

过渡金属盐催化甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二乙氨基) 乙酯的 自引发自由基聚合*

宋 瑾 倪 健 蒋必彪 陈建海 翟光群**

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 研究了高氧化态过渡金属盐(CuX_2/L 、 FeX_3/L , $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br ; $\text{L} = 2, 2'$ -联吡啶、*N,N'*-四甲基乙二胺、*N,N,N',N''*-五甲基二亚乙基三胺; CuSO_4) 催化甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二乙氨基) 乙酯 (DEAEMA) 的自引发氧化聚合, 利用气相色谱跟踪单体转化率、利用凝胶渗透色谱和多角激光光散射跟踪聚合物分子量在聚合过程中的变化. 结果显示, 不加入任何引发剂, 高氧化态过渡金属盐可在 30 ~ 60℃ 范围内催化 DEAEMA 的自引发氧化聚合, 且随着反应的进行, 所得聚合物的分子量随转化率的增大而缓慢上升, 且分子量呈现宽分布. 多角激光光散射的结果则显示即使低转化率时所得 PDEAEMA 的绝对分子量也已呈现罕见的多峰分布, 并且低分子量组分的含量随聚合的进行逐渐减少. 通过与 CuSO_4 催化小分子叔胺氧化还原引发能力的比较可知, DEAEMA 在高氧化态过渡金属盐的催化下起到自身还原性引发型单体的作用, 高氧化态过渡金属盐通过氧化还原将 DEAEMA 的二乙氨基 α 位 C—H 键氧化成 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基, 引发 DEAEMA 的普通自由基聚合, 形成线型 PDEAEMA 初级链. 随后高氧化态过渡金属盐与 PDEAEMA 构成氧化还原体系, 引发 DEAEMA 聚合, 最终得到具有一定数量侧链的高分子量支化 PDEAEMA. 以上结果表明, 自身还原性引发型单体可通过“一锅煮”式普通自由基聚合制备长链支化聚合物.

关键词 甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二乙氨基) 乙酯, 自身还原性引发型单体, 催化氧化聚合, 氧化还原引发

作为一种有机还原剂, 叔胺常被用于同过氧化物或高价金属阳离子等构成氧化还原引发体系, 引发含有吸电子类取代基的缺电子类单体, 如 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰胺或丙烯腈等的自由基聚合. Otsu 与丘坤元等从 1950 年代就陆续通过电子自旋共振能谱等观测到过氧化物可将叔胺 α 位 C—H 基团 (以下记为 $\text{C}_\alpha\text{-H}$) 氧化成 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基, 引发缺电子类乙烯基单体 (如丙烯腈、丙烯酸酯等) 的自由基聚合, 并借助紫外光谱确认叔胺成为聚合物链末端基团^[1~7]. Takemoto 以 CuCl_2 分别和胺^[8~11]、咪唑^[12,13] 构成的引发体系引发了丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯的聚合, 并以电子自旋共振、紫外可见光吸收波谱、自旋捕捉等证明了引发过程中 Cu^{2+} 被还原成 Cu^+ ^[14]. Takemoto 观察到等摩尔的 CuCl_2 和胺不能引发聚合, 必须加入显著过量的胺才能有效引发聚合. 因此 Takemoto 推测 CuCl_2 先与胺形成复合物, 复合物再与剩余胺构成引发体系, 引发聚合反应^[15].

自身还原性引发型单体是一类较特殊的单

体, 其可以与氧化剂构成氧化还原引发体系, 引发自身的均聚或与其它单体的共聚. 1980 ~ 1990 年代, 李福绵与丘坤元报道了以过氧化物或二芳酮分别与甲基丙烯酸 2-(*N,N*-二甲氨基) 乙酯 (DMAEMA) 或 *N*-[(3-二甲氨基) 丙基] 丙烯酰胺构成可自由基聚合型氧化还原引发体系, 在以上过程中, 过氧化物或二芳酮首先与二甲胺基构成氧化还原引发体系, 将叔胺 $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 氧化成 $\text{C}_\alpha \cdot$, 后者引发各自单体的聚合. 核磁共振波谱等手段证明所得聚合物为支化结构, 而且具有较高分子量^[16~19]. 最近, 我们报道了以 CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br) 络合物或 CuSO_4 催化 DMAEMA 的自引发自由基聚合, 并认为 DMAEMA 在以上过程中起着自身还原性引发型单体的作用, CuX_2 或 CuSO_4 将 DMAEMA 的二甲氨基氧化成氨基甲基 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基, 后者引发 DMAEMA 单体的聚合, 从而形成 PDMAEMA, 其中高分子量组分具有支化结构^[20~22].

