

基于催化链转移聚合法 MMA/MPS 共聚物的制备 及其表观催化链转移常数测定的研究*

张 冬 王积毅 陈 莉 陈 苏**

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室 化学化工学院 南京 210009)

摘 要 以钴 II 胍氯化硼络合物(CoBF)为催化剂,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,实现了甲基丙烯酸甲酯(MMA)与 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)在 60℃ 甲苯体系中的催化链转移聚合(catalytic chain transfer polymerization, CCTP),制备出末端含有双键的共聚物.利用核磁共振证明了其末端双键的存在,并通过热重分析证明 CCTP 产物与自由基聚合产物的结构区别.用凝胶渗透色谱(GPC)对 7 种单体组成下不同催化剂 CoBF 用量的聚合产物进行分子量表征,结果表明以催化链转移聚合合成的共聚物具有分子量低及分子量分布较窄,且聚合物的分子量随着催化剂 CoBF 的增加呈明显下降趋势.又分别采用了基于 DP_n (数均聚合度)、 DP_w (重均聚合度)的 Mayo 方程和基于 Δ_p 、 Δ_n 的链长分布方程计算出催化剂的表观链转移常数,发现基于 DP_n 的 Mayo 方程和基于 Δ_p 的链长分布方程的计算结果最为接近.并通过对共聚体系中不同单体组成的研究发现,催化剂表观链转移常数随着单体组成中 MPS 的增加而增加.

关键词 催化链转移聚合, 甲基丙烯酸甲酯, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 链转移常数, 链长分布方程, Mayo 方程

在各类可控/活性自由基聚合反应中,催化链转移聚合(catalytic chain transfer polymerization, CCTP)以钴配合物(II 或 III 价)为高效链转移催化剂,可在较温和的条件下一步反应得到末端双键功能化的甲基丙烯酸酯类或苯乙烯类低聚物,受到人们的广泛关注.由于聚合产物末端带有双键,可以进一步聚合,制得接枝或嵌段共聚物,因此催化链转移聚合具有十分广阔的应用前景.为明确催化链转移聚合的反应机理,各国学者作了较深入的研究^[1-4],但在催化链转移共聚合方面,文献报道较少.其中,已报道的体系有苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯^[5,6]、苯乙烯/ α -甲基苯乙烯^[7]、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯^[8]体系.

γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)在复合材料的设计中起到胶黏^[9]、偶联^[10,11]、阻止相分离、提高相容性^[12,13]等作用,应用极其广泛.其具有一定结构特征的 MPS 共聚或均聚物也受到了人们的关注,但是迄今为止,仅有少数文献对 MPS 均聚物或共聚物的可控/活性自由基聚合合成进行了报道,如可逆加成-断裂转移聚合

(RAFT)或原子转移自由基聚合(ATRP).Mellon 等^[14]利用 RAFT 反应合成了 MPS 与 MMA 的嵌段共聚物.张彦峰等^[15]首先利用 RAFT 聚合制备了 PNIPAM-*b*-PMPS(NIPAM, 异丙基丙烯酰胺)温敏性嵌段共聚物,并通过自组装的方式实现了嵌段共聚物包裹 SiO_2 杂化材料的制备.Koh 等^[16]在 ATRP 的反应条件下,系统地研究了 MPS 均聚物、MPS 和 MMA 多嵌段共聚物的制备和结构性能.此外,陈苏等^[17]利用 MPS 作为偶联剂实现了无机纳米粒子与聚合物的组装,通过溶胶-凝胶法制备出纳米 SiO_2 -聚苯乙烯超疏水薄膜.

本文以 CoBF (结构如图 1 所示)为链转移剂,对 MMA 和 MPS 催化链转移共聚的动力学进行了初探,并研究了共聚物的结构特征.

1 实验部分

1.1 原料

MMA,化学纯,国药集团化学试剂有限公司,经碱洗、水洗、除水、减压蒸馏纯化;MPS,南京曙

* 2008-09-22 收稿,2008-12-22 修稿.国家自然科学基金(基金号 20606016,20576053,10676013 NSAF)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA06A402)和江苏省教育厅高校重点自然科学基金(基金号 07KJA53009)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: chensu@njut.edu.cn

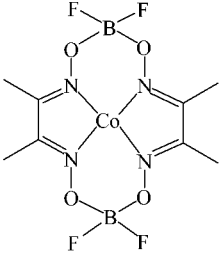


Fig. 1 The structure of CoBF

光化工集团有限公司,经 120℃、13.33 Pa 减压蒸馏纯化^[14] 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,上海试四赫维化工有限公司,在乙醇中两次重结晶纯化,甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF),色谱纯,美国 Tedia 公司.丁二酮肟、醋酸钴、无水乙醚、甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三氟化硼乙醚,化学纯,上海凌峰化学试剂公司,减压蒸馏纯化.以上液体原料使用前通高纯氮气 3 h 除氧.硫酸,分析纯,扬州沪宝化学试剂有限公司;硫酸铵,分析纯,上海实验试剂有限公司.

