

· 专 论 ·

N,N -二乙基硫代氨基甲酰硫基团(S_2CNEt_2)为假卤原子转移的 原子转移自由基聚合新体系*

李 鹏 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 综述了原子转移自由基聚合(ATRP)中,以 N,N -二乙基硫代氨基甲酰硫基团(S_2CNEt_2)转移实现活性聚合、控制聚合物结构的4种新方法:非卤化物, N,N -二乙基二硫代氨基甲酸亚铜[$Cu(S_2CNEt_2)$]催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的正向 ATRP;2,2'-联吡啶存在的条件下,过氧化苯甲酰(BPO)与 $Cu(S_2CNEt_2)$ 的氧化还原反应控制 MMA 的自体反向 ATRP;同时含可转移卤原子、基团的氯化二乙基二硫代氨基甲酸铜[$Cu(S_2CNEt_2)-Cl$]成功地用于偶氮二异丁腈或 BPO 引发的乙烯类单体反向 ATRP.假卤原子 S_2CNEt_2 转移的 ATRP 得到窄分布的精确结构聚合物分子链 ω -端含有光敏基团 S_2CNEt_2 ,可引发乙烯类单体的常温光聚合,实现 ATRP 与光聚合相结合制备嵌段共聚物.

关键词 正向原子转移自由基聚合,反向原子转移自由基聚合,催化剂,假卤原子

实现活性自由基聚合,控制反应过程、制备精确结构乙烯基聚合物一直是高分子化学家们关注的热点.1995年发现的原子转移自由基聚合(ATRP)^[1,2]因适用单体范围广、原料简单易得、反应条件适中而得到了深入的研究与开发.按照聚合机理的差异,ATRP体系可分为正向原子转移自由基聚合(Normal ATRP)^[3-5],反向原子转移自由基聚合(Reverse ATRP)^[6,7]和原位原子转移自由基聚合(*In situ* ATRP)^[8-11].

正向原子转移自由基聚合中,有机卤化物引发剂与还原态过渡金属卤化物催化剂的氧化还原反应产生自由基活性种及相应的氧化态金属化合物.活性种向 $C=C$ 双键的加成反应及活性种与有机卤化物间循环进行的卤原子转移反应保证最终形成高分子量的聚合物.反向原子转移自由基聚合以引发剂分解产生自由基为起点,产生的自由基夺取氧化态金属催化剂中的卤原子形成有机卤化物休眠种和还原态金属物种.后续反应与正向原子转移自由基聚合的链增长反应相似.有机卤化物引发剂与催化反应的还原态过渡金属化合物均不在聚合发生前加入,而是由引发体系组分间反应原位产生,而后按原子转移自由基加成机理进行的活性聚合被称为原位原子转移自由基聚

合.有机卤化物与还原态过渡金属化合物间的氧化还原反应速率远大于或等于自由基链增长速率,从而决定了自由基向乙烯类单体的加成反应快慢,达到控制聚合物分子量和分子量分布的目的.

一般地说,作为原子转移自由基聚合催化剂的化合物主要是过渡金属卤化物.因此,制得的聚合物多以卤原子 ω -封端,只能通过正向原子转移自由基聚合进行扩链反应.若将其他功能基团引入聚合物分子链 ω -末端,则需要进行复杂的脱卤素反应.这样,不仅反应过程繁琐,而且不利于这一活性自由基聚合的工业应用.作者设想将具有光引发作用的 N,N -二乙基硫代氨基甲酰硫基团(S_2CNEt_2)引入过渡金属催化剂分子中,通过假卤原子转移使聚合物分子链 ω -端带有这一光敏基团,从而将原子转移自由基聚合与光聚合相结合实现嵌段共聚物的合成.尽管早在80年代初天津隆行等提出引发转移终止剂(Iniferter)的概念时,即将这一基团引入高分子链末端,但制得的聚合物具有分子量不可控、分子量分布宽的缺点^[12,13].