为了证明含有叔胺结构的 (甲基) 丙烯酸酯

* 2011-01-18 收稿, 2011-03-31 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhai_gq@cczu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11013

类单体在高氧化态过渡金属盐催化下均可以起到自身还原性引发型单体的作用,本论文以具有不同反离子的高氧化态过渡金属盐类(CuX_2 、 FeX_3 , $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br ; CuSO_4)催化甲基丙烯酸 2-(N,N -二乙氨基)乙酯(DEAEMA)的自引发氧化自由基聚合,并与 DMAEMA 的类似聚合行为对比,研究了 DEAEMA 自引发聚合的引发机理。

1 实验部分

1.1 原料

DEAEMA,工业级,烟台开发区星火化工有限公司,直接使用; 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' -四甲基乙二胺(TMEDA),分析级,溧阳蒋店化工有限公司,直接使用;2,2'-联吡啶(bPy),工业级,上海润捷化学试剂有限公司,直接使用; CuCl_2 ,分析级,上海科昌精细化学品公司,直接使用; CuBr_2 ,分析级,上海科昌精细化学品公司,直接使用; FeCl_3 ,分析级,上海科昌

精细化学品公司,直接使用; CuSO_4 ,分析级,丹阳永丰化学试剂厂,直接使用;四氢呋喃(THF),分析纯,上海国药有限公司,直接使用。

1.2 DEAEMA 的自引发氧化聚合

催化剂(CuCl_2 、 CuBr_2 、 FeCl_3 或 CuSO_4):配体(PMDETA、TMEDA 或 bPy)的摩尔比固定为 1:3. 将一定比例并准确称量的 DEAEMA、催化剂和配体加入到 50 mL 圆底烧瓶中,并加入少量甲苯作为内标,密闭后放入设定好温度的恒温油浴中,在匀速搅拌下反应,在不同时刻取样,样品用加入少量阻聚剂对苯醌的四氢呋喃(THF)稀释后利用气相色谱(GC)跟踪单体转化率,并利用凝胶渗透色谱(GPC)跟踪聚合物分子量. 待体系失去流动性后向反应体系中加入适量乙醇溶解聚合物,将溶液逐滴滴入大量蒸馏水中,体系发生 LCST-型相分离,有白色黏稠物析出,将其取出置于真空烘箱中干燥 24 h 即得白色聚合物,即为 PDEAEMA. 具体实验条件见表 1.

Table 1 Experimental details of catalytic oxidative polymerization of DEAEMA

Expt	DEAEMA (mol)	Catalyst		Ligand		Feed ratio [Catalyst]:[Ligand]:[DEAEMA]	$T(^{\circ}\text{C})$
		Species	Dosage(μmol)	Species	Dosage(μmol)		
1	0.125	CuCl_2	62.5	PMDETA	187.5	1:3:2 $\times 10^3$	45
2	0.125	CuCl_2	12.5	PMDETA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	45
3	0.125	CuCl_2	5	PMDETA	15	1:3:2.5 $\times 10^4$	45
4	0.125	CuCl_2	2.5	PMDETA	7.5	1:3:5 $\times 10^4$	45
5	0.125	CuCl_2	12.5	TMEDA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	45
6	0.125	CuCl_2	12.5	bPy	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	45
7	0.125	CuBr_2	12.5	PMDETA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	45
8	0.125	FeCl_3	12.5	PMDETA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	45
9	0.125	CuCl_2	12.5	PMDETA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	30
10	0.125	CuCl_2	12.5	PMDETA	37.5	1:3:1 $\times 10^4$	60
11	0.125	CuSO_4	12.5	—	—	1:0:1 $\times 10^4$	30

1.3 线型 PDEAEMA 的制备

将一定量 DEAEMA (0.125 mol, 23.125 g)、AIBN (0.5 mmol, 0.0821 g) 加入 100 mL 圆底烧瓶中,并加入 20 mL THF 作为溶剂. 将烧瓶置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴搅拌器中,冷凝回流反应 24 h. 加入一定量乙醇至反应体系中溶解反应产物,将溶液逐滴滴入大量蒸馏水中,有白色黏稠物析出,将其取出于烘箱内干燥 24 h 得到线型 PDEAEMA.

1.4 测试方法与表征

采用瑞士 Bruker 公司生产的 DMX-500 核磁共振谱仪于室温下测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱,溶剂为 CDCl_3 ,工作频率 500 MHz、磁场强度 7.05T. 采用

杭州科晓公司 GC-1690 型 GC 测定单体转化率,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 80 $^{\circ}\text{C}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 K/min. 采用 GPC 测定聚合物的相对分子量与分子量分布($M_{n,\text{GPC}}$ 、 $M_{w,\text{GPC}}$ 、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、Styrag HR 4e,HR 1、HR 0.5 色谱柱、Breeze 工作站,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,流动相为 THF、流速 1 mL/min,以单分散 PS 为标样进行校准. 将聚合物溶于 THF 中采用 Wyatt Optilab rEX dn/dc 测定仪测定折光指数增量(dn/dc),检测温度 35 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 690 nm. 绝

对分子量则通过与 GPC 联机的 Wyatt miniDAWN TRISTAR 三角激光光散射检测器测定,数据通过 Wyatt ASTRA 工作站处理。

2 结果与讨论

2.1 高氧化态过渡金属盐/DEAEMA 氧化还原体系自引发聚合

2.1.1 CuCl_2 /DEAEMA 氧化还原体系的自引发聚合

图 1(a) 显示的是 CuCl_2 /PMDETA 催化 DEAEMA 自引发氧化聚合(Expt. 2)的反应时间-转化率曲线及相应半对数曲线,由图可见,一方面

CuCl_2 /PMDETA 在 45℃ 下可快速催化 DEAEMA 氧化聚合;另一方面,半对数曲线线性比较差,说明反应过程中活性中心浓度随着聚合反应的进行变化较大.图 1(b) 显示了 Expt. 2 中 PDEAEMA 的分子量与分子量分布随单体转化率的变化.在较低转化率下所得 PDEAEMA 具有较高分子量,且分子量分布较宽,呈现普通自由基聚合的特征.随着聚合反应的进行,PDEAEMA 的分子量逐渐上升.说明 PDEAEMA 具有进一步参与聚合的能力,与我们报道的 CuCl_2 /PMDETA 催化 DMAEMA 自引发催化氧化聚合类似^[21].

