

甲基丙烯酸羟丙酯催化链转移聚合及其催化剂链转移常数的变化*

范 宏** 周俊成 李伯耿

(国家重点化学工程联合实验室 浙江大学聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘 要 采用 COBF[bis(aqua)bis((difluoroboryl)dimethylglyoximate)cobalt(II)]为催化剂, AIBN 为引发剂, 60℃ 下进行甲基丙烯酸 β -羟丙酯的催化链转移自由基本体聚合, 得到了端基含有双键的低分子量聚合物. 分别用 Mayo 方程法和链长分布 (CLD) 方程法测算反应过程中催化剂的链转移常数, 发现随着反应的进行, 催化剂的链转移能力逐渐下降, 表观链转移常数 C_{tr}^{app} 从反应初期的 2000 左右下降到 600 左右. 这主要是由于反应初期形成了部分比较稳定的碳钴键, 导致 C_{tr}^{app} 一开始迅速下降, 然后趋于缓慢; 反应至中后期, 由于粘度效应, 表观链转移常数进一步降低到 300 以下. 研究进一步发现, 由 CLD 方程法所得的表观链转移常数值普遍低于由 Mayo 方程法所得的值, 且高转化率时误差更大. 这是因为 GPC 测得的是累积产物的分子量分布, 对于中、高转化率情况, 有必要将其转化为瞬时产物的值. 由于累积产物的数均聚合度转化为瞬时产物的数均聚合度相对容易, 因而 Mayo 方程法较适合于测算中、高转化率时的表观链转移常数.

关键词 催化链转移, 链转移常数, Mayo 方程, CLD 方程, 甲基丙烯酸羟丙酯

催化链转移聚合是 20 世纪 70 年代末兴起的一种自由基聚合新技术. 在链转移过程中, Co(II) 先从增长的自由基链中吸收 α 位上的一个氢原子, 形成一个含有双键的死聚物和一个 Co(III)—H 的化合物. 生成的 Co(III)—H 化合物再与单体反应重新产生新的单体自由基, 同时 Co(III)—H 也还原成 Co(II)^[1,2], 可以继续进行新的链转移反应. 传统自由基聚合中链转移剂(如硫醇和碳卤化物等)的链转移常数不高, 为调控聚合物分子量其加入量往往很大. 而催化链转移剂(催化剂)则弥补了它们的缺点, 其催化效率高(链转移常数在 $10^2 \sim 10^4$), 仅仅百万分之一的用量即可很大程度地降低聚合物的分子量^[3]; 另外催化剂在反应过程中, 只起促进链转移作用, 最终基本上不接在高分子链上. 催化链转移聚合的另一个重要优点是所得聚合物端基含有一个双键^[4], 可以进一步聚合, 制得嵌段或接枝聚合物.

在催化链转移聚合中, 催化剂的链转移常数是一个重要指标, 它很大程度上决定了聚合物的分子量. 目前常用的催化剂为 [bis(aqua)bis((difluoroboryl)dimethylglyoximate)cobalt(II)] (COBF), 其结构见图 1. 有关其链转移常数的报道很多, 但主要集中在低转化率范围, 中、高转化率下只有甲基丙烯酸甲酯体系^[5], 而酯基的种类

对于链转移常数有着很大的影响. 甲基丙烯酸 β -羟丙酯 (HPMA) 常用于制备涂料、粘合剂和分散剂等, 是一种重要的功能性单体. 本文以 COBF 为催化剂, 配合 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发剂进行 HPMA 的催化链转移聚合, 考察了聚合过程中催化剂表观链转移常数的变化及其与催化剂有效浓度间的关系.

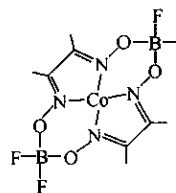


Fig.1 The Structure of COBF

1 实验部分

1.1 原料

HPMA, Degussa 公司, 纯度 99%, 其中含有 5 ~ 6 mg/L 对苯二酚, 经减压蒸馏纯化; AIBN, 上海四试赫维化学有限公司, CP, 在甲醇溶液中重结晶两次; COBF ($\text{CoC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 按文献的方法制备^[6], 用元素分析的方法确定其组成 ($\text{CoC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{B}_2\text{F}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 测试结果, C, 21.9%, H, 4.2%, N, 13.1%; 理论计算值, C, 22.8%, H,

* 2004-11-15 收稿, 2005-01-31 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: hfan@cmsce.zju.edu.cn

3.8%, N, 13.3%). 所有液体原料在使用前通高纯氮除氧 > 1 h.

