

· 研究简报 ·

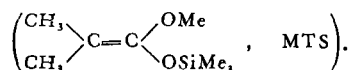
甲基丙烯酸甲酯的基团转移聚合*

邹友思 夏海平 潘容华

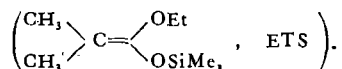
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、活性聚合

基团转移聚合^[1] (Group Transfer Polymerization, GTP) 作为一种新的加聚方式, 由于具有室温下使极性单体快速聚合; 得到预期分子量和窄分子量分布的聚合物; 可进行活性聚合, 制备嵌段共聚物, 对合成丙烯酸酯类橡胶或热塑性弹性体极为有利; 可合成带有功能性端基和遥爪的聚合物等优点, 近几年来发展迅速。到目前为止, 最有效和最常用的 GTP 引发剂是二甲基乙烯酮甲基三甲基硅基缩醛



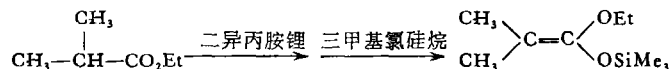
利用其结构上相似之处, 本文报道了一种新的 GTP 引发剂: 二甲基乙烯酮乙基三甲基硅基缩醛



并以 Et_3NHF_2 为催化剂, 进行了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的基团转移聚合。证明了 ETS 是一种有效的 GTP 引发剂。研究了催化剂含量对聚合诱导期、升温速率、转化率、产物的平均分子量及分子量分布的影响。表明了 GTP 的活性聚合特征。

1. 实验

ETS 引发剂按下式合成:



250ml 三口瓶, 通氩气, 电磁搅拌。加入 14ml (0.1mol) 二异丙胺和 80ml 四氢呋喃, 低温浴槽中冷却至 0—5°C。加入 0.1mol 的正丁基锂己烷溶液, 搅匀后缓慢滴入 14ml (0.1mol) 的异丁酸乙酯, 1 小时后再滴加 32mol (0.25mol) 的三甲基氯硅烷, 搅拌 2 小时, 高纯氮保护下过滤, 蒸去溶剂后减压蒸馏得到产物, 产率约 70%。b.p. 44—47°C/10mmHg, n_D^{20} 1.4275, 元素分析 C 实验值 56.8%, H 10.21%。C 理论值 57.45%, H 理论值 10.64%。

催化剂 Et_3NHF_2 按文献 [2] 的方法制备, 配成 0.2mol/l 的乙腈溶液。

单体 (MMA) 和溶剂 (THF) 的精制, 仪器的干燥, 聚合步骤, 产物的分子量及分子

* 1989 年 7 月 17 日收到; 国家自然科学基金资助项目; 陈威海参加了部分工作。

量分布测定,均同前文^[2]。

2. ETS 引发剂的优点

常用的 MTS 引发剂往往含有少许白色固体,是一液固混合物,影响聚合时引发剂称量的准确性。而 ETS 是透明近无色的液体,放置后无固体析出,纯度较高。ETS 引发剂的聚合活性和 MTS 相近,诱导期、升温速率均无大的差别。产物的分子量分布窄,一般为 1.1—1.4,单体转化率高,是一种有效的 GTP 引发剂。

3. 引发剂含量和催化剂含量对诱导期的影响

一般认为,在负离子催化的基团转移聚合中,催化剂先和引发剂络合,当大部分引发剂转化为活性分子后聚合速率才开始加快,这段时间即为诱导期。因此,图 2 所示的诱导期随催化剂含量 [cat] 的增大而缩短是符合络合机理的。由图 1 所示的诱导期随引发剂含量^[1]的增大而缩短,这是本引发-催化体系与众不同的结果,这将有助于 GTP 机理的研究。据报道别的引发-催化体系有诱导期随引发剂含量的增大而延长的现象^[3],但不能作出合理的解释,而本文得到的结果可以用络合机理加以解释:引发剂含量的增大和催

