

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 阳离子引发体系 引发 1,3-戊二烯聚合*

邓建国 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 研究了三氟甲基磺酸三甲基硅酯/三氯化锑($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$)复合引发体系对 1,3-戊二烯的聚合行为. 在 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 引发剂中加入 SbCl_3 后, 使聚合反应速率提高了 2.4 倍, 产率从 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 引发的 55% 提高到 80% 以上, 分子量提高 1.7 倍. 在聚合体系中加入酮类后, 产率和分子量相对于 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 配比为 0.2:1 时引发所得聚合物均呈下降趋势; 但对不同的酮来说, 随着酮的位阻的增大, 聚合物的产率和分子量均增大. 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图和红外谱图数据均证明该聚合反应是通过 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 与体系中残存的水水解所形成的质子酸 HOSO_2CF_3 与 SbCl_3 反应所形成的复合体系引发进行的.

关键词 三氟甲基磺酸三甲基硅酯, 1,3-戊二烯, 阳离子聚合

近几年来, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 作为阳离子引发剂的研究始终是一个热门课题, 尤其在富电子单体的活性聚合中得到了广泛的研究^[1]. 继 Gong 等^[2] 首次用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 成功地引发聚合了对甲氧基苯乙烯和异丁基乙烯基醚等后; Chih-hwa 等^[3] 用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 实现了苯乙烯的聚合, 提出了聚合反应是通过 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 水解所形成的质子酸引发进行的; Cho 小组^[4] 用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{Me}_2\text{S}$ 复合体系成功地实现了甲基乙烯基醚的活性聚合, 提出了直接引发机理; 同时, 也有用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 引发内酯^[5]、四氢呋喃^[6] 的报道. 但是, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{Lewis 酸}$ 复合体系报道较少. 1,3-戊二烯(PD)是较活泼的单体, 单独的路易斯酸引发聚合时存在多种副反应, 产率低, 分子量小^[7,10]. 在本文中用 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 引发体系引发 PD 的聚合, 以抑制聚合反应中的副反应, 如交联, 聚合物之间的链转移等. 加入路易斯碱, 如酮类, 以期找到更加高效的复合引发体系.

1 实验部份

1.1 原料

三氟甲基磺酸三甲基硅酯, Fluka 试剂, 纯度 97%, 直接使用. 1,3-戊二烯(AR), 用 CaH_2 干燥并蒸馏, 分子筛干燥. 正己烷(AR), 用 CaH_2 干燥并蒸馏, 分子筛干燥. SbCl_3 (AR), 配制成甲苯溶液后使用. 2,6-二叔丁基吡啶(DtBP), Aldrich 试剂, 纯度 97%, 直接

使用. 异丙醚(AR), 用 CaH_2 干燥并蒸馏, 分子筛干燥.

1.2 聚合反应

将正己烷, 相应摩尔比的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 和 SbCl_3 依次加入一装有搅拌器, 控温装置, 回流冷凝管, 氮气出入口的 100mL 三颈瓶中, 反应瓶在 30°C 的水浴中, 恒温 5min, 加入 PD. 氮气气氛下反应 5h, CH_3OH 稀溶液终止, 洗涤分离, 减压抽空除去溶剂和水, 聚合物呈固状或浓稠液体, 用溶剂正己烷溶解后转移至试样瓶.

1.3 测试与表征

$^1\text{H-NMR}$ 用 VARIAN FT-80A 核磁共振仪测试, IR 用 NICOLET MX-1 红外分光光度仪测试, 聚合物特性粘度用乌氏粘度计在 25°C 、甲苯中测定.

2 结果与讨论

2.1 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系引发的 PD 聚合

比较 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系与 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 和 SbCl_3 对 PD 的聚合行为, 结果表明(表 1), 由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系引发 PD 聚合的产率远高于由 SbCl_3 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 单独引发的聚合反应. 由此可以认为, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系是一个较高活性的引发体系.

