

基团转移聚合新引发剂——1-(N,N-二甲氨基)-1-三甲基硅氧基丁烯-1的合成与性质的研究*

潘容华 邹友思 赖登颖**

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

摘 要

本文报道了一种新的基团转移聚合引发剂——1-(N,N-二甲氨基)-1-三甲基硅氧基丁烯-1, 对由其引发的 GTP、其引发活性、与催化剂及单体用量比对聚合速度、分子量分布的影响进行了研究, 得到了分散性较小的实测分子量和理论分子量相近的 PMMA。

关键词 基团转移聚合、1-(N,N-二甲氨基)-1-三甲基硅氧基丁烯-1、甲基丙烯酸甲酯

基团转移聚合 (GTP) 的引发剂最初使用最多活性最好的是二甲基乙烯酮三甲硅基缩醛 $\left(\text{Me}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{OSiMe}_3 \end{array} \right)^{[1]}$, MTS^[1], 其后有丙二酸酯三甲硅基取代物 $\left(\begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{RO}_2\text{C} \end{array} \right) \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{OSiMe}_3 \end{array} \right)^{[2]}$, 此两种引发剂在双键上与 -OSiMe₃ 相连的同一碳上有一 -OR 基, 使 -OSiMe₃ 易发生转移, 若改为与 -OR 相似的 -NR₂ 是否也有此作用? 本研究合成了此类化合物的代表物 1-(N,N-二甲氨基)-1-三甲基硅氧基丁烯-1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NMe}_2 \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$, DMSB), 作为 GTP 的一种新引发剂, 对其引发活性和聚合行为进行了考察。发现其引发活性与 MTS 相近, 与催化剂及单体用量比对反应速度和分子量分布的影响均有其特性, 并得到分散性较小的实测分子量和理论分子量相近的 PMMA。

实 验 部 分

1. 新引发剂的合成

N,N-二甲基丁酰胺, 由正丁酸酐与二甲胺合成而得, 取 186—188℃ 馏分。正丁基锂自制。

在 500ml 三口瓶中, 通 N₂ 后加入 0.1mol 正丁基锂石油醚溶液, 冷却至 0℃ 下加入

* 1990 年 11 月 19 日收到; 国家自然科学基金资助项目;

** 现在福建省科委对外科技交流中心工作

0.1ml 的二异丙胺, 反应混合物在室温搅拌后, 减压抽去低沸物, 得二异丙胺锂白色固体, 溶于四氢呋喃, 在冷却下滴加 0.1mol N,N-二甲基正丁酰胺, 澄清后滴加 0.11mol 三甲基氯硅烷, 在室温下反应 20min 后, 加入石油醚沉淀出 LiCl, 离心分出清液, 减压蒸馏收集 50—52℃/13.3Pa 馏分, 产率 80%。产物折光率 $n_D^{33} = 1.4221$, $d^{33} = 0.800$ 。元素分析: C 57.85% (57.88), H 11.27% (11.25), N 7.41% (7.44)。 $^1\text{H-NMR}$: δ 3.57 (t, 1H), δ 2.5 (s6H), δ 1.42 (m2H), δ 1.01 (t3H), δ 0.27 (s9H)。IR: 2956 ($-\text{CH}_3$), 2863 ($-\text{CH}_2-$), 1661 ($\text{C}=\text{C}$), 1349 (叔胺 C—N), 1250, 844 ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1050 cm^{-1} (O—Si)。

证实为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{NMe}_2 \\ \text{OSiMe}_3 \end{matrix}$ 。

2. 聚合反应

单体均为 CP 级, 用 CaH_2 干燥后减压蒸馏, 溶剂经干燥后蒸馏。催化剂 Et_4NHF_2 、 Bu_4NHF_2 自制得白色固体, mp 分别为 276—278、210—211℃, 分别配成 0.2mol/l CH_3CN , 0.1mol/l DMF 溶液。

聚合反应在三角瓶中进行, 通 N_2 后用注射器分别注入一定量的溶剂、单体及引发剂, 开动搅拌, 注入催化剂溶液, 同时开始计时, 聚合毕加丙酮稀释聚合物, 石油醚中析出, 烘干, 称重, 计算转化率。

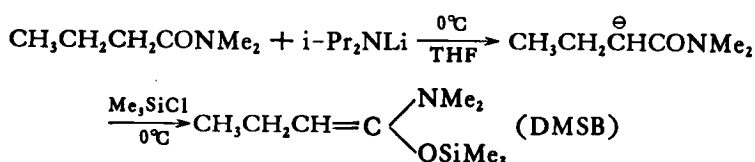
3. 分子量及其分布的测定

将聚合物配成 0.8% THF 溶液, 用 Waters 208 型 GPC 仪测定。

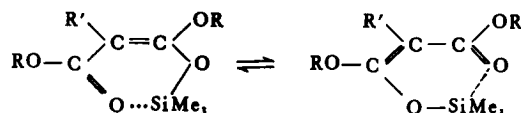
结果与讨论

1. 新引发剂与其它引发剂的比较

新引发剂的合成方法与 MTS 相似,



丙二酸酯三甲硅基取代物虽合成方法比 MTS 简便^[2], 但其对 GTP 的引发活性不如 MTS, 可能当 $-\text{OSiMe}_3$ 与 COOR 处于顺式位时在分子内环化效应的互变异构而影响 $-\text{OSiMe}_3$ 的转移。



