

· 研究简报 ·

溴化锌催化 MMA 基团转移聚合的研究*

徐凌云 孙康**

(复旦大学材料科学系, 上海)

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、活性聚合反应、溴化锌催化剂

基团转移聚合 (GTP) 是 Webster 等首先发现的一种新型的聚合方法^[1,2]。最常用的引发剂为甲基三甲基硅烷基二甲乙烯酮缩醛 (MTS)。催化剂有负离子型 (如 HF_2^- , CN^- 等) 和 Lewis 酸型。Bandermann^[3,4] 和 Mai^[5] 研究了甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的负离子催化剂的 GTP 动力学。Herdes^[6] 和 Sogah^[7] 报道了 Lewis 酸催化剂的聚合反应。我们曾研究了碘化锌催化丙烯酸酯的基团转移聚合^[8] 和碘化锌催化 MMA 的聚合反应动力学^[9]。本文选择 MTS 为引发剂, 溴化锌为催化剂, 研究甲基丙烯酸甲酯在 1,2-二氯乙烷溶剂中 0℃ 时的基团转移聚合反应。

引发剂甲基三甲基硅烷基二甲乙烯酮缩醛 (MTS) 的合成, 聚合反应以及动力学样品分析见文献[8]。

1. 单体浓度 $[M]$ 随反应时间 t 变化的关系

前文^[9]已讨论了 Lewis 酸催化体系中催化剂浓度对丙烯酸酯的基团转移聚合的影响。Lewis 酸的合适浓度为单体量的 10—20mol%。本实验选溴化锌催化剂浓度为单体量的 10mol% 和 20mol% 左右两种, 进行 MMA 0℃ 时基团转移聚合。图 1 和图 2 显示在引发剂投料量不同的各种情况下, 0℃ 时 MMA 的浓度随反应时间变化的一系列曲线。图 1 中 ZnBr_2 催化剂浓度为单体用量的 23.4 mol%, 图 2 中 ZnBr_2 浓度为单体量的 10.3mol%。从图中明显看出, 在 0℃ 时溴化锌催化 MMA 聚合的反应速度较慢, 转化率较低, 而且单体浓度随反应时间的延长而线性递减, 单体浓度与反应速率呈零次方关系。这样, 反应速度方程可以写为:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K \quad (1)$$

K 为速度常数。另外从图中知道反应速度随着引发剂投入量的增加而增加, 但增加的程度不多。其次, 增加溴化锌的投料量后, 反应速度略有上升, 转化率也有相应提高, 然提高得不多。

溴化锌在 1,2-二氯乙烷和 MMA 所组成的溶液中的溶解度很小, 主要是起着异相催化作用, 且其催化机理是活化单体, 所以需要量要比亲核试剂多, 但催化效果比亲核试剂差, 故溴化锌催化 MMA 聚合的反应速度较慢。

* 1989 年 11 月 14 日收到; ** 现在上海交通大学。

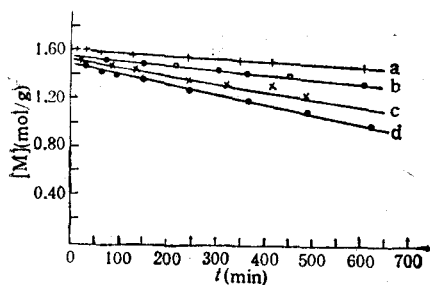


图 1 MMA 浓度 $[M]$ 随反应时间 t 变化的曲线 (0°C)

$[MMA]_0$: 1.90mol/l ; $[ZnBr_2]_0$: $2.22 \times 10^{-2}\text{mol}$ (23.4mol% MMA)

$[MTS]_0$: a. 0.0688mol/l ; b. 0.0984mol/l ; c. 0.155mol/l ; d. 0.206mol/l

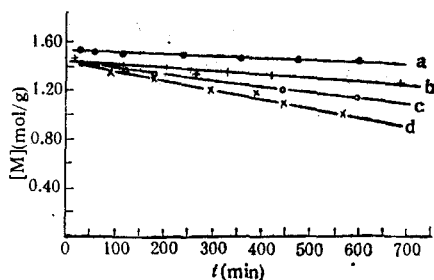


图 2 MMA 浓度 $[M]$ 随反应时间 t 变化的曲线 (0°C)

