

·研究简报·

吡啶类试剂调节 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 引发苯乙烯正离子聚合研究*

冉 奋 吴一弦** 邱迎昕 黄 丽 武冠英

(北京化工大学 教育部“可控聚合反应科学与技术基础”重点实验室 北京 100029)

关键词 正离子聚合, 苯乙烯, 聚苯乙烯, 吡啶

1988年, Kennedy等^[1-3]首先实现了由 BCl_3 共引发的苯乙烯(St)及其衍生物活性正离子聚合, 但所得聚合产物的分子量分布宽($M_w/M_n = 5 \sim 6$). 苯乙烯活性正离子聚合的共引发剂由 BCl_3 扩展到 SnCl_4 、 TiCl_4 ^[4-7] 和 $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$. 对于 TiCl_4 共引发的 St 活性正离子聚合, 所用引发剂为 2, 4, 4-三甲基-2-氯戊烷(TMPCl)和 1-苯基氯乙烷(1-PhEtCl), 并需要加入一定量的 2, 6-二叔丁基吡啶(DtBP)、N, N-二甲基乙酰胺(DMA)、六甲基磷酰胺(HMPA)、丁醚(Bu_2O)等亲核试剂或盐 $n\text{-Bu}_4\text{NX}$, 才能实现活性聚合, 分子量分布相对较窄($M_w/M_n = 1.6 \sim 1.8$). 水作为引发剂来引发 St 正离子聚合的研究报道较少^[8,9].

关于外加亲核试剂在聚合体系中对异丁烯正离子聚合反应的机理, 目前主要有 4 种代表性的观点^[10] (1) 碳正离子稳定化作用, 即外加亲核试剂通过与碳正离子直接络合或与 Lewis 酸络合或参与引发过程产生活性中心等途径起到稳定化作用; (2) 质子捕获作用, 即亲核性试剂捕获质子, 抑制质子的不可控引发和链转移反应; (3) 增长链表观稳定作用, 即亲核试剂降低了增长速率与引发速率之比, 提高引发效率, 降低增长速率, 降低分子量分布; (4) 抑制自由离子增长作用, 即亲核试剂与质子源和 Lewis 酸反应, 生成同负离子, 产生同离子效应, 抑制自由离子活性中心的引发增长作用.

本研究组曾采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ /给电子体(ED)体系引发异丁烯(IB)控制正离子聚合, 得到窄分子量分布的聚合产物($M_w/M_n = 1.18 \sim 1.21$)^[11], 采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ /吡啶体系引发 St 实现控制正离子聚合, 得到较窄分子量分布($M_w/M_n = 1.5 \sim 1.8$)的聚合产物. 为了研究吡啶及其衍生物在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$

体系中引发 St 控制正离子聚合中的重要作用, 本文将研究对比 Py(吡啶)、MPy(2-甲基吡啶)和 DMPy(2, 6-二甲基吡啶)对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 St 正离子聚合反应的调节作用及其机理.

1 主要原料

苯乙烯(St), 聚合级, 北京燕山石化公司, 采用液态计量加料. 四氯化钛(TiCl_4), 纯度为 99.9%, 北京益利精细化学品有限公司. 二氯甲烷(CH_2Cl_2)、正己烷(Hex)、Py、MPy 和 DMPy, AR, 北京益利精细化学品有限公司, 分别在高纯氮气保护下加氢化钙回流数小时后, 使用前蒸馏. 乙醇, AR, 北京益利精细化学品有限公司. 氢氧化钠, AR, 北京益利精细化学品有限公司.

2 聚合反应

苯乙烯正离子聚合反应的整个操作过程都是在氮气保护下进行, 聚合反应所用的所有配料瓶、加料管、反应瓶等经过抽真空、高温烘烤和充氮处理, 反复 4 次. 按一定量配置 St 与 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V)的混合溶液($[\text{St}] = 1.0 \text{ mol/L}$), 在混合溶液中加入一定量的 ED(Py、MPy、DMPy), 混合均匀后, -60°C 下恒温 30 min 后, 分别加入一定量的 TiCl_4 溶液($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \text{ mol/L}$), 聚合开始, 反应到规定时间后, 加入 5 mL 含 1 wt% NaOH 的乙醇/水(V/V = 1/1)混合溶液终止聚合, 聚合产物经过脱除溶剂及未反应的苯乙烯后, 经多次水洗纯化后, 40°C 下真空干燥至恒重, 并称重计算转化率.