1.2 链转移剂 CoBF 制备

CoBF (CoC₈H₁₂O₄N₄B₂F₄·2H₂O) 制备方法按文献[18],具体操作是将 2 g 醋酸钴和 1.9 g 丁二酮肟加入到 150 mL 无水乙醚中制得悬浮液,然后加入 10 mL 三氟化硼乙醚做催化剂,在较低温度条件下搅拌 6 h 反应得到棕色的沉淀.沉淀物经过滤、冰水洗涤,常温真空干燥.用元素分析法分析其中 C、H、N 元素的百分含量(理论值:C 22.80%, H 3.83%, N 13.30%;实验值:C 22.86%, H 3.89%, N 13.40%).

Table 1 Intrinsic viscosity and Mark-Houwink constants of the copolymer

	$f_{MPS} = 0$	$f_{MPS} = 0.05$	$f_{MPS} = 0.1$	$f_{MPS} = 0.2$	$f_{MPS} = 0.4$	$f_{MPS} = 0.8$	$f_{MPS} = 1$
$[\eta]$ (dL/g)	0.171	0.175	0.181	0.201	0.493	0.630	0.710
k (g/dL)	7.5×10^{-5}	7.5×10^{-5}	7.2×10^{-5}	6.5×10^{-5}	3.5×10^{-5}	2.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}
α	0.725	0.725	0.718	0.710	0.707	0.70	0.70

1.5 热重分析

采用德国 NETZSCH 公司产同步热分析仪 STA409, N₂ 气氛下升温速率 10 K·min⁻¹, 温度范围, 室温 ~ 700℃. DTG 曲线由 TG 曲线积分得到.

1.6 核磁共振分析

采用 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪进行 ¹H-NMR 分析, 振动频率 500 MHz, ¹H-NMR 灵敏度 850:1, 分辨率 0.31 Hz. 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃), 参比物质为四甲基硅烷(TMS).

1.3 聚合过程

1.3.1 催化链转移聚合 将 2 ~ 3 mg CoBF 溶于单体和溶剂中, 稀释得到每克含 0.05 mg CoBF 的催化剂溶液. 按一定的摩尔比将 AIBN、甲苯、单体依次加入配有冷凝管的三口烧瓶中, 然后按一定配比配制每组实验所需的混合溶液, 分别在上述混合溶液中加入 1、2、3、4 g 催化剂溶液. 将体系严格密封, 抽真空、通高纯氮气, 循环 6 次, 保证反应在无氧体系中进行. 在 60℃ 水浴中磁力搅拌反应 30 min, 结束后将反应体系用冰盐浴急冷, 并将溶液倒入冷的正己烷中, 重复洗涤数次. 然后在常温高真空下干燥 24 h, 除去溶剂.

1.3.2 自由基聚合 将 3.4977 g MPS、12.6900 g MMA、0.075 g AIBN、26.1 g 甲苯依次加入到配有冷凝管的三口烧瓶中, 氮气保护下在 60℃ 水浴中磁力搅拌, 反应 7 h 后将反应体系用冰盐浴急冷, 并将溶液倒入冷的正己烷中洗涤数次. 然后在常温高真空下干燥 24 h, 除去溶剂.

1.4 分子量及其分布测试

仪器为 waters 1515/717/2414, 流动相为四氢呋喃, 流速为 0.6 mL·min⁻¹, 凝胶色谱柱为 HR4-THF、HR3-THF、HR1-THF 3 根联用, 标样为窄分布的聚苯乙烯($k = 11 \times 10^{-5}$ g/dL, $\alpha = 0.725$ ^[19]) 柱温 38℃. MMA、MPS 共聚物的 Mark-Houwink 方程参数由普氏校正的方法订定, 首先用乌氏黏度计外推法测出 38℃ 时聚合物的特性黏数 $[\eta]$, 溶剂为四氢呋喃, 再由 GPC 谱图进行计算得到 k, α 值, 具体计算过程参考文献[20, 21], 结果见表 1, 所得 k, α 值用于 GPC 数据的校正.

1.7 聚合物组成分析

根据文献[22]和[23]的方法测定共聚物中硅的含量, 由此计算出共聚产物组成. 重复 3 次, 取平均值.

2 结果与讨论

2.1 催化链转移聚合机理

催化链转移聚合是 20 世纪 70 年代末兴起的一种活性自由基聚合, 90 年代研究者提出了苯乙

自由基的氢原子而形成 $\text{Co(III)}-\text{H}$ 的中间体, 聚合物自由基由于失去氢原子形成末端含有双键的死聚物, 而这种 $\text{Co(III)}-\text{H}$ 中间体再接着引发单体末端的双键形成新的自由基, 从而达到一个循环的过程。

