

用硅烯醚型引发剂进行的基团转移聚合*

邹友思 潘容华

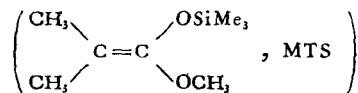
(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

本文报道了一类硅烯醚型的基团转移聚合引发剂。并以负离子和 HgI_2 等为催化剂, 进行了甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的基团转移聚合。得到了实测分子量和理论分子量相近且分散性较小的聚合物。进行了甲基丙烯酸甲酯的活性聚合以及其与丙烯酸酯的 A-B-A 型三嵌段共聚, 证实具有活性高分子的特征。探讨了该类引发剂引发基团转移聚合的机理, 研究了催化剂和引发剂的配合选择性以及催化剂和引发剂的摩尔比对产物分子量和转化率的影响, 发现该类引发剂引发的基团转移聚合是一恒速聚合反应。

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、嵌段共聚、三甲基硅烯醚。

基团转移聚合^[1] (Group Transfer Polymerization, GTP) 中所用的引发剂一直是 GTP 研究的重点。目前使用最广泛的是以二甲基乙烯酮甲基三甲基硅基缩醛^[1]



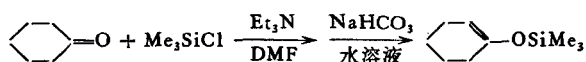
为代表的缩醛型引发剂。虽然发现这一全新聚合方法的 Webster 在专利^[2]里将硅烯醚化合物的通式如 $-\text{OC}=\text{CR}'_2$ 等列入了 GTP 引发剂的范围, 但迄今此类的具体化合物作为引发剂进行 GTP 的报道较少。本文开发了三种硅烯醚型的基团转移聚合引发剂。此类引发剂具有原料易得, 制备简单, 性质稳定, 成本较低的优点。并分别以四丁基二苯甲酸氢铵 ($(C_4H_9)_4NH(C_6H_5CO_2)_2$, TBABB), 四乙基二氟化氢铵 ($(Et_4)NHF_2$, TEABF) 和 HgI_2 等为催化剂, 进行了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸酯的基团转移均聚和嵌段共聚, 研究了催化剂种类和用量对 GTP 的影响。

实 验 部 分

1. 引发剂的制备^[3]

原料以环己酮为例, 反应式如下:

* 1990年1月22日收到; 国家自然科学基金资助项目。



500ml 三角烧瓶, 电磁搅拌, 加入 0.25mol 的羰基化合物和 0.6mol 的三乙胺, 100 ml 的二甲基甲酰胺, 0.3mol 的三甲基氯硅烷, 长时间回流搅拌。用 100ml 戊烷稀释, 350ml 饱和 NaHCO_3 水溶液洗涤, 水层经戊烷萃取, 合并有机相, MgSO_4 干燥后常压蒸馏得到产物。物理数据见表 1。

表 1 硅烯醚型引发剂的物理数据

| 名称 | 原料 | 回流时间 (小时) | 产率(%) | 沸点 (°C) | 折光率 (n_D^{20}) | 红外光谱 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (cm^{-1}) |
|----------------------|-----|--------------|-------|------------|-----------------------|--|
| 1-三甲硅氧基环己烯 (TSCH) | 环己酮 | 4 | 70 | 177-179 | 1.4458 | 1668 |
| 2-三甲硅氧基丁烯-2 (TSB) | 丁酮 | 16 | 77 | 116-120 | 1.4042 | 1657 |
| 1-三甲硅氧基-2-甲基丙烯 (TSP) | 异丁醛 | 5 | 65 | 103-105 | 1.3977 | 1677 |

2. 催化剂的制备

Et_3NHF_2 (TEABF) 的制备同前文^[4] $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ (TBABB) 的制备同文献^[5], 均配成 0.2mol 的乙腈溶液。 HgI_2 为 C.P. 试剂。

3. 聚合步骤

聚合反应在经 120°C 2 小时烘烤后的三角烧瓶中进行, 用注射器依次注入溶剂, 单体, 引发剂和催化剂, 塞紧, 电磁搅拌, 产物在石油醚中沉淀。所有聚合均在室温下进行。嵌段共聚方法: 先引发首批单体聚合, 再分段加入第二批和第三批单体, 加入每一批单体前均取样测定转化率和平均分子量。

