

甲基丙烯酸长链烷基酯的基团转移聚合研究*

邹友思 戴李宗 孙建章** 张跃毅** 潘容华

(厦门大学化工系 厦门 361005)

摘 要 进行了甲基丙烯酸长链烷基酯(庚、辛、壬酯的混合物)的基团转移聚合,得到了具有较高分子量和转化率,分子量分布较窄的聚合产物。研究了聚合条件对产物的分子量及分布,转化率,聚合速率的影响。探讨了聚合反应动力学。认为聚合体系的非极性不利于催化剂的离解,单体较大的空间障碍使扩散困难,均是表观活化能升高和转化难以完全的原因。发现此类单体的基团转移聚合对温度的依赖性极大,本体聚合无自加速现象,容易得到较高的分子量。

关键词 基团转移聚合,聚甲基丙烯酸酯,三甲基硅烯醚,粘度指数改进剂

甲基丙烯酸长链烷基酯(酯基碳数大于7)的聚合物由于具有较好的抗高温氧化性能,可作为航空液压油的粘度指数改进剂(增粘剂)以及用来配制稠化机油等油品,在军事和民用上都有重要的意义和广泛的应用。迄今为止,各国均采用自由基聚合的方法生产此类产品。

利用基团转移聚合技术^[1],进行极性单体的控制聚合,得到多分散指数小,分子量可控制的产物,有利于生产上的控制并提高产品的剪切稳定性。基团转移聚合方法已发明9年了,但由于引发剂制备上的高成本等原因,使这一先进方法的工业化应用一直难以实现。前文^[2]已报道了用硅烯醚型引发剂进行的基团转移聚合。本文采用硅烯醚型引发剂1-三甲基氧基环己烯($\langle \text{---} \rangle\text{---OSiMe}_3$, TSCH),四丁基二苯甲酸氢铵($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TBABB)为催化剂,报道甲基丙烯酸长链烷基酯的基团转移聚合。研究了引发剂和催化剂含量,反应温度,聚合介质等因素对分子量及分布,转化率等指标的影响,探讨了此类单体的聚合特性及聚合反应动力学。

1 实验部分

1.1 引发剂 1-三甲硅氧基环己烯($\langle \text{---} \rangle\text{---OSiMe}_3$, TSCH)的制备同前文^[2]。

1.2 催化剂四丁基二苯甲酸氢铵

($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TBABB)的制备同文献^[3],配成0.2mol/l的乙腈溶液使用。

1.3 单体和溶剂

单体甲基丙烯酸($\text{C}_7\text{---C}_9$)酯为混合酯,由牡丹江石油添加剂厂提供, $n_D^{25} = 1.4365$, $d = 0.8803\text{g/cm}^3$,同一批料,并经气相色谱分析过。单体的红外光谱如图1的a曲线。溶

* 1992-07-31 收稿;国家自然科学基金资助项目; ** 空军油料研究所

剂为试剂级石油醚 (b.p90—120℃), 均未经干燥纯化。

1.4 聚合

烘干后的三角烧瓶, 用注射器依次注入溶剂、单体、引发剂、催化剂, 加盖, 甘油浴中恒温。聚合后真空下 100℃24h 去除残余单体和溶剂。聚合物的红外光谱如图 1 的 b 曲线, 单体位于 1640cm^{-1} 处的双键峰已基本消失。

1.5 测定

测定所使用的仪器和条件如下: IR: 5DX-FTIR, 液膜法。GPC: Waters208, PS 为标准, THF 为淋洗剂。

用折光率法^[4]测定聚合转化率。

2 结果与讨论

2.1 引发剂浓度对聚合的影响

从图 2 和图 3 的动力学曲线上可看出引发剂浓度对聚合过程的影响。当引发剂浓度较低时(图 2), 存在明显的诱导期, 且随着引发剂浓度的增大而缩短, 这是符合基团转移聚合规律的。当引发剂浓度较高时(图 3), 聚合诱导期已近消失, 但如引发剂浓度太大, 则影响聚合后期转化率的提高, 如图 3 的曲线 I。一般认为, 这是由引发剂浓度较大所引起的禁阻效应^[5]。