1.2 聚合过程

取 10 mg 左右 AIBN 溶于 70 mL 经过充氮除氧的 HPMA 中, 制得含引发剂溶液(I), 以 1 ~ 3 mg COBF 溶于 10 mL 溶液(I), 然后用溶液(I)稀释 2 倍, 得到含催化剂溶液(II). 然后按下述方法依次制得 6 种试液, 分别是 4.0 mL 溶液(I)加上 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mL 的溶液(II). 将上述制得试液装入安瓿中, 抽真空, 充高纯氮除氧反复循环 5 次, 密封, 置于 60℃ 水浴中反应一定时间. 然后将反应液冷却, 倒入 1:1 (W/W) 的 THF 和正己烷的溶液中(加入少量对苯二酚). 先在常温减压下蒸发掉大部分单体和溶剂, 然后在高真空中 (1.33 kPa, 125℃) 干燥 24 h 以上, 除尽未反应的单体.

1.3 分子量及其分布测试

凝胶渗透色谱(GPC)法测定. 仪器为 Waters/1525/2414 GPC 仪; THF 作流动相, 流速 1 mL/min, 测量温度 30℃, 色谱柱由孔径 50、100、1000 nm 的 3 根 PL 柱子联用; 检测器为示差折光检测仪. 窄分布聚苯乙烯作标样, 用 HPMA 的 Mark-Houwink 常数 ($k = 102 \times 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha = 0.460$)^[7] 进行校正. 并根据式(1), 将得到的累积产物的数均聚合度 $DP_{n, \text{cum}}$ 转化为瞬时产物的数均聚合度 DP_n , 用于链转移常数的测算.

$$DP_n = \frac{DP_{n, \text{cum}}^2}{DP_{n, \text{cum}} - x \frac{dDP_{n, \text{cum}}}{dx}} \quad (1)$$

式中 x 代表转化率.

1.4 核磁共振分析

¹H-NMR 表征聚合物的结构, 分析仪器为 Bruker 400, 振动频率为 400 MHz, 溶剂为 DMSO (Cambridge Isotope Laboratories, Inc, 99.9 atom % D).

2 结果与讨论

2.1 终止机理

在引发剂 AIBN 用量为 0.5%, 催化剂 COBF 用量为 280 mg/L 的条件下, 合成得到了分子量较低的聚甲基丙烯酸 β -羟丙酯 (PHMA). 其 ¹H-NMR 核磁共振测试结果如图 2, 可见其端基双键的化学位移 δ 在 6.15 (a) 和 5.6 (b), 通过 d、e 处峰面积与双键 a、b 处峰面积的对比计算, 聚合物的平均分子量为 838, 与用 GPC 测试得到的结果

$M_n = 790$ 基本符合. 这表明 HPMA 在 COBF 存在下进行催化链转移本体聚合时, 链终止机理主要为链转移终止, 且端基含有一个双键.

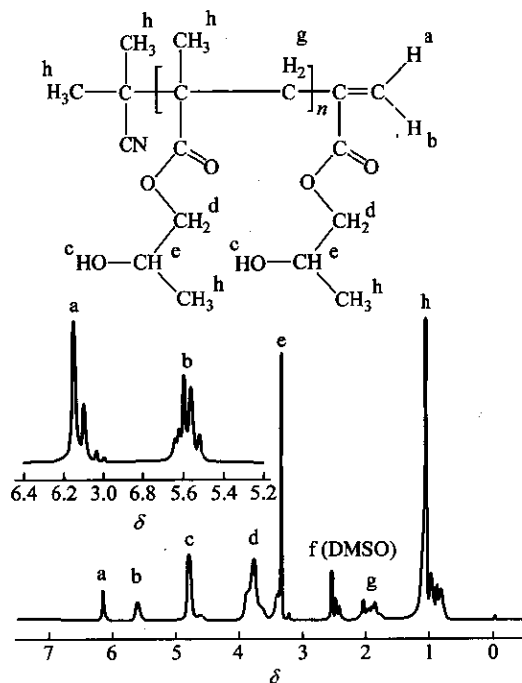


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the final product from catalytic chain transfer polymerization of HPMA

2.2 COBF 链转移常数的计算

分别用 Mayo 方程和链长分布 (CLD) 方程来测算链转移常数.