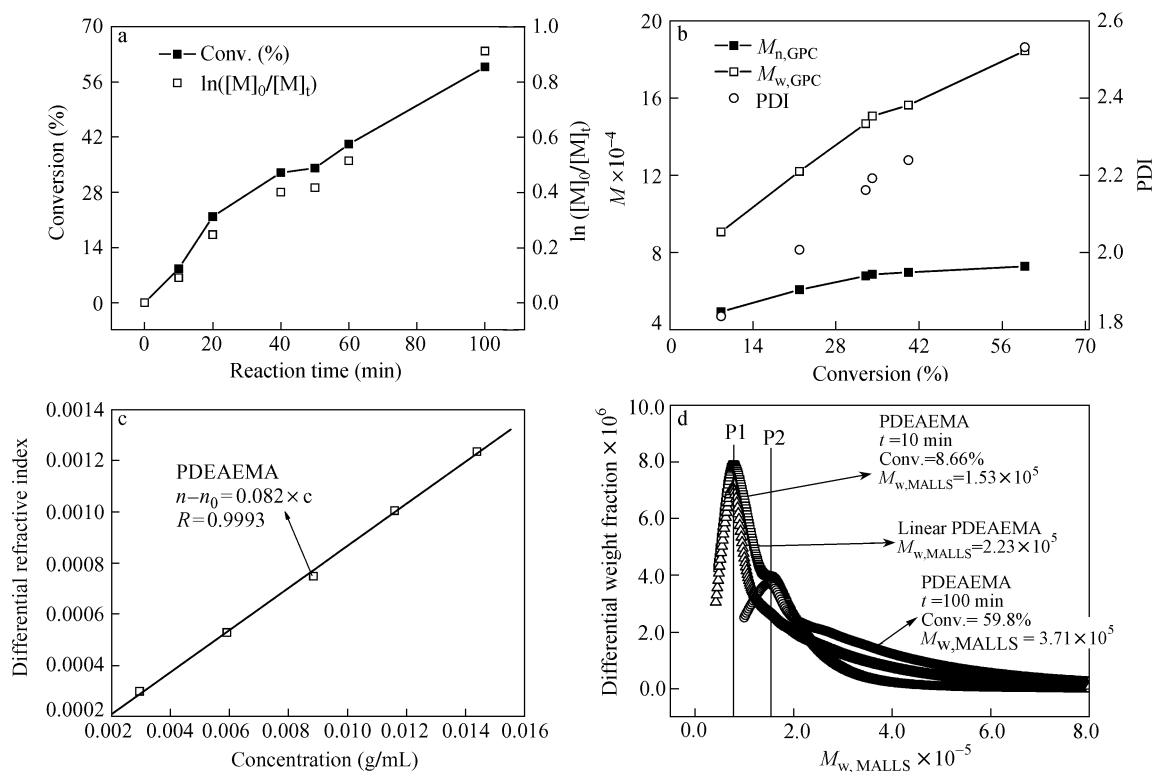


Fig. 1 (a) Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEMA of Expt. 2; (b) $M_{n, GPC}$, $M_{w, GPC}$ and PDI of PDEAEMA at different conversion of Expt. 2; (c) The plots of the differential refraction index versus concentration of the PDMAEMA solutions; (d) $M_{w, MALLS}$ -differential weight fraction profiles of PDEAEMA in Expt. 2 at different conversions

从图 1(b)中也可看出,相对于 $M_{n, GPC}$, $M_{w, GPC}$ 随着单体转化率的增加更快,特别在聚合反应后期, $M_{n, GPC}$ 变化已经较为缓慢, $M_{w, GPC}$ 仍继续快速上升.这是由于在聚合反应后期,反应体系中的线型初级链继续参与链引发从而继续提高分子量,同时仍有线型初级链在不断生成.由于重均分子量对高分子组分更敏感,所以 $M_{n, GPC}$ 无明显变化而 $M_{w, GPC}$ 仍明显上升.

图 1(c)显示了 PDEAEMA/THF 溶液的折光指数随浓度的变化,对其拟合后可知 $dn/dc =$

0.082 mL/g.图 1(d)显示的是 Expt. 2 中转化率为 8.66% 和 59.8% 时所得 PDEAEMA 样品及线型 PDEAEMA 的 $M_{w, MALLS}$ 质量微分曲线.由图可见,线型 PDEAEMA 样品只有 1 个主要分子量峰(P1), $M_{w, MALLS}$ 约为 7.8×10^4 .而 Expt. 2 中不同转化率下所得 PDEAEMA 却呈现一定程度的多峰分布,比如转化率仅为 8.66% 时 PDEAEMA 样品有 2 个主要分子量峰, $M_{w, MALLS}$ 分别为 7.8×10^4 (P1) 和 1.5×10^5 (P2),其中后者的 $M_{w, MALLS}$ 约为前者的 2 倍.而转化率为 59.8% 时所得

PDEAEMA 样品则只呈现 1 个主要峰, $M_{w, \text{MALLS}}$ 约为 1.5×10^5 (P2), 低分子量峰则几乎完全消失.