本文将综述非卤化物, N,N -二乙基二硫代氨基甲酸亚铜[$Cu(S_2CNEt_2)$]和同时含可转移卤原子、基团的氯化二乙基二硫代氨基甲酸铜

$[Cu(S_2CNEt_2)Cl]$ 两种催化剂在原子转移自由基聚合中的应用。

1 正向原子转移自由基聚合

1995 年, Matyjaszewski 等^[4] 和 Percec 等^[5] 分别以氯化亚铜($CuCl$)与 2,2'-联吡啶(bpy)形成的络合物为催化剂,在非均相体系中首次实现了苯乙烯(St)单体的活性自由基聚合,合成了 ω -末端为氯原子、分子量可控、分子量分布窄的聚合物。为将其他功能性基团引入高分子链 ω -末端,高分子化学家们对非卤化物的铜催化剂进行了大量的研究。对比实验证实,多数化合物可提高聚合速率但不能对聚合物分子链 ω -封端^[2]。得到的聚合物 ω -端仍为卤原子。文献报道,硫氰亚铜($CuSCN$)成功地催化了对甲苯磺酰氯(p -TsCl)引发的甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合^[14],反应比 $CuBr$ 和 $CuCl$ 催化的快,制得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的分子量分布也相应地变宽。MALDI TOF 质谱分析表明聚合物分子链 ω -端含有 SCN 基团。

作者将非卤化物 $Cu(S_2CNEt_2)$ 引入 $100^\circ C$ 下 p -TsCl 引发的 MMA 自由基聚合^[15,16]。在 bpy 配位作用下,控制单体/引发剂摩尔比分别为 200/1、500/1、1000/1, $\ln([MMA]_0/[MMA])$ 与反应时间 t 做图,均得到一条通过原点的直线。这表明在不同引发剂含量的条件下,聚合为一级动力学,反应过程中增长链自由基的含量保持恒定,不存在诱导期。由直线斜率可知,表观链增长速率常数 k_p^{app} 随活性中心数量的减少呈递减趋势,分别为 $15.3 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、 $4.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、 $1.9 \times 10^{-5} s^{-1}$ 。有机溶剂的加入对此聚合的活性本质无根本性改变,聚合速率比本体聚合中略微下降。随溶剂极性由乙腈、

丁酮降至甲苯, k_p^{app} 相应地由 $9.5 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、 $6.6 \times 10^{-5} s^{-1}$ 减至 $4.7 \times 10^{-5} s^{-1}$ 。反应亦可在 $80^\circ C$ 低温下进行, k_p^{app} 则降为 $4.5 \times 10^{-5} s^{-1}$ (MMA/ p -TsCl = 200/1)。

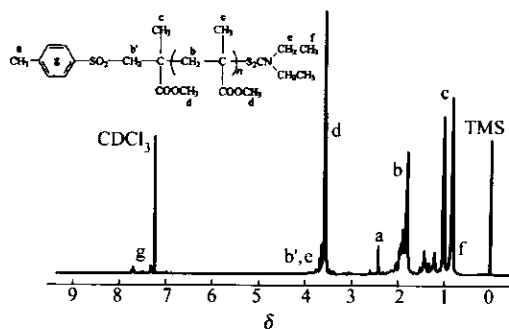
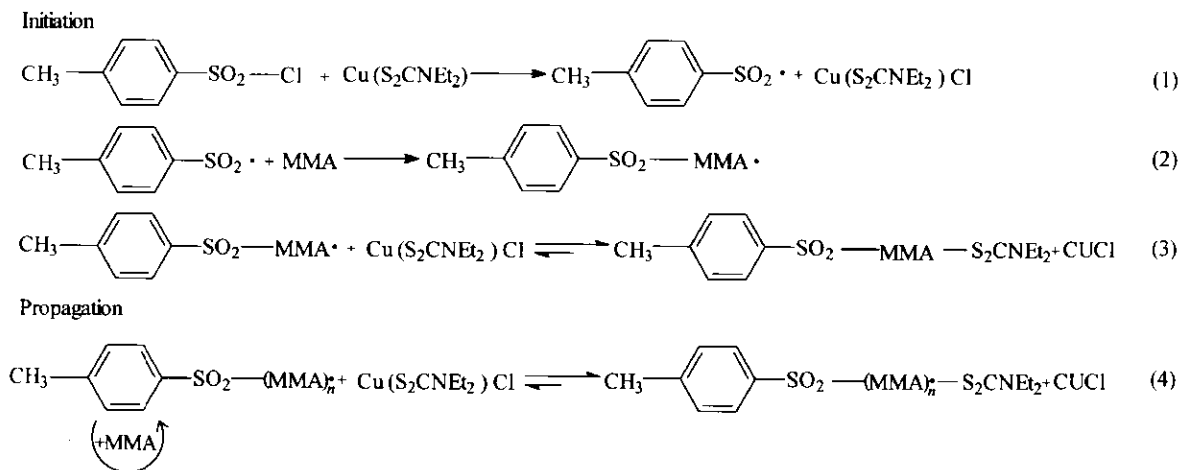


Fig. 1 Representative 400 MHz ^1H -NMR spectrum of PMMA obtained with p -TsCl/ $Cu(S_2CNEt_2)$ /bpy initiation system (in $CDCl_3$)