Table 1 The polymerization of PD initiated by SbCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ *

Initiator or initiating system	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
SbCl_3	8.0	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$	55.0	0.016
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$	80.0	0.024

* $[\text{SbCl}_3] - [(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[M] = 2.0 \text{ mol/L}$, $T: 30^\circ\text{C}$, $t: 5\text{h}$, Solvent: *n*-hexane

进一步研究了 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]/[\text{SbCl}_3]$ 对比对聚合反应的产率及聚合特性粘度的影响, 结果示于图 1 和图 2. 从图 1 看出, 复合体系提高了聚合物产率. 随着

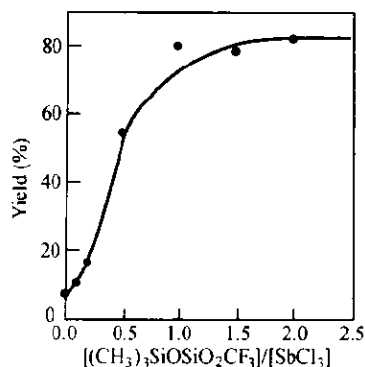


Fig. 1 Effect of $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]/[\text{SbCl}_3]$ ratio on polymer yield

$[\text{SbCl}_3] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[M] = 2.0 \text{ mol/L}$. See Table 1 for reaction conditions

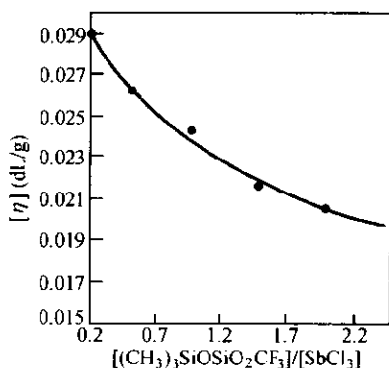


Fig. 2 Dependence of intrinsic viscosity of the PD polymer on the $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]/[\text{SbCl}_3]$ ratio

See Table 1 for reaction conditions

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]$ 的增加, 产率也随着增大, 在 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]/[\text{SbCl}_3] \geq 1$ 趋于一定值. 图 2 的结果表明了复合体系中, 随着 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3]$ 的增加, 分子量逐渐减小, 这可能是因为过量的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 可能加剧了链转移反应而导致聚合物分子量降低.

2.2 聚合反应动力学研究

图 3 是 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 复合体系引发 PD 聚合的产率和时间关系图. 由图可见, 复合体系比 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 单独引发提高了聚合反应速率. 用一级反应动力学方程 $d[M]/dt = -kt$ 来处理所得到的数据, 并以 $\lg([M]_0/[M]) - t$ 作图, 得图 4. 其斜率分别为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 引发 PD 的表现反应速率常数 k_1 和 k_2 , 由图得 $k_1/k_2 = 2.4$, 表明复合体系引发的聚合反应速率是 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 单独引发的 2.4 倍.

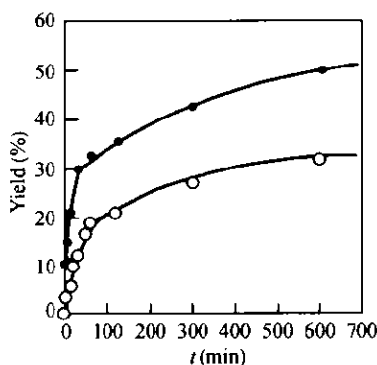


Fig. 3 Time-conversion curves for the polymerization initiated by $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (○) and $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ (●)

See Table 1 for reaction conditions

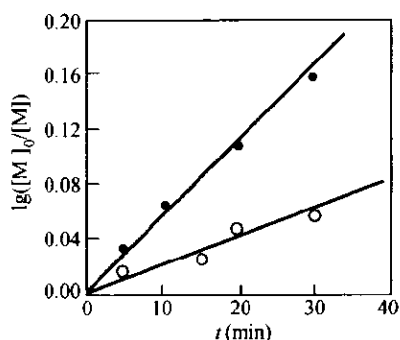


Fig. 4 Plots of $\lg([M]_0/[M])$ versus reaction time for polymerization of PD initiated by $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (○) and $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ (●)