考虑到中、高转化率 (> 10%) 时的情形, 将经典的 Mayo 方程改写为:

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n0}} + C_s^{app} \frac{[S]_0}{[M]_0(1-x)} \quad (2)$$

式中 DP_{n0} 代表未加催化剂时瞬时聚合产物的数均聚合度, $[S]_0$ 和 $[M]_0$ 分别代表催化剂和单体的起始浓度. 鉴于催化剂的链转移作用随反应的进行明显地衰减, 我们假定催化剂的浓度保持 $[S]_0$ 不变, 而将 C_s^{app} 定义为表观链转移常数.

在相同引发剂 AIBN 浓度和聚合温度 (60℃) 下, 用式(2)拟合反应过程中聚合物分子量与催化剂 COBF 浓度的变化关系, 由其斜率求得 C_s^{app} , 见表 1.

CLD 方程是近年来发展起来的用于计算链转移常数的一种新方法. 其基本假设为链终止绝大部分由链转移所致^[8]. 由于这种方法取用了更为丰富的分子量分布数据 (而不仅是数均分子量数据), 其求得的链转移常数原则上更为准确. CLD

的计算原理为：

$$P(M) \propto \exp\left(-C_s \frac{[S]}{[M]} \frac{M}{m_0}\right) \tag{3}$$

$$P(M) = W(\lg M) \frac{\lg e}{M^2} \tag{4}$$

其中 M 代表聚合物的分子量, m_0 代表单体的分子量. $W(\lg M)$ 是通过 GPC 得到的数据, 先通过方程(4)计算得到 $P(M)$, 再用 $\ln P(M)$ 对分子量 M 作图, 取高分子量区域的曲线斜率, 如图 3 和图 4 所示($a \sim b, a' \sim b'$ 之间部分), 记为 Δ_{peak} , 有

$$\Delta = \Delta_0 - \frac{C_s}{m_0} \frac{[S]}{[M]} \tag{5}$$

用 Δ_{peak} 对 $[S]/[M]$ 作图, 其斜率为 $-C_s/m_0$, 通过计算得到链转移常数 C_s . 同样, 由于假定催化剂浓度在聚合过程不变, 即为其初始浓度 $[S]_0$, 实际得到的是表观链转移常数 C_s^{app} .

Table 1 Apparent chain transfer constants of HPMA at 60℃ measured via Mayo and CLD methods

Reation Time (h)	C_s^{app}		Conver- sion (%)	C_s^{app}	
	Mayo Eq. Method	CLD Eq. Method		Mayo Eq. Method	CLD Eq. Method
0.25	2448	1609	1 ~ 4	2863	2034
0.5	1841	1641	4 ~ 10	1847	1491
1.0	941	945	11 ~ 15	1171	553
1.5	880	345	19 ~ 21	1393	591
2.0	1079	413	30 ~ 35	668	91
4.0	675	149	> 40	285	145
6.0	634	40			

在相同引发剂浓度 $[AIBN] = 9.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和聚合温度 (60℃) 下, 改变 $[COBF]_0/[HPMA]_0$ 比例, 测定不同反应时间下生成 PHPMA 的分子量, 经处理得到的 Δ_{peak} , 见表 2. 使用方程(5), 拟合得到的 C_s^{app} , 一并列入表 1. 可见, 由 CLD 方程法所得的表观链转移常数普遍低于由 Mayo 方程法所得的值, 且高转化率时误差更大. 这是因为 GPC 测得的是累积产物的分子量分布, 而方程(3)和(4)则适合于瞬时形成的产物. 当累积产物的分子量分布与瞬时产物的分子量分布差异较小, 这时用 CLD 方程法较为准确; 反之, 当累积产物的分子量分布明显不同于瞬时产物的分子量分布, 这时用 CLD 方程法会有一定的误差. 而对于 Mayo 方程法, 由于我们已用方程(1)将 GPC 测得的累积产物的数均聚合度转化为瞬时产物的数均聚合度, 并在方程(2)中将单体浓度写为 $[M]_0(1-x)$, 因此较适合于中、高转化率范围.