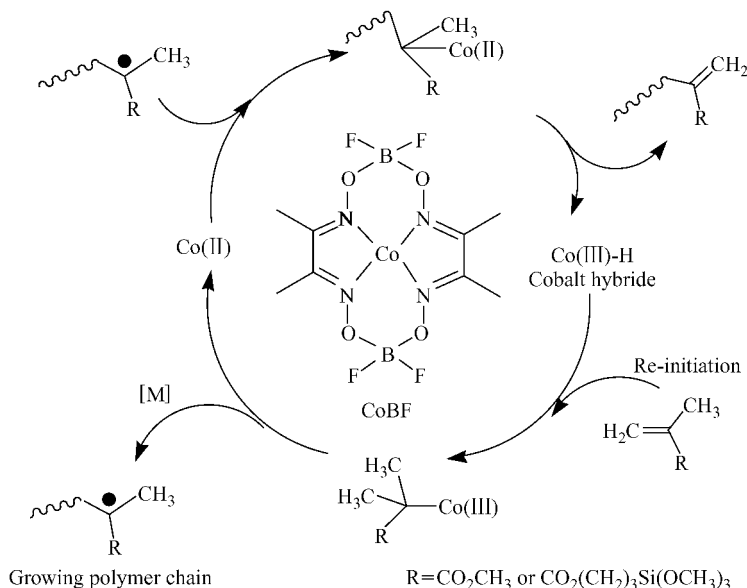


Fig. 2 The process of catalytic chain transfer polymerization (CCTP) of monomer MMA and MPS

为了比较催化链转移聚合与自由基聚合在分子量上的差异,本文制备了相同反应条件下 (MMA 3.4977 g, MPS 12.69 g, AIBN 0.075 g, Toluene 30 mL, 60℃, 7 h) 的催化链转移聚合产物 S1 ($[\text{CoBF}]/[\text{monomer}] = 1.85 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$) 和自由基聚合产物 S2. 分子量分布曲线如图 3 所示, 图中可以看出 S2 的分子量分布明显宽于 S1, 并且, 未加 CoBF 的聚合产物 S2 数均分子量为 4.57×10^4 , 而在加入占单体摩尔比仅为 1.85×10^{-6} 的 CoBF 时, 数据分子量为 3100, 约为自由基聚合的 $1/15.10^{-6}$ 级的链转移剂 CoBF 显著降低了聚合物的分子量, 由此可见, CoBF 是十分高效的链转移剂. 在 CoBF 的存在下, Co(II) 夺取正在增长的聚合物链自由基上的氢原子而形成 Co(III)-H 中间体, 使聚合物链自由基失去氢原子而形成死聚物, 实现了链转移的过程, 造成分子量大大降低. 因而在其他反应条件均相同的情况下, 其 CoBF 链转移剂显著降低聚合物的分子量的作用表现为 S1 的链转移终止机理占主导.

$f_{\text{MPS}} = 0.1$ 为例, 图 4 为不同 CoBF 用量下的聚合物分子量分布图及数均分子量数据, 由图 4 可知, 随着 CoBF 用量的增加, 曲线向低分子量方向偏移, 说明只要通过适当改变 CoBF 的用量, 即可有效地调控聚合物的分子量. 表 2 列出了不同单体配比、不同催化剂用量下的催化链转移共聚物分子量的信息. 在不同单体组成下, 聚合物的分子量均随着 CoBF 用量的增加而降低, 说明催化链转移聚合可以对不同单体配比的共聚物分子量进行有效调控. 且由表 2 PDI 数据可知, 催化链转移聚合制备的共聚物分子量分布较窄, PDI 均小于 1.7, 而自由基聚合产物 $\text{PDI} = 2.18$.

MMA 与 MPS 的共聚产物组成不同于单体组成,其共聚物组成由两种单体竞聚率决定, $r_{\text{MMA}} = 0.74 \pm 0.06$, $r_{\text{MPS}} = 1.33 \pm 0.02^{[22]}$. 表 2 列出了 MPS 单体的摩尔分数与催化链转移共聚物中 MPS 链段的摩尔分数,由表 2 可知,共聚物中 MPS 所占比例大于单体进料比. 其共聚曲线位于对角线的上方,共聚行为属于无恒比点的非理想共聚. 且该催化链转移共聚产物组成与自由基共聚产物^[19]基本一致,结合表 2 分子量数据说明,催化

链转移聚合制备的低分子量的共聚物,其分子量大大低于自由基聚合产物,并得出与文献一致的结果,即聚合物链中每一组分的组成与自由基聚合产物基本一致.

Table 2 GPC results of polymers^a produced from varies monomer compositions and [CoBF]/[monomer] (mol/mol)

Sample	Molar fraction of MPS in feed(f_{MPS})	Silicon content (%) ^b	Molar fraction of MPS in copolymer (F_{MPS})	[CoBF]/[monomer] (mol/mol) ($\times 10^{-6}$)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
A1	0	0	0	0.92	4.5	7.4	1.64
A2				1.85	2.7	4.5	1.67
A3				2.77	2.6	3.9	1.50
A4				3.69	1.4	2.1	1.50
B1	0.05	2.15	0.087	0.92	14.5	24.0	1.66
B2				1.85	1.5	2.0	1.33
B3				2.77	1.2	1.5	1.25
B4				3.69	1.0	1.2	1.20
S1 ^c	0.10	3.72	0.165	1.85	3.1	3.9	1.26
S2 ^d	0.10	4.03	0.184	0	45.7	99.6	2.18
C1	0.10	3.26	0.141	0.92	5.9	8.7	1.47
C2				1.85	2.0	2.7	1.35
C3				2.77	1.4	1.9	1.36
C4				3.69	1.2	1.5	1.25
D1	0.20	5.62	0.286	0.92	14.6	22.9	1.57
D2				1.85	2.3	3.1	1.35
D3				2.77	1.9	2.3	1.21
D4				3.69	1.6	1.9	1.19
E1	0.40	8.69	0.575	0.92	5.3	8.7	1.64
E2				1.85	2.7	3.6	1.33
E3				2.77	2.0	2.6	1.30
E4				3.69	1.8	2.2	1.22
F1	0.80	10.84	0.909	0.92	13.5	22.9	1.69
F2				1.85	6.1	8.7	1.43
F3				2.77	4.1	5.5	1.34
F4				3.69	3.3	4.3	1.30
G1	1.00	11.3	100	0.92	15.1	24.6	1.63
G2				1.85	7.1	10.1	1.42
G3				2.77	4.4	5.9	1.34
G4				3.69	3.1	4.6	1.48