由图 1(d) 可知, P1 应为 $\text{CuCl}_2/\text{PMDETA}$ 催化剂络合物将 DEAEEMA 氧化成单体自由基后, 引发 DEAEEMA 聚合形成线型 PDEAEMA 初级链. 由于该聚合为氧化还原引发的普通自由基聚合, 因此在聚合初期、单体转化率较低时, 聚合体系中已有一定浓度的线型 PDEAEMA 初级链. 而 $\text{Cu}^{2+}/\text{PMDETA}$ 催化剂络合物也可与线型 PDEAEMA 初级链构成氧化还原引发体系, 将后者氧化成具有引发活性中心的聚合物链, 引发 DEAEEMA 的聚合, 从而得到有 1 条侧链、分子量增加 1 倍的 PDEAEMA. 在聚合中后期, 绝大多数线型 PDEAEMA 初级链参与链引发, 从而 P1 峰消失, 只存在 P2 峰. 图 1(d) 说明当反应超过 100 min, 几乎所有线型 PDEAEMA 初级链都参与氧化还原引发, 产生支化链. 但其 Mark-Houwink-Sakurada 方程 (MHS) 曲线与普通线型 PDEAEMA 的 MHS 曲线差别很小, 这是由于 Expt. 2 所得具有支化结构的高分子量 PDEAEMA 链中只含有一条侧链, 在 MHS 曲线中表现不明显^[23].

2.1.2 $\text{CuSO}_4/\text{DEAEEMA}$ 氧化还原体系的自引发聚合

为排除 ATRP 机理在此过程的作用, 我们于 30°C 下在 DEAEEMA 本体中加入少量 CuSO_4 , 在与 Expt. 2 相同条件下反应, 结果聚合能发生, 动力学及分子量变化如图 2 所示. 图 2(a) 显示了 Expt. 11 反应时间-转化率曲线. 图 2(b) 显示了 Expt. 11 中不同转化率下所得 PDEAEMA 的 GPC 淋洗图, 与前述实验结果不同, 所有样品 GPC 淋洗图均呈现双峰分布, 且双峰各自分子量随聚合进程变化不大. 结合对前述结果的分析可知, 低分子量小峰应为 CuSO_4 -DEAEEMA 氧化还原引发形成线型 PDEAEMA 初级链, 而高分子量大峰应为 CuSO_4 -线型 PDEAEMA 氧化还原引发形成的支化 PDEAEMA. 以上过程在聚合初期就已发生, 因此在低转化率时即已形成双峰; 而在聚合过程中, 虽然部分线型 PDEAEMA 通过氧化还原引发转变成了接枝高分子链, 但是线型初级链仍在不断形成, 所以导致不同转化率所得 PDEAEMA 的双峰相对比例变化不大. Wei 在研究光诱导二苯酮-DEAEEMA 氧化还原引发自由基聚合时发现,

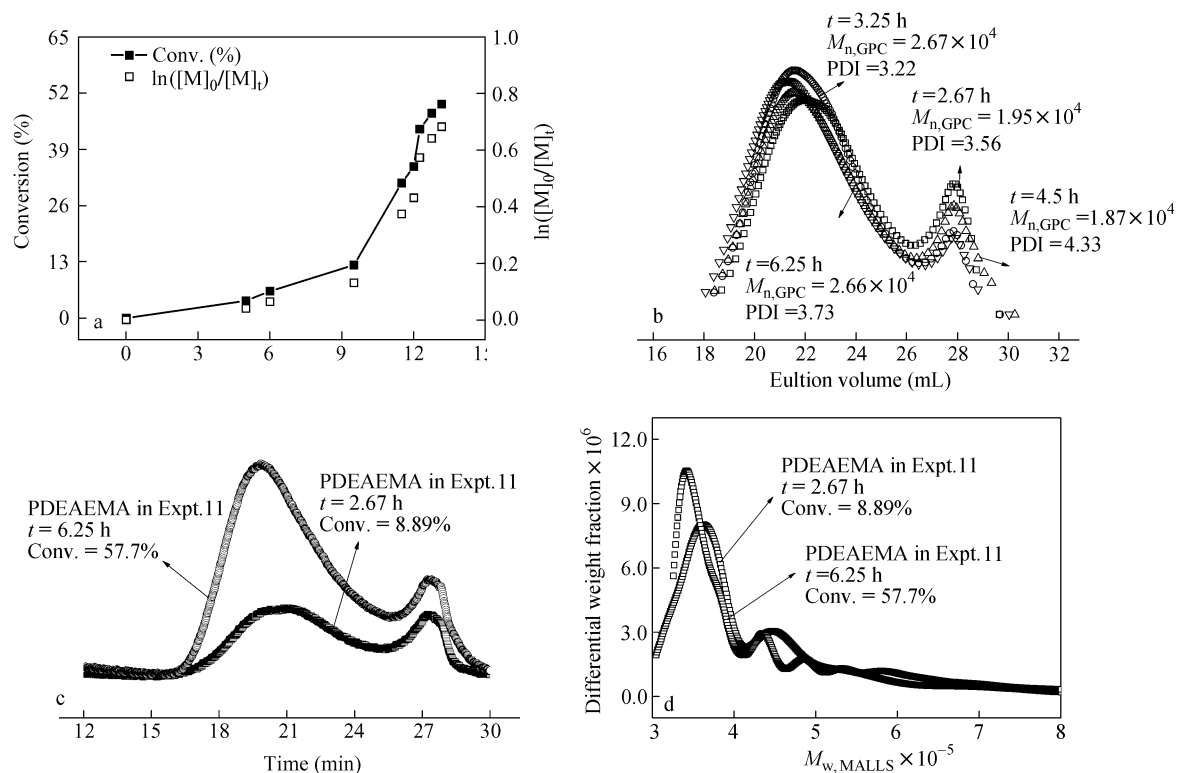


Fig. 2 (a) Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEEMA of Expt. 11; (b) GPC elutograms of the PDEAEMA at different conversions of Expt. 11; (c) LLS curves of PDEAEMA in Expt. 11 at different conversions; (d) $M_{w, \text{MALLS}}$ -differential weight fraction profiles of PDEAEMA in Expt. 11 at different conversions

