

甲基丙烯酸 2-*N,N*-二甲氨基乙酯与甲基丙烯酸甲酯的 氧化共聚合的机理研究*

孙 燕 展 燕 江 琼 石圆圆 王 强 孔立智 翟光群**

(江苏工业学院常州市高分子材料重点实验室 常州 213164)

摘 要 研究了 CuCl/五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)催化的甲基丙烯酸 2-*N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)在氧气存在下的氧化共聚合,通过改变单体配比、催化剂浓度和反应温度对实验条件进行研究.结果显示,在本实验中的单体配比($[\text{DMAEMA}]:[\text{MMA}] = 10:0 \sim 5:5$)、催化剂浓度($[\text{CuCl}/\text{PMDETA}_3] = 3.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)和反应温度($30 \sim 80^\circ\text{C}$)下,聚合均可以顺利发生,而且聚合过程中单体转化率和所得聚合物的分子量都随着反应进行而增加,且分子量呈现宽分布.¹H-NMR 结果显示所得聚合物中含有 DMAEMA 和 MMA 的单体单元. DSC 结果显示所得聚合物是一个部分相容体系.利用此方法所得的 PDMAEMA 进行 MMA 的原子转移自由基聚合(ATRP)扩链过程则证实,所得聚合物具有 C—Cl 末端官能团.由此可以认为,在以上过程中, O_2 先将 CuCl 氧化成 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}]^+$, $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}]^+$ 再将二甲胺基氧化成 $\text{N—CH}_2 \cdot$ 自由基, $\text{N—CH}_2 \cdot$ 自由基与 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}]^+$ 构成反向 ATRP 体系,从而得到以 C—Cl 为末端的聚合物.

关键词 甲基丙烯酸 2-*N,N*-二甲氨基乙酯, 甲基丙烯酸甲酯, 催化氧化聚合, 原子转移自由基聚合

常见的催化氧化聚合指的是某些含有活泼氢的单体与氧化剂在催化条件下发生的自由基聚合,比如 2,6-二甲基苯酚在铜/胺络合物存在下发生自由基偶合聚合得到聚苯醚,而噻吩、吡咯和苯胺等在酸性条件下借助 FeCl_3 /乙二胺四醋酸二钠盐等络合物的催化发生自由基加成聚合形成电活性聚合物^[1~5]. 1997 年, Kishore 成功地于室温下以 $\text{Co}(\text{II})$ /大环配体(如卟啉或酞菁)络合物催化了苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等乙烯基单体的氧化聚合,并得到了一系列具有交替结构的聚过氧化物, $\text{Co}(\text{II})$ /大环配体络合物在聚合中起到可逆氧载体的作用^[6,7]. 2001 年, Matyjaszewski 在进行以 $\text{CuCl}/4,4$ -二(5-壬基)-2,2-联吡啶(dNbpy)络合物催化的以聚(异丁烯-co-对甲基苯乙烯-co-对溴甲基苯乙烯)为大分子引发剂引发 St 或 MMA 的原子转移自由基聚合(ATRP)过程中,意外地发现在凝胶渗透色谱(GPC)淋洗曲线的低分子量端稳定地出现了杂峰,作者将其归因于少量残余 O_2 导致的聚合^[8]; Matyjaszewski 认为 CuCl/dNbpy 也起着可逆氧载体的作用,催化了 MMA 与 O_2 的聚合^[9].

在前期工作中,展燕研究了 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$

催化 DMAEMA 的氧化聚合,不仅从聚合初期就得到高分子量的 PDMAEMA,而且所得 PDMAEMA 的分子量随着反应进行而增加^[10,11]. 由于 DMAEMA 有还原性的二甲氨基结构,可与过氧类引发剂形成自身氧化还原引发体系, Matyjaszewski 也成功地进行了以其自身为还原剂的电子转移活化剂再生原子转移自由基聚合(即ARGET-ATRP)^[12]. 本文通过改变单体组成、催化剂浓度和反应温度,研究了 DMAEMA 与 MMA 的催化氧化共聚合过程的动力学特点,并通过扩链确认了所得聚合物的末端官能团.最后结合相关文献报道,探讨了该过程的机理.

1 实验部分

1.1 原料

DMAEMA,工业级,无锡新宇精细化工有限公司,经减压蒸馏后备用;MMA,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,经减压蒸馏后备用;PMDETA,工业级,溧阳蒋店化工有限公司;CuCl,分析级,上海科昌精细化学品公司,提纯后待用.