Sample: $M_n (cal.) = 4600 g \cdot mol^{-1}$, $M_n (GPC) = 6700 g \cdot mol^{-1}$ (GPC calibrated with PSt standard samples), $M_w/M_n = 1.08$ (Ref. 16)

制得的 PMMA 数均分子量与单体转化率呈比例增长,数值高达 9.3×10^4 ,分子量分布很窄 ($M_w/M_n < 1.20$)。由 ^1H 核磁图谱(图 1)可清楚地看到引发剂碎片,对甲苯磺酰基在聚合物分子链中的存在。紫外-可见吸收光谱图中 282 nm 处有 S_2CNEt_2 基团的特征吸收峰。由端基分析法计算得出,每个高分子链上含有 S_2CNEt_2 基团的平均数目为 0.90。

由此,我们提出的聚合机理如反应式 1 所示。引发阶段, p -TsCl 与 $Cu(S_2CNEt_2)$ 发生氧化还原反



应,产生一个可向乙烯类单体进行加成反应的对甲苯磺酰基自由基 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\cdot$ 和相应的 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化剂, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$ (式 1). 加成反应产生的单体自由基 (式 2) 既可引发更多的单体聚合 (式 4), 也可与 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化剂发生可逆氧化还原反应生成休眠种和低价 $\text{Cu}(\text{I})$ 物种. 生成的氧化态物种 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$ 分子中, Cl 原子和 S_2CNEt_2 基团均可进行转移反应. $\text{Cu}-\text{S}$ 的较小离解键能和较长化学键决定了活性自由基优先与 $\text{Cu}-\text{S}$ 反应, 夺取 S_2CNEt_2 基团, 形成 ω -末端为光敏基团的休眠种和还原态 CuCl (式 3). 之后, 以 S_2CNEt_2 基团的转移反应维持自由基与休眠种之间的动态可逆平衡使链增长反应进行下去, 最终形成 ω -末端带有这一光敏基团的 PMMA 分子链.

2 反向原子转移自由基聚合

迄今为止, 反向原子转移自由基聚合的研究体系还较少, 催化剂多集中于过渡金属卤化物. Nishimura 等^[17] 介绍了高价过渡金属二硫代氨基甲酸盐控制偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发 St 自由基聚合的初步结果. 在无外加配体时, AIBN/三(二乙基二硫代氨基甲酸)铁 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ 引发 St 聚合的引发剂效率偏低, 得到的聚合物分子量分布较窄 ($M_w/M_n < 1.50$). 秦东奇等^[18-22] 深入研究了 $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ 催化可逆分解引发转移终止剂 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯 (DCDPS) 引发的 St 和 MMA 聚合, 发现在无给电子配体存在下, 反应为一级动力学, 制得的聚合物分子量分布窄且分子链 ω -端为光敏基团 S_2CNEt_2 . 随后, 钦曙辉等^[23,24] 又将这一催化剂引入紫外光激发的原子转移自由基聚合中. 既无卤化物、又无给电子配体的条件下, 甲苯中 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (DMPA)/ $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ 引发乙烯类单体的聚合具有明显活性聚合特征, 所得聚合物分子量可控、分

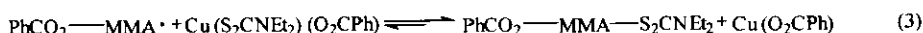
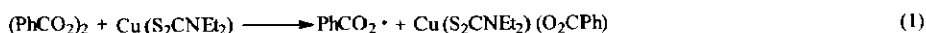
子量分布在 1.50 左右. 作者在研究中发现, 非卤化物 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ 和含可转移卤原子、基团的 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$ 可成功地催化过氧化苯甲酰 (BPO) 和 AIBN 引发的反向原子转移自由基聚合, 制备分子量分布窄 ($M_w/M_n < 1.32$) 的聚合物. 现分述如下.

2.1 BPO/ $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ /bpy 引发 MMA 的反向原子转移自由基聚合 BPO 和 AIBN 同为自由基聚合的常用引发剂. 相比之下, 有关 BPO 在反向原子转移自由基聚合中的研究论文寥寥数篇, 究其原因 BPO 的氧化性使得引发阶段反应复杂化, 以其引发活性聚合成功的例子不多. Matyjaszewski 等^[25] 和颜德岳等^[26] 分别报道了卤化亚铜在 BPO 引发乙烯类单体聚合中的催化行为.