PDMAEMA 的引发效率显著地低于游离的 DMAEMA 单体^[24],这是由于 DMAEMA 形成均聚物后,分子运动能力明显下降,阻碍了光引发剂与 DMAEMA 单体单元的夺氢反应. Expt. 11 中,尽管聚合体系中产生越来越多的 PDMAEMA,与光诱导聚合类似,反应体系中的 Cu^{2+} 更易与单体 DEAEMA 上叔胺发生氧化还原反应产生引发活性中心引发单体聚合,形成低分子量线型初级链,导致双峰分布,且平均分子量变化不大.

图 2(c)显示了 Expt. 11 中转化率为 8.89% 和 57.7% 的 PDEAEMA 样品的绝对分子量光散射图,与图 2(b)相比图 2(c)可更加明显看出双峰分布,且高分子量峰的平均分子量随着聚合的进行而缓慢上升. 图 2(d)显示的是 Expt. 11 中转化率为 8.89% 和 57.7% 的 PDEAEMA 样品的微分质量分数曲线. 由图 2(d)可见在低转化率及较高转化率下,所得聚合产物均含有多个 $M_{w,\text{MALLS}}$ 峰;在高转化率下,低分子量峰分子量变化不大,而高分子量部分则出现多个峰,结合图 2(c)可知,随着聚合进行,聚合体系中将陆续出现有 1 条、2 条,或更多条侧链的支化 PDEAEMA,且多侧链的支化 PDEAEMA 的含量将随着聚合的进行而缓慢上升. 由于聚合物的流体力学体积小于具有同等分子量的线型聚合物,以上即使增加一条侧链,但是其淋洗体系变化不显著,因此 GPC 测定的表观分子量变化不大. 由于仅用 CuSO_4 就可催化以上过程,且具有类似特征,在 CuCl_2 催化的类似聚合中 ATRP 机理可以忽略.

2.2 聚合条件对聚合反应的影响

2.2.1 催化剂浓度对聚合反应的影响

图 3 显示了 Expt. 1、3 与 4 的反应时间-转化率曲线及相应半对数曲线,可知在 $[\text{CuCl}_2]:[\text{PMDTA}]:[\text{DEAEMA}] = 1:3:5 \times 10^4 \sim 1:3:2 \times 10^3$ 浓度范围内均可发生反应. 由图可见, $\text{CuCl}_2/\text{PMDTA}$ 催化剂络合物浓度越大,则氧化还原引发速率越快,聚合速率也越快. 因此, CuCl_2 在此反应中不是阻聚剂而是催化剂.

2.2.2 配体种类对聚合反应的影响

图 4(a)显示了配体为 bPy (Expt. 5) 与 TMEDA (Expt. 6) 时反应时间-转化率曲线及相应半对数曲线. 由图可见,与 Expt. 2 类似, 45℃ 下 Expt. 5 与 Expt. 6 均可以较快速度反应且其半对数曲线线性较差. 图 4(b)显示的是 Expt. 5 与 Expt. 6 中不同反应时间所得 PDEAEMA 的相对

分子量及分子量分布随单体转化率的变化,与 Expt. 2 相类似, PDEAEMA 的相对分子量均随着反应的进行而增加且其 PDI 均超过 2, 分子量分布较宽. 与 Expt. 2 类似, 相对于 $M_{n,\text{GPC}}, M_{w,\text{GPC}}$ 增加的更为明显, 在反应后期, $M_{n,\text{GPC}}$ 增加不明显的情况下, $M_{w,\text{GPC}}$ 仍迅速增大.

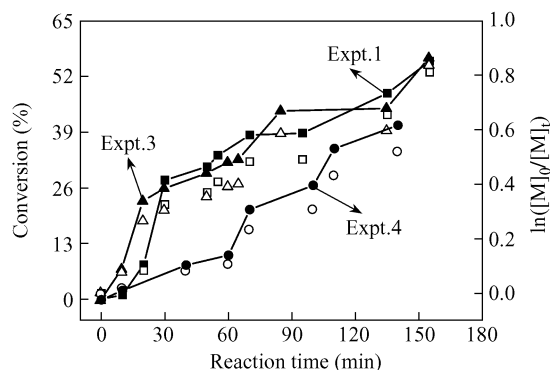


Fig. 3 Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEMA of Expt. 1 (square), 3 (uptriangle) and 4 (circle)

图 4(b)也说明在相同转化率下,以 bPy 为配体所得聚合物分子量大于以 TMEDA 为配体所得聚合物分子量. 这个差异应是由 $\text{Cu}^{2+}/\text{TMEDA}$ 络合物-DEAEMA 的氧化还原引发速率快于 $\text{Cu}^{2+}/\text{bPy}$ 络合物-DEAEMA 体系导致的^[25]. 同时,也导致 Expt. 6 中产生活性中心的速度大于 Expt. 5, 故相同转化率下 Expt. 6 所得聚合物分子量大于 Expt. 5 所得聚合物分子量.