而 DMSB 和 MTS 不发生环化, 引发活性较大, 用诱导期表示三者的引发活性比较如表 1。

按 Webster 的络合引发机理^[4]通式为 $\text{R} \begin{matrix} \text{R}' \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{OR}'' \\ \text{OSiR}''' \end{matrix}$ 的引发剂, RR' 必须使

表 1 不同引发剂对 MMA、GTP 的诱导期比较*

引发剂	MMA 用量 (ml)	溶剂 用量 (ml)	$\frac{[cat]}{[I]}$ (%)	$\frac{[MMA]}{[I]}$	转化率 (%)	诱导期 (s)
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{EtO}_2\text{C} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OEt} \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	5	5	9.3	47	100	480
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NMe}_2 \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	5	5	9.3	47	98.7	20
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OMe} \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	5	13	6.0	25	100	75
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NMe}_2 \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	5	13	6.0	25	97.4	74

* 25℃, 溶剂: 乙酸乙酯, 催化剂: Et_3NHF_2 0.2mol/l 乙腈溶液, $[cat]$ 、 $[I]$ 为催化剂和引发剂的浓度

α -碳的电子密度增大, 以利于引发时 α -碳的亲核进攻, 提高引发活性, 同时取代基尽量小, 减少空间位阻, MTS 的引发活性较高, 正符合此两要求, 甲基的推电子性增大 α -碳的电子密度, 位阻又最小。丙二酸酯取代物除可能分子内环化效应外, 还由于 α -碳与吸电子性的酯基相连分散了电子密度。与 β -碳相连的 OR'' 与 R , R' 相似也能使亲核性增加, 提高引发活性。新引发剂 DMSB 的 $-\text{NMe}_2$ 是与 OR'' 相似的推电子基, 故其引

发活性相近, 预料与 MTS 结构更相似的 $\text{Me}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NMe}_2 \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$ 引发活性可能更高。

2. 不同催化剂和用量对聚合速度的影响

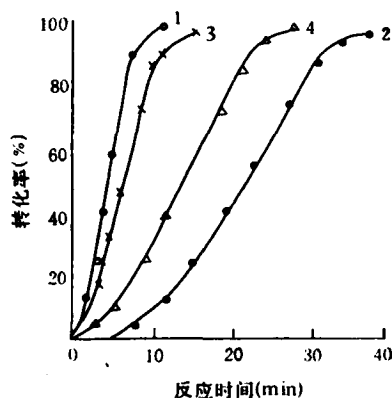
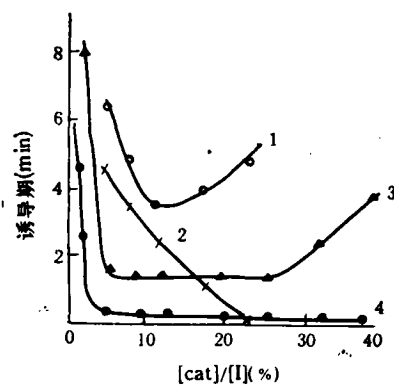


图 1 不同催化剂及用量对聚合速度的影响

MMA: 20ml, 25℃;
引发剂: DMSB, 0.8ml;
催化剂: 0.2mol/l 乙腈溶液;
本体聚合
曲线 1. Et_3NHF_2 0.16ml;
2. Bu_4NHF_2 0.16ml;
溶液聚合, 溶剂 EtOAc 40ml;
曲线 3. Et_3NHF_2 0.8ml;
4. Et_3NHF_2 0.16ml

图 2 $[cat]/[I]$ 对诱导期的影响

MMA 5ml, 25℃;
DMSB 0.1ml
本体聚合
曲线 1. Et_3NHF_2 0.2mol/l 乙腈溶液;
2. Et_3NHF_2 0.1mol/l DMF 溶液;
溶液聚合 溶剂 DMF 5ml;
曲线 3. Et_3NHF_2 0.2mol/l 乙腈溶液;
4. Et_3NHF_2 0.1mol/l DMF 溶液

在 MMA 的 GTP 中,用 DMSB 引发时,用双氟阴离子 (HF_2^-) 催化剂,随不同阳离子催化活性不同,聚合速度也不同,图 1 曲线 1、2 可以看出 Et_4NHF_2 的催化活性比 Bu_4NHF_2 大,曾用过 Me_4NHF_2 作对比,发现它不但对 MMA 无催化活性,甚至对活性最高的丙烯腈也不聚合.若用前两种催化剂丙烯腈均爆聚.在 MMA 溶液聚合中,不同量的 Et_4NHF_2 催化,聚合速度也随 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 的增大而增加(见图 1 曲线 3、4),这也符合 GTP 的一般规律.

