

四乙基二氟化氢铵催化的基团转移聚合*

邹友思 夏海平 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门)

摘 要

用三种引发剂进行了二氟化氢负离子催化的基团转移聚合, 得到了窄分布的, 实测分子量和理论分子量相近的一系列聚甲基丙烯酸酯产物, 合成了分子量达20万以上的聚甲基丙烯酸甲酯, 探讨了引发剂和催化剂用量对产物的分子量和分散性的影响, 认为过量的催化剂使产物的分散性加大和实测 \bar{M}_n 大于理论 \bar{M}_n , 得到了控制聚合的最佳催化剂和引发剂浓度比。

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、四乙基二氟化氢铵、负离子催化剂

用基团转移聚合的方法^[1], 在室温下进行极性单体的控制聚合, 得到窄分布的, 具有预期分子量的产物, 扩大了高分子分子设计的范围。本文分别以二甲基乙烯酮三甲甲基硅缩醛 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array} \right)$, MTS), 3-乙氧基-3-三甲甲基硅氧基丙烯酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$, ETSA), 2-丁基-3-乙氧基-3-三甲甲基硅氧基丙烯酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{OSiMe}_3$, BTSA) 为引发剂, 四乙基二氟化氢铵 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NHF}_2$) 为催化剂, 进行了甲基丙烯酸酯的基团转移聚合, 研究了分子量的控制问题, 得到了较高分子量的 PMMA, 认为过量的催化剂不利于控制聚合, 催化剂的浓度对转化率有较大的影响。

实 验 部 分

1. 引发剂和催化剂制备

引发剂 MTS 的制备同文献[2], 沸程为 47—51°/15mmHg, 元素分析: C 54.78%, H 10.08%。引发剂 ETSA 和催化剂的制备同文献[3], 所得 ETSA 沸程为 70—74°/0.3mmHg。元素分析: C 50.41%, H 8.12%; 催化剂 Et_4NHF_2 为白色晶体, m.p. 276—278°C。引发剂 BTSA 的制备: 在无水四氢呋喃中, 丙二酸二乙酯丁基取代物和 NaH 作用后, 加入 Me_3SiCl 反应, 过滤, 蒸去溶剂后, 减压分馏得到产物, 沸程为 80—84°/0.3mmHg, 元素分析: C 57.68%, H 9.13%。采用 240B 元素分析仪。

2. 单体和溶剂的纯化

* 国家自然科学基金资助项目; 1988年11月30日收到。

单体甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 甲基丙烯酸乙酯 (EMA), 甲基丙烯酸丁酯(BMA), 甲基丙烯酸异丁酯 (IBMA) 均为化学试剂, 纯化步骤同前文^[4]。

溶剂四氢呋喃 (THF), 苯 (Ben), 甲苯 (Tol), 二氧六环 (Dio), 乙酸乙酯(Eta) 均为化学试剂, 纯化步骤同前文^[4]。

3. 聚合步骤

聚合步骤同前文^[4]。

4. 分子量及分散性的测定

用 Waters 208 型 GPC 仪测定产物的 \bar{M}_n , \bar{M}_w 和多分散指数 D , THF 为淋洗剂, 流速 1.2ml/min, 测定温度 25°C。

结果与讨论

1. 聚合物的分子量控制

从表 1 可以看出, 基团转移聚合产物的分子量分布均较窄, 多数可控制在 1.2 以下, 且和所用溶剂的种类关系不大。控制分子量在 4 万以下较易达到, 在约 10 万以上的水平上控制分子量则较困难, 因为试剂和反应体系中的极微量含活泼氢杂质对含量很低的引发剂所起的破坏作用变得十分明显。影响分子量控制的因素主要有引发剂的纯度, 单体、溶剂和催化剂所含有的有害杂质的多少, 反应体系的干燥程度, 聚合时的大气湿度。其中最主要的是引发剂的纯度, 计算理论分子量时均将引发剂含量当作 100%, 实际上无法达到, 这是造成实测 \bar{M}_n 普遍大于理论 \bar{M}_n 的主要原因。

