

· 研究简报 ·

基团转移聚合单体引发活性研究*

夏海平 邹友思 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码 361005)

关键词 基团转移聚合、单体引发活性、诱导期、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、丙烯腈、选择性聚合

基团转移聚合 (GTP) 是 Webster 等^[1,2] 发现的一种合成高分子的新手段, 能在相当温和的条件下进行, 能成功地控制聚合过程及产物的微观结构, 从而达到控制产品性能的目的^[3]. 因此在高分子设计方面具有重要的地位.

适用于 GTP 的单体目前主要有三类: 丙烯腈^[4], 丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯类化合物. 本文使用三种活性不同的引发剂: 1-甲氧基-1-三甲基硅氧基-2-甲基丙烯^[5] $[\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{OSiMe}_3, \text{MTS}]$, 2-丁基-3-乙氧基-3-三甲基硅氧基丙烯酸乙酯^[6] $[\text{EtO}_2\text{C}(\text{Bu})\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{OSiMe}_3, \text{BETSA}]$ 及 3-乙氧基-3-三甲基硅氧基丙烯酸乙酯^[7] $[\text{EtO}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\text{OSiMe}_3, \text{ETSA}]$, 以二氟化氢四乙基铵 (Et_4NHF_2) 为催化剂, 聚合反应诱导期作为单体被引发活性的标志, 研究了三类单体的引发速度, 发现在 MTS 引发下各种单体均能快速被引发; 而在 ETSA 引发下, 单体被引发的速度相差较大. 此外还发现可设计反应体系使单体能选择性地聚合.

1. 实验

仪器干燥: 用于精制试剂、引发剂合成及聚合反应的有关玻璃仪器均在 150°C 下烘 2 小时, 放在盛有变色硅胶或五氧化二磷的操作箱中备用.

试剂及其精制方法: 单体: 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸丁酯 (BMA)、丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯腈 (AN); 聚合溶剂: 四氢呋喃 (THF); 合成引发剂用溶剂: 无水乙醚、乙二醇二甲醚 (DME). 以上试剂均为 CP 级, 经过氯化钙回流、重蒸, 并弃去部分前后馏分收集中间馏分使用.

引发剂与催化剂合成: MTS 按文献^[6]的方法制备, BETSA、ETSA 及 Et_4NHF_2 的合成方法与前文^[6]相同, Et_4NHF_2 使用前溶于无水乙腈配成 0.46M 的溶液.

聚合: 在干燥的三角烧瓶中放入一搅拌磁子, 插入温度计、开动搅拌器, 依次加入溶剂、单体、引发剂及催化剂溶液, 以加入催化剂到开始升温的时间为诱导期. 加入催化剂后半小时, 用 0.1mol/l 的盐酸终止聚合. 用称重法测定聚合物收率.

测试仪器: 红外光谱由 5DX-FT-IR 仪、用薄膜法测得; 核磁共振谱由 Varian-80A-FT-NMR 仪测得, 溶剂: CDCl_3 , 内标: TMS.

* 1990年4月5日收到; 国家自然科学基金资助项目; 经过审稿.

2. MTS 引发 GTP

MTS 是目前活性最高的引发剂,用来引发单体聚合时,各种单体均无明显的诱导期(见表 1),而且聚合反应均很猛烈,因此很难看出单体的引发活性差异。

表 1 MTS 引发单体 GTP 的诱导期*

单 体	AN	MA	BA	MMA	BMA
诱导期 (s)	0**	0	0	5	9
收率(%)	100	81	83	93	94

* 聚合温度: 15°C;溶剂: THF;单体浓度: 3.0mol/l; 引发剂浓度: 6.7×10^{-2} mol/l; 催化剂浓度: 2.7×10^{-3} mol/l.

** 立即发生爆聚,可听到爆炸声响。

3. BETSA 引发 GTP

表 2 的诱导期数据说明,用 BETSA 引发单体 GTP 时,各类单体的被引发速度明显不同。在该引发剂~催化剂~溶剂体系中,甲基丙烯酸酯 GTP 的诱导期一般是几分钟到十几分钟^[1],而丙烯酸酯类单体 GTP 的诱导期一般是几秒至几十秒,丙烯腈聚合则无诱导期。

表 2 BETSA 引发单体 GTP 的诱导期*

单 体	AN	MA	BA	MMA
诱导期 (s)	0**	5	11	720
收率(%)	100	82	80	92

* 聚合温度 23°C;溶剂: THF;单体浓度: 3.5mol/L;引发剂浓度: 0.13mol/L;催化剂浓度: 3.1×10^{-3} mol/L.