3. 催化剂用量对聚合诱导期和分子量分布的影响

GTP 中催化剂用量以 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 表示,从图 2 中可发现,在本体聚合中,以乙腈为 Et_4NHF_2 的溶剂时,诱导期随 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 的增加而缩短,至约 11% 时达一最低点,以后又增大,这在丙二酸酯烯醇硅醚为引发剂时也有此现象^[2],被认为是乙腈有延迟聚合效应所致,随催化剂用量的增加引入反应体系的乙腈量也增加,当乙腈延迟效应大于催化作用时,就出现诱导期的反而增长.当溶液聚合时 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 从 4 至 25% 之间诱导期出现“平台”.若以 DMF 为催化剂的溶剂时,就没有此现象,诱导期总是随 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 的增加而缩短,而且在 DMF 中溶液聚合时,诱导期均比相应的本体聚合时的短,说明 DMF 有利于提高引发活性.

当 $[\text{MMA}]/[\text{I}]$ 固定时, $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 从 4% 逐步增加至 38%, 聚合产物分子量分布保持在 1.38 至 1.42 之间,可以认为没有明显影响.

4. $[\text{MMA}]/[\text{I}]$ 对诱导期和分子量分布的影响

GTP 中产物分子量是由 $[\text{MMA}]/[\text{I}]$ 来控制的,当 $[\text{cat}]/[\text{I}]$ 固定时,随着 $[\text{MMA}]/[\text{I}]$ 的增加,诱导期逐步增长,分子量分布也变宽(见表 2),因单体量固定时,引发剂和催化剂浓度均相对地降低,使引发速度减慢,诱导期就增长.只有当引发速度大于链增长速度时才可能得到分散性较小的聚合物.表中 6 号样引发剂低于 0.02ml 时诱导期较明显增长,转化率相应较低而分散性也特别大.用此引发剂来控制 GTP 所得 PMMA,实测分子量和理论分子量总的还是比较相近,且除 6 号样外分散性也较小.

表 2 $[\text{MMA}]/[\text{I}]$ 与诱导期、分子量及其分布的关系*

编号	$[\text{MMA}]/[\text{I}]$	引发剂 (ml)	诱导期 (min)	理论 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_w \times 10^{-4}$	D	转化率 (%)
1	72.93	0.150	3.0	0.73	0.95	1.18	1.24	98
2	136.74	0.080	4.3	1.37	1.57	1.89	1.20	98
3	218.79	0.050	5.8	2.19	2.59	3.19	1.23	98
4	277.48	0.040	6.7	2.77	3.09	3.95	1.28	98
5	364.65	0.030	8.8	3.64	3.90	5.38	1.38	97
6	546.97	0.020	14	5.47	5.65	10.45	1.84	76

* 反应条件: 22°C, MMA 5ml, 催化剂: Et_4NHF_2 0.2mol/l 乙腈溶液, $[\text{cat}]/[\text{I}] = 9.35\%$

5. 单体酯基对 GTP 的影响

由表 3 看出其它甲基丙烯酸酯和 MMA 相比在 DMSB 引发剂作用的 GTP 均有诱导期变长,升温速度和反应速度降低的现象.这与文献^[3]报道的结果相同.按 Webster

的 GTP 反应机理^[1]形成六配位键过渡态时,单体酯基的增大有碍于过渡态的形成,一方面使引发速度降低,同时也使链增长速度减慢,不利于得到分散性较小的聚合物和转化率的提高。但按 EMA、BMA 和 i-BMA 的顺序,酯基逐步增大转化率又有所升高,分散性变小,这可能和增长链的柔顺性增加有关,因酯基增长柔顺性较大的增长链与单体碰撞几率也增加。

表 3 甲基丙烯酸酯酯基对 GTP 的影响*

单 体	诱导期 (min)	升温速度 (°C/s)	转化率 (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	D
MMA	1.5	7	98	2.70	3.30	1.22
EMA	2.2	3	78	1.79	2.48	1.38
BMA	2.8	2	82	2.85	3.68	1.29
i-BMA	3.5	1.5	90	2.62	3.16	1.20

* 单体 5ml, 引发剂 (DMSB) 0.05ml, 催化剂 Et_3NHF_2 0.1mol/l DMF 溶液 0.1ml, 25°C

参 考 文 献

- [1] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., Rajanbahu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5706
- [2] 潘容华, 夏海平, 厦门大学学报(自然科学版) **1987**, 26(4), 474
- [3] 邹友思, 潘容华, 厦门大学学报(自然科学版) **1989**, 28(1), 70

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A NEW INITIATOR FOR GTP —1-(N,N-DIMETHYLAMINO)-TRIME- THYLSILOXY BUTENE-1

PAN Ronghua, ZOU Yousi, LAI Dengying

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

ABSTRACT

A new initiator for group transfer polymerization—1-(N, N-dimethylamino)-1-trimethylsiloxy butene-1 has been synthesized. The initiation activity of the new initiator, the effect of the catalyst/initiator ratio and monomer/initiator ratio on the rate of reaction and molecular weight distribution have been investigated. PMMA with narrow molecular weight distribution and predetermined molecular weight were obtained.

Key words Group transfer polymerization, 1-(N, N-dimethylamino)-1-trimethylsiloxy butene-1, Methyl methacrylate