

· 研究简报 ·

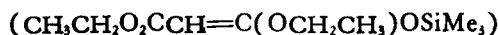
(甲基)丙烯酸酯的基团转移聚合*

邹友思 潘容华**

(厦门大学化学系)

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、单分散

基团转移聚合方法自问世以来^[1],由于其突出的优点,受到日益广泛的重视^[2]。本文采用丙二酸二乙酯的硅烯醇醚类引发剂 3-乙氧基-3-三甲基硅氧基丙烯酸乙酯



和亲核型催化剂四乙基二氟化氢氨 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NHF}_2$) 进行甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸乙酯 (EA) 和丙烯酸甲酯 (MA) 的基团转移聚合。得到了近于单分散并和所设计的分子量基本相符的聚合物,探讨了反应温度和引发剂/催化剂摩尔比 $[\text{I}]/[\text{Cat}]$ 对甲基丙烯酸甲酯聚合的影响。测定了 MMA 聚合的动力学曲线,发现了比自由基聚合更猛烈的自加速现象。可以通过改变 $[\text{I}]/[\text{Cat}]$ 以避免自加速现象。

1. 实验

引发剂和催化剂的制备见文献[3]。催化剂配成 0.75M 的乙腈溶液。单体 (c. p 级) 经 CaH_2 干燥,减压蒸馏,弃去约占总量 1/4 的前馏分。溶剂四氢呋喃用金属钠回流 8 小时,蒸出。乙腈加入 P_2O_5 回流 6 小时,蒸出。

聚合反应在装有温度计的三角烧瓶 (经 120°C , 烘 2 小时) 中进行,充高纯氮排除空气,用注射器依次注入溶剂、单体、引发剂、催化剂。电磁搅拌,产物在甲醇中沉淀,真空 60°C 干燥至恒重。

分子量及分子量分布用 Waters GPC 仪测定,四氢呋喃为溶剂,聚合转化率用称重法测得。

2. 单体活性比较

将引发定量的各种单体进行基团转移聚合所需的最低引发剂浓度 $I_{\text{最低}}$ 作为单体活性的表征, $I_{\text{最低}}$ 越大,单体活性越低,见表 1。

对本引发体系而言,丙烯酸酯的聚合无诱导期,且速度极快,反应通常在 10 分钟内即可完成,但转化率较低,一般在 60—80% 之间。而 MMA 的聚合则有明显的诱导期,时间随温度、引发剂/催化剂摩尔比、试剂和反应体系的干燥程度而变化,转化率可达 90% 以上。从聚合所需的最低引发剂浓度 $I_{\text{最低}}$ 来看,各种丙烯酸酯的活性基本相同,甲基丙烯酸甲酯的活性略低。

3. 聚(甲基)丙烯酸酯的分子量控制

\bar{M}_n 设计按下式计算:

* 国家自然科学基金资助项目,本刊于 1987 年 7 月 7 日收到。

** 本校 83 级学生黄世转参加了部分工作。

表 1 单体活性的比较*

单 体	$I_{\text{诱导}}$ (mol/l)	诱导期 (min)	升温幅度(°C)	转化率(%)
MMA	0.041	7	41	89
MA	0.032	0	49	64
EA	0.022	0	54	56
BA	0.032	0	49	72

* 聚合初始温度: 30°C; 单体 10ml; 引发剂分别为 0.10、0.07、0.05、0.07ml; 催化剂用量为引发剂的 1.5 倍

表 2 两种单体的基团转移聚合结果

样品	PMMA1*	PMMA2*	PBA1*	PBA2*
\bar{M}_n 设计	34710	11640	5040	8160
\bar{M}_n 实测	38440	12790	4768	7907
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1.20	1.24	1.45	1.80

$$\bar{M}_{n\text{设计}} = (\text{单体克数}/\text{引发剂摩尔数}) \times \text{转化率}(\%)$$

PMMA、PBA 两种单体的基团转移聚合结果见表 2。虽然单体的纯度和反应体系的干燥程度都将影响产物的分子量控制,但引发剂的纯度更为关键,直接影响 $\bar{M}_{n\text{设计}}$ 值。单体和反应体系中含活泼氢的有害杂质对分散性 $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的影响较大。在分子量为 30000 以上时,控制比较困难。因引发剂量很小,极易受杂质的干扰。

4. 初始温度对 MMA 聚合的影响

初始温度对 MMA 聚合的影响见图 1。从图中可以看出,聚合初始温度在 30°C 时,能得到较高的转化率。60°C 时转化率明显下降,这可能是由于较高的温度部分破坏了引

