

离子场活化的 GTP 机理研究

丁马太 夏海平

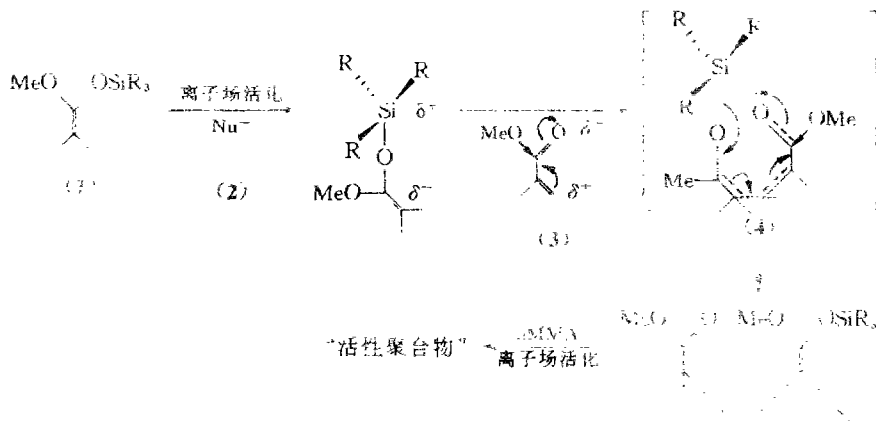
(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

关键词 基团转移聚合 聚合机理 离子场活化

关于基团转移聚合(GTP)机理先后有可逆离解、不可逆离解和络合等多种见解^[1~3], 但都与一些实验事实相矛盾^[4~8]。本文在前人研究的基础上提出了特殊离子场活化聚合机理。

1 离子场活化聚合机理

(1)在 GTP 过程阴离子催化剂通过产生“离子场”对所有引发剂分子活化, 离子场总强度 Q 与有效催化剂摩尔浓度成正比。(2)离子场均等地影响引发剂分子上的硅原子, 增强其亲电性, 每个硅原子分享的场强 Q_1 与有效硅烷基总摩尔浓度 n 成反比, 即 $Q_1 = Q/n$ 。(3)只有当 Q_1 到达某特定值, 即 $Q_1 \geq Q_{1min}$, 引发剂才能引发单体聚合。(4)同一体系, 在一定范围内, Q_1 值越大, 引发剂活性越高, 诱导期越短, 反应越快。以单体 MMA 为例, GTP 按以下机理进行:



即引发剂1受阴离子催化剂2(如 HF_2^-)产生特殊离子场的活化, 增强其硅烷基上硅原子的亲电性, 在与单体3羰基上氧原子结合形成新硅氧键的同时, 断开引发剂分子内原有的硅氧键, 硅烷基由引发剂向单体转移, 同时发生单体与引发剂共轭加成, 此后每个单体分子的加成都发生同样的硅烷基转移和共轭加成, 聚合连续进行, 形成的聚合物总具有活性。

2 离子场活化聚合机理的依据

本机理包含着一个五价态硅过渡态4的形成。Pearce^[9]指出, 硅次外价电子层存在着 d 轨道, 处于有利成键能级, 使得硅有可能形成五或六配位化合物, 但前者活化能较低, 更易形成, 这既支持4的提出, 又说明正是它的形成使 GTP 可在温和条件下进行。

收稿日期: 1992-02-21, 联系人: 丁马太

硅氧键的高度稳定性(452 kJ/mol)除了正常的 σ 键贡献外,很大程度得益于 $d\pi-p\pi$ 键的补偿。因为氧的孤对电子($2p$)可对硅的空轨道($3d^0$)“准配位”,与 $B-N$ 和 $B-O$ 键中有更为显著的 $p\pi-p\pi$ 反馈键的情况类似^[9]。在阴离子催化剂影响下,引发剂内硅氧间 $d\pi-p\pi$ 键受到削弱,氧原子孤对电子的电子云偏离硅原子;后者亲电性增强,有利于单体羰基氧的亲核攻击。单体羰基氧孤对电子的轨道和单体 π 键因空间上处于互相垂直位置,不产生共轭效应,有利于引发剂分子内硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键转化为分别处于引发剂和单体2个分子硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键,促成新硅氧键建立和旧硅氧键的破坏,实现硅烷基团转移,并且因为氧竞争能力的较大差异,使得这一转移是不可逆的。这也是GTP极为快速进行的理论依据。