4. 纯化和测定

单体和溶剂的精制, 分子量及分子量分布的测定等均同前文^[6]。

结果与讨论

1. 硅烯醚型引发剂的制备方法评价

表 2 为缩醛型和硅烯醚型两类引发剂的制备方法比较。显而易见, 硅烯醚型引发剂的原料和所需试剂价廉易得, 制备提纯过程简单, 产品纯度易控制。另外, 硅烯醚型引发剂的稳定性也较好, 制备过程用碱水溶液洗涤, 较高温度下蒸馏, 20°C 下放置六个月仍不影响其引发活性, 这些都是缩醛型引发剂所不及的。

表 2 两类引发剂的制备比较

| 引发剂类型 | 关键结构 | 原料 | 试剂 | 过程 | 提纯 | 产率(%) |
|-------|--|------------|-----------|--------------|------|-------|
| 缩醛型 | $\begin{array}{l} \text{OSiMe}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ | 异丁酸 甲酯等 | 二异丙 胺锂 | 严格防水 低温进行 | 减压蒸馏 | 67 |
| 硅烯醚型 | $\begin{array}{l} \text{OSiMe}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$ | 环己酮等 | 三乙胺 | 不必防水 加热回流 | 常压蒸馏 | 70 |

2. 硅烯醚型引发剂进行的控制聚合

表 3 硅烯醚型引发剂引发的 GTP 结果

| 号数 | 引发剂 | 催化剂 | 单体 | 理论 \bar{M}_n | 实测 \bar{M}_n | \bar{M}_w | D | 转化率(%) |
|----|------|------------------|-----|----------------|----------------|-------------|------|--------|
| 1 | TSCH | TEABF | MMA | 1240 | 1390 | 2060 | 1.48 | 69 |
| 2 | TSCH | TEABF | MA | 870 | 910 | 1670 | 1.83 | 42 |
| 3 | TSCH | TBABB | MMA | 6680 | 7790 | 10050 | 1.29 | 100 |
| 4 | TSCH | TBABB | MMA | 9560 | 51670 | 71820 | 1.39 | 100 |
| 5 | TSCH | HgI ₂ | MA | 3500 | 6670 | 11670 | 1.75 | 100 |
| 6 | TSB | TEABF | MMA | 1360 | 1550 | 2050 | 1.32 | 75 |
| 7 | TSP | TBABB | MMA | 10000 | 40600 | 85270 | 2.1 | 100 |

用丙烯酸甲酯进行的基团转移聚合,所得产物的分散性较大,转化率亦较低,见 2 号和 5 号。用甲基丙烯酸甲酯进行的 GTP, 转化率一般都较高, 这是硅烯醚类引发剂和缩醛型引发剂的相同之处, 即甲基丙烯酸酯类单体进行聚合的活性较大。控制分子量在 10000 左右的尝试没能得到满意的结果, 如 4 号和 7 号所示。

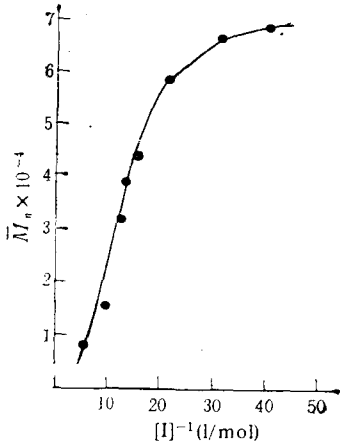


图 1 产物分子量和引发剂浓度倒数的关系

1: TSCH; cat: TBABB; $[cat]/[I] = 0.010$ 单体: MMA 4.2mol/l 溶剂: 甲苯; 聚合温度: 27°C.