3 测试与产物表征

采用 SF-6 型微量水份测定仪测定体系中水的含量. 采用美国 Waters 公司 717-2410-996 型 GPC 仪测定聚苯乙烯的数均分子量和分子量分布, 以四氢呋喃作为流动相流速为 1.0 mL/min , 标准样品 PS 作为校正曲线, 在 25°C 下进行测定.

4 吡啶类试剂对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯正离子聚合的影响

-60℃下, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 St 于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V) 混合溶剂中进行正离子聚合, 反应速率较快、过程难以控制, 聚合产物 PS 的分子量分布宽, 甚至出现双峰分布, 分布指数 M_w/M_n 达到 5.04, 这可能是由于在该传统正离子聚合体系中存在不可控引发和严重链转移反应有关。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 St 聚合中引入少量 Py、MPy 或 DMPy, 它们对聚合反应的影响极为明显, 聚合速率均明显降低。见图 1 所示, 随着 DMPy 加入量增加, 聚合反应转化率降低, 其降低的程度随 $[\text{TiCl}_4]$ 降低而增大。

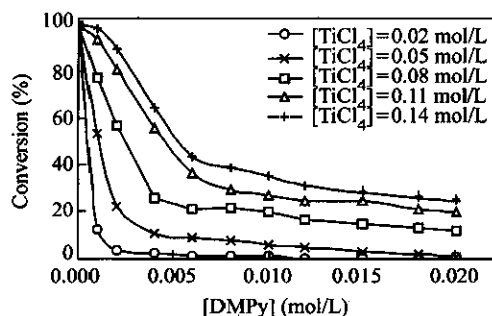


Fig. 1 Styrene conversion as function of $[\text{DMPy}]$ at different $[\text{TiCl}_4]$
 $[\text{St}] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V), $T_p = -60^\circ\text{C}$, $t_p = 25 \text{ min}$

在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 St 聚合中引入少量吡啶类试剂 Py、MPy 或 DMPy, 聚合产物 PS 的 GPC 谱图曲线呈较对称的单峰分布, 分子量分布明显变窄, 分布指数 M_w/M_n 为 1.7 ~ 2.0 之间, 如图 2 所示, 相对而言, MPy 体系所得聚合物的分子量分布略有偏宽。因此, 吡啶类亲核试剂对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 St 正离子聚合起到重要作用。

在 3 种吡啶类试剂作用下的 St 正离子聚合中, 聚合反应转化率随时间逐渐增加, 聚合物的数均分子量 (M_n) 均随单体转化率呈线性增加 (见图 3)。对于加入 Py 的聚合体系, 聚合物的分子量分布指数随转化率增加而变化不大 ($M_w/M_n = 1.77 \sim 1.95$); 对于加入 MPy 的聚合体系, 聚合物的分子量分布指数随转化率增加有增加趋势, M_w/M_n 大约在 1.9 ~ 2.5 之间变化; 对于加入 DMPy 的聚合体系, 聚合物的分子量分布指数基本保持不变 (M_w/M_n 约为 1.8)。

- a) In the absence of Pys: $M_n=25415$, $M_w/M_n=5.04$
 b) $[\text{Py}]=0.0031 \text{ mol/L}$, $M_n=50201$, $M_w/M_n=1.77$
 c) $[\text{MPy}]=0.005 \text{ mol/L}$, $M_n=61787$, $M_w/M_n=1.97$
 d) $[\text{DMPy}]=0.006 \text{ mol/L}$, $M_n=79995$, $M_w/M_n=1.84$

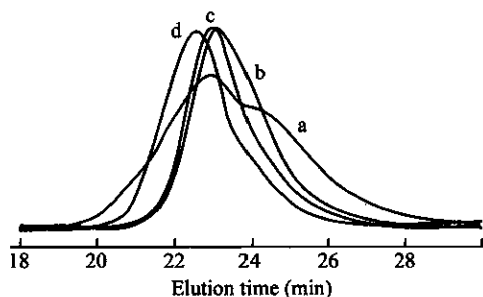


Fig. 2 GPC traces of PS obtained by $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ initiating system in the absence of and in the presence of Pys

a, d) $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$; b) $[\text{H}_2\text{O}] = 1.17 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.06 \text{ mol/L}$; c) $[\text{H}_2\text{O}] = 0.61 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.06 \text{ mol/L}$

