

三甲基硅化合物复合体系引发 1,3-戊二烯阳离子聚合研究*

邓建国

(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

彭宇行

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 研究了三甲基硅化合物,主要是三甲基硅酯和三甲基硅氯化物(TMSCl)与路易斯酸所形成的复合引发体系引发聚合,1,3-戊二烯(PD)的聚合反应行为,考察了引发体系引发PD聚合所得聚合物的产率,分子量及分子量分布,聚合反应速率和聚合反应机理等;研究了多种给电子体——醚、酮对聚合反应的影响。

关键词 1,3-戊二烯,引发体系,三氟甲基磺酸三甲基硅酯,三甲基氯硅烷,阳离子聚合

近年来,三甲基化合物,主要是三甲基酯和三甲基硅卤化物引发富电子单体的活性聚合已经有了广泛的研究^[1].在质子酸如 HOSO_2CF_3 ^[2] 和 HI/Lewis ^[3] 酸引发体系用于阳离子聚合的深入研究之后,1986年和1988年Cho和Higashimura小组根据 Me_3Si -基团可作为位阻质子进行有机化学反应的现象,先后发现了 $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (TMSOTf)^[4] 和 $\text{Me}_3\text{SiI/ZnI}_2$ ^[5] 引发体系对许多单体都具有很高的聚合活性,并对很多富电子单体实现了控制良好的阳离子活性聚合反应,并深入研究了聚合反应特点、引发机理和聚合反应机理。

硅酯引发聚合的单体多集中在富电子单体,如苯乙烯^[6],对甲氧基苯乙烯^[7],甲基乙烯基醚(IBVE)^[8],环醚,内酯^[9],THF^[10]等,最近的研究又延伸到咪唑杂环类.三甲基硅卤化物与路易斯酸极易发生络合形成复合的阳离子引发体系,如 $\text{Me}_3\text{SiI/ZnI}_2$ ^[5] 复合引发体系实现了异丁烯乙烯基醚的活性聚合,其它的引发体系 $\text{Me}_3\text{SiI/ZnX}_2$ ^[11,12] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)也有少量的相关文献报道。

我们研究了 TMSOTf 和 TMSCl 与多种路易斯酸相复合后所形成的复合体系对 PD 的聚合反应行为,初步探讨了几种给电子单体——醚、酮对聚合反应的影响,以期找到一种能有效抑制聚合反应过程中的副反应(如链转移,交联等)的高效复合引发体系,为进一步研究开发高性能的 1,3-戊二烯石油树脂提供可能。

1 实验部分

1.1 原料

三氟甲基磺酸三甲基硅酯(TMSOTf),三甲基氯硅烷(TMSCl),醋酸三甲基硅酯(TMSOAc)和甲基磺酸三甲基硅酯(TMSOCH₃),Fluka 试剂,纯度 97%,直接使用;1,3-戊二烯(PD),上海石油化工股份有限公司提供,用 CaH_2 干燥并蒸馏,分子筛干燥;2,6-二叔丁基吡啶(DTBP),Aldrich 试剂,纯度 97%,直接使用;正己烷(AR),甲苯(AR);用 CaH_2 干燥并蒸馏,分子筛干燥; AlCl_3 (AR),真空升华提纯; TiCl_4 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 BCl_3 、 SnCl_2 和 SbCl_5 均为 AR 级试剂,直接使用;乙醚、异丙醚、二氧六环、苯甲醚、环己酮等均为 AR 级试剂,减压蒸馏,分子筛干燥保存;二苯醚和二苯酮均为 AR 级试剂,直接使用。

1.2 聚合反应

将相应摩尔比的 TMSOTf (TMSCl), TiCl_4 (SbCl_5 , AlCl_3) 依次加入一装有搅拌器,回流冷凝管,氮气出入口的 100 mL 三颈瓶中,反复用氮气置换瓶中的空气后,用注射器注入一定量的正己烷(甲苯),加入设计量的给电子体;反应瓶在 30℃ 水浴中,恒温 5 min,加入 PD,氮气保护下反应 5 h,用甲醇稀溶液终止反应,洗涤、分离,减压抽空后聚合物呈固状或浓液状,用正己烷溶解后移入试样瓶。

1.3 测试与表征

¹H-NMR 用 Bruke(80 MHz)核磁共振仪测试;

IR 谱用 Nicolet MX-1(美国)红外光谱仪测试;聚合物的特性粘度用乌氏粘度计测试(25℃, 甲苯);聚合物平均分子量及分子量分布用 M244(美国)凝胶色谱仪测试.