2.2.3 催化剂种类及反应温度对聚合反应的影响

图 5(a)显示了 $\text{CuBr}_2/\text{PMDTA}$ (Expt. 7) 与 $\text{FeCl}_3/\text{PMDTA}$ (Expt. 8) 催化 DEAEMA 自引发催化氧化聚合过程的反应时间-转化率曲线及其相应的半对数曲线. 与 Expt. 2 相比, $\text{CuBr}_2/\text{PMDTA}$ 络合物可以较快速度催化 DEAEMA 的自引发氧化聚合,但 $\text{FeCl}_3/\text{PMDTA}$ 络合物引发 DEAEMA 的自引发氧化聚合速度较慢. 这可能是由 $\text{CuBr}_2/\text{PMDTA}$ 络合物的氧化还原反应活化能低于 $\text{FeCl}_3/\text{PMDTA}$ 络合物的氧化还原反应活化能导致的. 图 5(b)显示的是在 30℃ (Expt. 9) 与 60℃ (Expt. 10) 下聚合反应时间-转化率曲线及其相应半对数曲线. 由图可见,反应温度对聚合反应速率有着显著的影响. 随着反应温度的升高,单体转化率明显上升.

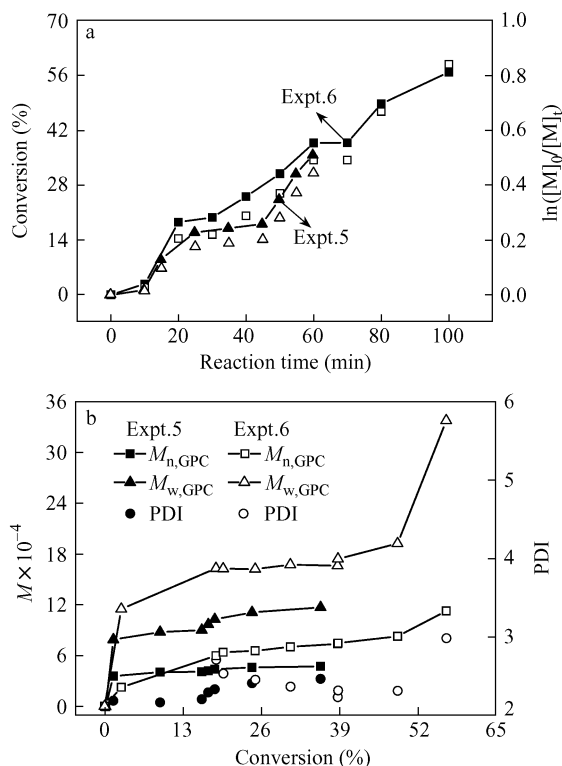


Fig. 4 (a) Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEMA of Expt. 5 (uptriangle) and 6 (square); (b) $M_{n,GPC}$, $M_{w,GPC}$ and PDI of PDEAEMA at different conversions of Expt. 5 (solid) and 6 (open)

2.3 聚合机理分析

在研究 DMAEMA 的类似聚合行为时,我们认为在 CuCl_2 将 DMAEMA 的二甲氨基氧化为氨基甲基自由基并引发 DMAEMA 自身发生聚合,如示意图 1 所示. 丘坤元等^[26,27]通过电子自旋共振能谱证明了甲基或羟乙基取代的脂肪叔胺与过硫酸盐反应后均产生 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基,且以三乙胺为还原剂时并未捕捉到相应的胺自由基,因此,丘坤元认为对于脂肪族叔胺而言,只有当取代基为甲基或羟乙基时在氧化剂作用下才能形成 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基^[26,27].

为了确认 Cu^{2+} -DEAEMA 氧化还原引发体系

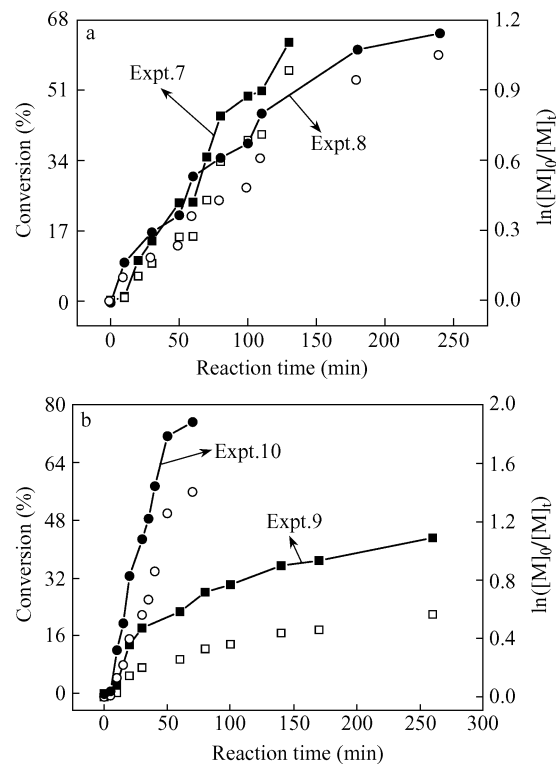
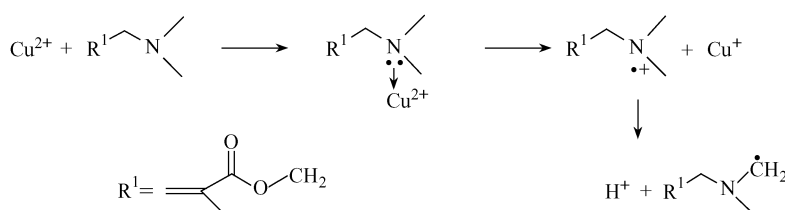