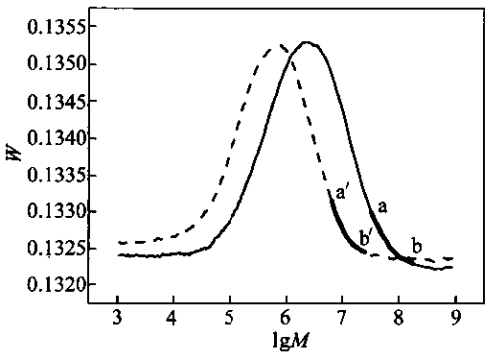


Fig.3 The selected peak molecule weight segment of GPC curve

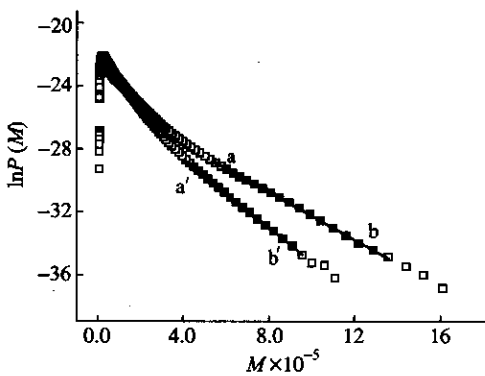


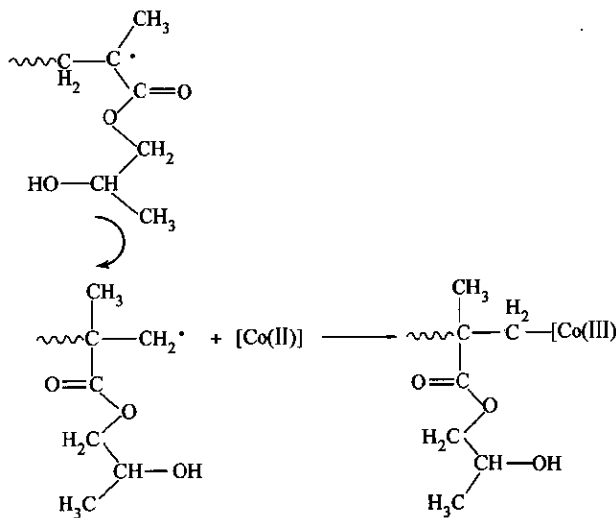
Fig.4 The selected Δ_{peak} segment in the whole curve

2.3 催化剂表观链转移常数的变化

从表 1 的数据可以看出, 反应初期 COBF 的表观链转移常数较大, 但随后迅速下降, 随着反应的进行又逐渐趋于平稳. 当反应到达一定程度以后, 催化剂的链转移活性又有明显下降. 对于这种催化剂的失活, 目前还没有一种确切的解释.

Pierik^[9] 等在实验过程中发现, 过氧类引发剂 (BPO) 的使用不会使催化剂 COBF 的链转移常数降低. 因为聚合反应在氮气氛下进行, Pierik 等^[10] 也认为聚合过程中催化剂的失活并非由催化剂的氧化所造成.