表 1 甲基丙烯酸酯的基团转移聚合结果

单 体	引发剂	[cat]/[I]*	溶剂	理论 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	D
MMA(8M)	ETSA	0.078	—	0.16	0.24	0.27	1.12
MMA(8M)	ETSA	0.027	—	0.48	0.55	0.68	1.54
MMA(8M)	ETSA	0.076	—	1.09	1.21	1.48	1.23
MMA(4.6M)	BTSA	0.091	Eta	0.39	0.42	0.49	1.16
MMA(6M)	BTSA	0.094	Tol	1.04	0.98	1.16	1.19
MMA(3.2M)	BTSA	0.200	THF	12.8	20.9	30.9	1.47
MMA(2.7M)	MTS	0.100	Eta	3.50	4.20	4.78	1.14
EMA(2M)	MTS	0.077	Dio	0.28	0.26	0.33	1.26
BMA(2.5M)	MTS	0.040	Ben	0.26	0.29	0.43	1.47
IBMA(4M)	MTS	0.050	Ben	0.17	0.15	0.18	1.18
IBMA(3M)	MTS	0.062	Eta	0.48	0.53	0.63	1.17
IBMA(2M)	MTS	0.092	Dio	0.18	0.23	0.26	1.13

* [Cat]/[I]为催化剂和引发剂的摩尔浓度比。

2. 高分子量 PMMA 样品的合成

基团转移聚合产物的分子量均较小, 一般在 1000 到 30000 之间, 大大限制了这一方法的实际应用。要制备高分子量 (20 万以上) 且分散性小的聚合物, 所用的单体, 溶剂, 引发剂和催化剂都必须有很高的纯度, 才能避免引发剂的失活和活性链的过早终止。为了减少有害杂质的含量, 用本体聚合的方法较好。本文采用 BTSA 引发剂首次合成了一系

列的高分子量 PMMA, 结果见表 2。由于引发剂含量极低, 反应平缓, 通常观察不到明显的升温现象, 所需时间在 24 小时左右, 转化率也较低, 一般在 50—70% 之间。这一结果将有利于 PMMA 标样的制备, 为解决 GTP 产物分子量较低的问题打下了基础。

表 2 $\bar{M}_n > 2 \times 10^5$ 的 PMMA 样品

标号	$I^* \times 10^4$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	D	转化率(%)
1	7.29	2.09	3.09	1.47	71.3
2	6.25	2.38	2.87	1.21	69.2
3	5.55	2.99	3.73	1.24	64.6
4	4.51	3.30	4.15	1.25	58.2
5	3.82	3.56	4.29	1.20	63.8
6	2.78	3.79	4.27	1.12	51.7
7	2.08	4.09	4.48	1.09	50.3

* I 为 BTSA 引发剂的摩尔数, 单体均为 40ml, 催化剂为 0.2M 的 Et_3NHF_2 乙腈溶液, 用量均为引发剂体积的 1.5 倍; 聚合温度 27°C。

3. 引发剂和催化剂浓度对分子量及分散性的影响

(1) 引发剂摩尔浓度 $[I]$ 和 \bar{M}_n 的关系: 分别用 ETSA 和 BTSA 引发剂进行 MMA 的计量聚合, 引发剂摩尔浓度的倒数 $[I]^{-1}$ 和实测 \bar{M}_n 成直线关系, 且线性较好, 说明这两种引发剂均符合基团转移聚合控制分子量的要求。见图 1 和图 2。

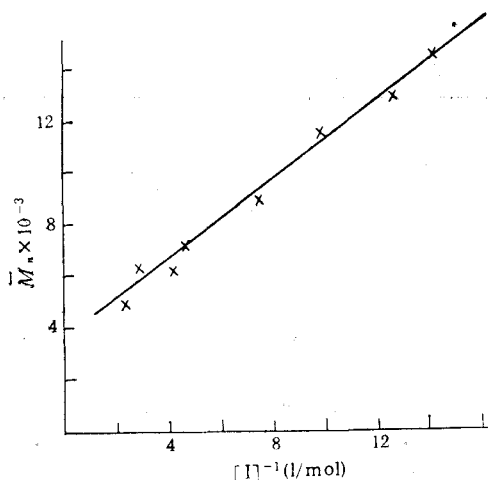


图 1 ETSA 的 $[I]^{-1}$ 和 \bar{M}_n 的关系

引发剂: ETSA 催化剂浓度: 0.04M
单体: MMA 10ml 温度: 27°C

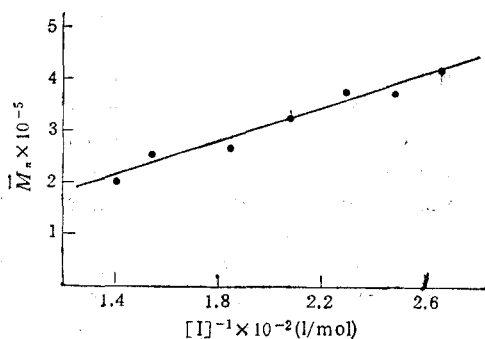


图 2 BTSA 的 $[I]^{-1}$ 和 \bar{M}_n 的关系

引发剂: BTSA 催化剂浓度: 0.05M
单体: MMA 30ml 温度: 27°C

(2) 催化剂和引发剂的摩尔浓度比 ($[\text{cat}]/[I]$) 对分子量及分散性的影响: 按照计量聚合方程^[6]:

$$\bar{M}_n_{\text{理论}} = \frac{\text{单体克数}}{\text{引发剂摩尔数}}$$

分子量似乎和催化剂浓度无关, 但实际上实测 \bar{M}_n 和催化剂浓度却有较大的关系, 这就

是控制聚合中理论 \bar{M}_n 和实测 \bar{M}_n 产生偏差的一个重要原因。如图 3 所示, 随着 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 比例的增加, 实测 \bar{M}_n 偏离理论 \bar{M}_n (图中虚线) 的现象越明显。但当 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 达到 0.2 后, 两种分子量的差距又逐渐缩小。这可能是由于随着催化剂用量的增大, 溶剂乙腈的增多使 PMMA 链末端呈卷曲状态, 影响了分子量的增加。Sitz^[7] 等人则认为乙腈易和引发剂或增长链发生付反应, 造成不正常的链中止, 建议在 GTP 中避免用乙腈作为溶剂。本文认为前一种可能性大些。在分子量较大的一组样品中, 亦有分子量随催化剂浓度的增大而增大的相同趋势, 见图 4。从图 3 还可看出, 分散性随着 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 的增加而加大。显然对于控制聚合而言, ETSA-Et₃NHF₂ 引发体系的 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 应在 0.02 到 0.05 之间, 就能得到实测 \bar{M}_n 和理论 \bar{M}_n 相近且分散性小的产物。本文认为, 过量的催化剂引起引发剂的异构化可能是使分子量和分散性加大的主要原因。在正常情况下, 少量的催化剂起的是活化引发剂, 促进聚合的作用; 当加入过量的催化剂时, 另一种竞争反应产生, 即催化剂引起引发剂或活性链末端发生异构化, 使 $-\text{OSi}$ 化合物变为 $-\text{CSi}$ 化合物, 而 $-\text{CSi}$ 化合物是不能引发聚合的。Sogah 等人已用 ¹H NMR 测定了 TASHF₂ 作为催化剂时 MTS 引发剂的异构化比例^[8], 异构化反应式如下:

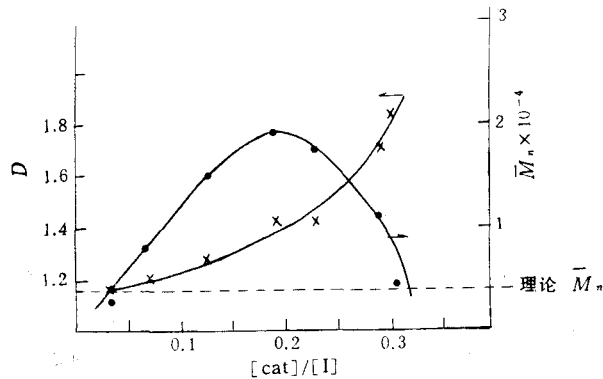


图 3 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 对 \bar{M}_n 和 D 的影响

引发剂: ETSA 0.6ml 单体: MMA 10ml 催化剂: 0.5M 的乙腈溶液
聚合温度: 40°C 理论 $\bar{M}_n = 3600$

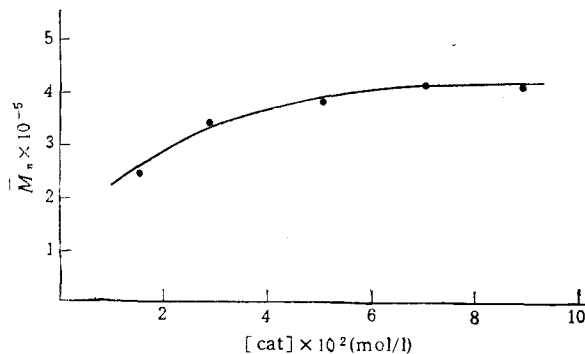
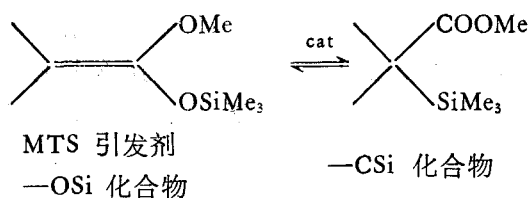


图 4 催化剂浓度对 \bar{M}_n 的影响

引发剂: BTSA 0.1ml, 单体: MMA 30ml. 催化剂: 0.5M 的乙腈溶液. 聚合温度: 25°C.