2 结果与讨论

2.1 三甲基硅化合物与路易斯酸所形成的复合体系引发 1,3-戊二烯聚合

我们研究了三种不同的硅酯 (TMSOTf、TMSOAc、TMSOCH₃) 和 TMSCl 与多种路易斯酸相配合形成的复合体系引发 PD 聚合反应,其结果

见表 1. 从表中结果可以看出, TMSOAc、TMSOCH₃ 和 TMSOTf 三种引发剂单独对 PD 的引发效率较低, 所得聚合物分子量小, 颜色深, 不具有研究价值; 单独的 AlCl₃、TiCl₄ 对 PD 的聚合活性一般, AlCl₃ 在正己烷中引发聚合时有凝胶生成, 它们都需要进一步改进; TMSOTf/TiCl₄、TMSOTf/SbCl₅ 和 TMSOTf/AlCl₃ 复合引发体系对 PD 的聚合活性高, 产率和分子量较高, 分子量分布窄, 是较好的复合引发体系; 单独的 TMSCl 不引发 PD 聚合, 但它与 TiCl₄ 或 AlCl₃ 相配合后成为 PD 的有效引发体系.

Table 1 The polymerization of PD initiated by Me₃SiX/Lewis acids (X = OTf, OCH₃, OAc, Cl) initiating system

Initiator	-		TMSOAc		TMSOCH ₃		TMSOTf		TMSCl	
	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)
BCl ₃	8.0	-	8.0	-	26.5	0.042	69.5	0.058		
AlCl ₃	87.5*	0.078	46.5	0.049	72.5	0.065	87	0.061	92.5	0.062
									93.9*	0.049*
TiCl ₄	55	0.087	53.0	0.048	62.5	0.041	96.0	0.083	81.5	0.038
SnCl ₄	63.5	0.076	44.0	0.046	50.0	0.040	75.0	0.041		
ZnCl ₂	2	-	10.0	-	11.0	-	30.0	0.034		
SnCl ₂	2	-	6	-	12	-	44.5	0.031		
SbCl ₅	4.5	-	1.5	-	53	0.031	91.0	0.034		

[TMSOAc] = [TMSOCH₃] = [TMSOTf] = [TMSCl] = [TiCl₄] = [SbCl₅] = [AlCl₃] = 2.0 × 10⁻³ mol/L, [M] = 2.0 mmol/L; T: 30℃, t: 5h; Solvent: n-hexane

* Toluene; * Some cross-linking gel

2.2 三甲基硅化合物与相应的路易斯酸的配比对聚合反应的影响

我们研究了三甲基硅化合物与路易斯酸的对比对聚合物产率和特性粘数的影响,其结果见图 1 和图 2. 在路易斯酸中加入三甲基硅化合物能提高聚合物产率, 随着三甲基硅化合物加入量的增加, 聚合反应的产率均有不同程度的上升, 当达到一定配比后产率则趋于一平衡值; 但聚合物的特性粘数随着三甲基硅化合物量的增加而逐渐下降. 我们认为, 这主要是因为三甲基硅化合物加剧了聚合反应过程中的链转移反应, 从而使聚合物的分子量下降. 由于不同的复合引发体系初始的活化中心不同, 从而聚合物的特性粘数的下降幅度不一. 其中 TMSOTf/TiCl₄ 引发体系下降的幅度最小, 这是由于活性种中的配阴离子 TiCl₅⁻ 的负电性和体积位阻均较适宜, 在一定程度上降低了活性中心的活性, 延长了活性中心的寿命, 同时又不至于严重阻碍链的增长, 因而聚合反应的产率上升, 特性粘数