Wayland^[11], Roberts 等^[12] 发现, 丙烯酸甲酯或苯乙烯在反应过程中, 仲碳自由基会与催化剂形成一个可逆的钴碳共价键 (Co—R) (式 6、7), 这个键相对稳定, 不容易发生断裂 ($k_{ac}/k_{deac} \ll 1$), 因而不容易还原成活性催化剂 Co(II), 导致体系中活性催化剂 Co(II) 浓度降低. Roberts 等^[13] 还发现随着反应的进行, $[Co-R]$ 在实验一开始会迅速增加, 到一定的时间以后会趋于一个恒定值. 这就说明随着反应的进行, 钴碳键的形成反应会在一段时间以后达到平衡, 活性催化剂 Co(II) 浓度达到一个稳定值, 从而表现为表观链转移常数在有

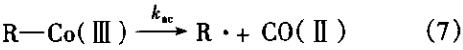
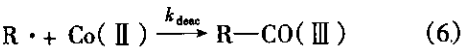


Scheme 1 Proposed mechanism for the formation of stable cobalt-carbon bond

Table 2 Molecular weight characteristics of polymers prepared for the chain transfer constant determination of COBF in the bulk free-radical polymerization of HPMA at 60℃

Reac- tion time	[COBF] ₀ / [HPMA] ₀	Conver- sion (%)	M _n (10 ³)	M _w (10 ³)	PDI	- Δ _{peak} (10 ⁻⁶)
0.25 h	0	8.72	1040	4316	4.15	0.1
	2.38	3.60	32	139	4.34	15.45
	3.56	2.41	29	65	2.24	36.66
	4.75	1.85	20	39	1.95	37.747
	5.94	1.69	12	27	2.25	61.56
0.5 h	0	34.06	93	374	4.02	0.1
	1.24	7.21	41	96	2.34	13.9
	3.73	5.24	21	42	2.0	41.2
	4.98	4.62	20	39	1.95	41.1
	6.22	3.05	15	26	1.73	69.4
1.0 h	2.13	61.60	74	123	1.66	6.8
	3.19	15.99	49	84	1.72	10.55
	4.25	13.42	44	68	1.55	16.5
	5.32	11.39	32	57	1.78	28.7
	0	63.84	358	790	2.21	0.81
1.5 h	1.11	28.51	212	510	2.40	0.95
	2.23	26.17	82	159	1.94	7.5
	3.35	21.97	68	114	1.68	6.66
	4.46	21.04	62	111	1.79	10.9
	5.58	15.24	39	68	1.74	15.1
2.0 h	0	68.42	365	686	1.88	1.53
	1.68	29.56	70	136	1.94	7.17
	3.36	24.91	52	107	2.06	11.5
	5.04	21.54	42	76	1.81	17.8
	6.73	20.54	31	56	1.81	21.5
4.0 h	8.41	18.24	24	42	1.75	28.5
	0	73.56	359	836	2.33	1.79
	2.53	40.12	221	558	2.52	0.9
	3.80	36.45	109	229	2.1	5.39
	5.06	30.55	60	112	1.87	6.28
6.0 h	0	74.24	295	576	1.95	2.78
	1.27	53.45	70	175	2.5	2.91
	2.53	48.02	58	114	1.96	11.36
	6.33	40.15	48	97	2.02	10.8

了一个迅速降低的过程后趋于稳定值。



在甲基丙烯酸酯类聚合过程中,形成的自由基大部分是叔碳自由基,不容易与二价的钴[Co(II)]反应生成钴碳化合物[R_n-Co(III)],即使少量生成钴碳化合物,也很快还原成二价钴.但是在自由基增长过程中,分子链序列也可能会形成一些“头-头相连”结构,这种结构形成的自由基是伯碳自由基,很容易与体系中的二价钴化合物形成钴碳键(示意图1),这种钴碳键相对稳定,不容易还原成活泼的自由基($k_{ac}/k_{dec} \ll 1$)以及活性催化剂Co(II),导致体系中活性催化剂浓度降低,表观链转移常数在反应开始后迅速下降,然后趋于缓慢。

Heuts^[14]发现催化链转移聚合过程为一个扩散控制过程,同时扩散控制过程很可能会导致催化剂的活性降低^[10].我们发现在聚合过程的中后期,体系转化率达到30%以后,表观链转移常数在相对的稳定值以后又有一个明显的降低.这是由于本体聚合反应过程达到一定转化率以后,体系粘度会急剧增加,同时由于玻璃化效应,聚合物链在体系中的扩散变得非常困难,影响了其和催化剂的链转移反应,表观链转移常数进一步变小。