1.2 DMAEMA 与 MMA 的催化氧化共聚合

$[\text{CuCl}]:[\text{PMDETA}]$ 的摩尔比固定为 1:3,以

* 2009-11-10 收稿,2010-04-23 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

下记为 CuCl/PMDETA₃. 将一定比例并准确称量的 DMAEMA、MMA、CuCl/PMDETA₃ 加入 50 mL 圆底烧瓶中,加入少量甲苯作为内标,密闭后放入 30℃ 水浴中,在温和搅拌下反应,在不同时刻取样,样品用四氢呋喃(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)观察聚合物分子量随时间的变化. 待体系失去流动性,即停止反应,将所得聚合物体系水洗数次除去残余单体后,置于真空烘箱中干燥 24 h. 具体实验条件见表 1.

1.3 PDMAEMA 的 ATRP 扩链反应

为了推测实验机理,将相对数均分子量(M_n)为 1.98×10^4 的 PDMAEMA (0.1 g, 0.005 mmol) 与二甲亚砜(DMSO, 2.5 mL)加入到 50 mL 的圆底烧瓶中,待 PDMAEMA 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 1.5 h. 待反应结束后,将圆底烧瓶中的反应溶液导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.

1.4 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 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 VicoStar 在线黏度检测器测定,数据通过 Wyatt ASTRA 工作站处理. 在通过光散射数据计算绝对重均分子量时所用折光指数增量(dn/dc)为 0.100 mL/g.

2 结果与讨论

2.1 聚合条件对聚合过程的影响

2.1.1 单体对比对聚合反应的影响 图 1(a) 显示的是 CuCl/PMDETA 催化 DMAEMA 氧化均

聚合(即 Expt. 1)的动力学曲线与半对数曲线,由其可见,一方面单体转化率在经过一个诱导期(0~200 min)之后迅速增加,并在约 10 h 后几乎完全转化为聚合物;另外一方面,半对数曲线线性很差,这暗示着活性中心的浓度随聚合的进行变化较大. 图 1(b) 显示的是该聚合过程中所得 PDMAEMA 的相对分子量与分子量分布随单体转化率的变化. 与文献中已经报道过的催化氧化聚合不同,CuCl/PMDETA₃ 催化 PDMAEMA 的氧化聚合过程中,PDMAEMA 的分子量不仅维持宽分布,一般 PDI 均超过 3.0,而且还随着聚合的进行和单体转化率的增加而逐渐上升.

Table 1 Experimental details of CuCl/PMDETA₃-catalyzed oxidative copolymerization of DMAEMA and MMA

Expt. #	[DMAEMA]: [MMA] (mol: mol)	[CuCl/PMDETA ₃] (mol·L ⁻¹)	Temp. (℃)
1	10:0	3×10^{-3}	30
2	9:1	6×10^{-3}	30
3	9:1	3×10^{-3}	30
4	9:1	3×10^{-4}	30
5	9:1	3.1×10^{-5}	30
6	8:2	3×10^{-3}	30
7	5:5	3×10^{-3}	30
8	9:1	3×10^{-3}	45
9	9:1	3×10^{-3}	60
10	9:1	3×10^{-3}	80

图 2(a) 显示的是 Expt. 3、6 与 7,固定反应温度与催化剂对共聚单体的配比,改变 [DMAEMA]: [MMA] 配比,考察单体组成对聚合速率的影响. 由图 2(a) 可知,在本实验中的单体摩尔比下,DMAEMA/MMA 均可发生催化氧化共聚合,而且两种单体的转化率都随时间的增加而提高,体系在 4~8 h 内失去流动性;从图 2(a) 也可看出,尽管两者竞聚率相当,但 DMAEMA 的转化率都比相同时刻 MMA 的转化率高,可以看出 DMAEMA 以更快的速率参与反应形成聚合物. 图 2(b) 与 (c) 显示的分别是 Expt. 3 与 6 中不同反应时间所得 P(DMAEMA-ran-MMA) 共聚物的分子量与分子量分布随反应时间的变化. 从图中可以看出,对于 Expt. 3 而言,在反应仅 30 min 后共聚物的 M_n 超过 10^4 ,当反应时间超过 200 min 后,所得 P(DMAEMA-ran-MMA) 的 M_n 即超过 2×10^4 ;对于 Expt. 6 而言,在反应仅 30 min 后共聚物的 M_n 就超过 3×10^4 ,当反应时间超过 200 min 后,所得 P(DMAEMA-ran-MMA) 的 M_n 超过 1×10^5 . 图 2