用硅烯醚类引发剂 TSCH 进行 MMA 的基团转移聚合, 产物的分子量和引发剂的浓度成反比, 可见仍然可通过单体和引发剂的比例控制分子量 (见图 1)。

3. 催化剂种类的选择

和缩醛型引发剂差别较大的是硅烯醚型引发剂对催化剂的选择性较强, 如使用不合适的催化剂, 或者完全不聚合, 或得到低的转化率。表 4 为各种引发剂和催化剂的匹配情况。二氟负离子催化剂 (TEABF) 和硅烯醚型引发剂的配合效果较差, 只对丁酮的硅烯醚引发剂 (TSB) 起作用, 聚合转化率一般在 80% 以下。HgI₂ 能催化环己酮的硅烯醚引发剂 (TSCH), 且只需引发剂摩尔数的 4% 左右就能使 MMA、MA 的聚合转化率达 100%, 用量大大低于路易斯酸型催化剂如 ZnBr₂ 等。使用 ZnBr₂ 等催化剂要使聚合完全, 则需加入单体用量的 10~20mol%。但 HgI₂ 对其它二种引发剂则完全无效, 且一经混合即发生迅速的氧化还原反应, HgI₂ 的橙红色消失, 粉末溶解, 析出黑绿色沉淀。二氧负离子催化剂 (TBABB) 和硅烯醚引发剂的配合效果最好, 适用的引发剂最多, 这种催化能力的差异可以从三种催化剂的亲核性和溶解性得到解释。一般认为, C1=CC=CC=C1C(=O)[O-] 的亲核性大于 F⁻;

TBABB 的溶解性也明显优于 TEABF 和 HgI₂, 后二者在聚合体系中主要是以分散状态存在, 属于非均相催化剂, 影响了 GTP 的顺利进行。诸多搭配中, 以环己酮的硅烯醚 (TSCH) 和二氧负离子 (TBABB) 配合效果最好, 在较大范围的配比内均能使 MMA 聚合完全。

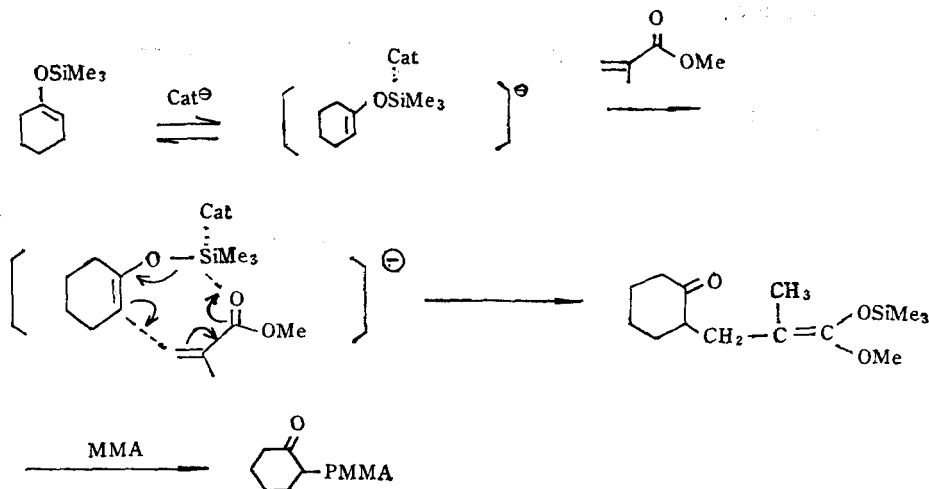
表 4 各种引发剂和催化剂的匹配效果*

| 引发剂 \ 催化剂 | TBABB | HgI ₂ | TEABF |
|-----------|-------|------------------|-------|
| TSCH | ✓ | ✓ | — |
| TSB | — | — | ✓ |
| TSP | ✓ | — | — |

* ✓为聚合效果良好, —为不能聚合或转化率较低。

4. 硅烯醚型引发剂引发的 GTP 机理探讨

对于由缩醛型引发剂引发的 GTP 机理,目前比较统一的看法是引发剂先经过和催化剂的络合,活化三甲硅基后进行 Michael 加成而引发单体聚合^[6]。估计硅烯醚型引发剂的引发机理亦有许多相同之处。引发剂在催化剂作用下,和第一个单体分子完成加成,形成硅缩醛结构,引发其它单体进行链增长。可能的反应式如下(引发剂以 TSCH 为例):



这里八原子的过渡态的形成是控制步骤,由于硅烯醚型引发剂较稳定,形成过渡态所需时间必然较长,这能解释该类引发剂引发的 GTP 诱导期均较长的原因。

5. [cat]/[I] 对聚合转化率和分子量的影响

如图 2 所示,在较低的引发剂浓度下,聚合转化率受催化剂含量的影响十分显著。随着引发剂浓度的提高,这种影响逐渐消失。过量的催化剂亦使分子量下降(见图 3)。这两个实验事实说明催化剂过量时易发生使引发剂失活和增长活性链过早终止的副反应^[7]。综合转化率和分子量等因素,催化剂用量占硅烯醚型引发剂的 4%~8% 较合适。

