

基团转移聚合机理研究 ——特种离子场活化聚合机理的提出

丁马太 夏海平

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘 要

在已有基团转移聚合机理研究的基础上, 提出特种离子场活化聚合机理。认为在基团转移聚合过程中, 阴离子催化剂主要是形成一种特殊形式的“离子场”, 从而使引发剂得到活化。这种场的总强度 Q 与催化剂摩尔浓度成正比; 而每个引发剂分子分享到的场强 Q_i 则与其本身摩尔浓度 n 成反比, 即 $Q_i = Q/n$; 当 Q_i 达到一特定值, 即 $Q_i > Q_{min}$, 基团转移聚合便可发生。在特定范围内, Q_i 值越大, 引发剂受到活化的程度越高, 聚合诱导期越短, 聚合反应也越快。

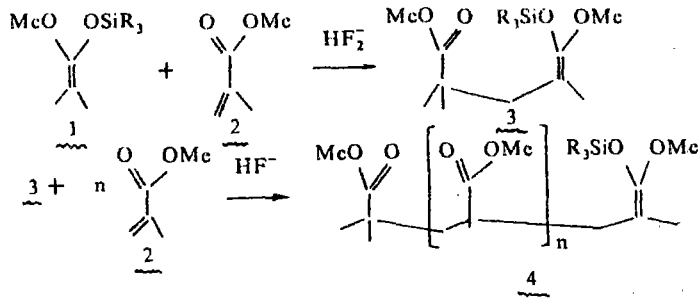
关键词: 基团转移聚合, 聚合机理, 离子场, 活化

在最近的三、四十年间, 可控制聚合物结构的聚合方法得到了长足的发展。继五十年代 Ziegler⁽¹⁾、Natta⁽²⁾ 发现配位聚合方法, 开辟定向聚合新领域和 Szwarc⁽³⁾ 发现所谓“活性聚合物”, 成功地确立阴离子聚合机理之后, 最引人关注的成就当数 Webster⁽⁴⁾ 于 1983 年宣布发现的又一种可以获得活性聚合物的聚合新方法。由于这种聚合过程的每一步都伴随着基团的转移, 根据这一特点, Trost 将其命名为“基团转移聚合”(group transfer polymerization, 即 GTP)。

和现有的其它聚合方法相比较, GTP 具有许多独特的优点, 诸如聚合反应可以在较宽的温度范围内 ($-100^{\circ}\text{C} \sim +110^{\circ}\text{C}$, 尤其适于室温) 进行; 可以更加精确地控制聚合过程; 可以获得分子量分布很窄、具有各种结构和性能的聚合物 (如嵌段共聚物, 星形、梯形或梳形聚合物等); 还可以在所形成聚合物的基础上合成带有特殊端基的新聚合物; 能以 100% 的收率合成具有羟基、羧基、酯基或胺基等端基的遥爪型聚合物, 等等。从而被誉为近几十年来合成聚合物至为重要的新方法, 迅速引起国际高分子学术界的高度重视⁽⁵⁻⁸⁾。

离解机理与络合机理

典型的 GTP 如下所示:

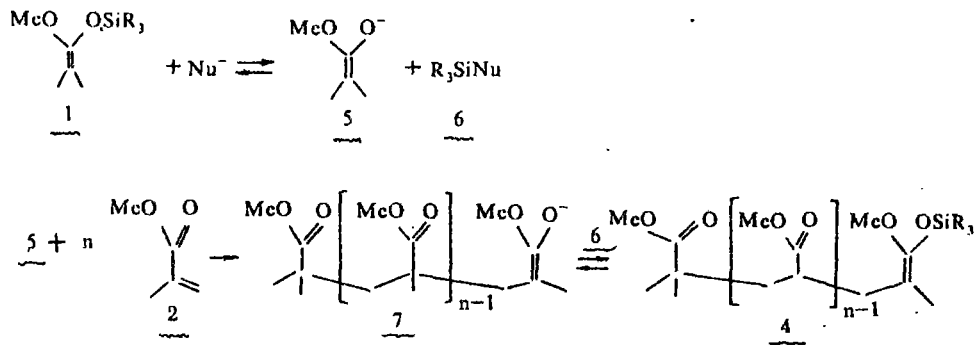


其实质是在阴离子型催化剂（和 HF_2^- ）作用下，引发剂（如二甲基乙烯酮甲基三甲基硅烷基缩醛，即 MTS，1）通过其分子上硅烷基向单体（如 MMA，2）羰基氧原子上的转移，实现与单体的共轭加成。加成中间产物 3 又通过类似的基团转移过程而实现与更多单体的逐一加成。聚合产物 4 在室温下存放数天之后，一般仍然保持其和相同或不同单体继续加成的能力。因此是一种“活性聚合物”。

显然，弄清 GTP 的机理具有重大的意义。几年来，许多研究工作者对 GTP 机理进行过许多研究，归纳起来，大致可分为可逆离解、不可逆离解和络合三种机理。

1. 可逆离解机理：

可逆离解机理^[9]如下式所示：

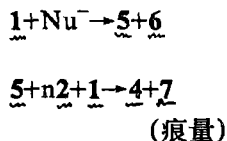


即阴离子催化剂 Nu^- 首先通过亲核攻击，使引发剂 1 所含的硅烷基可逆地离去，形成新的阴离子物种 5 和硅烷化合物 6；5 和单体 2 发生迈克尔（Michael）加成反应，生成大阴离子 7；随后在一个可逆的反应中，6 使得 7 重新硅烷基化；形成末端具有 1 结构的活性聚合物 4。通过上述亲核攻击、可逆离解、加成和可逆的重新硅烷基化等反应步骤周而复始地连续循环，把一个个单体结合到聚合物上，实现链的增长。但是，Sogah

等^[10]利用红外光谱对等克分子标记的 R_3SiNu 参与的 GTP 中间产物进行检测, 并未发现含有该标记硅烷末端结构的聚合物存在, 从而排除了可逆离解机理的可能性。

2. 不可逆离解机理

不可逆离解机理^[11]如下所示:

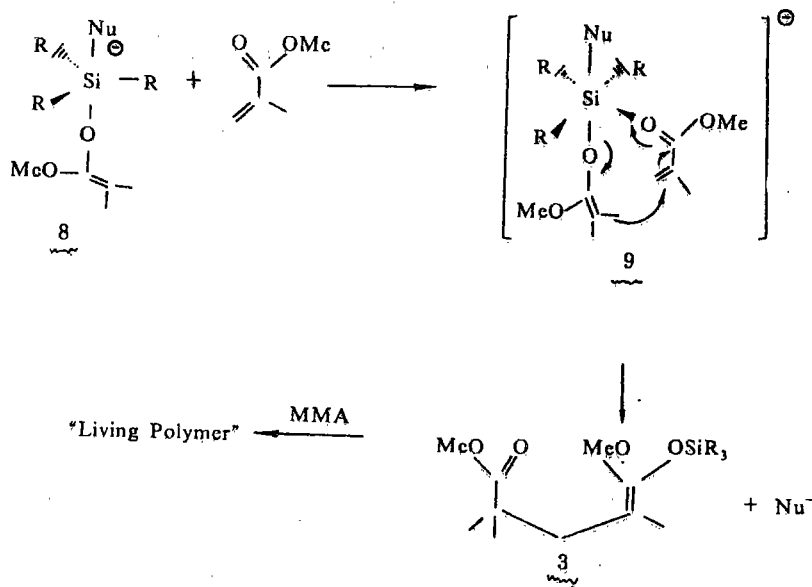


不可逆离解机理和可逆离解机理大同小异, 主要差别在于引发剂 $\underline{1}$ 在受到催化剂 Nu^- 亲核攻击之后, 其硅烷基的离去是不可逆的, 因此, 聚合中间产物的重新硅烷基化不是由 R_3SiNu ($\underline{6}$), 而是由存在于反应体系中的另一含有硅烷基的引发剂 (如 $\underline{1}$) 来完成的。但是, Sogah 等^[10]在红外光谱检测由活性 PMMA 和活性 PBMA 一起存在下 BMA 的 GTP 中间产物的双标记研究中, 也并没有发现由上述两种活性聚合物间发生硅烷基交换而形成的产物; 此后, Farnham 等^[12]又在等当量甲苯基二甲基硅氟化物存在下的三(二甲胺基) 铈二氟化物 (催化剂) - 苯基甲基硅烷 (引发剂) - MMA (单体) 体系的 GTP 过程, 也未能检测到含有甲苯基二甲基硅烷端基的低聚物。上述结果, 都支持“分子内” (而不是分子间) 硅烷基交换机理, 从而也排除不可逆离解机理的可能性。梁良等^[13]也指出, 离解机理的实质是阴离子聚合机理。传统的阴离子聚合理论认为, 溶剂对于聚合物立构的规整性有着很大的影响, 在这一点上与 GTP 实验结果也是不相符的。

此外, 对于离解机理我们还可提出这样的疑问: 既然引发剂 $\underline{1}$ 受到催化剂亲核攻击后失去硅烷基而形成的阴离子 $\underline{5}$ 具有引发极性单体进行阴离子聚合的活性, 那么由迈克尔加成而生成的大阴离子 $\underline{7}$ 因具有和 $\underline{5}$ 相同的末端结构, 也似应具有同样的能力而使聚合反应得以连续进行才是。这样, 重新硅烷基化的意义令人怀疑。况且, GTP 速度极快, 而引发剂和催化剂 (尤其是催化剂) 都是以甚稀的浓度存在于反应体系, 瞬间要完成如此繁复的反应历程, 其可能性也是一个问题。

3. 络合机理

络合机理由 Webster 等^[14]首先提出。该机理认为, 含有硅烷基的缩醛酮引发剂 $\underline{1}$ 在亲核催化剂 Nu^- 的作用下, 形成超价态的硅中间体 $\underline{8}$, 继而该硅原子与单体 $\underline{2}$ 羰基上的氧原子发生共价结合, 引发剂和单体分子中的双键则完成加成反应:



按照这一机理，聚合体系中的一个引发剂分子要和一个催化剂分子络合之后才有活性，但 GTP 实验表明^[15]，阴离子催化剂量仅为引发剂量的 0.01~0.1mol%，即可使 GTP 以一定速度进行；即使为了缩短诱导期，这一比例也只提高到 1~5mol%^[16]。这也与 Webster 自己观察到的可以通过单体与引发剂的投料比控制聚合物分子量的实验事实相违背。

离子场活化聚合机理

在上述研究的基础上，本文提出一种新的阴离子催化 GTP 机理，即特殊离子场活化聚合机理。

1. 离子场活化聚合机理的主要内容

本机理包含如下几个要点：

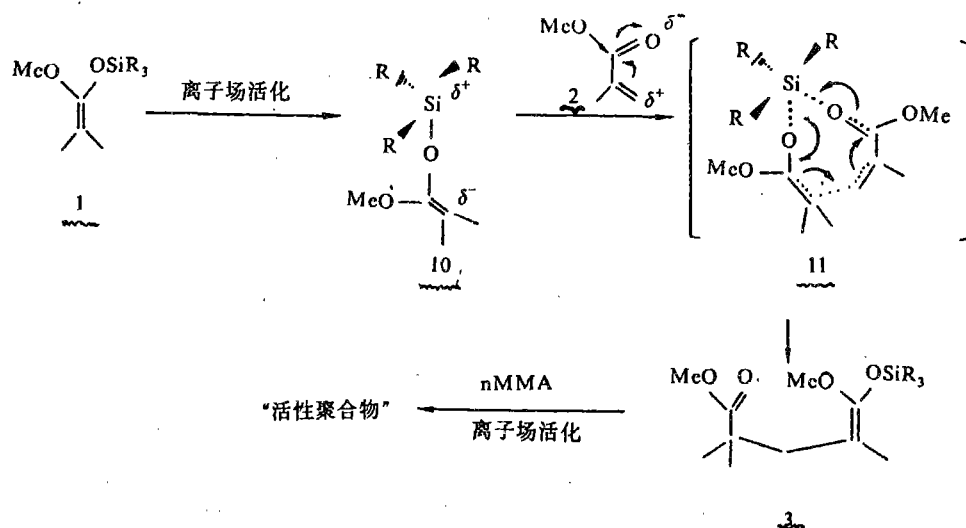
(1) 在 GTP 过程中，阴离子催化剂并不是通过直接络合而对单个引发剂产生影响，而是通过其所产生的一种特殊形式的“离子场”而对所有的引发剂分子进行活化的，这种离子场的总强度 Q 与催化剂的摩尔浓度成正比。