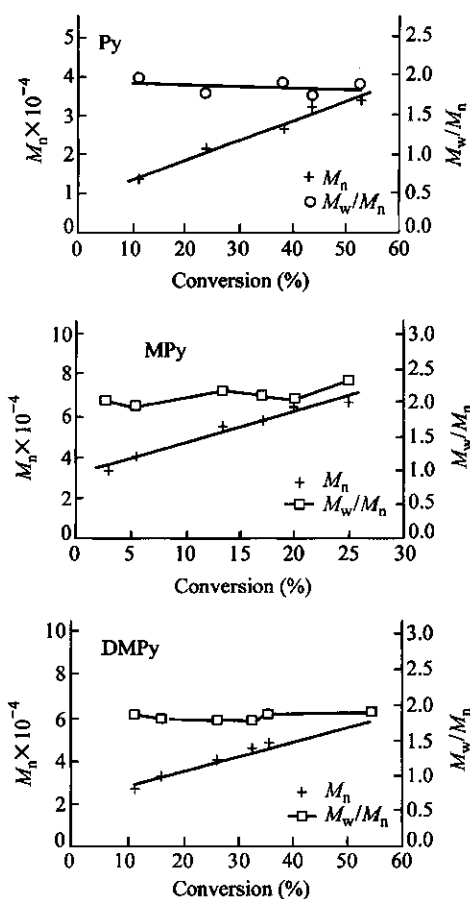


Fig. 3 Molecular weight and its distribution as function of styrene conversion

Py: $[\text{H}_2\text{O}] = 1.17 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[\text{Py}] = 0.012 \text{ mol/L}$; MPy: $[\text{H}_2\text{O}] = 0.65 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{MPy}] = 0.0065 \text{ mol/L}$; DMPy: $[\text{H}_2\text{O}] = 0.87 \text{ mmol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.06 \text{ mol/L}$, $[\text{DMPy}] = 0.001 \text{ mol/L}$; Others are shown in Fig. 1.

5 吡啶类试剂的作用机理

TiCl₄ 或碳正离子中心产生作用:

亲核试剂 Py 中氮原子含有孤对电子, 可与

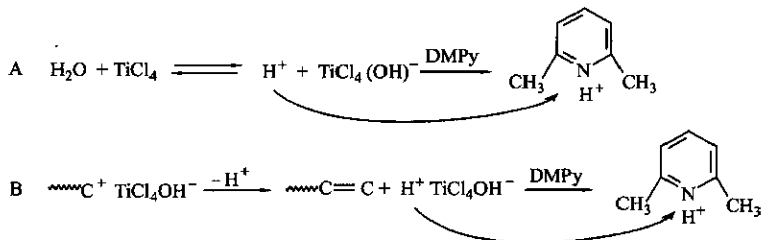


由此降低了碳正离子活性中心的正电性, 使得增长活性中心有足够的稳定性, 在减少副反应的同时保持足够的亲电性, 使单体能顺利插入增长. 因此, 在 H₂O/TiCl₄ 引发苯乙烯的正离子聚合中, 少量的亲核试剂 Py 对聚合反应速率和产物 PS 的分子量与分子量分布起到明显的稳定和调节作用, 分子量分布指数通常为 1.8 左右.

与 Py 相比, MPy 中氮原子邻位上甲基的存在, 其超共轭效应使其更趋于与 TiCl₄ 络合反应或与碳正离子活性中心作用, 有利于降低碳正离子的正电性和调节聚合反应的作用, 但也使得其与 TiCl₄ 络合反应和与碳正离子活性中心作用时带来空间位阻. MPy 中 N-邻位甲基的空间位阻效应是影响 MPy 调节聚合反应的重要因素. 即使在相

对较大 MPy 用量下 ([MPy] = 0.005 mol/L), 聚合产物的 GPC 峰形对称性也较差, 分子量分布也相对较宽 ($M_w/M_n = 1.97$). 但若在聚合体系中再适当增加 MPy 用量 ([MPy] = 0.01 mol/L), 则也可达到进一步使聚合物的分子量分布变窄 ($M_w/M_n = 1.72$).