3 对GTP实验事实的解释

离子场活化聚合机理可较好的解释迄今所观察到的GTP实验事实。现仅侧重解释一些其它机理面临困难的实验结果。

(1)在催化剂浓度不变情况下,加大引发剂用量反而会导致聚合诱导期延长。图1表明当催化剂 Et_4NHF_2 摩尔浓度固定为 0.59×10^{-2} mol/L时,引发剂EETSA摩尔浓度增大,聚合诱导期延长。表1表明,催化剂(0.464 mol/L Et_4NHF_2 的 CH_3CN 溶液)用量不变,引发剂用量增加可使原来聚合物得率高达100%,十分剧烈的GTP反应不能进行。

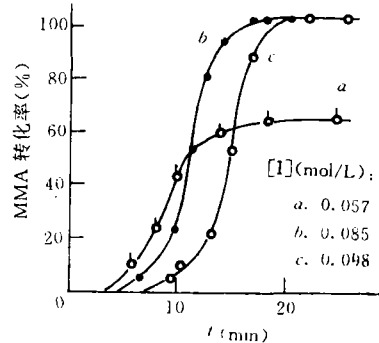


图1 时间对MMA聚合转化率的曲线

表1 [催化剂]/[I]对MMA基团转移聚合的影响

编号	THF (mL)	MMA (mL)	EETSA (mL)	催化剂 (mL)	[催化剂] $\times 10^3$ (mol/L)	[催化剂]/[I] $\times 10^2$	体系温度变化	产率 (%)
1	10.0	4.0	0.200	0.035	1.10	1.72	沸腾	100
2	10.0	4.0	0.600	0.035	1.10	0.57	无	0

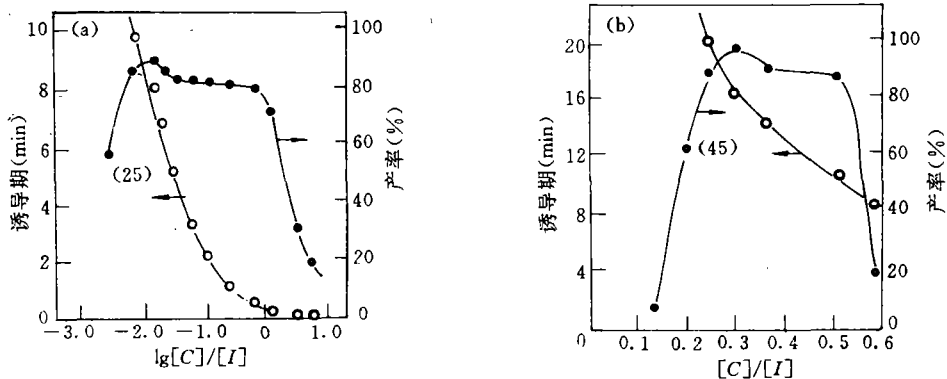


图2 [催化剂]/[I]对引发诱导期和产率的影响

括号内数字为此点的诱导期。(a)3-甲氧基-3-三甲硅氧基丙烯酸甲酯(0.161 mol/L)- Et_4NHF_2 -THF-MA(40 mol/L)体系;(b)2-丁基-3-乙氧基-3-三甲硅氧基丙烯酸乙酯(0.0892 mol/L)- Et_4NHF_2 -THF-MMA(2.53 mol/L)体系。

离子场活化聚合机理阐明:催化剂浓度不变则 Q 不变,引发剂用量增大 n 增大,因此 $Q_i = Q/n$ 减弱,故诱导期延长;当 $Q_i < Q_{min}$ 时,反应则不能发生。