为了防止这种异构化的产生,对每一种引发催化体系选定合适的 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 比例是重要的。

4. 催化剂含量对单体转化率的影响

在基团转移聚合中,产物的分子量主要由引发剂的量所决定,当引发剂浓度不变时,转化率取决于催化剂的含量,为了得到高的转化率,各种引发剂所需的催化剂量均不相同,见图 5—图 7。对于活性较高的引发剂 MTS,所需的催化剂量较小,如图 7 所示。过量的催化剂均使转化率下降的实验事实使异构化的推测得到了进一步的证实。

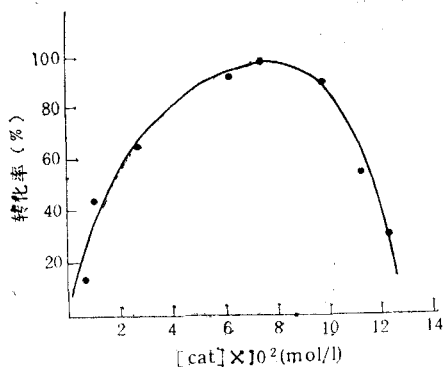


图 5 $[\text{cat}]$ 和转化率的关系

引发剂: ETSA 0.22M 单体: MMA 8M
聚合温度: 25°C

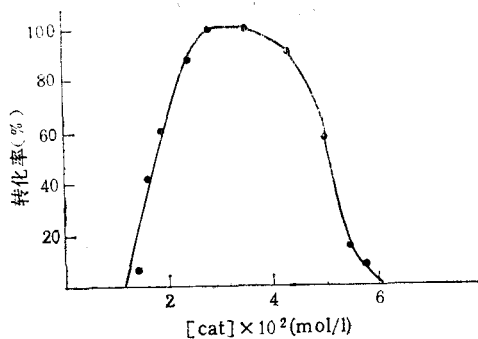


图 6 $[\text{cat}]$ 和转化率的关系

引发剂: BTSA 0.089M 单体: MMA 2.5M
溶剂: THF 聚合温度: 25°C

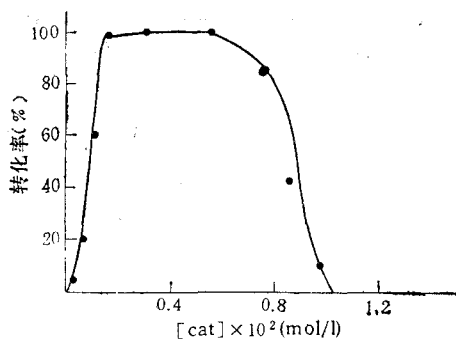


图 7 $[\text{cat}]$ 和转化率的关系

引发剂: MTS 0.065M 单体: MMA 2.5M 溶剂: THF 聚合温度: 25°C

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] Ainsworth, C., Chen, F., Kuo, Y.N., *J. Organometal. Chem.*, **1972**, 46, 59.
- [3] 潘容华、夏海平, 厦门大学学报(自然科学版), **1987**, 4, 479.
- [4] 邹友思、潘容华, 高分子学报, **1988**, 4, 301.
- [5] 邹友思、潘容华, 厦门大学学报(自然科学版), **1989**, 1, 70.
- [6] Bandermann, F., Speikamp, H.D., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1985**, 6, 335.
- [7] Sitz, H.D., Speikamp, H.D., Bandermann, F., *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 429.
- [8] Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W., Cohen G.M., *Macromolecules*, **1987**, 20, 1479.

ET₄NHF₂-CATALYZED GROUP TRANSFER POLYMERIZATION

ZOU Yousi, XIA Haiping and PAN Ronghua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

ABSTRACT

This paper reports on some first results on the group transfer polymerization (GTP) of several methacrylates, with ethyl 3-ethoxy-3-trimethylsiloxy acrylate (ETSA), ethyl 2-butyl-3-ethoxy-3-trimethylsiloxy acrylate (BTSA) and dimethyl ketene methyl trimethylsilyl acetal (MTS) as initiator and Et₄NHF₂ as catalyst. Polymers with narrow molecular weight distribution and predetermined molecular weight were obtained. PMMA with higher polydispersities are obtained when high levels of the catalyst are used. The effect of the catalyst concentration on monomer conversion was studied. Some PMMA of high molecular weight ($\bar{M}_n > 2 \times 10^5$) were obtained.

Key words Group transfer polymerization, Polymethyl methacrylate, Polymethacrylate, Anion catalyst, Tetraethylammonium difluoride