

· 研究简报 ·

基团转移聚合的动力学研究*

邹友思 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

关键词 基团转移聚合、三甲基硅烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚合动力学

作为一种新的极性单体加聚方式的基团转移聚合^[1](Group Transfer Polymerization, GTP), 近年来发展很快. 对不同引发体系和单体的基团转移聚合进行动力学研究, 由此得到规律性的认识, 明确聚合过程的影响因素, 有利于聚合机理的完善. 文献已报道了用

缩醛型引发剂 MTS $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)$ 进行的基团转移聚合动力学研究^[2-3]. 前文已

报道了硅烯醚型引发剂的制备及用这类引发剂进行的基团转移聚合^[4]. 硅烯醚型引发剂容易制备, 稳定性好, 具有明显的实用意义. 为了详尽研究硅烯醚型引发剂引发的基团转移聚合, 本文以 1-三甲基硅氧基环己烯(TSCH) 为引发剂, 四丁基二苯甲酸氢铵(TBABB) 为催化剂, 进行了甲基丙烯酸甲酯(MMA) 基团转移聚合的动力学研究. 发现催化剂和引发剂之比 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 增大时, 诱导期缩短, 聚合速率加快; 当 $[\text{cat}]/[\text{I}] > 0.3$ 时, 转化率明显下降. 测定了聚合反应的表现活化能及聚合速度方程, 其中催化剂浓度符合一般的一级反应关系.

1. 实验

甲基丙烯酸甲酯(MMA) 为化学纯试剂, 经氢化钙(CaH_2) 干燥后蒸馏. 溶剂甲苯加钠回流后蒸出. 乙腈经 P_2O_5 回流四小时后蒸馏. 引发剂 1-三甲基硅氧基环己烯($\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OSiMe}_3$, TSCH) 的制备同前文^[4]. 催化剂四丁基二苯甲酸氢铵



的制备同文献[5], 配成 0.2mol/l 的乙腈溶液. 聚合在事先经红外快速干燥器烘烤 0.5 小时的三角烧瓶中进行. 用折光率法^[7]测定聚合转化率.

2. 催化剂和引发剂浓度比 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 对聚合的影响

图 1 和图 2 为不同引发剂浓度下改变催化剂含量得到的时间—转化率曲线. 不论是高引发剂含量(图 1)或是低引发剂含量(图 2), 提高催化剂含量即 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 值增大, 均使聚合诱导期缩短. 聚合速率则情况不同, 在高引发剂含量下, $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 值和聚合速率成正比; 在低引发剂含量下, 随着 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 值的增大, 聚合速率下降, 当 $[\text{cat}]/[\text{I}] > 0.3$ 时, 转化率更明显下降. 前文^[4]曾论及当 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 值较大时产物的分子量下降, 原因为过量的催化剂使引发剂或活性链端产生异构化而失活, 这和本文的实验结果相符, 即在低

* 1990 年 8 月 6 日收到; 国家自然科学基金资助项目.

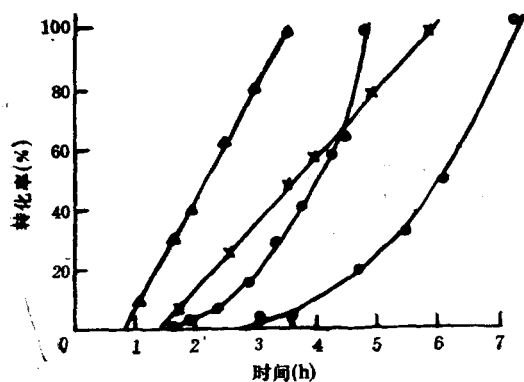


图1 MMA 聚合的时间-转化率曲线

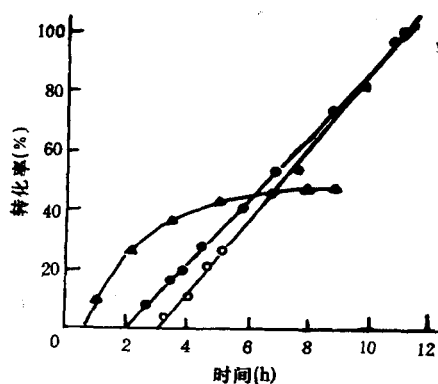
MMA 5ml, $[I] = 0.4 \text{ mol/l}$ $[\text{cat}]/[I]$:-▲-0.060, -X-0.042, -●-0.026,
-○-0.022 30°C.