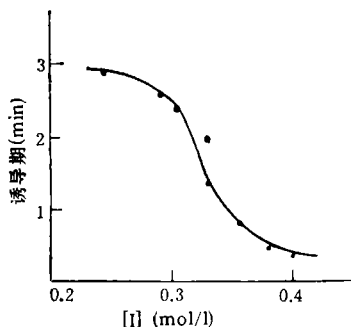


图 1 引发剂含量对诱导期的影响
[MMA] = 4.2 mol/l; [cat] = 0.0089 mol/l;
起始温度: 27℃。

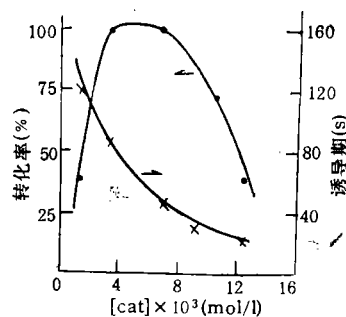


图 2 催化剂含量对诱导期和转化率的影响
—·— 转化率; —×— 诱导期; [I] = 0.125 mol/l;
其余条件同图 1。

化剂的络合平衡向有利于络合体形成的方向进行,使引发剂形成活性分子的时间缩短。

4. 催化剂含量对转化率和升温速率的影响

在恒定的引发剂含量下,催化剂含量对单体转化率和升温速率有明显的影响,如图 2 所示。对于本引发-催化体系,催化剂含量在 3—10 mmol/l 的范围内,转化率均可达 90% 以上,升温速率亦可达 3℃/min 以上。

5. 催化剂含量对产物分子量和分散性(D)的影响

如图 5 所示,在引发剂含量不变时,产物的实测分子量 \bar{M}_n 随催化剂含量的增大而加大。为了得到具有预期分子量的产物,在进行控制聚合时,除了考虑单体和引发剂的摩尔比外,还需通过实验确定适当的催化剂含量,才能使产物的实测分子量尽量靠近预计分子量。对于本引发-催化体系,催化剂含量为 1—3 mmol/l 较好。催化剂较低时,易产生转化率低的问题。可采取提高起始温度的方法,30—40℃ 的起始温度将明显提高转化率^[4]。过高的催化剂含量使实测 \bar{M}_n 和 D 增大的实验事实,可以用催化剂使引发剂发生 C—Si 异构化的副反应^[5]来解释,反应式如下:

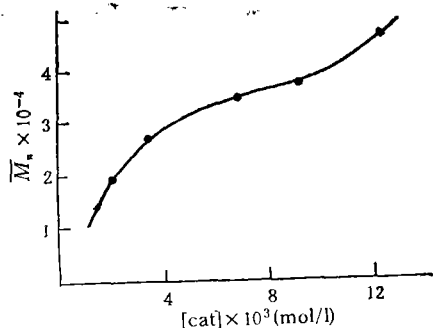
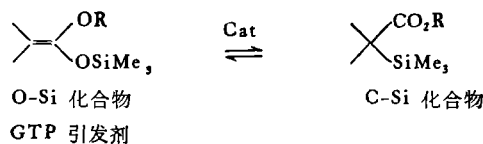


图3 催化剂含量对 \bar{M}_n 的影响
 $[\text{I}] = 0.125 \text{ mol/l}$; $[\text{MMA}] = 4.2 \text{ mol/l}$; 起始温度: 25°C

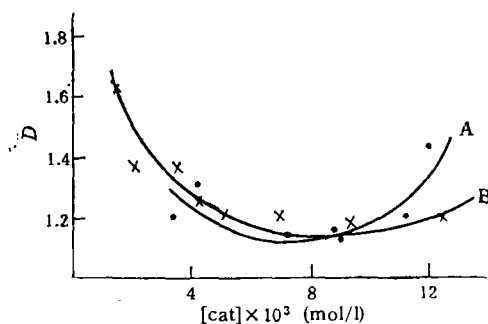


图4 催化剂含量对 D 的影响
 $[\text{MMA}] = 4.2 \text{ mol/l}$; (A) $[\text{I}] = 0.35 \text{ mol/l}$;
 (B) $[\text{I}] = 0.125 \text{ mol/l}$; 起始温度: 25°C .