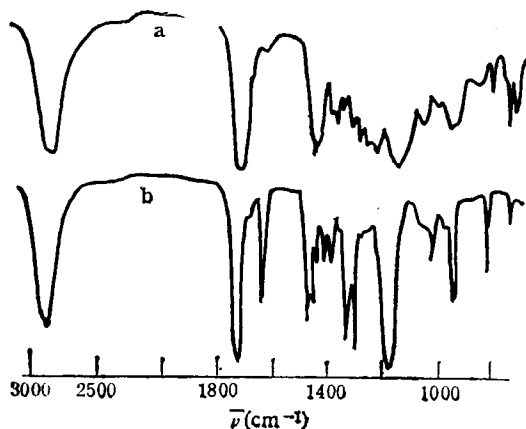


Fig. 1 IR spectrum of monomer and polymer
a. Monomer; b. Polymer

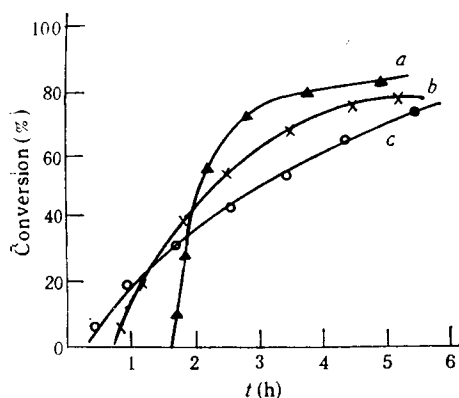


Fig. 2 Time-conversion curves for different initiator concentration

$[M] = 4.4\text{mol/l}$, $[cat]/[I] = 0.022$, $[I] = 0.021$ (a); 0.026 (b); 0.039 (c), $T = 85^\circ\text{C}$

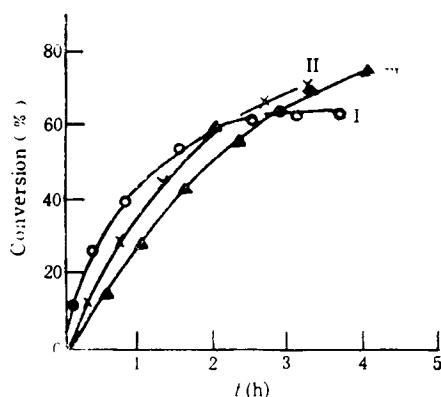


Fig. 3 Time-conversion curves for different initiator concentration

$[M] = 4.4\text{mol/l}$, $[cat]/[I] = 0.022$, $[I] = 0.051$ (III), 0.076 (II), 0.10 (I), $T = 85^\circ\text{C}$

在甲基丙烯酸 C_7 — C_9 酯的基团转移聚合中, 产物的分子量随引发剂浓度的增大而降低, 呈现出一定的规律性, 产物的多分散指数 (D) 在 1.1—1.6 之间, 见表 1。

容易得到较高分子量的产物是这种单体进行基团转移聚合的一个特征。用同样的引

Tab. 1 The effect of $[I]$ on M_n and D^*

entry	1	2	3	4	5	6	7
$[I]$ (mol/l)	0.021	0.026	0.039	0.051	0.10	0.24	0.47
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	34.7	31.4	21.5	19.3	15.2	8.31	3.80
D	1.40	1.26	1.17	1.29	1.46	1.37	1.61

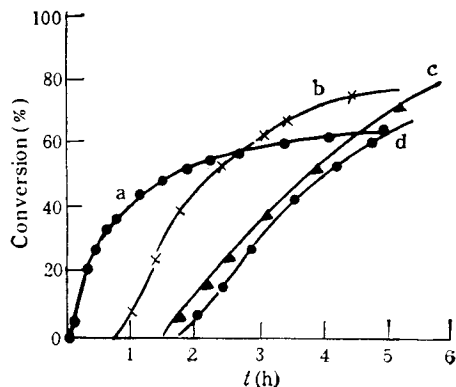
* $[cat]/[I] = 0.022$, $T = 85^\circ\text{C}$

发一催化体系进行 C_4 以下的甲基丙烯酸酯的基团转移聚合时,一般难以得到既有较高转化率,分子量又高于 10 万以上的产物。因为如要得到高的分子量,引发剂浓度必须很低,引发聚合后的增长链易为聚合体系中的微量杂质所破坏。

由于产物的实测分子量和理论分子量有一定的差距,可能的原因为测定时以线型高聚物聚苯乙烯为标样,而聚甲基丙烯酸 C_7 — C_9 酯具有较长和较规则的侧链,类似于梳状或接枝高聚物,具有明显不同的物理性质。因此由 GPC 测出的分子量可能有较大的误差。这种情况在其它无标样的高聚物进行分子量和分子量分布测定时亦有发生。但作为一种相对方法,了解产物分子量随引发剂浓度或其它因素的改变而变化的规律,GPC 仍然是可以胜任的。