(b)与(c)同时也显示,相对于 M_n ,重均分子量(M_w)随着反应时间的增加更快,特别是在聚合反应后期, M_n 变化已经较缓慢的情况下, M_w 继续迅速增加,从而导致所得聚合物的PDI随着反应的进行迅速增大.图2(d)显示的是Expt. 6中不同

反应时间下所得无规共聚物P(DMAEMA-ran-MMA)的GPC淋洗图,可以看出,所有PDMAEMA样品均有显著地拖尾现象,这意味着聚合物中含有大量的低聚物.

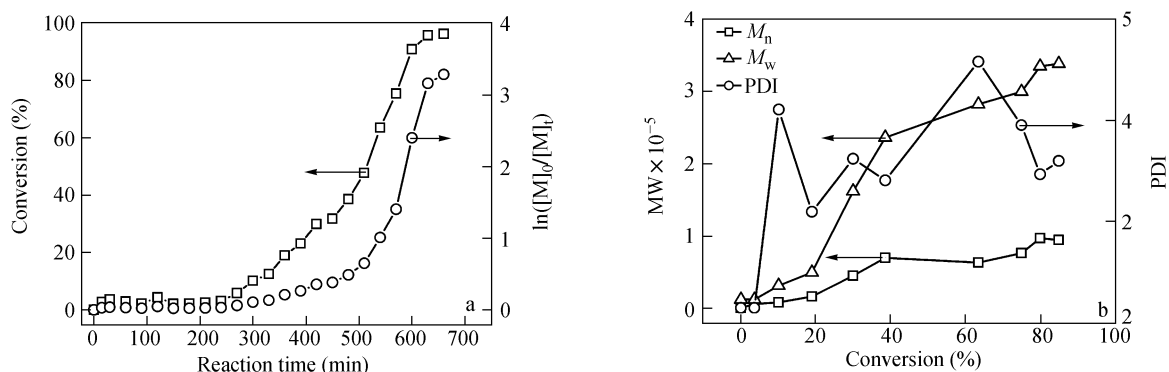


Fig. 1 (a) Kinetic and semilogarithmic plots of the DMAEMA of Expt. 1; (b) M_n , M_w and PDI of PDMAEMA at different conversions of Expt. 1