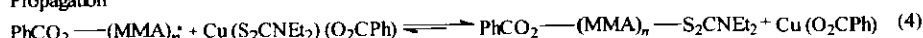
作者将非卤催化剂 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ 引入 BPO 引发的反向原子转移自由基聚合中, 研究了 MMA 单体的本体聚合行为^[15,27]. 控制初始原料摩尔比 $\text{MMA}/\text{BPO}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)/\text{bpy} = 1000/1/1/3$, 100°C 下, $\ln([MMA]_0/[MMA]) - t$ 图为一通过原点的直线, 这表明反应为一级动力学, 自由基的含量维持恒定. 制得的聚合物数均分子量高达 15.3×10^4 , 分子量分布比较窄 ($M_w/M_n < 1.32$). 由紫外-可见吸收光谱图中 282 nm 处的吸收值计算可得每个高分子链上含有 S_2CNEt_2 基团的平均个数为 0.9.

聚合机理用反应式 2 表示. 引发阶段, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ 诱导 BPO 分解 (或引发剂与催化剂的氧化还原分解反应) 产生一个可向乙烯类单体进行加成反应的苯甲酰氧初级自由基 $\text{PhCOO}\cdot$ 和相应的 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化剂, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{OOCPh})$ (式 1). 产生的单体自由基 (式 2) 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化剂发生氧化还原反应时, 优先与催化剂分子中键能较小的 $\text{Cu}-\text{S}$ 反应, 夺取 S_2CNEt_2 基团, 形成 ω -末端为光敏基团的休眠种和对应的还原态 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CPh})$ (式 3). 此后的

Initiation



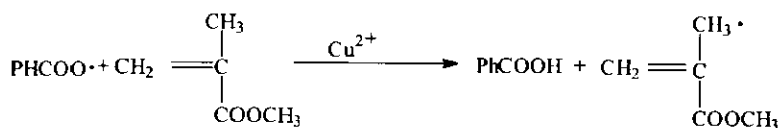
Propagation



Scheme 2

聚合以 S_2CNEt_2 基团在活性自由基与休眠种之间建立的动态可逆平衡进行下去, 最终形成了 ω -末端带有这一光敏基团的 PMMA 分子链(式 4)。

单体 MMA 分子中具有活泼的甲基氢原子,



Scheme 3

2.2 AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy 引发的反向原子转移自由基聚合

AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy 在 100℃ 引发 MMA 的单体聚合^[28], 保持恒定摩尔配比 AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy = 1/2/6, $[MMA]_0 = 9.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 不同 MMA/AIBN 投料摩尔比 200/1、500/1 和 1000/1 下, 聚合过程中活性中心的浓度保持不变, 反应速率与单体浓度呈一次方关系. 单体转化率随反应时间的增长而增加, 在 220 min 内单体消耗可达到近 80%. 随活性中心数量的减少聚合速率降低, k_p^{app} 分别为 $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 这一结果与引发剂含量的逐渐减少相吻合. 在极性溶剂乙腈和非极性溶剂甲苯中, 活性聚合仍可进行, k_p^{app} 略有下降, 分别为 $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 温度降为 80℃, 活性聚合本质不受影响, 反应中不存在诱导期并且自由基聚合特有的双基终止和链转移反应均可忽略. 测得 k_p^{app} 为 $4.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 比 100℃ 同样原料配比 (MMA/ p -TsCl = 200/1) 时的低, 这与反应温度低聚合速率慢的理论相一致.

得到的 PMMA 分子量与单体转化率均呈线性增长关系, 数均分子量高达 4.8×10^4 , 分子量分布很窄 ($M_w/M_n < 1.25$). 由 GPC 谱图(图 2)可清楚地看到, 随单体转化率的升高, 聚合物出峰的保留时间逐渐缩短, 数均分子量呈增长趋势. 即使在转化率高达 88% 时, 曲线依然是对称的单峰, 在高分子量一侧看不到肩峰, 说明不存在双基偶合终止反应.

保持投料摩尔比 St/AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy = 1000/1/2/6 的 St 本体聚合亦显示活性聚合的特征: 一级动力学, 聚苯乙烯 (PSt) 的数均分子量与单体转化率呈比例增长, 数值与理论计算值相一致. 但聚合物的分子量分布较宽 ($M_w/M_n \sim 1.56$). 过量 Cu(S_2CNEt_2)Cl 催化剂存在下, St/AIBN/

反应过程中产生的初级自由基可夺取 MMA 分子中活泼氢原子形成苯甲酸稳定分子和另一个可引发单体聚合的自由基. 这样, 不仅消耗了活性种, 而且降低了引发剂效率(反应式 3).

