过外层电子转移过程形成自由基^[4, 25]. 为验证 CuBr₂ 是否能够通过对 MMA 的氧化形成自由基活性种, 我们分别在二甲亚砜、乙酸乙酯或本体中进行了 CuSO₄ 催化 MMA

聚合的对比实验. 结果发现, 即使在加入 bPy 以提高 CuSO₄ 的溶解性之后, 以上混合物在 80 ~ 90℃ 加热超过 12 h, 体系仍无黏度变化. 因此, 在本实验条件下, 由 CuX₂ 对 MMA 的氧化还原引发后者的自由基聚合作用可以忽略.

(2) CuCl₂/bPy 与环己酮构成氧化还原引发体系. Mn³⁺、Ce⁴⁺、V⁵⁺ 或 Cr⁶⁺ 等可与环己酮构成氧化还原引发体系^[26~28], 因此 CuCl₂/bPy 可能也与环己酮构成氧化还原引发体系, 引发 MMA 的普通自由基聚合. 环己酮位于羰基 α 位 C_α—H 键能较其它 C—H 键低^[29], 因此包括 Cu²⁺、Fe³⁺ 等在内的高氧化态过渡金属盐类可以将环己酮氧化成 C_α· 自由基, 并引发缺电子类乙烯基单体如 MMA 的自由基聚合.

(3) CuCl₂/bPy 络合物催化 MMA 与 O₂ 的共聚. 过渡金属络合物以氧载体的方式催化 MMA 与 O₂ 的共聚, 形成 PPMMA, 后者在 80℃ 下随即分解产生自由基, 引发 MMA 的普通自由基聚合.

3 结论

本文研究了高氧化态过渡金属卤化物络合物在环己酮中催化 MMA 的氧化聚合, 结果发现, CuX₂ (X = Cl 或 Br) 或 FeCl₃ 同 bPy、PMDETA 或 TMEDA 构成的络合物可在 60 ~ 100℃ 催化 MMA 的氧化聚合, 所得聚合物 PMMA 的分子量在聚合初期增长较快, 而在聚合后期增长不明显. 以不同转化率下所得 PMMA 引发 MMA 的 ATRP 扩链结果显示, 在低转化率下所得 PMMA 几乎都含有 C—X 末端, 而在转化率较高时, 大多数 PMMA 均为不含 C—X 死链. 由此可知, 在高氧化态过渡金属卤化物络合物于环己酮中催化 MMA 氧化聚合中, 存在两种不同机理: (1) GAMA-ATRP, 即高氧化态过渡金属卤化物络合物与 MMA 通过 GAMA 反应形成 ATRP 引发剂与催化剂, 从而以 ATRP 机理发生链增长反应, 从而得到具有 C—X 末端的 PMMA-X 分子链; (2) 高氧化态过渡金属卤化物络合物引发/催化 MMA 以普通自由基聚合机理形成不具有引发能力的 PMMA-H 死链. 在聚合过程中, PMMA-X 浓度逐渐下降, 而 PMMA-H 浓度逐渐上升.