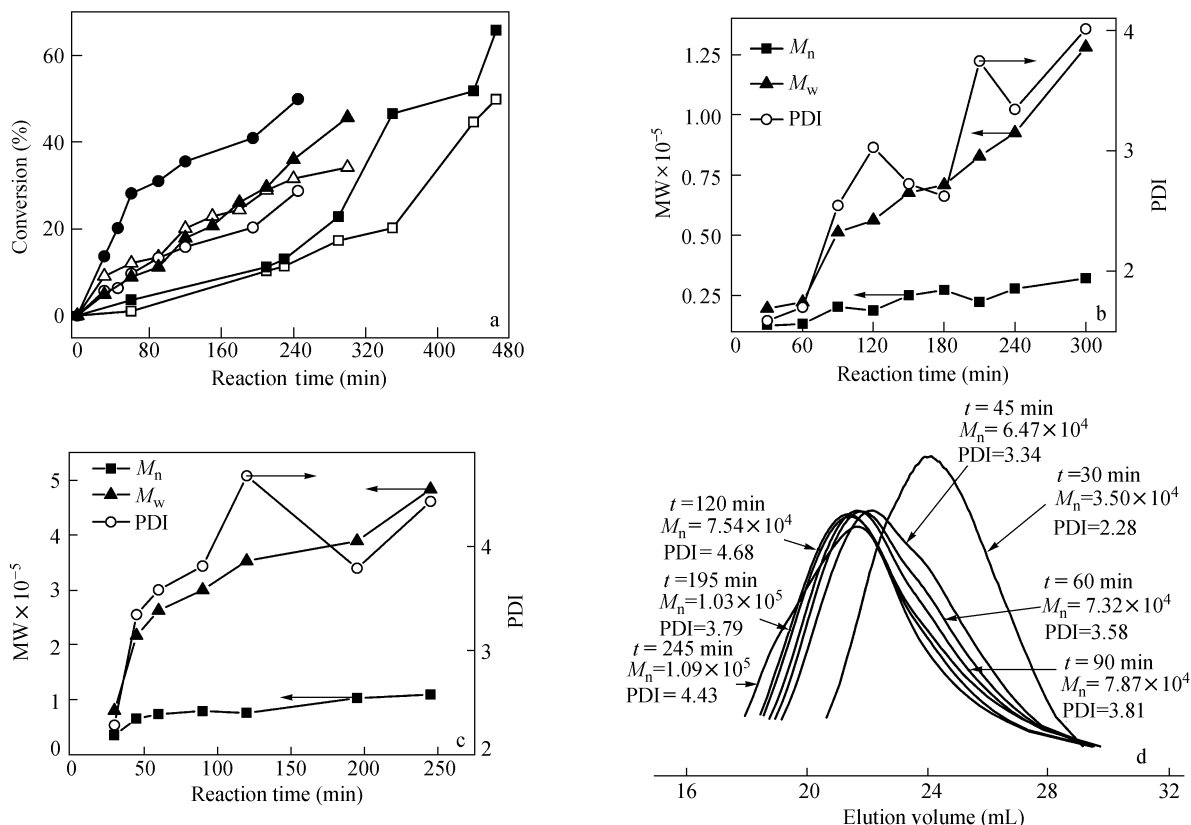


Fig. 2 (a) Kinetic plots of DMAEMA (solid) and MMA (open) of Expt. 3 (uptriangle), 6 (circle) and 7 (square); (b) and (c) MW and PDI of the P(DMAEMA-ran-MMA) at different time intervals of Expt. 3 (b) and 6 (c); (d) GPC elutograms of the P(DMAEMA-ran-MMA) at different intervals of Expt. 6

2.1.2 催化剂浓度对聚合反应的影响 在30℃下,固定[DMAEMA]:[MMA]为9:1,考察CuCl/PMDETA₃浓度对聚合速率以及所得聚合物分子量及分子量分布的影响.图3(a)显示的是在

30℃下不同CuCl/PMDETA₃浓度时DMAEMA与MMA共聚合的动力学结果.由图3(a)可见,当催化剂浓度低于 3×10^{-3} mol/L时,提高催化剂浓度能够明显地提高聚合反应速率,如果进一步提

高,则聚合反应速率反而随着催化剂浓度的增加出现明显下降.在进行 DMAEMA 的催化氧化均聚合过程中也出现类似现象,这可能是由于 O₂ 也直接将 CuCl/PMDETA₃ 氧化成阻聚性的 Cu(II) Cl/PMDETA₃,随着 CuCl/PMDETA₃ 浓度的提高,体系积累了较高浓度的 Cu(II) Cl/PMDETA₃,从而导致聚合速率出现明显下降.

2.1.3 反应温度对聚合反应的影响 固定 [DMAEMA]: [MMA] 为 9:1, CuCl/PMDETA₃ 浓度为 3 × 10⁻³ mol/L,分别在 45、60 和 80℃ 下进行聚合反应,由图 3(b)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,随着反应温度的增高,单体转化速率也是明显的增加.

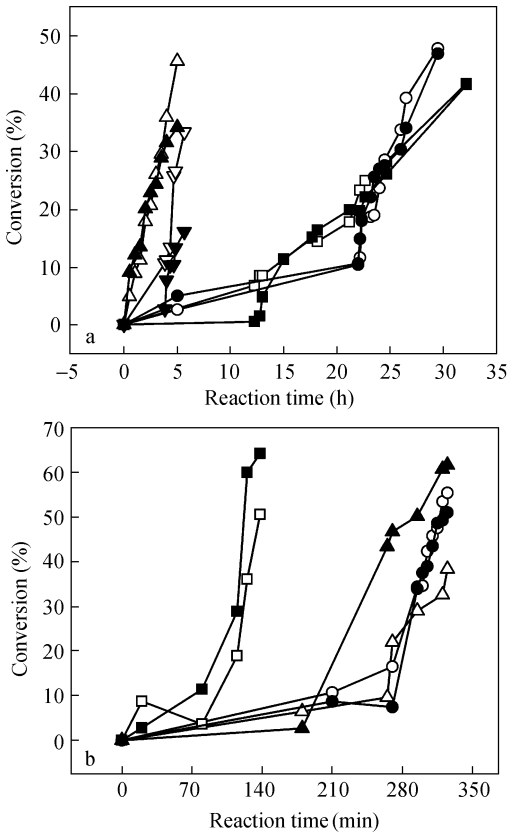


Fig. 3 (a) Time versus conversion of DMAEMA (solid) and MMA (open) of Expt. 2 (downtriangle), 3 (uptriangle), 4 (circle) and 5 (square); (b) Time versus conversion of DMAEMA (solid) and MMA (open) of Expt. 8 (uptriangle), 9 (circle) and 10 (square)