** 立即发生爆聚,可听到爆炸声响。

对比表 1 与表 2 的诱导期及聚合条件表明: BETSA 的引发活性稍低于 MTS。因为表 2 的实验不仅各种反应物的浓度均较大,而且聚合温度较高,催化剂与引发剂的摩尔比值也较高(有利于缩短诱导期^[2]),但是诱导期反而较长,表明引发剂活性相对较低。

此外,表 1 及表 2 中的收率数据表明: 丙烯酸酯类单体虽然引发速度比甲基丙烯酸酯快,但聚合物收率却一般较低,而甲基丙烯酸酯却可高收率聚合,这与前文^[1]的结果一致。

4. ETSA 引发 GTP

ETSA 的引发活性比 BETSA 更低一些,它虽然可以引发 MMA 本体聚合^[3],但在 THF 为聚合溶剂、 Et_3NHF_2 为催化剂的体系中,经反复改变实验条件也无法使之聚合。表 3 说明 ETSA 能将三类 GTP 单体的活性差别充分地体现出来。

从表 3 还可以得出以下结果:(1)证明前文^[1]提出的关于催化剂用量增加,诱导期缩短的结论对于上述三类单体均适用;(2)随着催化剂浓度的降低,单体活性的差别越来越大。

表 3 ETSA 引发单体 GTP 的诱导期*

单体	AN	MA	BA	MMA
催化剂浓度 (mol)	4.6×10^{-2}			
诱导期 (s)	0	7	15	不聚合**
收率 (%)	98	83	85	0
诱导剂浓度 (mol)	9.2×10^{-3}			
诱导期 (s)	5 秒	20 秒	45 秒	不聚合**
收率 (%)	98	80	80	0
催化剂浓度 (mol)	3.5×10^{-3}			
诱导期 (min)	1	2	3.5	不聚合**
收率 (%)	99	74	75	0

* 聚合温度: 30°C; 溶剂: THF; 单体浓度: 3.9 mol/L; 引发剂浓度: 0.16 mol/L.

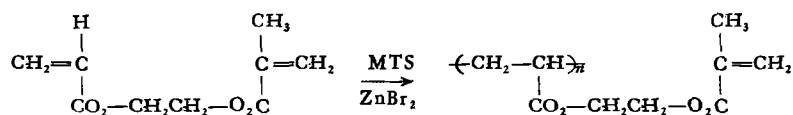
** 半小时内无明显升温, 且得不到聚合物.

综合以上三种引发剂对各种单体的引发情况, 可得到以下规律: (1) 随着引发剂活性的降低, 单体被引发活性的差异增大. (2) GTP 中单体的引发速度按下述次序递增:

甲基丙烯酸甲酯 < 丙烯酸酯 < 丙烯腈

5. 选择性聚合

Hertler 等^[8]报道过选择性聚合例子, 当反应控制在转化率 11% 时反应结果为:



鉴于各类单体间活性的明显差异, 可以对反应体系进行设计, 使得高活性的单体先聚合, 低活性的单体后聚合或完全不聚合. 如: 在磁力搅拌下将 5.0ml MA 与 5.0ml 的 MMA 混匀后, 加入 5.0ml THF 及 0.30ml ETSA, 最后加入一定量的催化剂溶液, 可观察到明显的升温现象, 待体系温度降到室温后, 封口过夜. 开封后加入蒸馏水终止反应. 将产物真空干燥称重, 得聚合物 3.8g, 发现其重量与不加 MMA 进行对比实验所得的聚合物重量正好相同(产率 80%), 且产物的 IR 图与对比实验所得聚丙烯酸甲酯的 IR 图基本相同(图 1). 此外, 对比产物的 ¹H-NMR(图 2)与 MMA 的 GTP 均聚物的 ¹H-NMR(图 3), 也证实产物中无聚甲基丙烯酸甲酯(因为产物在 $\delta < 1.0\text{ppm}$ 不出峰).

以上结果表明: 可以利用引发剂的活性差异设计出适当的反应体系使得 MA 聚合, 而 MMA 不聚合. 这是自由基聚合及负离子聚合很难做到的.