- A 44%, $M_n(\text{GPC}) = 6880$, $M_w/M_n = 1.17$
 B 58%, $M_n(\text{GPC}) = 8700$, $M_w/M_n = 1.16$
 C 88%, $M_n(\text{GPC}) = 13000$, $M_w/M_n = 1.12$

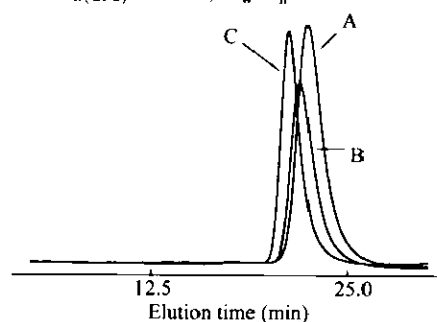


Fig. 2 Changes of M_n and M_w/M_n with the monomer conversion during the bulk polymerization of MMA at 100℃ with AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy initiation system

Conditions: MMA/AIBN/Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy = 200/1/2/6, $[MMA]_0 = 9.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Ref. 28)

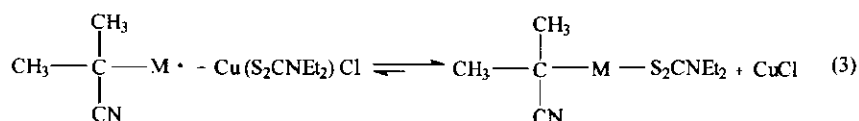
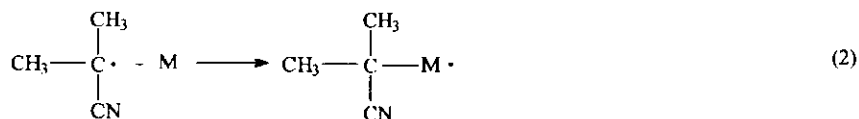
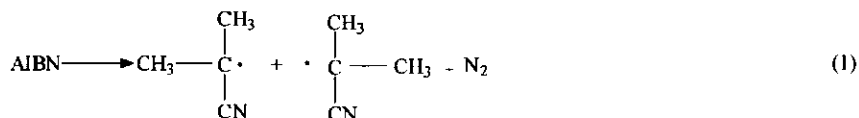
Cu(S_2CNEt_2)/Cl/bpy = 100/1/5/15 (摩尔比) 在 120℃ 的本体聚合引发剂效率保持 1.0, 制备的聚合物分子量分布降为 1.19 ~ 1.28. 反应初期, 过量催化剂抑制了活性自由基的产生, 导致诱导期的存在, $\ln([St]_0/[St]) - t$ 关系为一条不通过原点的直线.

紫外-可见吸收光谱图中 282 nm 处的特征吸收峰证实得到的聚合物分子链中含有 S_2CNEt_2 基团.

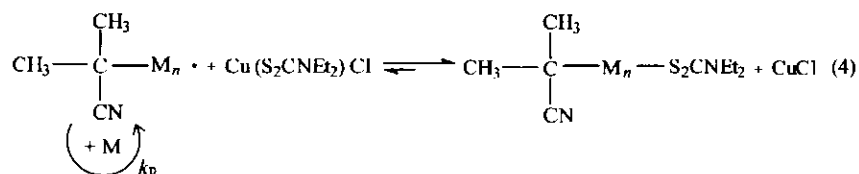
根据以上结果, 提出的聚合机理如反应式 4 所示. AIBN 热解产生两个可向乙烯类单体进行加成反应的二甲基-氰基-甲基初级自由基, $(CH_3)_2(CN)C\cdot$ (式 1). 加成反应产生的单体自由基(式 2)优先与 Cu(S_2CNEt_2)Cl 分子晶格结构中键能较小的 Cu—S 反应, 夺取 S_2CNEt_2 基团, 形成 ω -末端为光敏基团的休眠种和相应的 CuCl 催化剂(式 3). 此后的链增长反应类似卤原子转移的聚合, 以 S_2CNEt_2

基团的转移反应在活性自由基与休眠种之间建立的动态可逆平衡进行下去,最终形成了 ω -末端带有这一光敏基团的聚合物分子链(式4).