2.1.4 聚合物结构的表征 图 4(a)显示的是 Expt. 3 中所得无规共聚物 P (DMAEMA-ran-MMA) 的¹H-NMR 波谱图. 其中化学位移位于 δ = 4.0 ~ 4.15 的特征峰,以及化学位移位于 δ = 3.55

~ 3.70 的特征峰分别来自于 DMAEMA 单体单元的一OCH₂—基团和来自 MMA 的一OCH₃ 基团. 而该无规共聚物中按照式(1)计算出两种单体的单体单元比约为 4:1. 式(1)中 S_d 与 S_f 分别表示来自一OCH₂—基团的质子和来自一OCH₃ 基团的质子的峰面积积分.

$$\frac{[-\text{DMAEMA}-]}{[-\text{MMA}-]} = \frac{\frac{S_d}{2}}{\frac{S_f}{3}} \quad (1)$$

图 4(b) 显示的是 Expt. 3 中所得无规共聚物 P(DMAEMA-ran-MMA) 的 DSC 图. 从图中可以看出,该共聚物 P(DMAEMA-ran-MMA) 分别在 35℃ 和 85℃ 表现出两个玻璃化转变, 分别对应 PDMAEMA 链段和 PMMA 链段. PMMA 均聚物的 T_g 约为 105℃, 而由于较长柔性侧基的影响, PDMAEMA 均聚物的 T_g 约为 20℃. 通过共聚,二者 T_g 互相接近,显示这是一个部分相容体系.

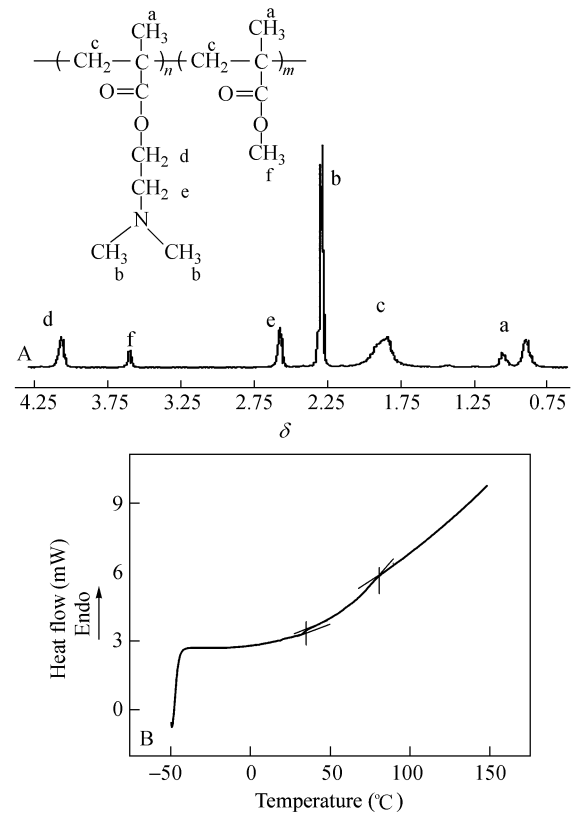


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum (A) and DSC trace (B) of the P(DMAEMA-ran-MMA) of Expt. 3

2.2 末端基团与扩链反应

我们首先比较了利用该方法得到的 PDMAEMA(记为 PDMAEMA1),与利用普通自由基聚合所得 PDMAEMA (PDMAEMA2)^[13] 的光散

射与 Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 曲线, 结果显示催化氧化聚合过程所得 PDMAEMA 具有与普通 PDMAEMA 类似的线型结构. 端基分析有助于分析该过程的机理, 由于所得聚合物分子量超过 10^4 , 无法通过 NMR 等方法来确定所得聚合物的端基. 考虑到反应中加入了 CuCl 作为催化剂, 其最终产物有可能含有 C—Cl 端基, 因此可以通过 ATRP 扩链反应来确认由 CuCl/PMDETA₃ 催化氧化聚合所得 PDMAEMA 末端是否为 C—Cl 基团. 因此, 本实验中用该方法所得的 PDMAEMA 作为大分子引发剂, 于 DMSO 中引发 CuCl/PMDETA₃ 催化的 MMA 扩链反应, 结果反应体系在 1.5 h 后就失去流动性, 证实发生了聚合反应. 在对所得聚合物产物进行后处理之后, 分别比较了大分子引发剂 PDMAEMA 以及 ATRP 扩链反应之后所得聚合物的 ¹H-NMR 波谱以及 GPC 淋洗图.