6. 活性高分子和嵌段共聚

1 号样品显示了典型的活性高分子特征,随着每一批单体的加入,分子量成倍数增加。2 号和 3 号样品为二嵌段产物,分子量和分子量分布均较理想,更重要的是证明了硅烯醚型引发剂能引发不同种类的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的嵌段共聚。4-8 号样品进行甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯的嵌段共聚,得到 A-B-A 型三嵌段产物。虽因新单体中杂质的影响使分散性无一例外地加大,但仍保持较窄的分子量分布,且这种活性高分子的

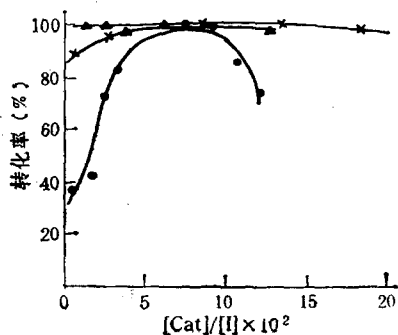
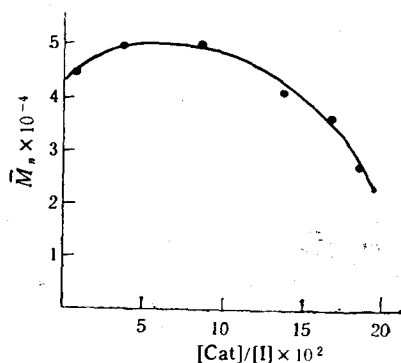


图2 [cat]/[I] 对转化率的影响

I: TSCH, cat: TBABB; (·) [I] = 0.15 mol/l;
(x) [I] = 0.20 mol/l; (▲) [I] = 0.23 mol/l;
单体: MMA (4 mol/l); 溶剂: 甲苯; 聚合温
度: 25°C.

图3 [cat]/[I] 对 \bar{M}_n 的影响

I: TSCH, cat: TBABB; [I] = 0.18 mol/l;
单体: MMA (4 mol/l); 溶剂: 甲苯; 聚合
温度: 25°C.

表5 活性聚合及嵌段共聚的结果

| 号 | 首批单体 | 转化率 (%) | \bar{M}_n/D | 第二批单体 | 转化率 (%) | \bar{M}_n/D | 第三批单体 | 转化率 (%) | \bar{M}_n/D |
|---|---------|---------|---------------|---------|---------|---------------|---------|---------|---------------|
| 1 | 5ml MMA | 100 | 14480/1.35 | 5ml MMA | 100 | 34460/1.46 | 5ml MMA | 78 | 46520/1.50 |
| 2 | 5ml BA | 90 | 34650/1.30 | 5ml MMA | 85 | 61700/1.39 | | | |
| 3 | 5ml MMA | 100 | 26970/1.21 | 5ml BA | 91 | 54190/1.32 | | | |
| 4 | 5ml MMA | 100 | 37610/1.67 | 4ml BA | 81 | 61080/1.74 | 4ml MMA | 76 | 90020/1.76 |
| 5 | 5ml MMA | 100 | 17980/1.45 | 4ml BA | 93 | 35120/1.51 | 4ml MMA | 89 | 56120/1.72 |
| 6 | 5ml MMA | 98 | 42090/1.25 | 4ml EA | 62 | 61750/1.40 | 4ml MMA | 57 | 79650/1.60 |
| 7 | 5ml MMA | 95 | 26040/1.88 | 2ml BA | 79 | 39850/1.91 | 2ml MMA | 71 | 50970/2.0 |
| 8 | 5ml MMA | 100 | 30810/1.85 | 4ml BA | 100 | 50350/2.1 | 4ml MMA | 87 | 70050/2.5 |

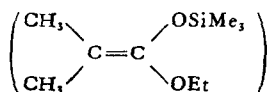
I: TSCH, cat: TBABB, 溶剂: 甲苯, 聚合温度 30°C.

活性能保留较长的时间, 在密闭的条件下, 48 小时后仍能引发新加入单体的聚合. 为了得到较小的分子量分布, 避免副反应, 本实验在室温下进行. 提高反应温度可明显提高转化率和聚合速率, 这也是硅烯醚型引发剂的特点之一.

