

催化剂对基团转移聚合的影响*

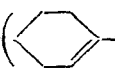
邹友思 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

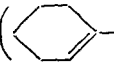
本文研究了催化剂的种类和用量对硅烯醚型引发剂引发的基团转移聚合的影响。发现四丁基二苯甲酸氢铵 ($\text{Bu}_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TBABB) 和 HgI_2 的催化效果较好。只需引发剂的 4% 的 HgI_2 即可使 MMA 的基团转移聚合达到完全转化。认为有效的氧负离子催化剂应由较稳定的铵正离子和电负性较大的氧负离子所组成。过量的催化剂不利于基团转移聚合的进行。考察了 TBABB 催化剂对温度的依赖性及其浓度对聚合速率, 分子量和分子量分布, 转化率的影响。

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、硅烯醚引发剂、氧负离子催化剂

催化剂在基团转移聚合中起着重要的作用, 一直是这一领域研究的重点。目前研究较多的是二氟化物负离子催化剂和路易士酸类催化剂。各种催化剂对缩醛型引发剂进行的基团转移聚合的影响已有文献报道^[1-4]。继开发硅烯醚化合物作为基团转移聚合引发剂^[5]后, 本文用硅烯醚型引发剂 1-三甲硅氧基环己烯(, TSCH) 进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的基团转移聚合, 研究了氧负离子催化剂 TBABB 和 HgI_2 的催化效果以及 TBABB 催化剂的应用温度、用量对聚合速率, 产物分子量及分子量分布, 转化率的影响, 发现过量的氧负离子催化剂同样不利聚合的进行。

实 验 部 分

1. 引发剂和催化剂制备

引发剂 1-三甲硅氧基环己烯(, TSCH) 的制备同文献^[5]。催化剂四丁基二苯甲酸氢铵 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TBABB), 四丁基二(间硝基苯甲酸)氢铵 ($(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{NH}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$, TBABNB), 四甲基二苯甲酸氢铵 ($(\text{CH}_3)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TMABB), 四乙基二苯甲酸氢铵 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$, TEABB) 的制备同文献^[4]。四乙基二氟化氢铵 (Et_4NHF_2 , TEABF), 四丁基二氟化氢铵 (Bu_4NHF_2 , TBABF)^[6] 的制备同文献^[6], 四乙基氟化铵 (Et_4NF , TEAF) 和四丁基氟化铵 (Bu_4NF , TBAF) 的制备同文

* 1990年10月4日收到; 国家自然科学基金资助项目。

献^[7],均配成 0.2mol/l 的乙腈溶液使用。HgI₂ 为化学试剂。

2. 单体和溶剂的纯化

甲基丙烯酸甲酯(MMA)为化学试剂,经 CaH₂ 干燥后蒸馏。甲苯和乙腈均为化学试剂,分别用钠和 P₂O₅ 回流后蒸出。

3. 聚合

聚合所用的玻璃仪器经红外快速干燥器烘烤 0.5 小时。聚合在三角烧瓶中进行,用注射器依次注入溶剂、单体、引发剂、催化剂,塞紧,电磁搅拌。

4. 测定

用 Waters 208 型 GPC 仪测定聚合产物的 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 和多分散指数 D , THF 为淋洗剂,流速 1.2ml/min,测定温度 25℃。采用折光指数法测定聚合速率,用称重法测定最终聚合转化率。

结果与讨论

1. 氧负离子催化剂的构成研究

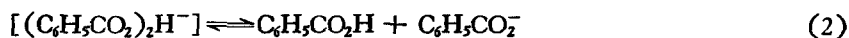
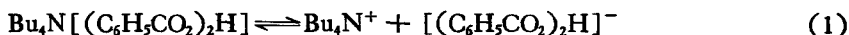
四烷基二羧酸氢铵 (R₄NH(R'CO₂)₂) 是近年来发现的基团转移聚合催化剂,属于氧负离子类型,具有制备方法简单的优点,且对硅烯醚型引发剂引发的基团转移聚合有较好的催化效果。改变催化剂的负离子部分,发现催化效果随之而变,见表 1。

表 1 不同负离子的催化剂对聚合的影响

催化剂	Bu ₄ NH(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂ (TBABB)		Bu ₄ NH(NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂ (TBABNB)	
	B-1	B-2	N-1	N-2
样品编号				
转化率(%)	100	100	92	86
D	1.12	1.20	1.45	1.62

聚合条件: 5mlMMA, 引发剂 TSCH 0.5ml, 催化剂 0.5ml, 温度 27℃, 时间 6 小时。

由于催化剂存在以下的离解平衡: (以 TBABB 为例)