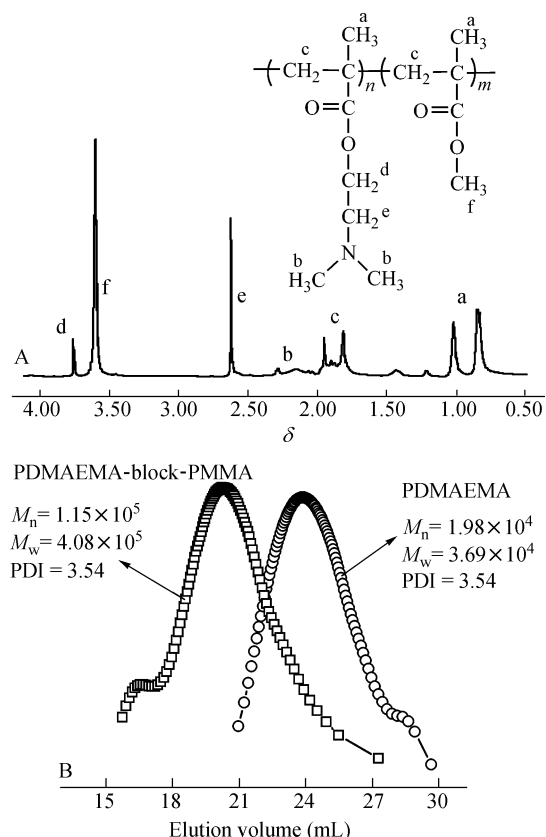


Fig. 5 (a) ¹H-NMR spectra of the PDMAEMA-block-PMMA copolymer after ATRP chain extension process; solvent: CDCl₃; (b) GPC elutograms of the PDMAEMA and PDMAEMA-block-PMMA

图 5(a) 是大分子引发剂 PDMAEMA 和 ATRP 扩链反应之后所得聚合物的 ¹H-NMR 波谱图. 由结果可知, 经过 ATRP 扩链反应之后, 所得聚合物

中引入了大量的 MMA 单体单元. 而按照式(1)计算出来该共聚物中 DMAEMA 同 MMA 的单体单元比约为 1:9.22, 意味着 MMA 在此过程中已经几乎完全转化. 甲基丙烯酸酯在强极性溶剂中进行 ATRP 时的快速聚合速度, 应该归因于强极性溶剂可提高活化反应速率. 图 5(b) 比较了大分子引发剂 PDMAEMA 以及所得 PDMAEMA-block-PMMA 的 GPC 淋洗图. 由其可见, 经过 1.5 h 的 ATRP 聚合, 聚合物的 M_n 从 1.98×10^4 迅速增加到 1.15×10^5 , 同 ¹H-NMR 分析所得结果基本一致. 另外, 扩链之后所得 PDMAEMA-block-PMMA 的 GPC 淋洗图也为单峰分布, 由此可见, 通过氧化聚合, 所得 PDMAEMA 几乎每个分子链末端均含有 C—Cl 基团.

2.3 聚合机理分析

在以上聚合过程中, 由于氧气的不可或缺性, 以及诱导期的出现, 可以认为 O₂ 首先将 Cu(I) Cl 氧化成 [Cu(II) Cl]⁺, 反应体系的紫外-可见光谱也证实了这一现象. 由于 [Cu(II) Cl]⁺ 具有氧化性, 而叔胺则具有还原性, 因此可以认为在该体系中 [Cu(II) Cl]⁺-叔胺构成了氧化还原引发体系. 在 Cu(II) 同叔胺的氧化还原反应机理方面, Matyjaszewski 认为首先生成胺正离子自由基, 胺正离子自由基进一步反应生成没有引发能力的胺正离子^[14].