图2 MMA 聚合转化率和时间的关系

MMA 5ml, $[I] = 0.1 \text{ mol/l}$ $[\text{cat}]/[I]$:

-▲-0.33, -●-0.26, -○-0.18 30°C.

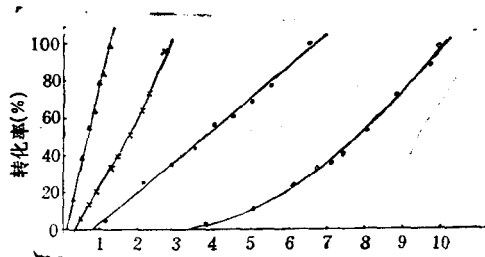


图3 不同温度下聚合转化率和时间的关系横座标为: 时间(h).

MMA 5ml; $[I] = 0.44 \text{ mol/l}$; $[\text{cat}] = 0.037 \text{ mol/l}$; 温度: -▲-60°C, -X-33°C, -●-25°C, -○-12°C.

的引发剂浓度下,过量的催化剂所引起的副反应更明显。

3. 温度对聚合的影响及聚合反应的表现活化能

固定引发体系和单体浓度在不同温度下进行 MMA 的基团转移聚合。从图 3 可看出,随着温度的提高,聚合速率明显增大,诱导期及达到完全转化的时间均大为缩短。将诱导期的倒数取对数后和温度的倒数作图(图 4),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。以 Arrhenius 作图法(图 5)求出聚合表现活化能, $E_a = 32.4 \text{ kJ/mol}$ 。和其它聚合方式如阴离子聚合以及用不同的基团转移聚合引发剂所得到的活化能的比较见表 1。相比之下,MTS 引发剂所需的活化能较小,即提高分子的平均能量对加速反应并不起显著作用,说明反应所受的阻碍主要不在能量因素上,所以 MTS 能在 -78°C 下引发聚合。而活性较低的硅烯醚类引发剂 TSCH 因活化能较高,不适于低温聚合。如在 -20°C 下,聚合就极缓慢,约 120 小时才达到 100% 转化。可以用活化能的大小作为判断基团转移聚合引发体系活性的依据。对于活性较低的基团转移聚合引发体系,提高聚合起始温度是很有必要的,用硅烯醚型引发剂进行基团转移聚合时,温度以 $30-60^\circ\text{C}$ 为好,可达较快的聚合速度又便于控制。尽管基团转移聚合的适用温度较宽,但低温使诱导期延长是不可避免的,即使用活性高的 MTS 引发剂亦存在此现象^[2]。

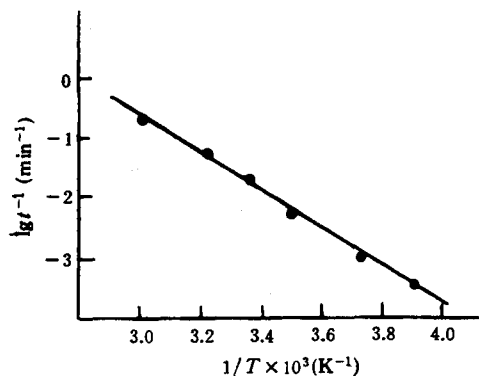


图4 温度和诱导期的关系
MMA 5ml; $[I] = 0.40 \text{ mol/l}$;
 $[cat] = 0.040 \text{ mol/l}$.

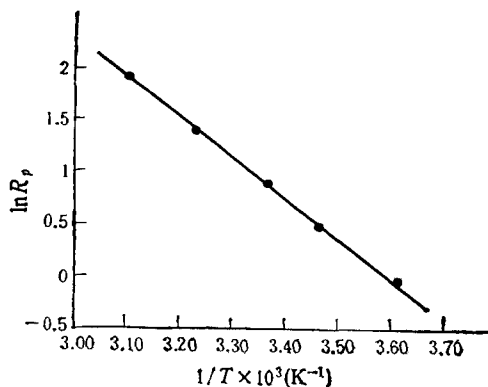


图5 $\ln R_p$ 和 $1/T$ 的关系
MMA 5ml; $[I] = 0.44 \text{ mol/l}$;
 $[cat] = 0.037 \text{ mol/l}$.