(2) 离子场主要对引发剂分子上的硅原子产生影响，增强其亲电性；每个硅原子所受的影响是均等的，因而其实际分享到的场强 Q_i 与体系中存在的有效硅烷基摩尔浓度 n 成

反比, 即 $Q_i = Q / n$.

(3) 在由催化剂-引发剂-单体-溶剂组成的特定体系中, 只有当 Q_i 达到一特定值, 即 $Q_i > Q_{min}$ (Q_{min} 数值取决于体系中各组份的性质), 才足以使引发剂活化到能够引发单体聚合的程度; 否则, 聚合反应不会发生.

(4) 在同一聚合体系中, 在一定的范围内, Q_i 值越大, 引发剂受到活化的程度越高, 聚合诱导期越短, 反应也越快. 因此, 以单体 MMA 为例, GTP 是按照以下所示的机理进行的:



即引发剂 1 受到由阴离子催化剂所产生的特殊离子场活化, 其硅烷基上的硅原子亲电性在某种程度上得到增强, 从而有利于它与单体 2 上因电子效应而具亲核性的羰基氧原子的结合, 在形成新的 Si-O 键的同时断开引发剂分子原有的 Si-O 键, 实现硅烷基由引发剂向单体的转移; 与此同步, 发生单体与引发剂两者的共轭加成. 此后, 伴随每个单体分子的加成, 都发生同样的硅烷基团转移和共轭加成, 因而聚合得以连续进行, 且所形成的聚合物总是具有活性.

这一机理包含着一个五价态硅过渡态 (11) 的形成. Pearce⁽¹⁷⁾ 指出, 与碳不同, 硅在其次外价电子层上存在着 d 轨道, 它们处于有利成键的能级上. 这使得硅有形成五配位或六配位物种的可能性, 但是更主要的是它容易形成有较低活化能的五配位硅的过渡状态, 从而在温和条件下发生反应, 而这对碳来说则是不可能的. 这一论述, 既支持五价态硅过渡态 11 的提出, 又说明正是这一活化能较低过渡态的形成, 使得 GTP 有可能在温和的条件下进行.

硅没有通常的双键, 具高度稳定性的 Si-O 键 (452kJ/mol) 除依赖正常的 σ 键维系外, 还在很大程度上得到存在于硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键键能的补偿. 这是由于氧原子上的孤对电子 (2p) 对于硅原子上空轨道 (3d⁰) 的“准配位”. 这种情况与在 B-N 和 B-O 键

中更为显著 $p\pi-p\pi$ 反馈键正好是类同的^[17]。

在阴离子催化剂所形成特殊电场的影响下，引发剂分子内硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键受到某种程度的削弱，Si-O 键上由氧原子孤对电子形成的电子云向离开硅原子的方向偏移导致这一削弱，同时也使硅原子的亲电性在某种程度上增强而有利于单体羰基氧的亲核攻击。单体羰基上的氧原子也存在着孤对电子，但其轨道与单体上存在着的 π 键在空间位置上相互垂直而不为共轭，其亲核强度本来就大于引发剂硅氧键上的氧，加之上述有利“形势”，使得单体对引发剂亲核攻击时，引发剂分子内硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键可以顺利地转化为分别处于引发剂与单体两个分子的硅氧间的 $d\pi-p\pi$ 键，进而促成新的硅氧键的建立和旧的硅氧键的破坏，实现硅烷基团的转移；并且由于上述两个分别处于单体和引发剂分子内的氧竞争能力的较大差异，使得这种基团转移是不可逆的。由此还为较好地解释 GTP 能够如此快速进行提供理论依据。