离解出的氧负离子通过和引发剂硅原子的络合起催化作用。因此,氧负离子的电负性越强,催化效果就越好。TBABB 的负离子部分由于没有硝基的吸电子效应,电负性较强,所以得到较高的转化率和较低的分散性。催化剂的正离子部分亦对催化效果有较大的影响,见表 2。随着正离子部分烷基的增大,推电子效应增强,有利于铵正离子的稳定存在,使(1)式的平衡向右移动,有效催化剂的浓度增加,聚合转化率逐步提高,得到窄分布的产

表 2 不同正离子的催化剂对聚合的影响

催化剂	Me ₄ NH(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	Et ₄ NH(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	Bu ₄ NH(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂
转化率(%)	38	81	100
D	1.88	1.52	1.15

聚合条件同表 1。

物。Brittain 提出催化剂的活性取决于负离子部分^[3],本文认为电负性较大的氧负离子和较稳定的铵正离子是构成高活性的氧负离子催化剂的必要条件,这两种离子的协同作用,才是决定催化剂活性的主要因素。

2. HgI_2 的催化作用

除了负离子和路易斯酸催化剂, HgI_2 亦能催化基团转移聚合。但如使用缩醛型引发剂(如 MTS), HgI_2 无法催化 MMA 的基团转移聚合,只能使丙烯酸酯聚合^[8]。本文用硅烯醚型引发剂 TSCH,以 HgI_2 为催化剂,进行 MMA 的基团转移聚合,得到了完全转化的聚合物,见表 3。在较大范围内改变 HgI_2 催化剂和引发剂的比例,并不影响聚合转化率和分子量分布,只要占引发剂量 4% 的 HgI_2 ,即可得到完全转化的 PMMA。比起路易斯

表 3 HgI_2 催化的 MMA 基团转移聚合

$W_{\text{HgI}_2}(\text{g})$	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4
$[\text{cat}]/[\text{I}]^*$	0.0083	0.0415	0.083	0.166	0.332
转化率(%)	83	100	100	100	87
D	1.52	1.60	1.54	1.50	1.64

* $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 为催化剂和引发剂的摩尔比。MMA5ml, TSCH0.5ml, 温度 30℃, 时间 8 小时。

酸类催化剂如 ZnI_2 , 用量需达单体的 10%; 或 $(\text{R}_2\text{Al})_2\text{O}$ 类催化剂需在低温下进行聚合反应来, HgI_2 催化剂显然有较大的好处。而且不必制备,可直接使用化学试剂。

3. Et_4NF 和 Bu_4NF 对引发剂的作用

实验中还发现,对缩醛型引发剂有效的催化剂 Et_4NF 和 Bu_4NF 对硅烯醚型引发剂完全没有催化作用,不能使 MMA 聚合。将这两种催化剂加入已含有单体和引发剂的聚合体系后,温度立刻上升 20—30℃,但粘度没有增加,经测定亦无聚合物。由于 F^- 能分裂硅氧键,看来仅发生了使引发剂的硅氧键断裂的反应。强电负性的 F^- 离子对活性较缩醛型引发剂低的硅烯醚型引发剂无催化作用的实验事实,再次说明了基团转移聚合中存在着引发剂和催化剂的互相匹配问题^[9]。

4. TBABB 催化剂对温度的依赖性

提高温度可显著提高 TBABB 催化剂的催化活性,主要体现为聚合诱导期的缩短和聚合速率以及转化率的提高,得到分子量分布较窄的产物,见表 4。

表 4 温度对催化效果的影响

温度(℃)	-20	15	25	35	60
诱导期 (min)	1440	200	50	17	6
转化 100% 的时间(h)	120	10	6	2.5	1.2
聚合速率 ($\text{mol}/\text{l} \cdot \text{h}$)	0.07	0.94	1.29	2.76	6.7
D	1.92	1.45	1.24	1.15	1.16

聚合条件: MMA5ml, TSCH0.3ml, TBABB0.3ml。

TBABB 催化剂和其它基团转移聚合催化剂的适用温度有明显的差别。二氟化物催化剂能在 -78℃ 下有效地催化 MMA 的基团转移聚合^[1],而 TBABB 在 -20℃ 下催化活性已很低了。即使和高活性的引发剂 MTS 配合使用,也无法在 -78℃ 下引发 MMA 等单体的基团转移聚合。为了得到较高的催化活性,有利聚合的快速进行,得到分散性小的聚