因此,HPMA催化链转移聚合过程中,表观链转移常数的衰减变化实际上是由于催化剂Co(II)浓度的衰减,以及在较高转化率时催化链转移扩散控制的综合影响结果.表观链转移常数可以进一步描述为:

$$C_a^{app} = C_a f_{(Co(II))} \varphi \quad (8)$$

$$f_{(Co(II))} = [S]/[S]_0 \quad (9)$$

其中, $f_{(Co(II))}$ 代表二价钴占有所有钴原子的摩尔分

率或称其为催化剂的有效系数, $[S]_0$ 代表加入催化剂的初始浓度; φ 代表受粘度影响的扩散系数, 在高转化率下由于体系粘度的急剧增大而降低。

REFERENCES

- Gridnev A A, Ittel S D. Chem Rev, 2001, 101: 3611 ~ 3659
- Pierik S C J, van Herk A M. Macromol Chem Phys, 2003, 204: 1406 ~ 1418
- Kowollik C, Davis T P. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2000, 38: 3303 ~ 3312
- Heuts J P A, Forster D J, Davis T P. Macromolecules, 1999, 32: 3907 ~ 3912
- Pierik S C J, van Herk A M. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 1375 ~ 1388
- Andreja B, James H E. J Am Chem Soc, 1984, 106: 5197 ~ 5202
- Hutchinson R A, Beuermann S, Paquet D A, McMinn J H, Jackson C. Macromolecules, 1998, 31: 1542 ~ 1547
- Kukulj D, Davis T P. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1697 ~ 1708
- Pierik S C J, Vollmerhaus R, van Herk A M, German A L. Macromol Symp, 2002, 182: 43 ~ 52
- Pierik S C J, van Herk A M. J Polym Sci, 2004, 91: 1375 ~ 1388
- Wayland B B, Basickes L, Mukerjee S, Wei M L, Fryd M. Macromolecules, 1997, 30: 8109 ~ 8112
- Roberts G E, Heuts P A, Davis T P. Macromolecules, 2000, 33: 7765 ~ 7768
- Roberts G E, Christopher B K, Davis T P, Heuts J P A. Macromolecules, 2003, 36: 1054 ~ 1062
- Heuts J P A, Darren J F, Davis T P. Macromolecules, 1999, 32: 3907 ~ 3912

THE EVOLUTION OF THE CHAIN TRANSFER CONSTANT DURING THE CATALYTIC CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION OF 2-HYDROXYPROPYL METHACRYLATE

FAN Hong, ZHOU Juncheng, LI Bogeng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering at Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Using cobaloxime boron fluoride (COBF) and AIBN as catalyst and initiator respectively, the catalytic chain transfer bulk polymerization of 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) was carried out at 60°C and the low molecular weight polymer with a terminal double bond was prepared. The evolution of the apparent chain transfer constant (C_s^{app}) of COBF during the polymerization was determined by the Mayo equation and the CLD (chain length distribution) equation respectively. At the beginning of the reaction, the chain transfer constant showed values of up to about 2000, but with the increasing of the monomer conversion, the chain transfer constant decreases and keeps at a value of about 600 for sometime and then decreased again. The most likely cause for the catalyst deactivation is the stable cobalt-carbon bond formed at the first period of the reaction and then reached equilibrium point. When the polymerization proceeds up to middle and high conversion, the chain transfer polymerization is further manipulated by diffusions of polymeric propagating chain and catalyst molecules, and the apparent chain transfer constant fell to value of below 300. It has been found also, that the data determined by the CLD equation are usually lower than those by the Mayo equation, especially at high conversion stage. It is because that both original equations are available for the instantaneous produced polymer or the case of very lower conversion stage. However, the GPC measurements give molecular weight distributions of the cumulated products rather than the instantaneous produced polymer. The number-average polymerization degrees for the instantaneous produced polymers were obtained from the GPC data, and used in the Mayo equation method together with the modification of the monomer concentration. It was believed that the apparent chain transfer constants from the modified Mayo equation method are more available for the middle and high conversion cases.

Key words Catalytic chain transfer, Chain transfer constant, Mayo equation, CLD equation, 2-Hydroxypropyl methacrylate