

· 研究简报 ·

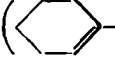
## 基团转移聚合中分子量和分子量分布的研究\*

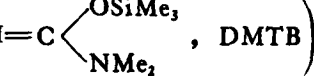
邹友思 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 邮政编码: 361005)

**关键词** 基团转移聚合、分子量、分子量分布、聚甲基丙烯酸酯

基团转移聚合的主要优点是能在室温下进行甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和丙烯腈等极性单体的控制聚合, 得到实测分子量和理论分子量相近的、多分散指数较小的聚合物。对于每一种新发现的引发剂和催化剂组成的引发-催化体系, 亦是在高转化率的前提下, 视其实测分子量和理论分子量的相符程度和多分散指数的大小而评判其优劣。目前已报道的有关控制分子量及多分散指数的工作, 大多限于研究催化剂含量的影响<sup>[1-3]</sup>。而反应条件如温度、溶剂种类、单体位阻、单体和引发剂的比例等对分子量和多分散指数的影响, 聚合过程多分散指数的变化均较少系统报道。由于反应条件的改变往往使同一种引发-催化体系进行的聚合产生完全不同的结果, 研究和掌握这些规律, 对基团转移聚合的基础理论和应用研究有重要作用。本文以三种不同的引发-催化体系研究了甲基丙烯酸酯基团转移聚合中分子量和分子量分布的控制问题。发现催化剂的含量影响分子量控制的精确度和多分散指数; 多分散指数随着单体和引发剂比例的上升而增大; 提高初始温度有利于获得多分散指数较小的聚合产物; 介电常数大的溶剂使产物的多分散指数增大; 聚合过程中分子量随转化率的提高而增大, 多分散指数基本保持不变, 具有明显的活性聚合特征。

引发剂的制备: 1-三甲硅氧基环己烯 (-OSiMe<sub>3</sub>, TSCH) 的制备同文献

[4]。1-二甲氨基-1-三甲硅氧基丁烯-1 (, DMTB) 和 2-

乙基-3-乙氧基-3-三甲硅氧基丙烯酸乙酯 (EtO<sub>2</sub>C(Et)C=C(OEt)OSiMe<sub>3</sub>, EETSA) 分别以 N,N-二甲基丁酰胺和乙基丙二酸二乙酯为原料, 参照文献 [5] 的方法合成, 均经 <sup>1</sup>H-NMR 和 IR 确证。b.P: DMTB, 50—52°C/13.3Pa; EETSA, 80—85°C/53.3Pa。

催化剂的制备: Et<sub>4</sub>NHF<sub>2</sub>(TEABF) 的制备同文献 [6], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TBABB) 的制备同文献 [7]。

单体和溶剂的纯化、仪器干燥、聚合步骤等均同文献 [6]。

测定: 平均分子量和多分散指数 *D* 用 Waters 208 型 GPC 仪测定。THF 为淋洗剂, 流速 1.2 ml/min, 测定温度 25°C。

控制误差:

规定

\* 1990年12月13日收到; 国家自然科学基金资助项目; 苏汉忠和赖登颖参加部分工作。

$$\text{控制误差} = \frac{|\text{实测 } \bar{M}_n - \text{理论 } \bar{M}_n|}{\text{理论 } \bar{M}_n} \times 100\%$$

以控制误差表示理论分子量和实测分子量的相近程度。

### 1. 催化剂含量 ([cat])

在基团转移聚合中,催化剂起着十分重要的作用。随着催化剂含量的提高,诱导期缩短,聚合速率加快,这是各种不同的引发-催化体系的共同特征。而催化剂含量对分子量和多分散指数的影响则和引发剂的活性有较大的关系。对于活性较低的引发剂 TSCH, 催化剂 TBABB 的含量明显影响聚合物的分子量和多分散指数。在 0.0015—0.0035 mol/L 的含量范围内,聚合产物的多分散指数较小,理论分子量和实测分子量相近,见图 1。对于活性较高的引发剂 DMTB, 在所研究的范围内,催化剂 TEABF 的含量对产物的多分散指数基本上无影响,  $D$  均为 1.3 左右。但随着催化剂含量偏离 0.008—0.012 mol/L 的范围,产物的实测分子量和理论分子量(虚线所示)的偏差就显著增大(图 2)。当催化剂含量过低时,被活化的引发剂减少,致使分子量增大;催化效率的低下同时使引发速率小于或等于链增长速率,多分散指数增大。而当催化剂含量过高时,又易使引发剂或活性链发生异构化<sup>[3]</sup>,亦得不到理想的分子量及多分散指数。虽然理论分子量是按单体和引发剂的比例计算的,但每一个引发-催化体系均有一个有利于控制聚合的最佳催化剂含量范围,而这个范围往往比取得高转化率所需的催化剂含量范围窄。