Fig. 5 (a) Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEMA of Expt. 7 (square) and 8 (circle); (b) Kinetic and semilogarithmic plots of the DEAEMA of Expt. 9 (square) and 10 (circle)

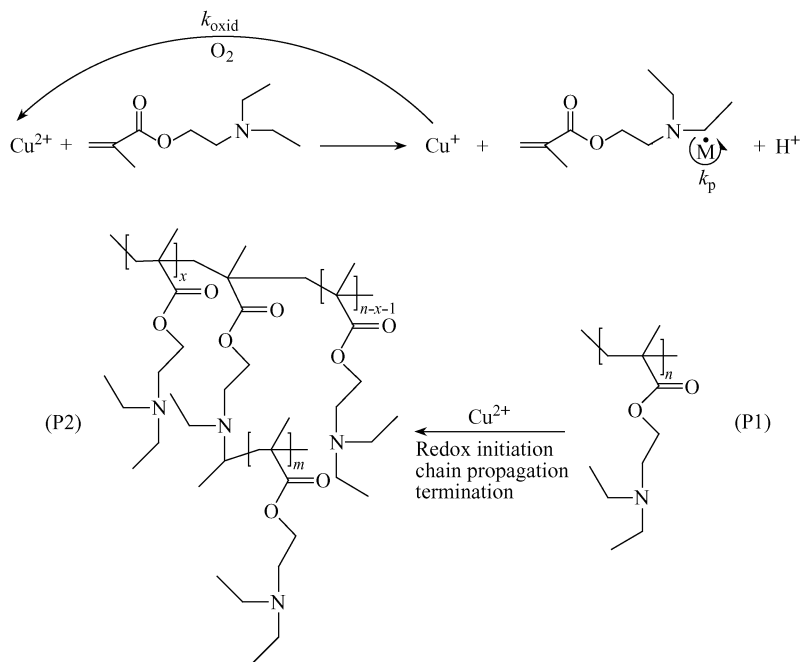
活性中心的具体位置,分别以 CuSO_4 -三乙胺和 CuSO_4 -三乙醇胺构成氧化还原体系引发 MMA 聚合. 结果发现, CuSO_4 -三乙胺可催化 MMA 的快速聚合,而 CuSO_4 -三乙醇胺在同等条件下则无法引发 MMA 的有效聚合. 由此可见, CuSO_4 可与叔胺的乙基构成氧化还原体系产生活性中心引发单体聚合,但不能与三乙醇胺的羟乙基形成氧化还原体系. 说明 Cu^{2+} -叔胺构成的氧化还原体系与过硫酸盐(过氧化物)/叔胺构成的氧化还原体系产生的自由基并不完全相同. 由此可认为,在本实验所涉及的聚合过程中, Cu^{2+} 首先将 DEAEMA 的乙基氧化成 $\text{C}_\alpha \cdot$ 自由基,后者引发 DEAEMA 自身



Scheme 1 Plausible redox process of Cu^{2+} and DMAEMA

的自由基聚合,并形成 PDEAEMA 线型链;后者作为一种大分子还原剂,继续被 Cu^{2+} 氧化成大分子

自由基,引发 DEAEMA 聚合,形成具有一定数量侧链的支化 PDEAEMA,如示意图 2 所示.



Scheme 2 Redox initiation process of Cu^{2+} -catalyzed oxidative polymerization of DEAEMA

3 结论

通过对不同高氧化态过渡金属盐 (CuX_2 、 FeX_3 , $\text{X} = \text{Cl}$ 或 Br ; CuSO_4) 催化 DEAEMA 的本体聚合的研究,发现在较低温度不除氧的情况下,反应能够以较快的速度进行. 本文通过改变催化剂浓度、催化剂种类、配体种类及反应温度,研究了聚合条件对 DEAEMA 自引发氧化聚合动力学过程的影响. 结果表明,在不同催化剂浓度、不同催化剂种类、不同配体种类和不同反应温度下聚合过程中单体转化率及所得聚合物分子量均随着反

应的进行而逐渐增大,但分子量分布较宽. 显示聚合过程中形成 PDEAEMA 仍可参与聚合反应. 通过对 CuSO_4 -小分子叔胺的氧化还原引发能力的对比可知,在以上过程中,高氧化态过渡金属阳离子首先将 DEAEMA 的乙基为 $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 氧化成 $\text{C}_\alpha\cdot$ 自由基,后者引发 DEAEMA 的自由基聚合,形成线型 PDEAEMA,其再被高氧化态过渡金属阳离子氧化成大分子自由基,引发 DEAEMA 的接枝聚合,从而得到具有一定数量侧链的支化 PDEAEMA.