See Table 1 for reaction conditions

2.4 酮类和 1,1-二苯基乙烯对聚合反应的影响以及聚合反应机理的探讨

Cho^[4]还将羰基化合物用于 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 引发聚合 IBVE 的聚合的反应, 实现了活性聚合. 在引发过程中, 引发剂首先与酮类加成, 打开酮类羰基的双键, 形成阳离子而引发聚合反应. 酮类作为路易斯碱仍然能够降低活性中心的活性, 不但实现了控制性引发, 而且实现了对链增长反应的控制. 为了研究聚合反应过程中正离子的状态, 我们在复合体系中加入了少量的酮类, 其结果见图 2. 由表 2 可知, 加入酮类后, 产率和分子量均下降, 但随着加入的酮类的位阻的增加, 产率和分子量均呈上升趋势, 但上升的幅度并不大. 聚合物的红外光谱中找到了酮类加成到聚合物分子链上的证据, 在 700cm^{-1} 和 760cm^{-1} 处是单取代苯的吸收峰, 图 5. 在聚合反应中加入酮类后, 加剧了聚合反应中的链转移, 导致了聚合物分子量的降低.

同时也研究了 1,1-二苯基乙烯(DPE)对聚合反应的影响, DPE 为极易加成但因位阻而不能聚合的单体. 在体系中加入 1,1-二苯基乙烯. 结果并没有提高聚合物产率和分子

量,其聚合物的红外光谱图中找到了含苯基团的证据,在 700cm^{-1} 和 760cm^{-1} 处是单取代苯的吸收峰.见图 5.但加成后并不能抑制聚合过程中的链转移反应,因而其产率和分子量不受影响.

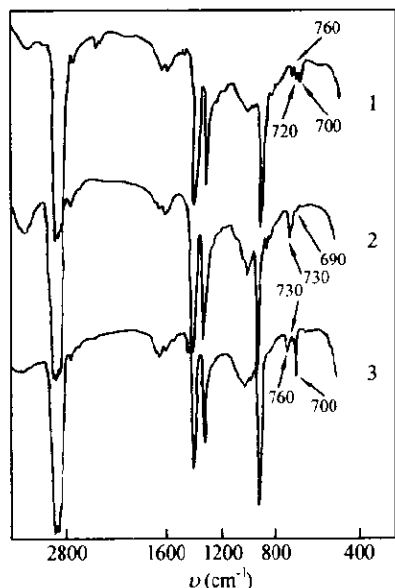


Fig. 5 The IR of polymer

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3/\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$
 (2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$
 (3) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3/\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

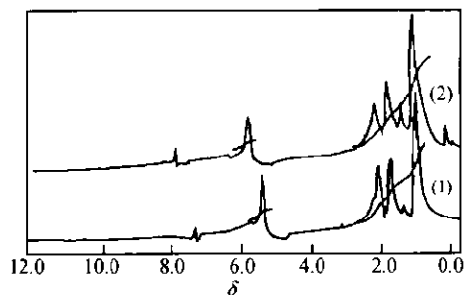


Fig. 6 The ^1H -NMR of polymer

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ (CDCl_3 as internal reference)
 (2) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ (TMS as internal reference)

Table 2 Effect of ketones on the polymerization initiated by $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3^*$

Ketone	Yield(%)	$[\eta](\text{dL/g})$
—	80.0	0.024
Cyclohexanone	73.0	0.020
Phenylmethyl ketone	76.5	0.022
Diphenyl ketone	79.0	0.023

[Ketone] = $3 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, [M] = 2.0mol/L

See for Table 1 for reaction condition

Table 3 Effect of DtBP on polymerization^{*}

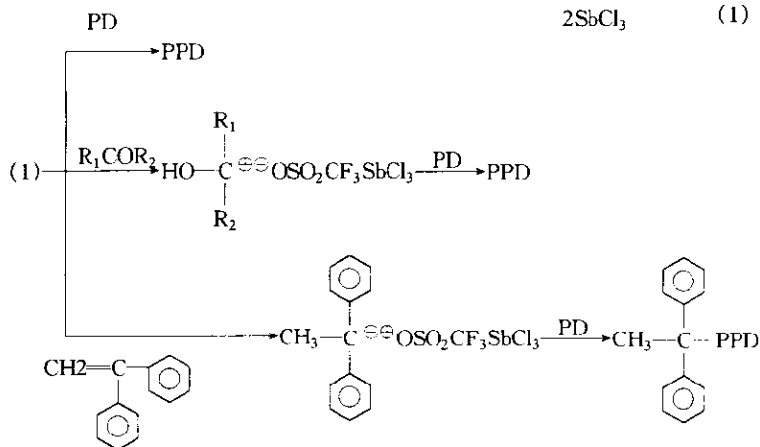
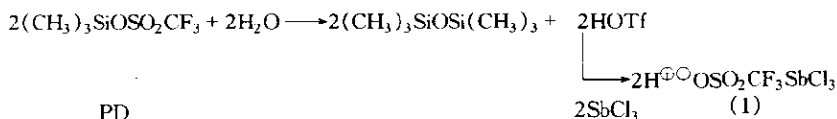
Initiator of initiating system	$[\text{DtBP}]/[\text{I}]$	Yield(%)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$	0	55.0
	0.25	31.00
	0.4	10.0
	1	0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$	2	0
	0	80.0
	0.5	68.5
	1	0
SbCl_3	1.5	0
	0	0