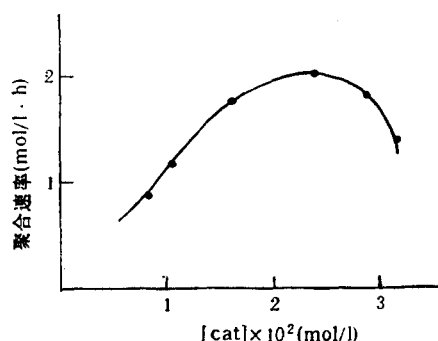


图1 催化剂浓度和聚合速率的关系

MMA 5ml, 引发剂浓度 $[I] = 0.4 \text{ mol/l}$, 温度 27°C 。

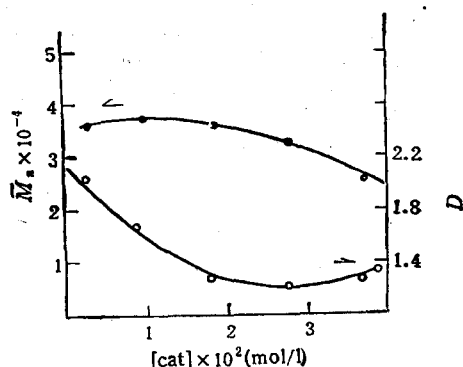


图2 催化剂浓度对分子量及其分布的影响

$[MMA] = 4.2 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.015 \text{ mol/l}$,
溶剂甲苯, 温度: 30°C , 时间: 6 小时。

合产物, 本引发-催化体系的适用温度范围以 $30-60^\circ\text{C}$ 为宜。

5. 催化剂浓度对聚合速率的影响

提高催化剂的浓度, 可明显提高聚合速率, 但当催化剂浓度 $[cat]$ 超过 0.024 mol/l , 即催化剂和引发剂的摩尔比 $[cat]/[I]$ 超过 6% 时, 聚合速率反而下降, 见图 1。

6. 催化剂浓度对分子量和分子量分布的影响

如图 2 所示, 在引发剂浓度恒定时, 随着催化剂浓度的增大, 产物的分子量逐渐下降。分子量分布亦受到催化剂浓度的影响。这和用其它引发-催化体系进行的基团转移聚合的结果相同^[4]。说明在基团转移聚合中, 过高的催化剂浓度不利于得到高分子量和低分散性的产物。

7. 催化剂浓度对转化率的影响

从图 3 的曲线可看出, 催化剂浓度对聚合转化率的影响很大。催化剂浓度只要在 $0.008-0.02 \text{ mol/l}$ 之间, 都能得到较高的聚合转化率。浓度过大时, 转化率反而下降。和二氟化物催化剂相似, 过量的氧负离子催化剂也可能使链中止等付反应增加, 不利于聚合的进行。综合考虑聚合速率, 分子量, 分子量分布, 聚合转化率, 在 TSCH-TBABB 引发催化体系中, 催化剂浓度在 0.02 mol/l 左右较好。

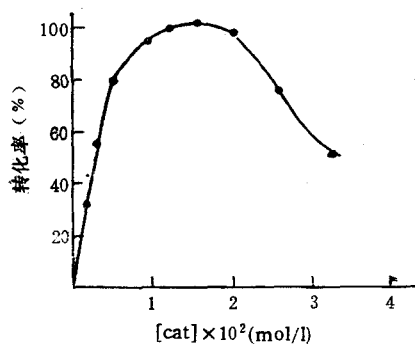


图3 催化剂浓度和转化率的关系

$[MMA] = 4 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.16 \text{ mol/l}$, 溶剂:
甲苯温度 27°C , 时间 6 小时。

参 考 文 献

- [1] Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., *Polym. Prepr.*, **1987**, 28(1), 106.
- [2] Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W. and Cohen, G.M., *Macromolecules*, **1987**, 20, 1473.

- [3] Brittain, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7440.
- [4] 邹友思、夏海平、潘容华, 高分子学报, **1990**, 3, 308.
- [5] 邹友思、潘容华, 高分子学报, **1991**, 4, 398.
- [6] 邹友思、潘容华, 厦门大学学报(自然科学版), **1989**, 1, 70.
- [7] 黄枢, 有机合成试剂制备手册, 四川大学出版社, 第一版, **1988**, 463.
- [8] Dicker, I.B., *Polym. Prepr.*, **1988**, 29(2), 114.

THE EFFECT OF CATALYST ON GROUP TRANSFER POLYMERIZATION

ZOU Yousi and PAN Ronghua

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

ABSTRACT

Group transfer polymerization(GTP) of methyl methacrylate with 1-trimethylsiloxy cyclohexene(TSCH) as initiator, tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB) and mercuric iodide (HgI_2) as catalyst was reported HgI_2 is a catalyst for the GTP of MMA which gives high conversions and requires far less amount. The activity of TBABB catalyst is depended on the structure of the anion and cation. The effects of catalyst concentration on polymerization rate, $\bar{M}_n$ and monomer conversion were studied.

Key words Group transfer polymerization, Polymethyl methacrylate, Bi-oxyanion, Mercuric iodide