^a The polymerization was carried out in the mixtures of MMA, MPS, AIBN as the initiator and toluene at 60℃ for 30 min in the presence of CoBF; The molar ratio of [AIBN]/([MPS] + [MMA]) (0.3%) and the volume of toluene (30 mL) were kept constant. Also, all reactions were performed under oxygen-free conditions; ^b Silicon content was measured from samples which [CoBF]/[monomer] = 1.85×10^{-6} except S2; ^c The polymerization was performed for 7 h; ^d The reaction was free radical polymerization for 7 h.

在引发剂 AIBN 用量为 0.3% (与单体的摩尔比), [COBF]/([MMA] + [MPS]) = 1.85×10^{-7} , f_{MPS} (MPS 的摩尔份数) = 0.10, 反应时间 7 h 的条件下, 聚合得到了共聚物 PMMA-co-PMPS (S1). 图 5 为其 ¹H-NMR 谱图, δ 在 6.17 (a) 和 5.45 (b) 处归属为 MPS 为端基的共聚物末端双键化学位移. δ 在 6.07 (c) 和 5.52 (d) 处归属为以 MMA 为端基的共聚物末端双键化学位移. 其末端双键进一步证明了在 CoBF 的存在下, 发生了链转移反应, 进一步验证了催化链转移机理.

本文对催化链转移聚合产物 (S1) 和自由基聚合产物 (S2) 的热稳定性进行了比较. 图 6 (a) 和图 6 (b) 分别为其对应的热重图 (TG) 和微商热重图 (DTG). 如图 6 (a) 所示, S1 的 TG 曲线较 S2 更为陡峭, 热失重速率快, 说明催化链转移聚合产物 S1 的热稳定性低于自由基聚合产物 (S2), 这是由于 S1 分子量较小造成, TG 分析进一步证明了催化链转移聚合制备出了小分子量共聚物. 据图 6 (b), 自由基聚合产物 S2 在 179℃、302℃、370℃ 出现的 3 个失重速率峰, 强度依次增

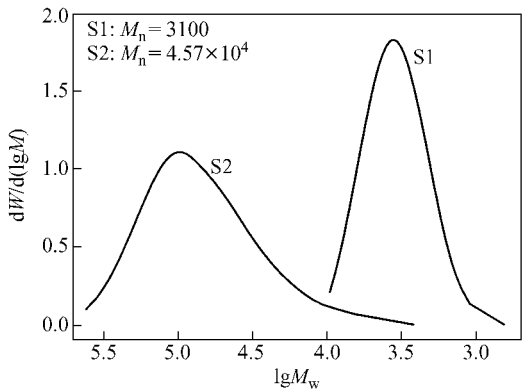


Fig. 3 Molecular weight distribution for PMMA-*co*-PMPS copolymer prepared at 60℃ for 7 h by catalytic chain transfer polymerization (S1) and free radical polymerization (S2)
MMA 3.4977 g, MPS 12.69 g, AIBN 0.075 g, Toluene 30 mL

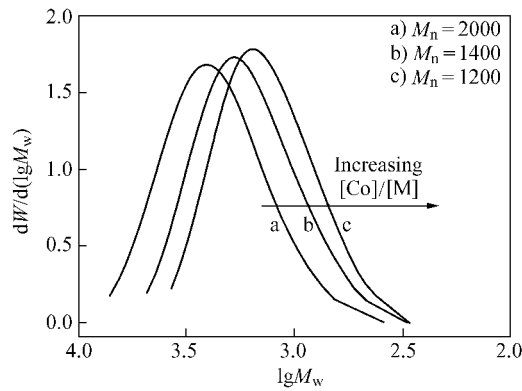


Fig. 4 Molecular weight distribution for PMMA-*co*-PMPS copolymers prepared at 60℃ for 30 min at different amount of CoBF
a) 0.10 mg, b) 0.15 mg, c) 0.20 mg; MMA 3.4977 g, MPS 12.69 g, AIBN 0.075 g, Toluene 30 mL