DMPy 分子中 N 原子邻位有两个甲基, 亲核性相对更强, 具有与 TiCl₄ 或活性中心碳正离子间的更强作用的能力, 但同时由于更大的位阻效应, 一定程度上限制了其与 TiCl₄ 或活性中心碳正离子间的实际作用, 同时发挥对聚合体系中不可控质子引发和链转移反应中产生自由质子的捕获作用, 从而抑制了部分不可控引发和链转移后引起的无规律的链再增长反应, 反应式如下:



因此, 对于加入 DMPy 的聚合体系, 即使其加入量很少 ([DMPy] = 0.001 mol/L), 但也可对聚合反应起到有效的调节作用, 聚合反应速率明显降低, 聚合物的分子量分布较窄, 分布指数为 1.76.

综上所述, 在 H₂O/TiCl₄ 体系引发苯乙烯的碳正离子聚合中, 加入少量的吡啶类亲核试剂 (如 Py、MPy 和 DMPy), 均可使聚合反应速率明显降低, 转化率随反应时间的延长而缓慢增加, 所得产物 PS 的平均分子量增加, 分子量分布得到明显改善, 分布指数达到 1.75 左右. Py、MPy 和 DMPy 对 H₂O/TiCl₄ 体系引发苯乙烯的控制碳正离子聚合

起到重要作用, 但是它们的作用机理与吡啶分子中 N 原子邻位取代有关. Py 和 MPy 主要通过和碳正离子活性中心作用来降低碳正离子的正电性, 达到稳定活性中心和减少副反应的目的. 与 Py 相比, MPy 结构中取代甲基的空间位阻效应, 使得要达到与 Py 相近的对聚合反应调节效果, 其用量需相应增加. DMPy 因结构中 2,6-位甲基取代而具有亲核性和捕捉质子的双重能力, 更有效地减少链转移和链终止等副反应, DMPy 用量相对较少时就可达到使分子量分布变窄的目的.

REFERENCES

- 1 Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 19:21 ~ 28
- 2 Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 19:29 ~ 34
- 3 Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 19:35 ~ 41
- 4 Fodor Z, Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1993, A30:349 ~ 363
- 5 Nagy A, Majoros I, Kennedy J P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35:3341 ~ 3347
- 6 Storey R F, Jeskey S J. Polym Prepr, 2000, 41:1895 ~ 1896
- 7 Kostjuk S V. Polym Bull, 2004, 51:277 ~ 283
- 8 Kwon O S, Cho C G, Choi B S, Choi S K. Macromol Chem Phys, 1994, 195:2187 ~ 2194
- 9 Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P, Hage W G. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1991, 29:421 ~ 426
- 10 Zhu Han(朱寒), Wu Yixian(吴一弦), Xu Xu(徐旭), Wu Guanying(武冠英). Polym Bull(高分子通报), 2004, (3):1 ~ 7
- 11 Wu Y X, Tan Y X, Wu G Y. Macromolecules, 2002, 35:3801 ~ 3805

CARBOCATIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE WITH $H_2O/TiCl_4$ INITIATING SYSTEM IN THE PRESENCE OF PYRIDINE AND ITS DERIVANTS

RAN Fen, WU Yixian, QIU Yingxin, HUANG Li, WU Guanying

(Beijing University of Chemical Technology, The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,
Ministry of Education, Beijing 100029)

Abstract The carbocationic polymerization of styrene (St) initiated by $H_2O/TiCl_4$ system was conducted at $-60^\circ C$ in dichloromethane (CH_2Cl_2)/hexane (n -Hex) (50/50 V/V) in the presence of pyridine (Py), 2-methyl pyridine (MPy) and 2,6-dimethyl pyridine (DMPy). A desirable polymerization process with a relative slow polymerization rate and PS products with relatively narrow molecular weight distribution (MWD, M_w/M_n ca. 1.8) were obtained. Py and its derivants and/or their complexes with Lewis acid $TiCl_4$ interact with the growing chain end to reduced its "cationicity" and thus to decrease the polymerization rate, suppress chain transfer and termination reactions and narrow MWD. The experimental results also show that the monomer conversion as well as the molecular weight of polymer products increased but MWD almost kept unchanged with polymerization time. The number-average molecular weight of polymer increased linearly with monomer conversion but the line did not pass through the origin.

Key words Carbocationic polymerization, Styrene, Polystyrene, Pyridine