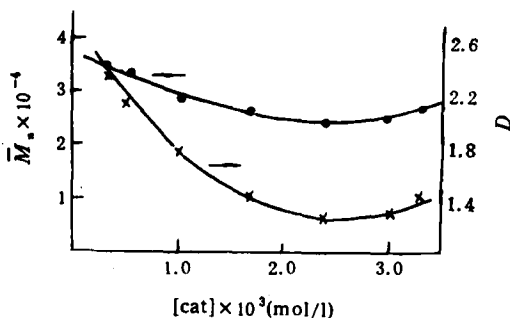


图 1 催化剂含量对分子量和多分散指数的影响

引发剂: TSCH, 0.01mol/L 催化剂: TBABB  
单体: MMA, 2.2mol/L 温度: 25℃

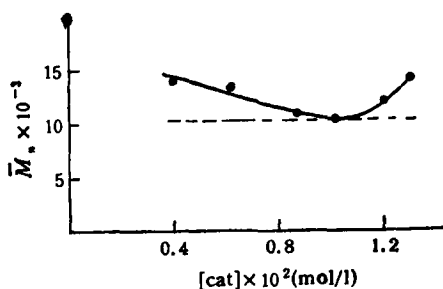


图 2 催化剂含量对分子量的影响

引发剂: DMTB, 0.04mol/L 催化剂: TEABF  
单体: MMA, 4mol/L 温度: 25℃。  
(—)实测分子量, (----)理论分子量

### 2. 单体和引发剂比例 (M/I)

和阴离子聚合一样,基团转移聚合的理论分子量由单体和引发剂的比例所决定,理论  $\bar{M}_n = M/I$ 。随着  $M/I$  值的提高,体系中的引发剂浓度和催化剂浓度相应降低,引发速度减慢,反映在诱导期的延长上;同时,数量较少的引发剂所生成的活性链遇微量杂质而中止的比例增大,均体现在多分散指数的增大,见表 1 的 3、6、8 号。控制误差来自两方面,一、引发剂纯度未达 100%, 还未能准确测定其浓度。二、在实际操作中,不可能保证聚合体系的绝对无水,必然要损耗掉一小部分引发剂,结果使实测分子量普遍大于理论分子量,随着  $M/I$  的增大,控制误差也随之上升。

### 3. 聚合温度

表 1 MMA 的控制聚合结果\*

号 数	引发-催化体系	理论 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	控制误差(%)	D
1	EETSA-TEABF	0.39	0.44	12	1.14
2	EETSA-TEABF	0.45	0.55	22	1.19
3	EETSA-TEABF	0.60	1.10	83	1.54
4	DMTB-TEABF	1.36	1.57	15	1.20
5	DMTB-TEABF	2.14	2.60	21	1.27
6	DMTB-TEABF	4.04	5.66	40	1.84
7	TSCH-TBABB	3.50	4.12	17	1.7
8	TSCH-TBABB	7.80	10.06	29	2.4

\* 催化剂和引发剂之比  $[cat]/[I] = 9.4\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$

基团转移聚合一般在室温下进行。对于活性较低的引发-催化体系,由于所需的活化能较高<sup>[6]</sup>,提高聚合温度有利于缩短诱导期,加快聚合速度,减小多分散指数,如图 3 所示。多分散指数和聚合速率成反比说明提高聚合起始温度对链引发的促进作用比对链增长的大,有利于  $k_{\text{引发}} > k_{\text{增长}}$ ,得到多分散指数较小的聚合产物。用 DMTB-TEABF 引发-催化体系进行的基团转移聚合亦有多分散指数随温度的升高而减小的现象。提高聚合温度对产物的分子量没有明显影响,只是缩短了到达平衡分子量的时间。

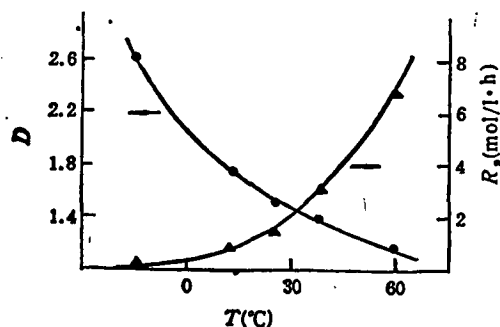
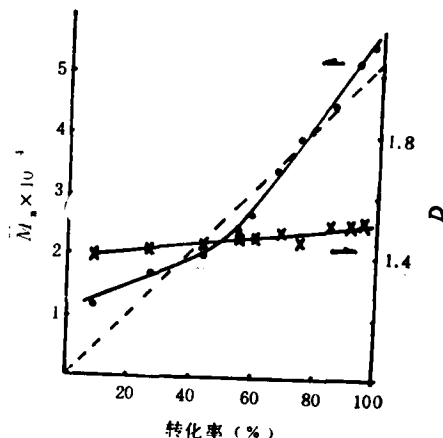