* $[\text{SbCl}_3] = [\text{TMSOTf}] = 3 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, [M] = 2.0mol/L

See Table 1 for reaction condition

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 的引发机理在以往的文献报道中有两种方法^[3,13],即直接引发机理和水解所形成的质子酸引发机理.直接引发机理将生成带有三甲基硅头端基的聚合物链,但是在所得到的聚合物 ^1H -NMR 图中没有发现有三甲基硅基团峰的证据.见图 6.由

此可以认为其引发机理有可能是通过 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 水解后的质子酸与 SbCl_3 反应所得到的复合体系引发进行的. 为了进一步验证这一推测, 在聚合体系中加入 2,6-二叔丁基吡啶(DtBP)来捕捉引发体系中的质子. 结果表明只有当 $[\text{DtBP}]/[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3] < 1$ 时才有聚合反应发生. 见表 3. 由于 DtBP 能定量捕捉质子, 因而也验证了引发反应为一质子引发过程:



即通过与体系中微量水水解机理进行的.

REFERENCES

- 1 Peng YuXing(彭宇行). Chemistry(化学通报), 1996, (4): 18~22
- 2 Gong M S, Hall Jr H K. Macromolecules, 1986, 19: 301~306
- 3 Chih-hwa Lin, Krzysztof M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1990, 28(7): 1771~1779
- 4 Cho C G, Feit B A, Webster O W. Macromolecules, 1992, 25(7): 2081~2085
- 5 George A Olah, Qunjie Wang. Macromolecules, 1996, 29(6): 1857~1861
- 6 Ruth Dunsing. Eur Polym J, 1988, 24(2): 145~150
- 7 Peng Yuxing, Liu Jialin, Dai Hansong. Polym Bull, 1995, 35(4): 393~397
- 8 Peng Yuxing, Dai Hansong, Cun Linfeng. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1995, 33: 2057~2061
- 9 Peng Yuxing, Shi Weimin. Polym Bull, 1996, 37(2): 149~156
- 10 Peng Yuxing, Dong Yujiao, Liu Jialin. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 903~906
- 11 Toshinobu Higashimura, Yasuhisa Kishimoto. Polym Bull, 1987, 18: 111~115
- 12 Lin C H, Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1990, 31: 599~600
- 13 Hall J H K, Padias A S, Atsumi M. Macromolecules, 1990, 23: 678~680

**THE $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$ INITIATING SYSTEM
FOR CATIONIC POLYMERIZATION
OF 1, 3-PENTADIENE**

DENG Jianguo, PENG Yuxing

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041*)

Abstract Cationic polymerization of 1, 3-pentadiene (PD) by trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$) in combination with SbCl_3 were carried out in *n*-hexane at 30°C. Addition of SbCl_3 into the $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ induced PD polymerization. The polymer yield increases from 55% to 80%, the polymerization is accelerated 2.4 times and the molecular weight of polymer is 1.7 times. Various ketones were used to mediate the initiating system $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3/\text{SbCl}_3$, the more bulky the ketone is, the higher yield and molecular weight are obtained. The $^1\text{H-NMR}$ and the IR show that the polymerization of PD was initiated by the SbCl_3 in complexation with triflic acid (HOTf) resulting from hydrolysis of $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ by adventitious water.

Key words Trimethylsilyl, Trifluoromethanesulfonate 1, 3-Pentadiene, Cationic polymerization