REFERENCES

- 1 Imoto M, Otsu T, Ota T. Makromol Chem, 1955, 16(1): 10 ~ 20
- 2 Sato T, Takada M, Otsu T. Makromol Chem, 1971, 148(3): 239 ~ 249
- 3 Sato T, Kita S, Otsu T. Makromol Chem, 1975, 176(3): 561 ~ 571
- 4 Feng Xinde(冯新德), Qiu Kunyuan(丘坤元). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2005, (8): 23 ~ 34
- 5 Qiu Kunyuan(丘坤元). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2008, (7): 15 ~ 28
- 6 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(化学工业出版社), 2001. 13 ~ 30
- 7 Suzuki M. Acc Chem Res, 2007, 40(7): 609 ~ 617
- 8 Inaki Y, Kimura K, Takemoto K. Makromol Chem, 1973, 171(1): 19 ~ 25
- 9 Azuma K, Inaki Y, Takemoto K. Makromole Chem, 1973, 166(1): 189 ~ 198
- 10 Kimura K, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1974, 175(1): 83 ~ 93
- 11 Kimura K, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1975, 176(8): 2241 ~ 2249
- 12 Shirai H, Inaki Y, Takemoto K. Makromol Chem, 1974, 175(7): 2047 ~ 2053
- 13 Inaki Y, Shirai H, Takemoto K. Makromol Chem, 1974, 175(12): 3417 ~ 3423
- 14 Inaki Y, Ishiyama M, Hibino K, Takemoto K. Makromol Chem, 1975, 176(11): 3135 ~ 3151
- 15 Inaki Y, Ishiyama M, Takemoto K. Makromol Chem, 1972, 160(1): 127 ~ 134
- 16 Gao Qingyu(高青雨), Yang Gengxu(杨更须), Cui Yuanchen(崔元臣), Zhang Fulian(张福莲), Zhang Juxian(张举贤), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (6): 749 ~ 752
- 17 Gao Qingyu(高青雨), Yang Gengxu(杨更须), Zhang Fulian(张福莲), Zhang Juxian(张举贤), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3): 369 ~ 373
- 18 Si Kun(司堃), Guo Xinqiu(郭新秋), Qiu Kunyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 508 ~ 512
- 19 Si K, Guo X Q, Qiu K Y. Macromol Reps, 1995, 32: 1149 ~ 1159
- 20 Sun Yan(孙燕), Zhan Yan(展燕), Zhai Guangqun(翟光群), 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
- 21 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
- 22 Zhan Yan(展燕), Ni Canyon(倪灿艳), Xia Yougui(夏有贵), Chen Huafeng(陈华峰), Zhai Guangqun(翟光群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (2): 185 ~ 191
- 23 Lederer A, Voigt D, Appelhans D, Voit B. Polym Bull, 2006, 57: 329 ~ 340
- 24 Wei J, Lu R, Liu F. Polym Adv Technol, 2010, (21): 656 ~ 662
- 25 Tang W, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39(15): 4953 ~ 4959
- 26 Guo Xinqiu(郭新秋), Qiu Kunyuan(丘坤元), Feng Xinde(冯新德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (4): 493 ~ 496
- 27 Qiu Kunyuan(丘坤元), Guo Dajie(郭大捷), Guo Xinqiu(郭新秋), Feng Xinde(冯新德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (1): 84 ~ 90

SELF-INITIATED OXIDATIVE RADICAL POLYMERIZATION OF 2-(*N,N*-DIETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE CATALYZED WITH TRANSITION METAL SALTS

SONG Jin, NI Jian, JIANG Bibiao, CHEN Jianhai, ZHAI Guangqun

(College of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Oxidative polymerizations of 2-(*N,N*-diethylamino) ethyl methacrylate (DEAEMA) as an intrinsically reducing inimer catalyzed by high-oxidation state transition metals ($\text{CuX}_2/\text{ligand}$, $\text{FeX}_3/\text{ligand}$, $\text{X} = \text{Cl}$ or Br , $\text{ligand} = 2,2'$ -bipyridine, tetramethylethylenediamine, pentamethyldiethylenetriamine, CuSO_4) were systematically investigated using gas chromatography, gel-permeation chromatography and multi-angle laser light scattering (MALLS) to monitor the monomer conversion, molecular weight (MW) and its distribution (MWD) of the PDEAEMA, respectively. The results showed that the high-oxidation state transition metals can steadily catalyze the free radical polymerization of DEAEMA with the reaction temperature ranging from 30°C to 60°C even in the absence of any chemical initiators, the MW of the PDEAEMA increased gradually with the conversion, while it maintained a rather broad MWD even from low conversions. The MALLS results showed that the absolute MW of the PDEAEMA showed an unusual multi-modal distribution. By comparing the CuSO_4 -catalyzed redox-initiation ability of lower-MW tertiary amines, it can be concluded that DEAEMA functions as an intrinsically reducing inimer under the catalysis of high-oxidation state transition metals, which oxidize the $\alpha\text{-C-H}$ ($\text{C}_\alpha\text{-H}$) of the amine group of DEAEMA into the $\text{C}_\alpha\cdot$ radicals, initiating the conventional radical polymerization of DEAEMA and giving rise to linear PDEAEMA primary chains. Subsequently, the linear PDEAEMA chains serve as macro-initiators with high-oxidation state transition metals and initiate the graft polymerization of DEAEMA, leading to branched PDEAEMA with a certain number of side chains. It was inferred that self-initiated free radical polymerization of intrinsically reducing inimers under catalysis of high-oxidation state transition metals can produce long-chain-branched polymer *via* such a one-pot approach.

Keywords 2-(*N,N*-diethylamino) ethyl methacrylate, Intrinsically reducing inimer, Catalytic oxidative polymerization, Redox initiation