$[MMA]_0$: 1.90mol/l ; $[ZnBr_2]_0$: $9.77 \times 10^{-3}\text{mol}$ (10.3mol% MMA);

$[MTS]_0$: a. 0.082mol/l ; b. 0.138mol/l ; c. 0.211mol/l ; d. 0.273mol/l

2. 催化剂浓度对反应的影响

试验了高引发剂浓度下的几种不同催化剂浓度 (从单体量的 4.7—72.5%) 的 GTP 行为 (见图 3)。从图 3 看到随催化剂浓度增加, 反应速度加快。未反应单体浓度很快下降。

3. 引发剂浓度对反应的影响

鉴于 0°C 时反应速率和单体浓度呈零次方关系, 在仅改变引发剂浓度而其他条件不变的情况下, 就会得到一系列表观速率常数 K 。假设 0°C 时其表观速率常数 K 和引发剂浓度 $[I]$ 或者活性中心浓度的关系可用下式表示:

$$K = K'[I]^a \quad (2)$$

其中 K' 是和反应温度、催化剂量有关的常数。将式 (2) 取对数得下式:

$$\ln K = \ln K' + a \ln [I] \quad (3)$$

表 1 列出了一系列速度常数 K 的实验数据。将 $\ln K$ 对 $\ln [I]$ 作图, 呈很好的线性关系, 见图 4。从图 4 求得斜率 a 和截距 $a_0 = 1$, 因此式 (2) 可以分别写成:

表 1 0°C 反应测得的不同引发剂浓度时的表观速度常数

编 号	$[ZnBr_2]$ (mol)	K (mol/g · min)	$[I]$ (mol/l)	$\ln K$	$\ln [I]$
87-10-16-12	9.77×10^{-3}	1.58×10^{-4}	0.082	-8.75	-2.50
87-10-15-11	9.77×10^{-3}	3.04×10^{-4}	0.138	-8.10	-1.98
87-10-20-14	9.77×10^{-3}	5.00×10^{-4}	0.211	-7.60	-1.56
87-10-21-15	9.77×10^{-3}	7.43×10^{-4}	0.273	-7.20	-1.30
88-3-23-21	2.22×10^{-2}	2.29×10^{-4}	0.0688	-8.38	-2.68
88-3-24-22	2.22×10^{-2}	3.70×10^{-4}	0.0984	-7.90	-2.32
88-3-25-23	2.22×10^{-2}	6.25×10^{-4}	0.155	-7.38	-1.86
88-3-26-24	2.22×10^{-2}	8.25×10^{-4}	0.206	-7.10	-1.58
88-5-7-50	4.44×10^{-2}	9.89×10^{-4}	0.482	-6.92	-0.730
88-5-8-51	1.55×10^{-2}	1.89×10^{-3}	0.479	-6.27	-0.736
88-5-9-52	3.11×10^{-2}	2.79×10^{-3}	0.472	-5.88	-0.751
88-5-10-53	6.88×10^{-2}	1.08×10^{-2}	0.427	-4.53	-0.851

$$K = 3.45 \times 10^{-3} [I] \quad [ZnBr_2] = 9.77 \times 10^{-3} \text{mol.}$$
$$K = 6.10 \times 10^{-3} [I] \quad [ZnBr_2] = 2.22 \times 10^{-2} \text{mol.}$$

图 4 中虚线是引发剂浓度较高时测得不同溴化锌量时的曲线(见图 3), 求其相应的 $\ln K$ 和 $\ln [I]$ 值.

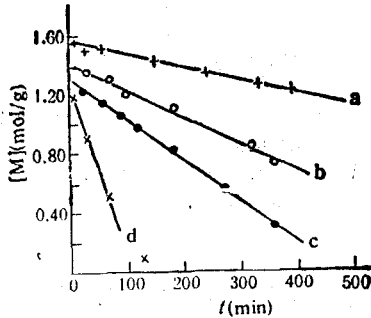


图 3 $[M]$ 随反应时间 t 变化的曲线
(0°C , $[MMA]_0$: 2.37mol/l)