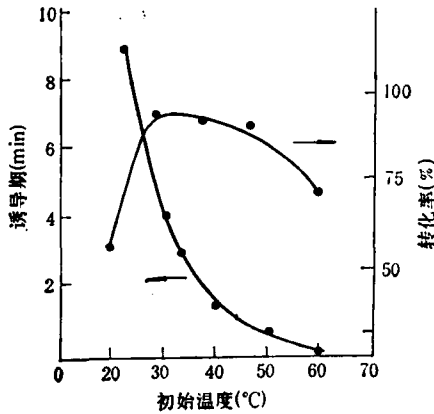


图 1 初始温度与转化率和诱导期的关系

聚合条件: 单体 10ml; 引发剂 0.6ml; 催化剂 0.9ml; 本体聚合

发剂和催化剂对单体的协同作用。诱导期随着温度的升高而缩短,这对控制聚合的过程有重要意义。

5. 引发剂/催化剂摩尔比 ($[I]/[Cat]$) 对 MMA 聚合的影响

$[I]/[Cat]$ 在 4—10 之间都能得到较高的转化率,在 4 左右还产生明显的爆聚现象。随着催化剂用量的增大,诱导期缩短,这和文献报道的用 Mc_3SiCN 作引发剂进行 MMA 基团转移聚合的现象一致^[4]。催化剂对升温速率即聚合速率的影响也较明显,图 2、3 是引发剂含量较高 ($[I] = 0.22\text{mol/l}$) 的情况下做出的,在引发剂含量较低时 ($[I] < 0.1\text{mol/l}$),催化剂用量对转化率、诱导期、升温速率的影响较不明显,曲线的线性较差。

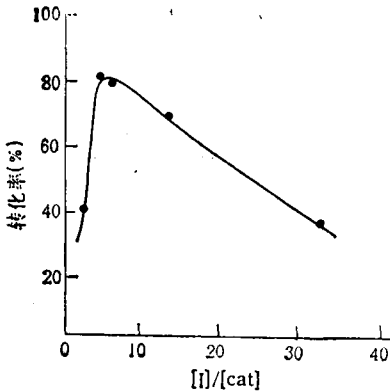


图 2 $[I]/[Cat]$ 对转化率的影响
聚合条件: 引发剂 0.6ml; 催化剂分别为 1.4、0.73、0.56、0.23、0.15、0.10ml; 温度 40℃; 单体 10ml;

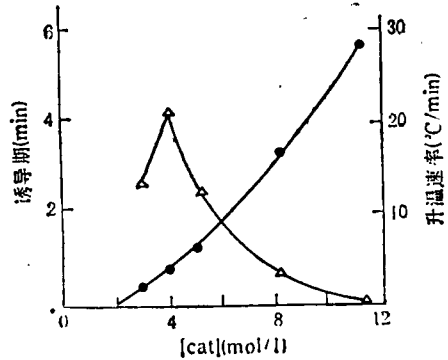


图 3 诱导期、升温速率和 $[Cat]$ 的关系
聚合条件: 引发剂 0.6ml; 催化剂分别为 0.42、0.56、0.70、1.13、1.60ml; 温度 40℃; 单体 10ml。
△ 诱导期; ● 升温速率

6. 不同 $[I]/[Cat]$ 的 MMA 聚合动力学曲线

和自由基聚合相似, MMA 的基团转移聚合也有加速阶段和减速阶段,动力学曲线呈 S 形,如图 4 曲线 a 所示。自加速现象十分明显,充分体现了基团转移聚合快速的特点

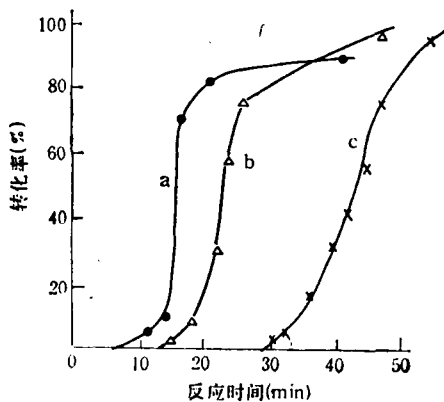


图 4 MMA 聚合动力学曲线

聚合条件: 40℃; 本体聚合; MMA 30ml。 a. $[I]/[Cat] = 9.4$; 引发剂 1ml; 催化剂 0.8ml。
b. $[I]/[Cat] = 10.2$; 引发剂 0.8ml; 催化剂 0.6ml。 c. $[I]/[Cat] = 15.2$; 引发剂 0.8ml; 催化剂 0.4ml

点。但只要降低催化剂的用量,就可以避免 MMA 聚合中的自加速,方便地控制基团转移聚合,如图 4 曲线 C 所示。在转化率达 5—80% 之间,反应基本上是匀速进行的。

参 考 文 献

- [1] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah D.Y., Farnham, W. B., Rajanbabu, T.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5706.
- [2] 潘容华、夏海平,应用化学, **1987**, 4, 1.
- [3] 潘容华、夏海平,厦门大学学报(自然科学版), **1987**, 4, 479.
- [4] Bandermann, F., Speikamp, H. D., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1985**, 6, 335.

GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF (METH) ACRYLATES

ZOU Yousi and PAN Ronghua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

ABSTRACT

This work deals with the group transfer polymerization (GTP) of methyl methacrylate and some acrylates, with ethyl 3-ethoxy-3-trimethylsiloxyacrylate (ETSA) as initiator and Et_4NHF_6 as catalyst. Monodisperse polymer with predetermined molecular weights can be obtained by adjusting the monomer/initiator ratio. "Auto-acceleration" can be avoided by decreasing the catalyst concentration.

Key words Group Transfer Polymerization, Polymethyl Methacrylate, Polyacrylate, Monodisperse Polymer