2. 对于 GTP 实验事实的解释

利用离子场活化聚合机理，能够比较圆满解释迄今为止所观察到的 GTP 实验事实。下面着重就一些其它机理无法解释的实验事实，用离子场活化机理予以解释。

(1) 在催化剂浓度不变的情况下，加大引发剂用量反而会导致聚合诱导期的延长。

Fig.1 是以 2-乙基-3-三甲硅氧基-3-乙氧基丙烯酸乙酯 (EETSA) 为引发剂， Et_4NHF_2 为催化剂，THF 为溶剂，克当量浓度为 3.5 的甲基丙烯酸甲酯在室温下起始的基团转移聚合转化率随反应时间变化的曲线。它表明，在催化剂克当量浓度固定为 0.59×10^{-2} ，引发剂克当量浓度由 0.057 分别增加到 0.085 和 0.098 时，聚合诱导期随之延长。Tab.1 表明，上述体系在引发剂投料量为 0.200ml 时，催化剂溶液投料量为 0.020ml，GTP 反应进行得十分缓慢，体系测不出温度变化，聚合物得率仅为 20%；而催化剂溶液投料量增加到 0.035ml，则 GTP 反应十分剧烈，致体系沸腾，聚合物得率高达 100%。而如果维持这一催化剂量，把引发剂的投料量增加到 0.600ml，则 GTP 反应根本不会发生。

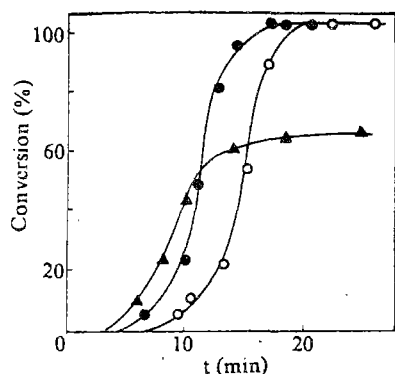


Fig.1 Time-Conversion curves for the polymerization of MMA.

(▲): $[I] = 0.057 M$

(●): $[I] = 0.085 M$

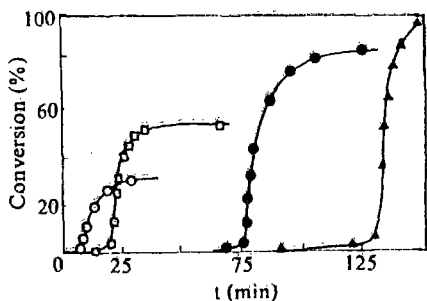
(○): $[I] = 0.098 M$

Table 1 The influence of [cat]/[I] on GTP of MMA

No.	Volume of reagents (ml)				[Cat] × 10 ³ M	$\frac{[Cat]}{[I]} \times 10^2$	Temp. change of system	Yield (%)
	THF	MMA	EETSA	Cat.solution [*]				
1	10.0	4.0	0.200	0.020	0.65	0.98	No	20
2	10.0	4.0	0.200	0.035	1.10	1.72	Boiling	100
3	10.0	4.0	0.600	0.035	1.10	0.57	No	0

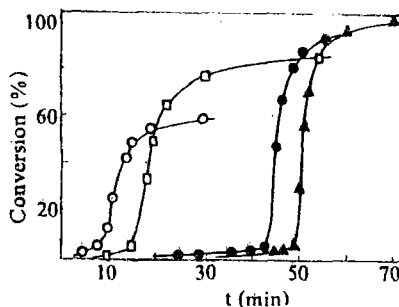
* 0.464M Et₃NHF₂ in CH₃CN

Bardermann 等^[16] 则在三甲硅基氰化物 (引发剂) -三 (二甲胺) 铈二氟硅酸盐 (催化剂) -乙腈 (溶剂) -甲基丙烯酸甲酯 (单体, 浓度为 1.83mol/l) 体系中观察到, 在引发剂浓度不变时, 20℃ 起始聚合的诱导期随催化剂浓度的减少而延长(Fig.2 及 3).