Initiation



Propagation



Scheme 4

2.3 BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy 引发的反向原子转移自由基聚合 如 2.1 节所述, BPO 具有氧化性, 可与原子转移自由基聚合引发体系中其它组分发生氧化还原反应, 同时又可热解产生自由基, 使得引发步骤复杂, 因此有关氧化态过渡金属化合物催化反向原子转移自由基聚合的文献较少. Xia 和 Matyjaszewski^[25] 认为 St/BPO/CuBr₂/dNbpy 体系中只有低聚物生成缘于引发体系中无活化休眠种的低价 Cu(I) 物种, 只有 CuBr₂、Cu(O₂CPh)Br 和 Cu(O₂CPh)₂ 等钝化剂存在, 不利于进行链增长反应.

实验中, 作者实现了氧化态过渡金属化合物催化 BPO 引发的反向原子转移自由基聚合^[29]. 研究中发现, BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy 在 100℃ 引发 MMA 的本体聚合为一级动力学, 聚合过程中活性中心的浓度不变. 单体转化率随反应时间的增加而增长, 在 75 h 内可达到 68% 的转化率. 由于聚合机理的差异, 反应比还原态铜 Cu(S₂CNEt₂)/bpy 催化 BPO 引发 MMA 的活性聚合明显慢了许多. 制得的 PMMA 数均分子量高达 10.6 × 10⁴, 分子量分布也很窄 ($M_w/M_n < 1.24$).

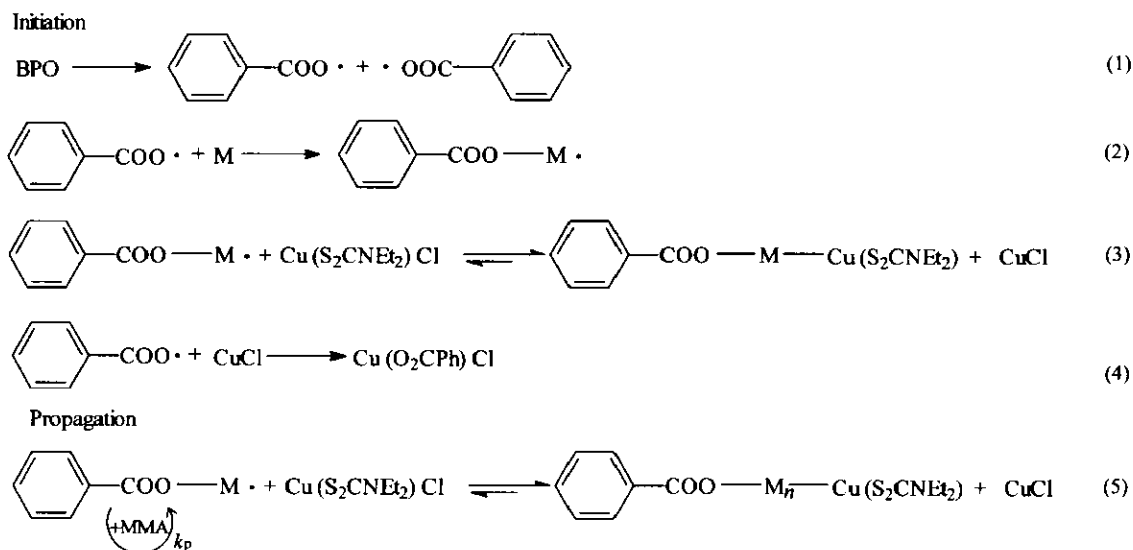
含 ω -S₂CNEt₂ 端基、窄分布的精确结构 PSt 则

是在过量 Cu(S₂CNEt₂)Cl 催化剂存在下合成的. 在 115℃, St/BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy = 100/1/5/15 (摩尔比) 时, 本体聚合呈一级动力学关系, 引发剂

效率保持 0.85. 制得的 PSt 数均分子量随单体转化率线性增长, 分子量分布约为 1.31. 过量催化剂导致反应初期的诱导期, $\ln([St]_0/[St]) - t$ 直线不通过原点.

由紫外-可见吸收光谱图中 282 nm 处的特征吸收峰可知高分子链上含有 S₂CNEt₂ 基团.

聚合体系中, 氧化态过渡金属化合物 Cu(S₂CNEt₂)Cl 抑制了引发剂 BPO 的氧化还原分解, 因此提出了如反应式 5 的聚合机理. 引发阶段, BPO 热解产生两个可向乙烯类单体进行加成反应的苯甲酰氧初级自由基 PhCOO· (式 1). 加成反应的产物, 单体自由基 (式 2) 优先夺取催化剂分子中 S₂CNEt₂ 基团形成 ω -末端为光敏基团的休眠种和还原态催化剂 CuCl (式 3). 活性种和休眠种间的 S₂CNEt₂ 基团转移反应循环进行下去保证了链增长反应的继续, 最终形成了末端带有这一光敏基团的高分子链 (式 5). 另外, 生成的初级自由基 PhCOO· 可被还原态物种 CuCl 捕捉, 产生钝化剂 Cu(O₂Ph)Cl, 徒然消耗活性种 (式 4). 这就是 St/BPO/Cu(S₂CNEt₂)Cl/bpy 体系引发剂效率小于 1.0 的原因. 在 MMA 的反向原子转移自由基聚合中还存在活泼单体分子提供氢原子形成苯甲酸小