由于甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯在聚合活性上的差异, 缩醛型引发剂引发的 GTP 只能先使甲基丙烯酸酯聚合成活性链, 再加入丙烯酸酯进行嵌段共聚, 反之则无法进行, 所以只能形成甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的二嵌段共聚物. 硅烯醚型引发剂解决了 GTP 嵌段共聚的这一难题, 为丙烯酸酯橡胶和丙烯酸酯热塑性弹性体的制备打下了良好的基础.

7. 聚合过程转化率和分子量的关系及动力学曲线

聚合过程中转化率和分子量同步增长, 并且分散性变化不大是活性聚合的特征. 硅烯醚型引发剂所进行的 GTP 基本上符合这一条件, 见图 4. 和用缩醛型引发剂 ETS



所进行的 GTP 过程^[8]不同的是: 转化率达 10—50% 区间时分子量的增长较缓慢, 同时,

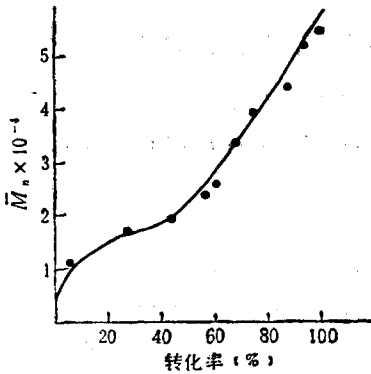


图4 转化率和分子量的关系

I:TSCH, cat:TBABB; [MMA] = 7.8 mol/l,
[cat]/[I] = 0.037; 聚合温度: 27°C.

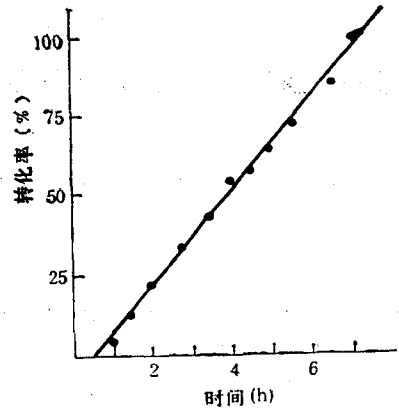


图5 聚合动力学曲线条件均同图4.

随着转化率提高,分子量分布略为变宽。从聚合动力学曲线(图5)上可看出,硅烯醚型引发剂引发的GTP具有恒速聚合的特点,且速度较慢,易于控制,本体聚合没有自加速现象,和用缩醛型引发剂进行的GTP的动力学曲线^[6]有较大的区别。

致谢 本校测试中心白志毅老师代测分子量和分子量分布。

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.*, 1983, 4417034.
- [3] House, H. O., Czuba, L. J., Gall, M. and Olmstead, H. D., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 2324.
- [4] 邹友思、潘容华,厦门大学学报(自然科学版),**1989**,1,70.
- [5] Dicker, I. B., Cohen, G. M. and Farnham, W. B., *Polym. prepr.*, **1987**, 28(1), 106.
- [6] 邹友思、潘容华,高分子学报,**1988**,4,301.
- [7] 邹友思、夏海平、潘容华,高分子学报,**1990**,3,308.
- [8] 邹友思、夏海平、潘容华,高分子学报,**1990**,4,487.

NEW INITIATORS FOR GROUP TRANSFER POLYMERIZATION

ZOU Yousi and PAN Ronghua

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

ABSTRACT

It is reported that a variety of trimethylsilyl enol ethers which are not ketene silyl acetals can be used to initiate GTP of methacrylates and acrylates. The new initiators are easy to be prepared using Et_3N as catalyst from the reaction of ketones or aldehydes with Me_3SiCl . PMMA and PMA with controlled molecular weight and low polydispersity were obtained by using 1-trimethylsiloxy cyclohexene, 2-trimethylsiloxy butene-2, 2-methyl 1-trimethylsiloxy propene-1 in the presence of bibenzoate, bifluoride and HgI_2 . The living nature of polymerization is shown by the correspondence of theoretical and observed molecular weight and the preparation of block copolymer. This initiator system provides a very useful method for the synthesis of A-B-A triblockcopolymer of MMA and BA by using GTP.

Key words Group transfer polymerization, Poly methyl methacrylate, Polyacrylates, Block copolymerization, Trimethylsilyl enol ether