- a. $[MTS]_0$: 0.482mol/l; $[ZnBr_2]_0$:
 $4.44 \times 10^{-3}\text{mol}$ (4.7mol%MMA);
- b. $[MTS]_0$: 0.479mol/l; $[ZnBr_2]_0$:
 $1.55 \times 10^{-2}\text{mol}$ (16.3mol%MMA);
- c. $[MTS]_0$: 0.472mol/l; $[ZnBr_2]_0$:
 $3.11 \times 10^{-2}\text{mol}$ (32.8mol%MMA);
- d. $[MTS]_0$: 0.427mol/l; $[ZnBr_2]_0$:
 $6.88 \times 10^{-2}\text{mol}$ (72.5mol%MMA)

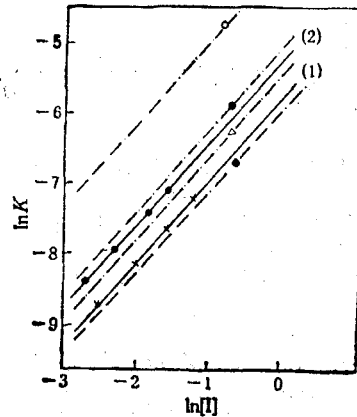


图 4 $\ln K$ 随 $\ln [I]$ 变化的曲线
 $[ZnBr_2]_0$: 实线(1) $9.77 \times 10^{-3}\text{mol}$;
实线(2) $2.22 \times 10^{-2}\text{mol}$;
 $\bigcirc$ $4.44 \times 10^{-3}\text{mol}$;
 $\triangle$ $1.55 \times 10^{-2}\text{mol}$;
 $\otimes$ $3.11 \times 10^{-2}\text{mol}$;
 $\bigcirc$ $6.88 \times 10^{-2}\text{mol}$

4. 聚合物的分子量

我们用 GPC 方法测定了用基团转移聚合方法合成的聚甲基丙烯酸甲酯的分子量, 见表2. 溶剂为氯仿, 标准曲线是用进口聚苯乙烯标样标定.

表 2 聚合物的分子量

编 号	$[I] \text{ (M)}$	催化剂	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (理论)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
88-4-9-30	0.0832	1g($ZnBr_2$)	2.280	1.470
88-4-11-35	0.092	2.2g($ZnBr_2$)	2.070	2.030
88-2-20-29	0.0344	5g($ZnBr_2$)	5.520	5.160
88-4-14-38	0.0040	9g($ZnBr_2$)	47.500	44.210
88-4-1-F ₂	0.045	2ml(F-cat)*	4.220	4.120
88-4-25-F ₂	3.4×10^{-3}	2ml(F-cat)*	55.880	56.520
88-4-30-F ₂	0.0169	2ml(F-cat)**	11.240	11.380

$[MMA]_0 = 1.90\text{mol/l}$; * 自制 $[(CH_3)_2N]_3S^+HF_2^-$ 催化剂, 甲苯溶剂; ** 本体聚合

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] Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y., Farnham W. B., RajanBabu T. V., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1984**, 21, 943.
- [3] Bandermann F., Speikamp H. D., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1985**, 6, 335.
- [4] Bandermann F., Site H. D., Speikamp H. D., *ACS Polymer Preprints*, **1986**, 27, 169.
- [5] Mai P. M., Müller A. H. E., *Die Makrom. Chem. Rapid Commun.*, **1987**, 8, 247.
- [6] Hertler W. R., Sogah D. Y., Webster O. W., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1415.
- [7] Sogah D. Y., Hertler W. R., Webster O. W. and Cohen G. M., *Macromolecules*, **1987**, 20, 1473.
- [8] XU Lingyun, WANG Lei, *Chinese Journal of Polymer Science*, **1989**, 7(4), 289.
- [9] 徐凌云、王磊, 全国高分子学术论文报告会预印集, 武汉, **1987**.

STUDIES ON GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF MMA WITH ZINC BROMIDE CATALYST

XU Lingyun and SUN Kang

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

GTP of MMA with zinc bromide catalyst in 1, 2-dichloroethane solvent with dimethylketene methyl trimethyl silyl acetal (MTS) as initiator at 0°C were studied. The relationship of MMA concentration with time at 0°C were shown in Figure. The polymerization rate are zero order with respect to monomer concentration. The relationship of rate constant K between initiator concentrations [I] may be written as:

$$K = K'[I]^a$$

$$\ln K = \ln K' + a \ln [I]$$

The plots of $\ln K$ against $\ln [I]$ present the linear relationship, a is equal to 1.

Key words Group Transfer polymerization, Polymethyl methacrylate, Living polymerization, Zinc Bromide catalyst