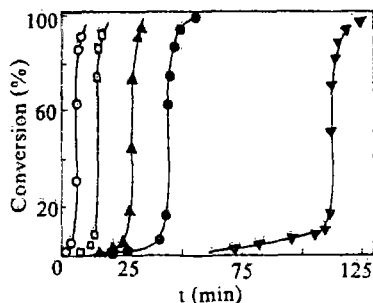
(a)

[I] = 0.020 mol/l
 (○): [I] / [Cat] = 1
 (□): [I] / [Cat] = 3
 (•): [I] / [Cat] = 7
 (▲): [I] / [Cat] = 10



(b)

[I] = 0.030 mol/l
 (○): [I] / [Cat] = 1
 (□): [I] / [Cat] = 3
 (•): [I] / [Cat] = 5
 (▲): [I] / [Cat] = 7



(c)

[I] = 0.040 mol/l
 (○): [I] / [Cat] = 1.3
 (□): [I] / [Cat] = 2
 (▲): [I] / [Cat] = 3.3
 (•): [I] / [Cat] = 7
 (▼): [I] / [Cat] = 10

Fig.2 Time-conversion curves for GTP of MMA^[16]

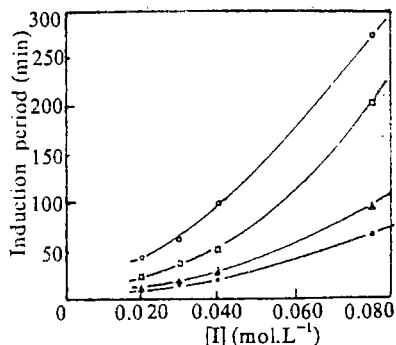


Fig. 3 Length of induction period versus Initiator concentration⁽¹⁶⁾.
 (○): [Cat] = 4 mmol/l
 (□): [Cat] = 5 mmol/l
 (▲): [Cat] = 7.5 mmol/l
 (•): [Cat] = 10 mmol/l

离子场活化聚合机理认为, 催化剂浓度不变则 Q 不变。此时, 引发剂用量增大, 即 n 增大。因此, $Q_i = Q/n$ 减弱, 故诱导期延长。反过来也一样, 引发剂浓度不变, 即 n 为恒值, 此时, 催化剂浓度下降, Q 减弱, Q_i 也随之减弱, 同样导致诱导期延长; 当 $Q_i < Q_{min}$, 则 GTP 反应不能发生。

(2) 在 $[Cat]/[I] < 1$, 引发剂就有相当的活性:

前面已经提及, Soagh 等⁽¹⁵⁾ 报道过, 在 $[Cat]/[I] = 0.01 \sim 0.2 mol\%$ 时, 引发剂就有相当活性。类似实验结果也由本实验室观察到。不过, 我们还发现最适的 $[Cat]/[I]$ 因反应体系的不同而有所差异。对于 3-甲氧基-3-甲硅氧基丙烯酸甲酯 (引发剂, 浓度为 $0.161 mol/l$) $Et_4NH F_2$ (催化剂) -THF (溶剂) -MA (单体, 浓度为 $40 mol/l$) 体系, 当 $[Cat]/[I]$ 在 $0.05 \sim 0.5$ 范围内, $13^\circ C$ 起始聚合的诱导期较短而产率较高 (Fig. 4, a); 而对于 2-丁基-3-乙氧基-3-三甲基硅氧基丙烯酸乙酯 (引发剂, 浓度为 $0.0892 mol/l$) - $Et_4NH F_2$ (催化剂) -THF (溶剂) -MMA (单体, 浓度为 $2.53 mol/l$) 体系, $13^\circ C$ 起始聚合的最适 $[Cat]/[I]$ 为 $0.25 \sim 0.5$ (Fig. 4, b)。且两个体系的 $[Cat]/[I]$ 值取在各自最适范围的低区都更好些。说明催化剂对引发剂的活化并不遵循等当量关系。也正如离子场活化聚合机理所指出的, 只要 $Q_i > Q_{min}$, GTP 便可以发生。