2.2 催化剂和引发剂浓度比 ($[cat]/[I]$) 对聚合的影响

图 4 为固定引发剂浓度,不同的催化剂和引发剂浓度比下作出的聚合动力学曲线。随着 $[cat]/[I]$ 值的增大,聚合诱导期缩短;过大的 $[cat]/[I]$ 值不利于聚合转化率的提高,如曲线 A。当 $[cat]/[I]$ 值在 0.02—0.04 之间时,聚合基本上以匀速进行。增大催化剂浓度,尽管可缩短诱导期,但会带来在分子量及其分布,转化率上的损失,这已成为基团转移聚合的一个规律,前文^[6,7]已有阐述,此处又添一例,见表 2。 $[cat]/[I]$ 值在 0.02—0.06 之间聚合物的多分散指数较小。

Fig. 4 Time-conversion curve for different $[cat]/[I]$

$[M] = 4.4 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.051 \text{ mol/l}$, $[cat]/[I] = 0.028(D)$; 0.038(C); 0.076(B); 0.11(A)
 $T = 85^\circ\text{C}$

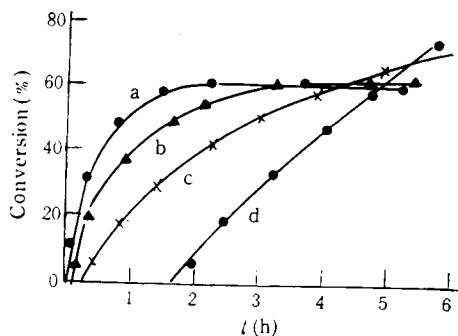


Fig. 5 Time-conversion curves for different temperature

$[I] = 0.050 \text{ mol/l}$, $[cat]/[I] = 0.020$, $T = 110^\circ\text{C}$ (a); 100°C , (b); 90°C , (c); 80°C (d)

Tab. 2 polymerization results for different $[\text{cat}]/[\text{I}]^*$

Entry	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{Cat}]/[\text{I}]$	0.019	0.027	0.029	0.038	0.057	0.077	0.12
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	19.0	21.5	24.3	23.1	20.4	17.6	14.1
D	1.51	1.18	1.25	1.31	1.38	1.62	1.73

* $[\text{I}] = 0.040 \text{ mol/l}$, $T = 85^\circ\text{C}$

2.3 温度对聚合的影响.

由于 TSCH-TBABB 引发催化体系所需的活化能较高^[8], 且甲基丙烯酸长链烷基酯具有较大的空间障碍, 所以需在加热的条件下进行基团转移聚合. 经多次实验, 温度低于 70°C 就无法聚合. 从图 5 可看出, 随着聚合温度的提高, 诱导期缩短, 聚合速率增大. 将诱导期的倒数取对数后和聚合温度的倒数作图, 良好的线性表明诱导期的倒数可能表示了活性中心的形成速率, 见图 6.

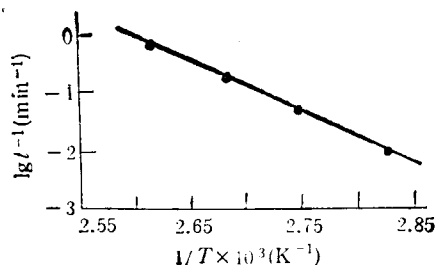


Fig. 6 $\lg t^{-1}$ versus $1/T$
polymerization conditions are
the same as Fig. 5

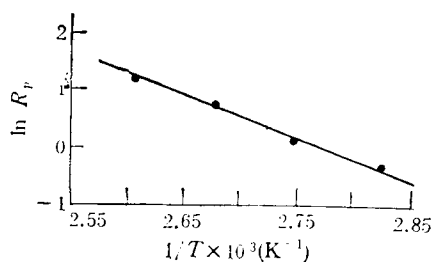


Fig. 7 $\ln R_p$ versus $1/T$
polymerization conditions are
the same as Fig. 5

以 Arrhenius 作图法(图 7)求出聚合表观活化能, $E_a = 53.8 \text{ kJ/mol}$. 和 MMA 相比 ($E_a = 32.4 \text{ kJ/mol}$)^[8], 在相同的引发催化体系中, 甲基丙烯酸 C_7 — C_9 酯的基团转移聚合所需的活化能要高得多. 但温度亦不能太高, 超过 110°C 时, 易产生自由基热聚合, 使分子量分布变宽, 这一点已为实验所证明. 且较高的温度易使活性链末端发生副反应, 降低转化率, 如图 5 的 110°C 曲线.