强,分别对应‘头-头’相连结构、歧化终止产生的亚乙烯基、聚合物骨架的热降解^[24].而S1只在179℃和283℃处出现失重速率峰.179℃处的失重速率峰与S2重叠,产生原因与S2相同,为‘头-头’相连结构所致.而283℃处窄而强的失重速率峰据分析可能是由于碳-碳双键与聚合物骨架降解共同作用的结果.在聚合物组成十分接近的情况下(如表2),由于S1的数均分子量分别为 3.10×10^3 ,远小于S2的数均分子量 4.57×10^4 (如表2),碳-碳骨架的热稳定性明显降低,导致聚合物骨架断裂失重峰向低温方向移动,并在此处与CCTP制备共聚合物末端不饱和碳-碳双键的热降解失重峰重合叠加,使得283℃处的失重速率峰比自由基聚合产物370℃处的骨架降解失重峰强度

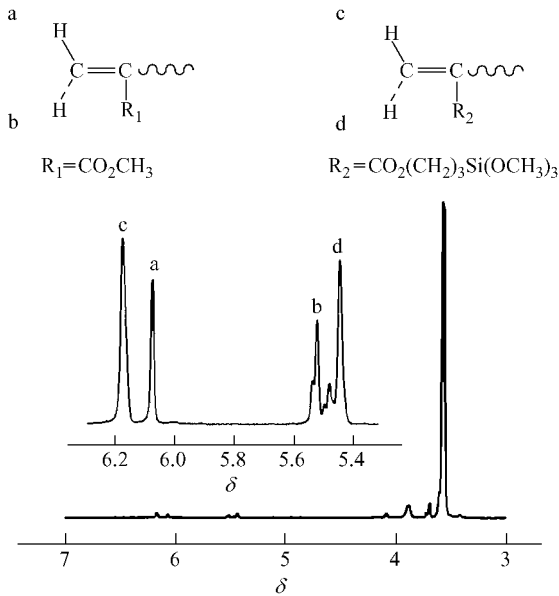


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of the PMMA-*co*-PMPS copolymer (S1) via catalytic chain transfer polymerization which was carried out under oxygen-free conditions in the mixtures of MMA (12.6900 g), MPS (3.4977 g), AIBN (0.075 g) and toluene (30 mL) at 60℃ for 7 h in the presence of CoBF (0.1 mg)

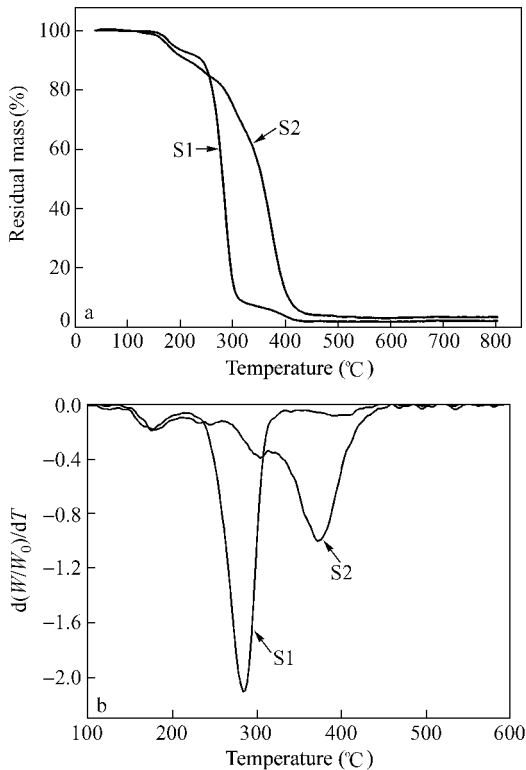


Fig. 6 The TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-*co*-PMPS

增加.此外,由于S1的分子量分布指数为1.26,小于S2的2.18(如表2),这使得S1的碳-碳骨架降

解峰比 S2 更窄.

GPC、核磁、热重分析结果表明,MMA、MPS 在 CoBF 存在下进行催化链转移聚合,得到了末端为不饱和双键的窄分布低聚物,并证明了聚合过程符合催化链转移聚合机理.

2.4 表观链转移常数的计算

链转移常数计算一般采用 Mayo 方程^[25]和最近提出的链长分布法(CLD)^[6,26]. Mayo 方程中,数均聚合度的倒数 $1/DP_n$ 与链转移剂对单体的摩尔浓度 $[Co]/[M]$ 成线性关系,表达式如下:

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n0}} + C_t \frac{[Co]}{[M]} \tag{1}$$

DP_{n0} 是相同反应条件下未加链转移剂时聚合产物的数均聚合度,用 DP_n^{-1} 对 $[Co]/[M]$ 作图,其斜率即为表观链转移常数 C_t . Suddaby 等^[27]对上述方程做了不同的修正,结果表明该方程适用于催化链转移聚合.文献[6]报道,Mayo 方程中的数均聚合度可用重均聚合度代替, $DP_w = 2DP_n$.

图 7 为 Mayo 方程法得到的 DP^{-1} 与 $[Co]/[M]$ 的关系图. DP^{-1} 分别用数均聚合度($DP = DP_n$)和重均聚合度($DP = DP_w/2$)计算.由图可以看出,基于重均聚合度计算出的点的线性相关性较好,而使用数均聚合度计算时部分点出现较大偏移,这可能是由于 GPC 谱图的基线漂移造成数均分子量出现误差,而基线的偏差对重均分子量影响较小^[6],因此使用重均分子量计算表观链转移常数相对准确.