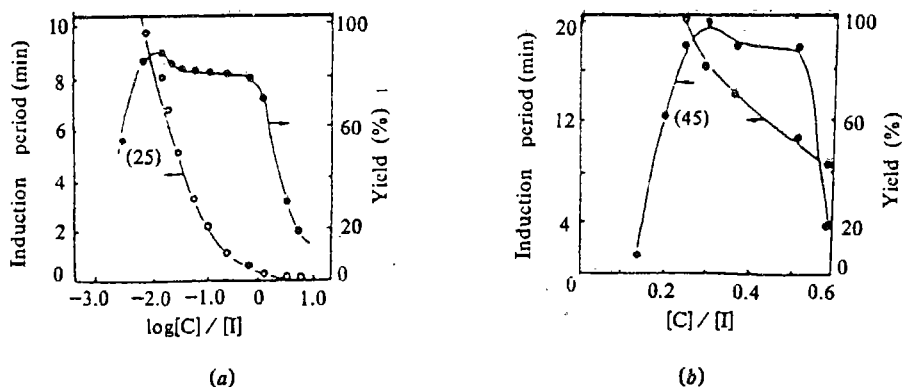
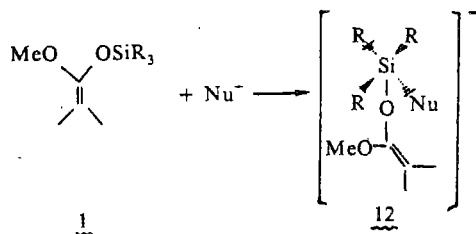


Fig. 4 The effect of $[Cat]/[I]$ on induction period and yield
 (The number in bracket represent induction period at this point)

Fig.4 还表明, 上述两个体系当 [Cat]/[I] 过高时, 对于聚合物产率反而不利。Webster 等也发现在 GTP 后期要适当补充催化剂, 可见, 并不是催化剂浓度越高越好, 正如本机理要点 (4) 所指出的, 有一定的范围。我们推测, 在催化剂浓度过高时, 可能发生部分催化剂对于引发剂的络合, 反而不利于单体的亲核进攻, 因而导致这些引发剂的失活:



(3) GTP 产物的分子量近于单分散性, 与 [Cat]/[I] 关系不大。

如果按照络合机理进行 GTP, 在催化剂和引发剂当量数相差如此悬殊的情况下, 有可能出现非同步的链引发和链增长, 导致分子量的多分散性, 并且这种分散性应与 [Cat]/[I] 直接有关。然而, 即使在 [Cat]/[I] 比值很低的情况下, GTP 产物分子量几乎接近单分散, 并且与 [Cat]/[I] 关系不大。Tab.2 引用的数据取自文献[16], 经过整理是为了便于清楚地看到, [Cat]/[I] 的不同, 对于聚合物 D 值并未产生太大影响。

Table 2 The effect of [Cat]/[I] on MW distribution of polymers

No.	[I] (mol/l)	[Cat] (mol/l)	[Cat] [I]	\bar{M}_n	\bar{M}_w	$D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	0.081	0.025	0.309	5,200	5,500	1.06
2	0.081	0.020	0.247	4,700	5,600	1.19
3	0.081	0.015	0.185	4,200	4,370	1.05
4	0.081	0.0068	0.084	3,900	4,300	1.10
5	0.081	0.0050	0.062	2,900	3,700	1.28
6	0.081	0.0027	0.033	3,200	3,500	1.09
7	0.081	0.002	0.025	2,900	4,500	1.55
8	0.040	0.031	0.775	12,900	14,300	1.11
9	0.040	0.020	0.500	9,700	9,900	1.03
10	0.040	0.012	0.300	8,100	8,500	1.05
11	0.040	0.010	0.250	8,500	8,600	1.01
12	0.040	0.0057	0.143	6,000	6,800	1.13
13	0.040	0.0040	0.100	6,900	7,700	1.12