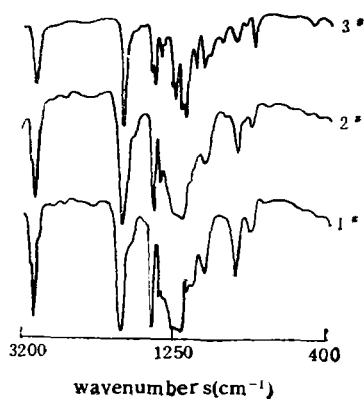


图1 选择性聚合产物及对比物 IR 图
 1# MA 的 GTP 均聚物 2# MMA 与 MA 混合投料 GTP 产物
 3# MMA 的 GTP 均聚物

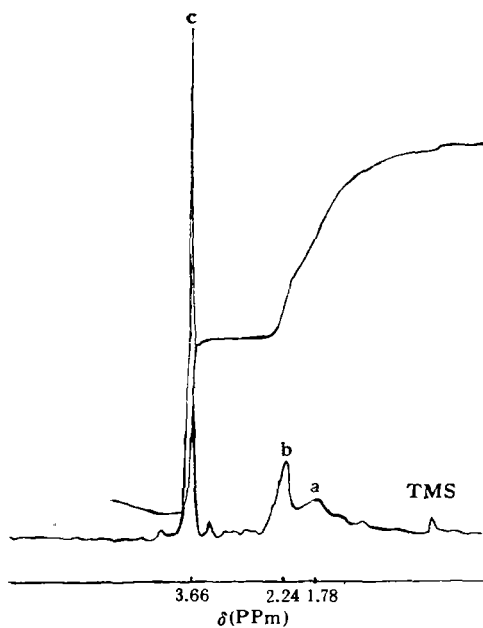


图2 MA 与 MMA 混合投料 GTP 产物 ¹H-NMR

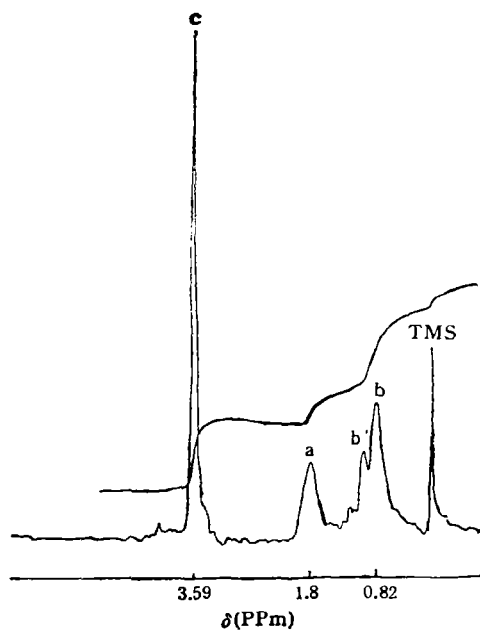
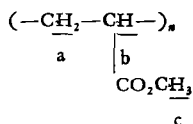
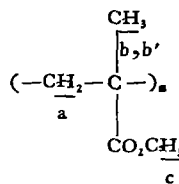


图3 MMA 的 GTP 均聚物 ¹H-NMR



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] Webster, O.W., *U.S.P.*, 4417034, 08, Nov., **1983**.

- [3] 潘容华、夏海平, 应用化学, 1987, 4(3), 1.
[4] 夏海平、邹友思、潘容华, 材料科学进展 1989, 3(3), 264.
[5] 潘容华、夏海平, 厦门大学学报(自然科学版), 1987, 26(4), 474.
[6] Ainsworth, C., Francis Chen and Yu-Neng Kun, *J. Organomet. Chem.*, 1972, 46, 59.
[7] 邹友思、潘容华, 高分子学报, 1988, 4, 301.
[8] Hertler, W.R., Sogah, D.Y. and Webster, O.W., *Macromolecules*, 1984, 17(7), 1415.

INITIATION ACTIVITY OF SOME GROUP TRANSFER POLYMERIZATION MONOMERS

XIA Haiping, ZOU Yousi and PAN Ronghua

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

ABSTRACT

Using three different compounds (1-methoxy-2-methyl-1-trimethylsiloxy propene, ethyl 3-ethoxy-3-trimethylsiloxy acrylate and ethyl 2-butyl-3-ethoxy-3-trimethyl-siloxy acrylate) as initiator and Et_3NHF_2 as catalyst the initiation activity of some group transfer polymerization (GTP) monomers was compared. The results show that acrylonitrile has highest initiation activity and methacrylate monomers have lowest initiation activity. It is also reported that selective GTP of MA and MMA can be carried out by using ETSA initiator.

Key words Group transfer polymerization, Initiation activity, Initiation period, Methacrylate, Acrylate, Acrylonitrile, Selective polymerization