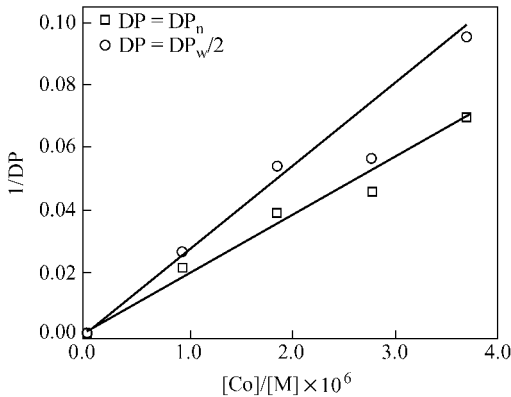


Fig. 7 Mayo plots of polymerization of MMA with CoBF at 60°C
□ $DP = DP_n$, $C_t = 17.5 \times 10^3$; ◆ $DP = DP_w/2$, $C_t = 23.7 \times 10^3$

链长分布法(CLD)^[6,26]是近期发展起来的一种方法,CLD 方程如下所示:

$$\lim_{M \rightarrow 0} P(M) \propto \exp$$

$$\left\{ - \left(\frac{\langle k_t \rangle [R^{\cdot}]}{k_p [M]} + C_M + C_X \frac{[Co]}{[M]} \right) \frac{M}{m_0} \right\} \tag{2}$$

其中, $P(M)$ 为数均分子量分布, M 和 m_0 分别为死聚物和单体的分子量.由 $\ln P(M)$ 对 M 作图,斜率 Δ 如下式所示,

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{d(\ln P(M))}{dM} = - \left(\frac{\langle k_t \rangle [R^{\cdot}]}{k_p [M]} + C_M + C_X \frac{[Co]}{[M]} \right) m_0^{-1} = \Delta \tag{3}$$

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

然后用 Δ 对不同 $[Co]/[M]$ 作图,能够得到一条斜率为 $-C_t/m_0$ 的直线,即 $C_t = -m_0 \cdot \Delta$.

图 8(a) 为 GPC 得到的分子量分布曲线,通过公式(4),得到 $\ln P(M)$ 与分子量 M 的关系(如图 8b),其斜率即为 Δ . 计算时分别采用分子量集中的峰值区域的数据和高分子量区域的数据.如图 8(b), M_n 和 M_w 之间一点到 M_z 和 M_{z+1} 之间一点的区域为分子量较为集中的区域,曲线斜率

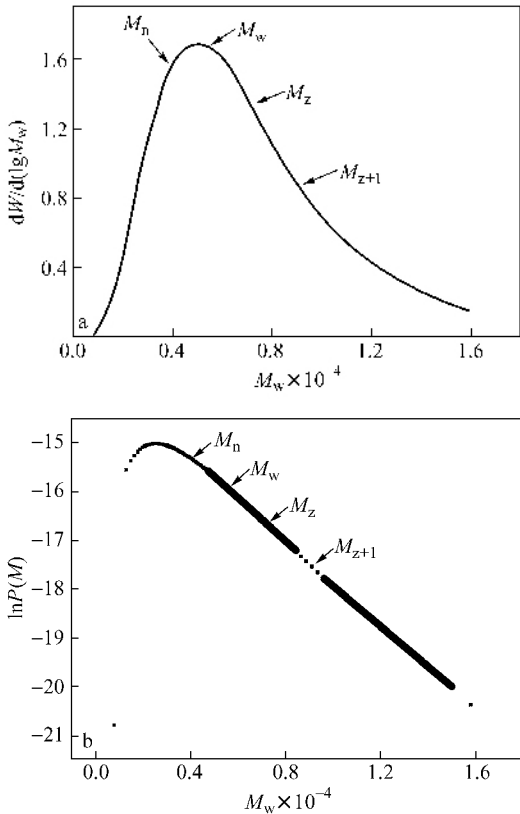


Fig. 8 Molecular weight distribution of PMMA-co-PMPS copolymer with CoBF ($f_{MPS} = 0.8$, $[Co]/[M] = 2.77 \times 10^{-6}$, 60°C), plotted as (a) $dW/d(\lg M)$ versus M_w and (b) $\ln P(M)$ versus M_w

记为 Δ_P, M_{z+1} 之后的区域为高分子量区域, 曲线斜率记为 Δ_H . Δ 与 $[\text{Co}]/[\text{M}]$ 的关系如图 9 所示, 通过 Δ_P 和 Δ_H 计算得到的线性相关性都较佳.