然而, Otsu 在 20 世纪 70 年代已经证明, Cu(NO₃)₂ 可将 N—CH₃ 氧化成 N—CH₂·自由基^[15]. 在 N—CH₃ 的氧化机理方面, 丘坤元等认为, 无机或有机过氧类氧化剂首先将 N—CH₃ 氧化成 N 正离子自由基, 后者再通过分子内质子转移, 形成 N—CH₂·自由基与 H⁺^[16]. 由此认为, 在本实验所涉及的聚合过程中, [Cu(II) Cl]⁺ 将二甲氨基氧化成自由基. 在链增长机理方面, 由前述结果可知, 一方面, 该过程在低转化率时即已获得高分子量聚合物, 另一方面, 所得聚合物的分子量随着聚合时间的延长和单体转化率的增加而逐渐上升. 动力学的结果还显示, 单体转化率对聚合反应时间的半对数曲线线性较差, 显示自由基浓度变化较大, 而 GPC 的结果也显示, 所得聚合物分子量分布较宽, 因此该聚合过程可控性较差.

结合本实验的结果和以上分析可以认为, 在此聚合过程中, [Cu(II) Cl]⁺ 不断地将聚合体系中来自 DMAEMA 或 PDMAEMA 上的二甲氨基氧化成 N—CH₂·自由基, 并引发剩余 DMAEMA 单

体的链增长,而形成—N—CH₂·自由基或由其衍生成的增长自由基,通过与聚合体系中的[Cu(II) Cl]⁺ 构成反向 ATRP 体系,形成一定程度上的活性聚合,并最终得到末端为 C—Cl 官能团的 PDMAEMA,其过程如图 6 所示. 由图 6 可知,如果 [Cu(II) Cl]⁺ 将 DMAEMA 中的二甲氨基氧化成自由基,由于该自由基含有一可聚合双键,其将按照自缩合乙烯基聚合的机理形成高度支化聚合物^[17]; 另外一方面, 如果 [Cu(II) Cl]⁺ 将 PDMAEMA 中的二甲氨基氧化成自由基,则将形成接枝聚合物,因此理论上通过该方法制备得到

的 PDMAEMA 均聚物在 MHS 方程中的 α 值应该比线型类似物的 α 值小. 但是通过比较 PDMAEMA1 与 PDMAEMA2 的 MHS 方程却发现该方法所得 PDMAEMA 支化度极低,应为线型结构. 这一事实应归因于该聚合体系中极低的 CuCl 浓度. 从图 6 可知,每个活性中心的产生以及形成反向 ATRP 循环各消耗一个 [Cu(II) Cl]⁺ 分子; 由于本实验中所用 CuCl 浓度较低 (10⁻⁴ ~ 10⁻³ mol · L⁻¹), 因此,产生的支化点也较少,所以无法通过 MHS 曲线的比较来确认其支化结构.

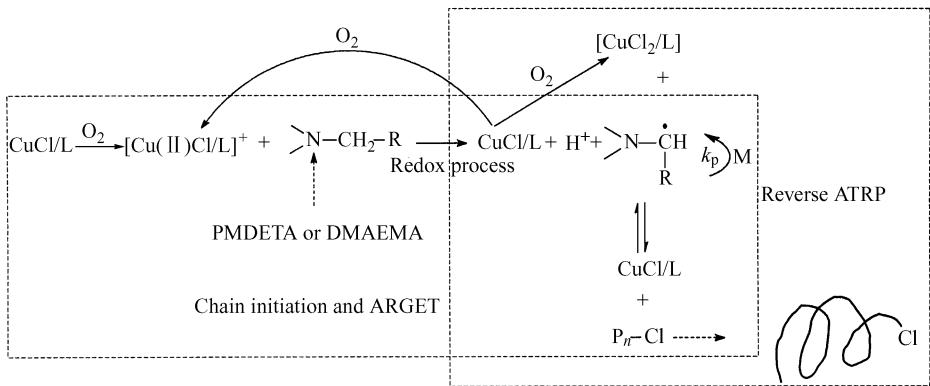


Fig. 6 Redox initiation and reverse ATRP process of CuCl/PMDETA-catalyzed oxidative polymerization of DMAEMA

3 结论

通过改变共聚单体配体、催化剂浓度以及反应温度,研究了聚合条件对 DMAEMA 与 MMA 的氧化共聚合过程动力学的影响. 结果表明在不同单体配比、不同催化剂浓度和不同反应温度下, DMAEMA 与 MMA 氧化共聚过程中单体转化率和所得聚合物的分子量都随着反应进行而增加,分子量呈现宽分布,且有明显拖尾现象;而利用由该方法所得 PDMAEMA 作为大分子引发剂进行