REFERENCES

- 1 Chan K C, Jayaseharan J, Kishore K. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(4): 825 ~ 826
- 2 Hong S C, Pakula T, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(17): 3392 ~ 3402
- 3 Nanda A K, Hong S C, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(9): 1151 ~ 1159
- 4 Bedri B, Cikilmazkaya M, Tunca U, Hizal G. *A Des Monomers Polym*, 2003, 6(3): 299 ~ 307
- 5 Zhang Z B, Zhu X L, Zhu J, Cheng Z P, Zhu S P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(10): 3343 ~ 3354
- 6 Zhang L F, Miao J, Cheng Z P, Zhu X L. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31(3): 275 ~ 280
- 7 Xue Z G, Noh S K, Lyoo W S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(9): 2922 ~ 2935
- 8 Xue Z G, He D, Noh S K, Lyoo W S. *Macromolecules* 2009, 42(8): 2949 ~ 2957
- 9 Khan M Y, Xue Z G, He D, Noh S Y, Lyoo W S. *Polymer*, 2010, 51(1): 69 ~ 74
- 10 Becer C R, Hoogenboom R, Fournier D, Schubert U S. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(10): 1161 ~ 1166
- 11 Kwak Y W, Matyjaszewski K. *Polym Int*, 2009, 58(3): 242 ~ 247
- 12 Tang H D, Radosz M, Shen Y Q. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(14): 1127 ~ 1131
- 13 Tang H D, Shen Y Q, Li B G, Radosz M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(22): 1834 ~ 1838
- 14 Hu Z Q, Shen X R, Qiu H Y, Lai G Q, Wu J R, Li W Q. *Eur Polym J*, 2009, 45(8): 2313 ~ 2318
- 15 Chen H, Wang C H, Liu D L, Song Y T, Qu R J, Sun C M, Ji C N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48(1): 128 ~ 133
- 16 Dong H C, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41(19): 6868 ~ 6870
- 17 Sato T, Takada M, Otsu T. *Makromol Chem*, 1971, 148(1): 239 ~ 249
- 18 Suzuki M. *Acc Chem Res*, 2007, 40(7): 609 ~ 617
- 19 Song Jin(宋瑾), Zhai Guangqun(翟光群), Jiang Bibiao(蒋必彪), Chen Jianhai(陈建海). *Scientia Sinica Chemica(中国科学 B 辑 化学)*, 2010, 40(11): 1619 ~ 1630
- 20 Zhan Yan(展燕), Ni Canyon(倪灿艳), Xai Yougui(夏有贵), Chen Huafeng(陈华峰), Zhai Guangqun(翟光群), Kong Lizhi(孔立智). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (2): 156 ~ 162
- 21 Sun Yan(孙燕), Zhan Yan(展燕), Jiang Qiong(江琼), Shi Yuanyuan(石圆圆), Wang Qiang(王强), Kong Lizhi(孔立智), Zhai Guangqun(翟光群). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (10): 1218 ~ 1224
- 22 Gao J, Zhai G Q, Song Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(6): 3548 ~ 3556
- 23 Moad G, Solomon D H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed. Oxford: Elsevier Science, 2006. 109 ~ 110
- 24 Tang W, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 2006, 39(15): 4953 ~ 4959
- 25 Narita H, Sakamoto Y, Machida S. *Makromol Chem*, 1972, 152(1): 143 ~ 151
- 26 Misra G S, Bajpai U D N. *Prog Polym Sci*, 1982, 8(1-2): 61 ~ 131
- 27 Samal R, Nayak P, Mohanty T. *Macromolecules*, 1977, 10(2): 489 ~ 492
- 28 Patra M, Behera A K, Behera R K. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(8): 2066 ~ 2072
- 29 Denisov E T, Denisova T G, Pokidova T S. *Handbook of Free Radical Initiators*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., 2003. 453

CuX_2 COMPLEX-CATALYZED OXIDATIVE POLYMERIZATIONS OF METHYL METHACRYLATE

SUN Yan, SUN Jin, SONG Jin, HUANG Wenyan, JIANG Bibiao, ZHAI Guangqun

(*Division of Soft Matter and Macromolecular Science, Department of Materials Science and Engineering,
Changzhou University, Changzhou 213164*)

Abstract Oxidative polymerizations of methyl methacrylate (MMA) catalyzed by complexes of transition metal halides in high oxidation states were investigated. First, $\text{CuBr}_2/2, 2'$ -bipyridine (bPy)-catalyzed oxidative polymerizations of MMA in the presence of poly(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate) were performed in different solvents. When cyclohexanone was used as a solvent, only poly(methyl methacrylate) (PMMA) was obtained, suggesting redox initiation between CuBr_2/bPy and tertiary amines in cyclohexanone is negligible. Second, oxidative polymerizations of MMA catalyzed by different complexes were carried out. Complexes of CuCl_2 , CuBr_2 or FeCl_3 with bPy, *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine or *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine can catalyze oxidative polymerizations of MMA, and polymerization rates increased with the increase of the catalyst concentration. Molecular weight of PMMA increases with monomer conversions initially and maintains constant later. Last, atom transfer radical polymerization (ATRP) chain extension using PMMA from the oxidative polymerizations at different conversions was performed. The results show the C—X functionality of PMMA chains at low conversion was also 100%, and it decreased sharply with conversions. Two different mechanisms were conceived to contribute to the oxidative polymerization of MMA: (1) the complexes form ATRP initiators and catalysts with MMA *via* monomer addition, and then ATRP proceeds to give rise to PMMA chains with C—X terminal groups; (2) the complexes catalyze/initiate conventional free radical polymerizations of MMA.

Keywords Methyl methacrylate, Transition metal halides in high oxidation states, Atom transfer radical polymerization, Generation of activator *via* monomer addition, Redox initiation