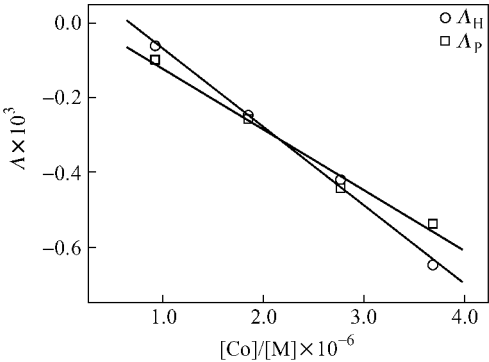


Fig. 9 Determination of C_{co} using chain length distribution method for PMMA-co-PMPS copolymers synthesized by catalytic chain transfer polymerization ($f_{MPS} = 0.8$, 60°C , 30 min)
 $\square \Delta_H, C_t = 45.9 \times 10^3$; $\circ \Delta_P, C_t = 35.7 \times 10^3$

根据共聚物分子量数据(表 2)和分子量分布数据,按 4 种方法计算的表现链转移常数,结果列于表 3. 据表 3,通过 M_n 、 M_w 、 Δ_P 、 Δ_H 4 种方法计算出的结果存在偏差. 由于在 GPC 测试中,基线漂移对分子量有一定的影响,尤其数均分子量,在人为选取基线的时候,误差不可避免. 因而使用 M_w 计算比 M_n 更加准确. GPC 谱图上的高分子量区域与基线接近,因此 Δ_H 受到基线漂移的影响比 Δ_P 更大. 并且 Δ_H 是采用高分子量区域的数据进行计算,数据点较少. 而 Δ_P 采用了更广泛的分子量峰值部分的数据,因此,我们认为,由 Δ_P 计算出的表现链转移常数比 Δ_H 更加准确. 同时,由表 3,基于 DP_w 的 Mayo 方程与基于 Δ_P 的链长分布方程计算结果也最为接近.

Table 3 Chain transfer constant^a for the catalytic chain transfer copolymerization of PMMA-co-PMPS copolymer at 60°C calculated from Mayo and chain length distribution (CLD) method

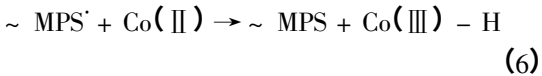
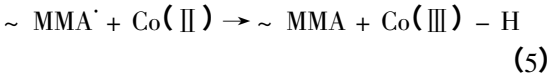
f_{MPS}	F_{MPS}	C_t (calculated from Mayo)		C_t (calculated from CLD)	
		DP_n	$DP_w/2$	Δ_P	Δ_H
0.05	0.087	4.1	6.8	6.3	8.6
0.1	0.141	5.9	9.5	9.5	18.1
0.2	0.286	9.7	16.3	17.7	25.8
0.4	0.575	13.5	24.3	24.6	36.9
0.8	0.909	16.5	27.5	35.7	45.9

^a The values listed here should be multiplied by 10^3 .

2.5 单体组成对表观链转移常数的影响

表 3 所示 4 种方法计算的催化剂表观链转移常数. 表中可以看出, CoBF 的表观链转移常数可达 $10^3 \sim 10^4$ 数量级, 结合表 2 分子量数据可以证明, 10^{-6} 级的用量即可显著降低分子量. 由此可见 CoBF 是一种高效的链转移剂.

在 MMA 与 MPS 的催化链转移共聚过程中, 存在两种链转移反应, 由不同端基的大分子自由基决定, 如反应式(5)、(6).



在共聚体系中, 催化剂表观链转移常数随着 MPS 加入量的增加而增加(如表 3). 这是由于 MPS 的链转移活性高于 MMA(如表 4), 式(6)的反应速率常数高于式(5), 随着体系中 MPS 比例的增加, 以 MPS 为末端的增长自由基含量增加, 反应(6)增加, 因此表观链转移常数增加.

Table 4 Chain transfer constant^a for the catalytic chain transfer homopolymerization of MMA and MPS at 60°C calculated from Mayo and chain length distribution (CLD) method

Monomer	C_t (calculated from Mayo)		C_t (calculated from CLD)	
	DP_n	$DP_w/2$	Δ_P	Δ_H
MMA	17.5	23.7	24.7	29.1
MPS	23.3 ^b	32.1	44.1	42.2

^a The values listed here should be multiplied by 10^3 ; ^b The similar value of 27.3 was reported in Steward's study^[28].

3 结论

以 CoBF 为催化剂, AIBN 为引发剂, 实现了 MMA 与 MPS 在甲苯体系中的催化链转移聚合, 得到小分子量且末端双键功能化的共聚物, 通过核磁和热重分析证明其结构特征. 分别采用了基于 DP_n 、 DP_w 的 Mayo 方程和基于 Δ_P 、 Δ_H 的链长分布方程计算催化剂的表观链转移常数, 发现基于 DP_w 的 Mayo 方程和基于 Δ_P 的链长分布方程的计算结果最为接近. 并通过对共聚体系中不同单体组成的研究发现, 由于 MPS 链转移活性高于 MMA, 催化剂表观链转移常数随着单体组成中 MPS 的增加而增加.