(2)在 $[催化剂]/[I] \ll 1$ 的情况下,引发剂有相当的活性。图2(a)、(b)2个不同GTP体系最适 $[催化剂]/[I]$ 分别为0.005~0.5和0.25~0.5,且偏低于此范围时诱导期更短,产率更

高, 说明催化剂对引发剂的活化并不遵循等当量关系。

(3)GTP 产物分子量近于单分散性而与[催化剂]/[I]关系不大(表2)。本机理认为, 各引发剂分子分享到的 Q_i 均等, 只要 $Q_i \geq Q_{min}$, 所有引发剂分子便同时具有引发剂单体聚合的能力, 链引发同步开始, 链增长机遇也统计均等。聚合物分子量呈单分散性是必然的。

(4)溶剂对聚合产物立规性影响不大^[6]。这一事实, 已有机理均无法解释。本机理认为阴离子催化剂离子场仅使引发剂的硅原子增强亲电性, 而不使整个分子呈现阴离子性质, 其过渡态4呈中性, 溶剂不能左右单体加成的空间位置, 从而不大影响聚合物的立规性。

表2 [催化剂]/[I]对聚合物分子量分布的影响

[I] (mol/L)	[催化剂] (mol/L)	$\frac{[催化剂]}{[I]}$	M_n	M_w	D	[I] (mol/L)	[催化剂] (mol/L)	$\frac{[催化剂]}{[I]}$	M_n	M_w	D
0.081	0.025	0.309	5200	5500	1.06	0.040	0.031	0.775	12900	14300	1.11
0.081	0.015	0.185	4200	4370	1.05	0.040	0.020	0.500	9700	9900	1.03
0.081	0.0068	0.084	3900	4300	1.10	0.040	0.010	0.250	8500	8600	1.01
0.081	0.0027	0.033	3200	3500	1.09	0.040	0.0057	0.143	6000	6800	1.13
0.081	0.0020	0.025	2900	4500	1.55	0.040	0.0040	0.100	6900	7700	1.12

参 考 文 献

- 1 Quirk R. J.; 高分子化学新进展(来华学术报告), 1985
- 2 平尾明; 化学与工业(日), 1983, 36: 910
- 3 Webster O. W. *et al.*; J. Amer. Chem. Soc., 1983, 105: 5706
- 4 Sogah D. Y., Franham W. B.; Proc. Int. Symp. Organosilicon Chem., 7th., 1984(Pub. 1985)
- 5 Franham W. B., Sogah D. Y.; Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1986, 27: 167
- 6 梁 良, 应圣康; 合成橡胶工业, 1987, (10): 287
- 7 Sogah D. Y. *et al.*; Polym. Prepr., 1984, 25: 3
- 8 Bandermann F., Speikamp H. D.; Makromol. Chem. Rapid. Commun., 1985, 6: 335
- 9 Pearce C. A.; Silicon Chem. and Appl., London: The Chem. Soc., 1972: 1

Studies on Mechanism of GTP Activated by Ionic Field

DING Ma-Tai*, XIA Hai-Ping

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract On the basis of former studies found in literatures, the mechanism of group transfer polymerization (GTP) activated by ionic field was proposed. In this mechanism, initiator is activated by a special ionic field produced by anionic catalyst. The intensity of the field enjoyed by each molecule of initiator(Q_i) is directly proportional to total intensity of the field (Q) which is directly proportional to the equivalent concentration of catalyst, and is inversely proportional to the equivalent concentration of initiator (n), i. e. $Q_i = Q/n$. Along as Q_i reach a certain value, i. e. $Q_i \geq Q_{min}$, GTP will take place. Along with the raise of Q_i value, activation extent of initiator increases, induction period of polymerization shortens, and the speed of polymerization increases.

Keywords Group transfer polymerization, Polymerization mechanism, Ionic field activation

(Ed.: L, A)