表1 MMA 的聚合表现活化能

聚合类型	基团转移	基团转移	阴离子
引发剂	TSCH	MTS	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$
$E_a(\text{kJ/mol})$	32.4	16.9	24.0
参考文献	本文	[2]	[6]

4. 聚合速度方程

按常规方法, 测出聚合速率 R_p 随单体浓度 $[MMA]$, 引发剂浓度 $[I]$, 催化剂浓度 $[cat]$ 变化的数据, 然后以 $\lg R_p$ 分别对 $\lg [MMA]$, $\lg [I]$ 和 $\lg [cat]$ 作图 (图 6-8), 求出各自的反应级数。得到在本实验范围内的聚合速度方程:

$$R_p = K[MMA]^{1.25}[cat]^{1.07}[I]^{0.38}$$

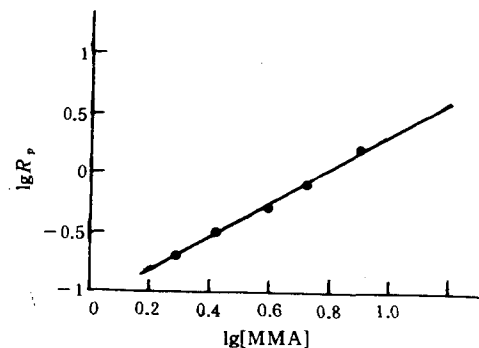


图6 $\lg R_p$ 和 $\lg [MMA]$ 的关系
 $[I] = 0.44 \text{ mol/l}$; $[cat] = 0.037 \text{ mol/l}$;
33°C; 溶剂甲苯。

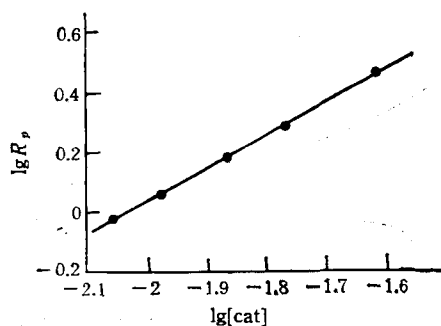
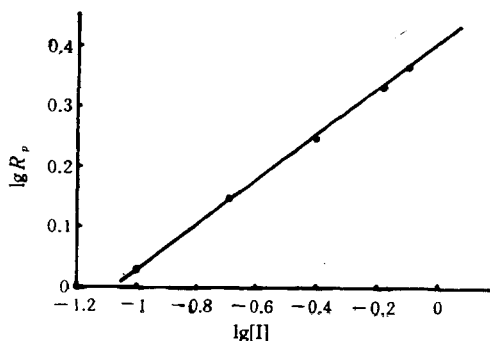


图7 $\lg R_p$ 和 $\lg [cat]$ 的关系
5ml MMA; $[I] = 0.44 \text{ mol/l}$; 33°C.

图 8 $\lg R_p$ 和 $\lg [I]$ 的关系

5ml MMA; [cat] = 0.018mol/l; 33°C.

其中催化剂浓度符合一般的一级反应关系。Mai 等人^[2]用 MTS-TASHF₂ 体系引发 MMA 基团转移聚合时,虽然所用的引发剂和催化剂均不相同,但对催化剂亦为一级反应。从速度方程的指数项的比较中,可以看出单体和催化剂对反应速度的影响较大。由于硅烯醚型引发剂的活性不如缩醛型引发剂大,所以引发剂用量对反应速度的影响较小。

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] Mai, P. M. and Muller, A. H. E., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1987**, 8, 247.
- [3] Brittain, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7440.
- [4] 邹友思、潘容华, *高分子学报*, **1991**, 4, 398
- [5] Dicker, I. B., Cohen, G. M. and Franham, W. B., *Polym. Prepr.*, **1987**, 28(1), 106.
- [6] Jeuck, H., and Muller, A. H. E., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3, 121.
- [7] 布劳恩, D. 著, 黄葆同译, 《聚合物合成和表征技术》, 科学出版社, **1981**, p.147.

KINETICS OF GROUP TRANSFER POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

ZOU Yousi and PAN Ronghua

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

ABSTRACT

The kinetics of group transfer polymerization of methyl methacrylate with 1-trimethylsiloxy cyclohexene (TSCH) as initiator and tetrabutylammonium bibenzoate (TBABB) as catalyst was investigated. The dependence of the polymerization on the catalyst/initiator ratio has been investigated, the ultimate conversion decreased when the ratio > 0.3. The apparent activation energy of polymerization and polymerization rate equation were determined. It was shown that the propagation reaction is of first order with respect to catalyst concentration and 1.25 with respect to MMA concentration and 0.38 with respect to initiator concentration respectively.

Key words Group transfer polymerization, Trimethylsiloxy enol ether, Polymethyl methacrylate, Polymerization kinetics