REFERENCES

1 ChEnikolopyan N S,Smirnov B R,Ponomarev G V,Belgovskii I M J. Polym Sci,Polym Chem Ed,1981,19(4) 379 ~ 889

2 Heuts J P A,Forster D J,Davis T P,Yamada B,Yamazoe H,Azukizawa M. Macromolecules,1999,32(8) 2511 ~ 2519

3 Kukulj D,Davis T P. Macromol Chem Phys,1998,199(8) 1697 ~ 1708

4 Fan Hong(范宏),Zhou Juncheng(周俊成),Li Bogen(李伯耿). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2) 308 ~ 311

5 Gridnev A A. Polym Sci USSR,1989,31(10) 2369 ~ 2376

6 Heuts J P A,Kukulj D,Forster D J,Davis T P. Macromolecules,1998,31(9) 2894 ~ 2905

7 Kukulj D,Heuts J P A,Davis T P. Macromolecules,1998,31(18) 6034 ~ 6041

8 Pierik S C J,van Herk A M. Macromol Chem Phys,2003,204(11) 1406 ~ 1418

9 Tsukeoka T,Suzuki M,Ohtsuki C,Sugino A,Tsuneizumi Y,Miyagi J,Kuramoto K,Moriya H. Biomaterials,2006,27(21) 3897 ~ 3903

10 Herrera N N,Letoffe J,Putaux J,David L,Bourgeat-Lami E. Langmuir 2004,20(5) 1564 ~ 1571

11 Tissot I,Reymond J P,Lefebvre F,Bourgeat-Lami E. Chem Mater,2002,14(3) 1325 ~ 1331

12 Donescu D,Teodorescu M,Serban S,Fusulan L,Petcu C. Eur Polym J,1999,35(9) 1679 ~ 1686

13 Shiroasaki Y,Tsuru K,Hayakawa S,Osaka A,Takashima S J. Ceram Soc Jpn,2006,114(1325) 72 ~ 76

14 Mellon V,Rinaldi D,Bourgeat-Lami E,D 'Agosto F. Macromolecules,2005,38(5) 1591 ~ 1598

15 Zhang Y F,Luo S Z,Liu S Y. Macromolecules,2005,38(23) 9813 ~ 9820

16 Koh K,Ohno K,Tsujii Y,Fukuda T. Eur Polym J,2004,40(12) 2665 ~ 2670

17 Yang S Y,Chen S,Tian Y,Feng C,Chen L. Chem Mater,2008,20(4) 1233 ~ 1235

18 Bakac A,Brynildson M E,Espenson J H. Inorg Chem,1986,25(23) 4108 ~ 4114

19 Spatorico A L,Coulter B. J Polym Sci,Polym Phys Ed,1973,11 1139 ~ 1150

20 Bobbin V J B,Rudin A Tchir M F. J Appl Polymer Sci,1980,25 2985 ~ 2292

21 Li Bogeng(李伯耿),Lin Renhe(林仁和),Cao Kun(曹□),Yu Zaizhang(于在璋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1992,(1) 56 ~ 60

22 Mehrotra R C,Bajaj P. J Organometal Chem,1970,22 41 ~ 47

23 Rao V L,Babu G N. Eur Polym J,1989,25(6) 605 ~ 609

24 Kashiwagi T,Inaba A,Brown J E,Hatada K,Kitayama T,Masuda E. Macromolecules,1986,19(8) 2160 ~ 2168

25 Mayo F R. J Am Chem Soc,1943,65(12) 2324 ~ 2329

26 Kukulj D,Davis T P. Macromol Chem Phys,1998,199(8) 1697 ~ 1708

27 Suddaby K G,Maloney D R,Haddleton D M. Macromolecules,1997,30(4) 702 ~ 713

28 Steward A G,Haddleton D M,Muir A V G,Willis S L. J Polym Prepr,1998,39(2) 459 ~ 460

PREPARATION OF PMMA-*co*-PMPS COPOLYMERS VIA CATALYTIC CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION TECHNIQUE AND EVALUATION OF THEIR APPARENT CHAIN TRANSFER CONSTANTS

ZHANG Dong, WANG Jiyi, CHEN Li, CHEN Su

(State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract Catalytic chain transfer polymerization (CCTP) of methyl methacrylate (MMA) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) was performed using toluene as the solvent at 60°C in the present of bis(boron difluorodimethylglyoximate) cobaltate (II) (CoBF) as catalytic chain transfer agent and AIBN as the initiator. Vinyl-terminated copolymers with low molecular weight were successfully prepared by CCTP in this case. $^1\text{H-NMR}$ was employed to prove the presence of vinyl unsaturated end groups of the as-prepared polymer. The effect of structure on thermal behavior was investigated by using thermogravimetry (TG) in nitrogen atmosphere. In contrast to PMMA-*co*-PMPS prepared in absence of CoBF, the differential thermogravimetry (DTG) curves of the copolymer synthesized by CCTP show that only one sharp peak appears at 283°C, which presents the degradation resulting from the random scission of the backbone and the terminal double bonds. GPC was carried out to analyze molecular weight information of copolymers synthesized in different conditions. Results illuminated that average molecular weight decreased with the increase of CoBF. Apparent chain transfer constants (C_t) were determined with the conventional Mayo procedure based on number (M_n) and weight (M_w) average molecular weights, and with chain length distribution procedure based on peak (Δ_p) and high (Δ_H) molecular weight slopes. It could be found that the apparent chain transfer constants determined from M_w and Δ_p were similar and much better than others. In addition, on the basis of different monomer feed compositions, we found that C_t values were increased with the concentration of MPS.

Keywords Catalytic chain transfer polymerization, Methyl methacrylate, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Chain transfer constant, Chain length distribution equation, Mayo equation