Scheme 5

分子和另一个可引发单体聚合的自由基的副反应,进一步降低了引发剂效率(反应式3)。

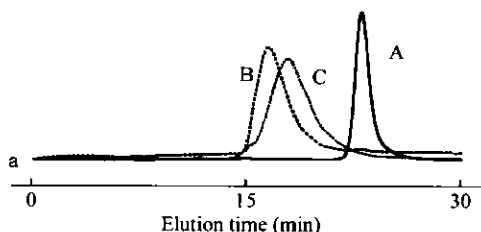
3 扩链反应

分子链上含有 ω - S_2CNEt_2 的聚合物可作为光聚合的引发剂,在紫外光照射下引发烯类单体的扩链反应.图3(a)为 $MMA/p\text{-TsCl}/Cu(S_2CNEt_2)/bpy$ 体系制备含有 ω - S_2CNEt_2 的 PMMA (pre-PMMA)作为高分子光引发转移终止剂在室温下引发烯类单体聚合的 GPC 图谱.曲线 B 是 pre-PMMA 引发 MMA 的本体聚合结果.反应 20 h 后,单体转化率达到 76%.聚合物出峰的保留时间明显缩短了,数均分子量由 5800 增长至 16.6×10^4 ,分子量分布由 1.08 变为 1.63.单纯 MMA 在紫外光下照射 20 h 仅有 12% 单体聚合的事实为 pre-

PMMA 作为高分子引发转移终止剂引发聚合提供了佐证.曲线 C 是 pre-PMMA 在 St 中光聚合的结果.30 h 消耗单体 79%,而纯 St 在同样条件下只有 13% 的转化率,表明 pre-PMMA 确实引发了 St 的室温下光聚合.得到的 PMMA-*b*-PSt 嵌段共聚物的分子量和分子量分布分别为 6.5×10^4 , 2.19.

在还原态铜催化剂作用下,pre-PMMA 也可引发 MMA 的正向原子转移自由基聚合,反应结果如图 3(b)所示.100℃时,CuCl/bpy 催化 pre-PMMA 引发 MMA 的本体聚合,初始投料摩尔比为 $MMA/\text{pre-PMMA}/CuCl/bpy = 1920/1/1/3$.由曲线 B 可看出,聚合物的保留时间缩短了,与之相对应的是数均分子量由 5800 增长至 9×10^4 .由于存在 Cl 原子与 S_2CNEt_2 基团的交换反应,分子量分布仍很

A Pre-PMMA $M_n = 5800$, $M_w/M_n = 1.08$
B Post-PMMA $M_n = 166000$, $M_w/M_n = 1.63$
C PMMA-*b*-PSt $M_n = 65000$, $M_w/M_n = 2.19$



A Pre-PMMA $M_n = 5800$, $M_w/M_n = 1.08$
B Post-PMMA $M_n = 90000$, $M_w/M_n = 1.11$
C Post-PMMA $M_n = 120000$, $M_w/M_n = 1.83$

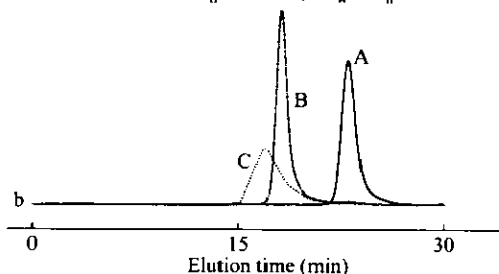


Fig. 3 GPC traces of PMMA obtained by $p\text{-TsCl}/Cu(S_2CNEt_2)/bpy$ initiation system before and after chain extension reactions

Conditions: $[\text{pre-PMMA}]_0 = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{St}]_0 = 8.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MMA}]_0 = 9.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a) before and after UV irradiation at ambient temperature; b) Before and after normal ATRP procedures, $\text{pre-PMMA}/CuCl/bpy = 1/1/3$ (100℃), $\text{pre-PMMA}/Cu(S_2CNEt_2)/bpy = 1/1/3$ (125℃) (Ref. 16)

窄, $M_w/M_n = 1.11$. $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ 催化的聚合发生在 125°C , 曲线 C 显示扩链后的聚合物分子量为 12×10^4 , 比前聚体的分子量高出了很多, 分子量分布为 1.83. 分子量分布变宽, 认为是 S_2CNEt_2 基团氧化还原能力弱, 转移反应速率慢的结果.