图 3 温度对多分散指数和聚合速率的影响

引发剂: TSCH, 0.1mol/L 催化剂: TBABB,  
0.015mol/L 单体: MMA, 8mol/L

图 4 聚合过程  $\bar{M}_n$  和 D 的变化

(●) 实际聚合曲线; (---) 标准活性聚合曲线; (×) 多分散指数曲线

引发剂: TSCH, 0.01mol/L, 催化剂: TBABB,  
0.001mol/L, 单体: MMA, 5mol/L, 30°C

#### 4. 溶剂

一般认为,负离子催化的基团转移聚合使用极性或非极性的溶剂,而以极性的为好。常用的有 THF 等。但极性太大的溶剂如 DMF 却使控制误差和多分散指数增大(表 2),不利于控制聚合。DMF 属于典型的偶极非质子溶剂,较高的极性可能不利于催化剂和引发剂的络合或过渡态的形成<sup>[6]</sup>。聚合产物的多分散指数和所用溶剂的极性大小成正比,两种引发剂均呈现了相同的趋势。

表 2 溶剂极性对控制聚合的影响\*

号 数	溶 剂	介电常数	引发剂	理论 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	控制误差 (%)	D
1	苯	2.28	EETSA	0.65	0.41	35	1.11
2	四氢呋喃	7.58	EETSA	0.63	0.49	22	1.12
3	二甲基甲酰胺	37.8	EETSA	0.63	1.09	73	1.64
4	乙酸乙酯	6.02	DMTB	1.06	1.31	22	1.28
5	四氢呋喃	7.58	DMTB	1.07	1.56	45	1.41
6	二甲基甲酰胺	37.8	DMTB	1.09	1.61	47	1.59

\* 单体: MMA, 4.2mol/L, 引发剂浓度: 0.04mol/L, 催化剂: TEABF, 0.004mol/L, 25°C

### 5. 单体酯基位阻

文献[6]已报道了随着单位酯基位阻的增大,基团转移聚合的诱导期加长,聚合速率降低。同样在四个碳的范围内,酯基位阻的增大对分子量和多分散指数却没有产生规律性的影响(表3)。

表 3 甲基丙烯酸酯的基团转移聚合\*

号 数	单 体	引发剂	催化剂	理论 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	实测 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	D
1	MMA	TSCH	TBABB	1.50	2.22	1.31
2	BA	TSCH	TBABB	1.02	1.49	1.33
3	MMA	DMSB	TEABF	2.12	2.70	1.22
4	EMA	DMSB	TEABF	1.63	1.79	1.38
5	BMA	DMSB	TEABF	1.71	2.84	1.29
6	i-BMA	DMSB	TEABF	2.05	2.62	1.20

\* [cat]/[I] = 0.043, 25°C

### 6. 聚合过程分子量和多分散指数的变化

作为极性单体的一种活性聚合方式,基团转移聚合过程中聚合物的分子量随着单体转化率的提高而增大,多分散指数通常保持不变<sup>[1]</sup>或略有增加(图4)。由于分子量对转化率的增长曲线不经过圆点,认为有小部分偏离了用虚线表示的活性聚合标准曲线。用其它引发-催化体系进行的基团转移聚合也发现了这种偏离<sup>[2]</sup>。在转化率达50%以前,分子量的增长较慢。

### 参 考 文 献

- [1] Sogah D. Y., Hertler W. R., Webster O. W., Cohen G. M., *Macromolecules*, 1987, 20, 1473
- [2] Schubert W., Sitz H.-D., Bandermann F., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 2193
- [3] 邹友思、夏海平、潘容华, *高分子学报*, 1990, 4, 481
- [4] 邹友思、潘容华, *高分子学报*, 1991, 4, 398
- [5] Ainsworth C., Chen F., Kuo Y. N., *J. Organometal. Chem.*, 1972, 46, 59
- [6] 邹友思、潘容华, *厦门大学学报(自然科学版)*, 1989, 1, 70
- [7] Dicker I. B., Cohen G. M., Farnham W. B., *polym. Prepr.*, 1987, 28(1), 106
- [8] 邹友思、潘容华, *高分子学报*, 1991, 5, 621

## THE CONTROL OF MOIECULAR WEIGHT AND LOW POLY-DISPERSITY IN GROUP TRANSFER POLYMERIZATION

ZOU Yousi PAN Ronghua

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

### ABSTRACT

Group transfer polymerization of methacrylates with 1-trimethyl siloxy cyclohexene (TSCH), 1-(N,N-dimethyl amino)-1-trimethylsiloxy butene-1 (DMTB) and ethyl 2-ethyl-3-ethoxy-3-trimethyl siloxy acrylate (EETSA) as initiators,  $\text{Bu}_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$  and  $\text{Et}_4\text{NHF}_6$  as catalysts was investigated. The dependence of the control of molecular weight and low polydispersity on the catalyst concentration, monomer/initiator ratio, reaction temperature, solvent, steric hindrance of methacrylates, the course of the reaction has been studied. Polydispersity decreases with decreasing of induction periods. When  $\text{Et}_4\text{NHF}_6$  concentration is 0.008—0.012 mol/L, molecular weight control is good.

**Key words** Group transfer polymetrization, Molecular weight, polydispersity