离子场活化聚合机理认为, 在阴离子催化剂形成的离子场内, 各引发剂分子分享到的 Q_i 是均等的, 只要 $Q_i > Q_{min}$, 所有的引发剂分子便同时具有引发单体聚合的能力, 引发同步开始, 链增长的机遇也是统计均等的, 因此各条聚合物链的长度应当相当接近, 聚合物分子量呈单分散性是必然的结果。对于不同的 GTP 体系, 由于组分性质的不同, Q_{min} 值不尽相同。如 Tab.1 所示, 该体系的 [Cat]/[I] $< 0.57 \times 10^{-2}$ 时, 反应不能发生; 而 Fig.4 (b) 所研究的体系, [Cat]/[I] < 0.15 时, GTP 也不能进行。而如果按照络合机理, 即使 [Cat]/[I] 值再小, 至少也有与催化剂当量数相当的引发剂分子得到活化, 而使

聚合反应得以缓慢进行。

(4) 聚合溶剂对聚合产物的立规性影响不大

许多研究者已经指出^[13], GTP 聚合产物的立规性几乎不受聚合溶剂的影响。这一实验事实也使已有的机理遇到困难。按照离子场活化聚合机理, 引发剂在阴离子催化剂所形成的离子场中仅仅是其所含硅烷基上硅原子亲电性某种程度的增强, 并不使整个分子呈现阴离子性质, 其过渡态 11 则完全是中性的, 因此, 溶剂不对它产生过多影响, 自然也不会影响单体加成的空间的位置关系, 故聚合物的立规性所受的影响甚小。

综上所述, 我们认为, 离子场活化机理比起离解或络合机理更为合理。

参 考 文 献

1. K. Ziegler et. al., D. P. 973, 626 (1953); *Ang. Ch.*, 67, 541 (1955)
2. G. Natta, *Ang. Ch.*, 68, 393 (1956); *Makro. Ch.*, 35, 94 (1960)
3. M. Szwarc et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2656 (1956); *Nature*, 178, 1168 (1956)
4. O. W. Webster et. al., *Polym. Prepr.*, 24, 52 (1983); *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5706 (1983); *U.S.P.*, 4, 417, 034 (1983)
5. 今井淑夫, *高分子(日)*, 32, 820 (1983)
6. H. M. Thomas, *Science*, 222, 39 (1983)
7. 大津隆行, 圆藤纪代司, *化学(日)*, 39, 212 (1984)
8. 余鼎声, *化学通报*, 10, 41 (1984)
9. R. J. Quirk, *高分子化学新进展(来华学术报告)*, (1985)
10. D. Y. Sogah, W. B. Farnham, *Group Transfer Polymerization. Mechanistic Studies, in Organosilicon Bioorganosilicon Chem. 7th*, 219 (1984 Pub. 1985)
11. 平尾明, *化学与工业(日)*, 36, 910 (1983)
12. W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 27, 167 (1986)
13. 梁良, 应圣康, *合成橡胶工业*, 10, 287 (1987)
14. O. W. Webster et. al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 5706 (1983)
15. D. Y. Sogah et. al., *Polym. Prepr.*, 25, 3 (1984)
16. F. Bandermann, H. D. Speikamp, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 6, 335 (1985)
17. C. A. Pearce, "Silicon Chemistry and Application", *The Chemical Society, London*, 1~2, (1972)

Mechanistic Studies on Group Transfer Polymerization —A Mechanism of Polymerization Activated by Ionic Field

Ding Matai

Xia Haiping

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen, 361005)

Abstract

On the basis of former studies, a mechanism of group transfer polymerization activated by ionic field was proposed. In this mechanism, initiator is activated by a special ionic field produced by anionic catalyst. Total intensity of the field, Q , is directly proportional to the equivalent concentration of catalyst and the intensity of the field enjoyed by each molecule of initiator, Q_i , 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. $Q_i > Q_{\min}$, group transfer polymerization will take place. Alongside the raise of Q_i value, activation extent of initiator raises, induction period of polymerization shortens, and the speed of polymerization increases.

Keywords: group transfer polymerization, polymerization mechanism, ionic field, activation.