ATRP 扩链反应的结果则表明所得聚合物具有 C—Cl 末端官能团. 结合以上结果,提出了解释该过程的机理,即首先聚合体系中的 O₂ 将 CuCl 氧化成 [Cu(II) Cl]⁺; [Cu(II) Cl]⁺ 将二甲氨基氧化成—N—CH₂·自由基,并引发 DMAEMA 单体的聚合;初级自由基或增长自由基与 [Cu(II) Cl]⁺ 构成反向 ATRP 过程,从而得到末端为 C—Cl 官能团的 PDMAEMA.

REFERENCES

1 Li X G, Huang M R, Duan W, Yang Y L. Chem Rev, 2002, 102 (9) : 2925 ~ 3030
2 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
3 Hay A S. Prog Polym Sci, 1999, 24 (1) : 45 ~ 80
4 Bhanu V A, Kishore K. Chem Rev, 1991, 91 (2) : 99 ~ 117
5 Kishore K, Mukundan T. Prog Polym Sci, 1990, 15 (3) : 475 ~ 505
6 Jayaseharan J, Kishore K. J Am Chem Soc, 1998, 120 (4) : 825 ~ 826
7 Nanda A K, Kishore K. Macromolecules, 2001, 34 (6) : 1558 ~ 1563
8 Hong S C, Pakula T, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2001, 202 (17) : 3392 ~ 3402
9 Nanda A K, Hong S C, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2003, 204 (9) : 1151 ~ 1159

- 10 Zhan Yan(展燕), Ni Canya(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
- 11 Zhai G Q, Zhan Y, Ni C Y, Xia Y G, Chen H F. CN patent 200,710,190,073. 1. 2007-11-20
- 12 Dong H C, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41(19): 6868 ~ 6870
- 13 Gao J, Zhai G Q, Song Y, Jiang B B. *J Appl Polym Sci*, 2007, 107(6): 3548 ~ 3556
- 14 Kwak Y W, Matyjaszewski K. *Polym Intl*, 2009, 58: 242 ~ 247
- 15 Sato T, Kita S, Otsu T. *Makromol Chem*, 1975, 176(3): 561 ~ 571
- 16 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), 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Technology Press(化学工业出版社), 2001. 13 ~ 30
- 17 Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. *Science*, 1995, 269: 1080 ~ 1083

MECHANISTIC STUDY OF CATALYTIC OXIDATIVE COPOLYMERIZATION OF 2-(*N,N*-DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE

SUN Yan, ZHAN Yan, JIANG Qiong, SHI Yuanyuan, WANG Qiang, KONG Lizhi, ZHAI Guangqun

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

Abstract The CuX/pentamethyldi-ethylenetriamine (PMDETA)-catalyzed oxidative copolymerization of 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) and methyl methacrylate (MMA) was investigated. The kinetics were compared by varying the monomer ratio, catalyst concentration and the reaction temperature. The results showed that the copolymerization could proceed under the monomer ratio ($[DMAEMA]:[MMA] = 10:0 \sim 5:5$), catalyst concentration ($[CuCl/PMDETA_3] = 3.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) and the reaction temperature ($30 \sim 80^\circ\text{C}$) which were investigated in the paper, and the molecular weight increased with the reaction time, while the molecular weight distribution maintained rather broad. It was showed from the $^1\text{H-NMR}$ that there were DMAEMA units and MMA units in the copolymer, while the DSC indicated that the system of copolymer was partially compatible. The CuCl/PMDETA-catalyzed atom transfer radical polymerization (ATRP) of MMA using the so-obtained PDMAEMA as the macroinitiator was successful, confirming the presence of the C-Cl terminal functionality. Thus, the following mechanism might operate: 1) O_2 oxidized CuCl into $[Cu(II)Cl]^+$ species; 2) $[Cu(II)Cl]^+$ oxidized dimethylamino moiety into $\text{N-CH}_2 \cdot$ radicals; 3) $\text{N-CH}_2 \cdot$ radicals and $[Cu(II)Cl]^+$ formed the reverse ATRP system. The above processes finally led to polymer with C-Cl end group.

Keywords 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate, Methyl methacrylate, Catalytic oxidative polymerization, Atom transfer radical polymerization