2.4 单体浓度的影响

在甲基丙烯酸 C_7 — C_9 酯的本体基团转移聚合中, 大多情况下转化率达约 70% 后就难以上升. 加入石油醚作为溶剂进行溶液聚合, 发现适当的稀释有利于转化率的提高, 见图 8. 单体浓度在 2— 3.5 mol/l 时, 能得到 $>80\%$ 的转化率. 这一实验结果证明了这种高位阻单体本体聚合时玻璃化效应的存在. 由于庞大酯基的空间障碍, 大分子链段的蜷曲程度减小, 随着体系粘度的增大, 单体的扩散比 MMA 等小位阻单体更困难. 就扩散因素而言, 和自由基

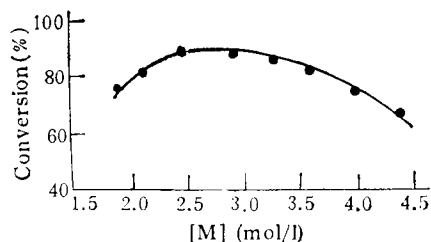


Fig. 8 The effect of monomer
concentration on conversion
 $[\text{M}]/[\text{I}] = 56.9$, $[\text{cat}]/[\text{I}] = 0.026$,
 $T = 80^\circ\text{C}$ Solvent: Ligarine

本体聚合有许多相似之处。

2.5 甲基丙烯酸 C₇—C₉ 酯基团转移聚合评价

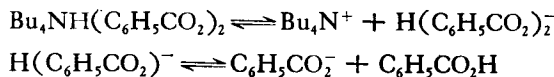
由于庞大酯基的影响,甲基丙烯酸 C₇—C₉ 酯较难进行基团转移聚合。即使用高活性的基团转移聚合引发剂 MTS^[1],配以 TBABB 催化剂,常温下亦难以进行。而在相同的条件下, MMA 等小位阻单体均发生暴聚(本体聚合)。

在同样要加热的情况下,采用硅烯醚型引发剂就更有好处了。由于硅烯醚型引发剂的制备成本低,稳定性好,对水分不敏感,单体和溶剂不必进行严格的除水纯化,减少操作步骤,降低了生产成本。尽管引发剂和催化剂的成本高于自由基引发剂,但由于能得到分子量分布较窄的产物,并通过改变引发剂的浓度大体控制分子量在一个适用的范围内,能提高粘度指数改进剂的抗剪切性能,减少添加数量,有较高的工业应用价值。

从聚合动力学曲线可看出,在大多情况下,甲基丙烯酸 C₇—C₉ 酯的本体聚合不存在自加速现象,且对温度的依赖性极强。只要停止加热,聚合随之停止;恢复加热,聚合又继续进行,十分有利于生产上的控制。



由于酯基的碳链较长,单体的极性部分($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2-$)所占的比重已小于非极性部分(平均为 $-\text{C}_6\text{H}_{17}$),单体和聚合物的极性均大大小于 MMA 等酯类,如聚合物可溶于非极性的烃类,如石油醚等。而进行基团转移聚合时所用的 TBABB 为负离子型催化剂,以下列形式离解:



这种离解在四氢呋喃等极性较大的溶剂中较易进行,而在非极性体系中不易离解,浓度较大时还有不溶析出沉淀等现象,这必然影响转化率提高。所以,单体的较大的空间障碍和聚合体系的非极性是造成聚合表观活化能高和转化不完全的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Webster OW, Hertler WR, Sogah D. Y, et al. *J. Am Chem Soc*, 1983, **105**: 5706
- [2] 邹友思,潘容华,高分子学报,1991,4: 398
- [3] Dicker I, Cohen GM, Farnham WB. *Polym prepr*, 1987, **28** (1): 106
- [4] 布劳恩 D 著,黄葆同译,聚合物合成和表征技术,科学出版社,北京: 1981,147
- [5] Mai PM, Muller AB E. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, **8**: 247
- [6] 邹友思,夏海平,潘容华,高分子学报,1990,3: 308
- [7] 邹友思,潘容华,高分子学报,1991,6: 738
- [8] 邹友思,潘容华,高分子学报,1991,5: 621

GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF LONG-CHAIN ALKYL METHACRYLATES

ZOU Yousi, DAI Lizong, SUN Jianzhang, ZHANG Yueyi, PAN Ronghua

(*Chemical Engineering Department of Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract Group transfer polymerization of C_7-C_9 methacrylates was investigated by using 1-trimethyl-siloxy cyclohexene (TSCH) as initiator and tetrabutylammonium bibenzoate (TBABB) as catalyst. Polymer with higher molecular weight and low polydispersity was obtained. It is one kind of viscosity index improver. GTP of the monomer must be carried out above 80°C . The dependences of the polymerization rates, molecular weights and polydispersity, conversion on the polymerization conditions had been investigated.

Key words Group transfer polymerization, Polymethacrylate, Trimethylsilyl enol ether; Viscosity index improver