由于部分引发剂异构化成无引发活性的 C-Si 化合物,造成 $[\text{I}]$ 降低, \bar{M}_n 增大. 同样这种副反应亦可发生在增长链上,造成部分活性链的不正常终止,使分散性变大. MMA 基团转移聚合的链引发和链增长反应式如下^[1]:

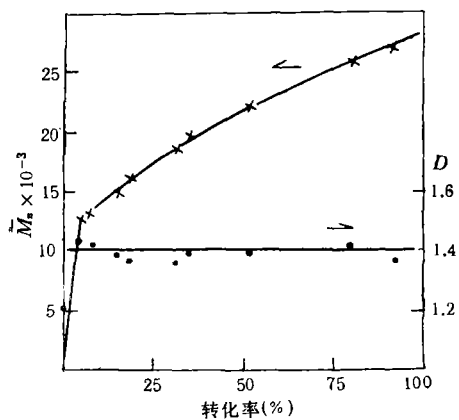
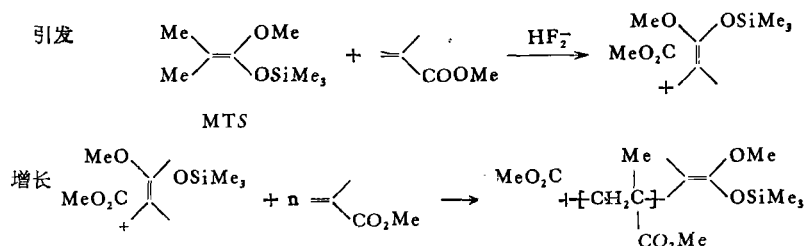


图5 转化率和分子量及分散性的关系
 \times —分子量; \cdot —分散性浓度 (mol/l):
 $[\text{MMA}] = 3$; $[\text{I}] = 0.135$; $[\text{cat}] = 0.0042$; $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

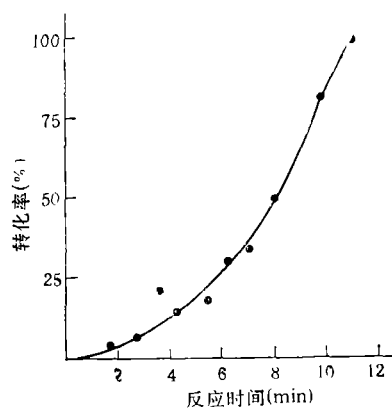


图6 反应时间和转化率的关系
 反应条件同图7.

随着三甲基硅氧基的不断转移,分子链不断增长。由于受到扩散因素的影响,增长链的活性端基受过量催化剂的影响较小,所以,过量催化剂对分散性的影响较小,见图 6。

6. GTP 活性聚合的表征

进行活性聚合的条件是不发生链转移和链终止反应,平均分子量和聚合转化率同时增长,并从定量上保证生成聚合物的分子数没有增加,即分散性变化不大。如图 7 所示,分子量随着转化率的增加而增大,而分散性基本上保持在 1.4 左右,清楚地表明了用 ETS 引发剂进行的 GTP 的活性聚合特征。反应刚开始,分子量急剧增长,当分子量达到 10000 以上后,体系粘度增大,分子量的增长减慢,进行匀速增长达到最终分子量。图 8 的动力学曲线表明,诱导期为 45 秒,反应仅 11 分钟即达到转化率 100%,充分体现了 GTP 快速、高效的特点。

参 考 文 献

- [1] Webster, O. W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and Rajanbabu, T.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5706.
- [2] 邹友思、潘容华,厦门大学学报(自然科学版) **1989**, 1, 70.
- [3] Bandermann, F. and Speikamp, H.D., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1985**, 6, 335.
- [4] 邹友思、潘容华,高分子学报, **1988**, 4, 301.
- [5] Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W. and Cohen, G.M., *Macromolecules*, **1987**, 20, 1479.

GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

ZOU Yousi, XIA Haiping and PAN Ronghua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

ABSTRACT

This paper reports the results on group transfer polymerization (GTP) of methyl methacrylate in THF with dimethylketene ethyl trimethylsilyl acetal (ETS) as initiator and Et_4NHF_2 as catalyst. The dependence of the polymerization rates, molecular weights and polydispersity on the catalyst concentration has been studied. The living character of GTP is presented.

Key words Group transfer polymerization, Polymethyl methacrylate, Living polymerization.