综上所述, 非卤化物 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ 和同时含可转移卤原子、基团的 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$ 催化了乙烯类单体的正向和反向原子转移自由基聚合, 得到

窄分布的聚合物. 紫外-可见吸收光谱学研究和扩链反应证实聚合物分子链 ω -端含有光敏基团 S_2CNEt_2 . 这两种化合物的成功运用不仅拓展了适用于原子转移自由基聚合的催化剂范围, 并且将非卤原子的功能基团通过一步聚合反应即引入高分子链 ω -端, 从而避免了复杂的脱卤化后续反应, 为具精确结构聚合物的功能化提供了便捷途径.

REFERENCES

- 1 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 2 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689 ~ 3745
- 3 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 4 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 5 Percec V, Barboiu B. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970 ~ 7972
- 6 Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7572 ~ 7573
- 7 Moineau G, Dubois Ph, Jérôme R, Senninger T, Teyssié Ph. *Macromolecules*, 1998, 31: 545 ~ 547
- 8 Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 233 ~ 234
- 9 Chen X P, Qiu K Y. *New J Chem*, 2000, 24: 865 ~ 869
- 10 Chen X P, Qiu K Y. *Chem Commun*, 2000, 1403 ~ 1404
- 11 Li P, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2001, 39: 4001 ~ 4008
- 12 Otsu T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- 13 Qin Shuhui(钦曙辉), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 127 ~ 136
- 14 Singha N K, Klumperman B. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1116 ~ 1120
- 15 Li P, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40: 2093 ~ 2097
- 16 Li P, Qiu K Y. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 2305 ~ 2311
- 17 Nishimura M, Kamigaito M, Sawamoto M. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1999, 40(2): 470 ~ 471
- 18 Qin D Q, Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2001, 39: 3464 ~ 3473
- 19 Qin Dongqi(秦东奇), Qin Shuhui(钦曙辉), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(5): 866 ~ 868
- 20 Qin Dongqi(秦东奇), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 281 ~ 287
- 21 Li P, Qiu K Y. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2003, accepted
- 22 Li P, Qin S H, Qin D Q, Qiu K Y. *Polymer International*, 2003, accepted
- 23 Qin S H, Qin D Q, Qiu K Y. *New J Chem*, 2001, 25: 893 ~ 895
- 24 Qin S H, Qin D Q, Qiu K Y. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2001, 19: 441 ~ 445
- 25 Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 5199 ~ 5202
- 26 Wang W X, Yan D Y, Jiang X L, Detrembleur C, Lecomte Ph, Jérôme R. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 439 ~ 443
- 27 Li P, Qiu K Y. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 2002, 43(2): 183 ~ 184
- 28 Li P, Qiu K Y. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 1124 ~ 1129
- 29 Li P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 2002, 35: 8906 ~ 8908

NEW ATRP SYSTEMS REALIZED WITH PSEUDO-HALOGEN N,N -DIETHYLTHIOCARBAMOYLTHIYL (S_2CNEt_2) TRANSFER

LI Peng, QIU Kunyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract This review describes four methods for functionalizing vinyl polymers with photo-labile S_2CNEt_2 as ω -end groups. The normal atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA) with a *p*-toluenesulfonyl chloride/ $Cu(S_2CNEt_2)/bpy$ initiation system was performed regardless of the original feed ratio of monomer/initiator, reaction temperature or solvent polarity. In conjunction with 2,2'-bipyridine (bpy), $Cu(S_2CNEt_2)$ catalyzed the BPO-initiated radical polymerization of MMA in bulk. The reverse ATRP of MMA and styrene (St) with the AIBN or BPO initiator could be successfully carried out in the presence of $Cu(S_2CNEt_2)Cl/bpy$ complex. S_2CNEt_2 groups were demonstrated to ω -end-cap the obtained polymeric chains via the pseudo-halogen transfer reaction between the active and dormant species. Photo-polymerization of vinyl monomers under UV irradiation initiated by the resulting PMMA progressed at ambient temperature yielding extended PMMA and PMMA-*b*-PSt copolymers. Well-defined extended PMMA could be produced with the obtained PMMA and $CuCl/bpy$ complex via the normal ATRP procedure.

Key words Normal ATRP, Reverse ATRP, Catalyst, Pseudo-halogen atom