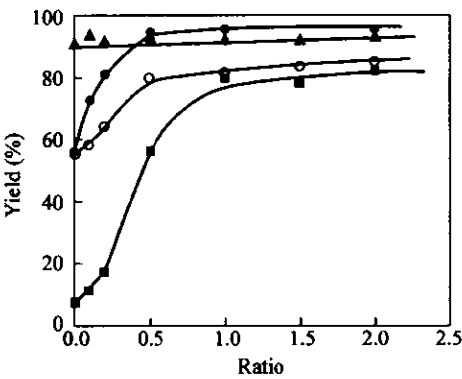


Fig. 1 Effect of the ratio of [TMSOTf or TMSCl]/[Lewis acid] on polymer yield

[TMSOTf] = [TMSCl] = 2.0 × 10⁻³ mol L⁻¹, TMSOTf/TiCl₄ (●), TMSOTf/SbCl₅ (■), TMSCl/TiCl₄ (○), TMSCl/AlCl₃ (▲)

*Toulene, see Table 1 for reaction conditions

下降较小. 图 3 所示的聚合物 GPC 图也证明了单独的 AlCl₃ 引发体系中, 加入 TMSCl 后使聚合物的分子量下降, 分子量分布变宽.

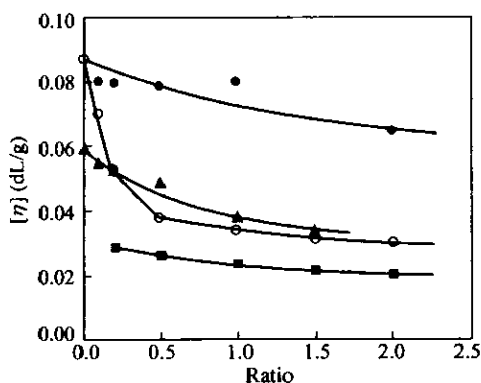


Fig. 2 Dependence of intrinsic viscosity of polymer on the ratio of $[TMSOTf \text{ or } TMSCl]/[Lewis \text{ acid}]$
 $[TMSOTf] = [TMSCl] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $TMSOTf/TiCl_4$ (●), $TMSOTf/SbCl_5$ (■), $TMSCl/TiCl_4$ (○), $TMSCl/AlCl_3$ (▲), $TMSCl/TiCl_4$ (◆)

*Toluene, see Table 1 for reaction conditions.

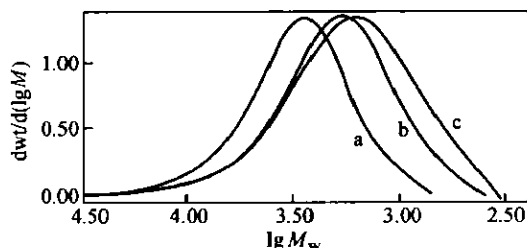


Fig. 3 The GPC curves of polymer initiated by $TMSCl/AlCl_3$ initiating system

a) $AlCl_3$; b) $TMSCl/AlCl_3$; c) $TMSCl/AlCl_3/PhOCH_3$

2.3 聚合反应速率研究

以复合体系引发 PD 聚合的产率-时间关系图见图 4. 由图可见, 复合体系比单独的相应路易斯酸引发提高了聚合反应速率. 为了定量比较它们的聚合反应速率, 我们用一级反应动力学方程 $\lg([M]_0/[M]) = kt$ ($[M]_0$ 和 $[M]$ 分别代表单体的起始浓度和反应过程中单体的瞬时浓度) 来处理所得到的数据, 并以 $\lg([M]_0/[M])$ 对时间 t 作图, 得图 5. 其斜率代表聚合反应速率常数, 从而可定量比较复合体系与单独的路易斯酸引发的聚合反应速率. 从图中可以得到, $TMSOTf/TiCl_4$ 复合体系引发的聚合反应速率是单独的 $TiCl_4$ 引发的 8.8 倍; $TMSOTf/SbCl_5$ 是 $TMSOTf$ 的 2.2 倍; $TMSCl/TiCl_4$ 是 $TiCl_4$ 的 4.5 倍. $TMSCl/AlCl_3$ 是单独 $AlCl_3$ 的 2.8 倍.

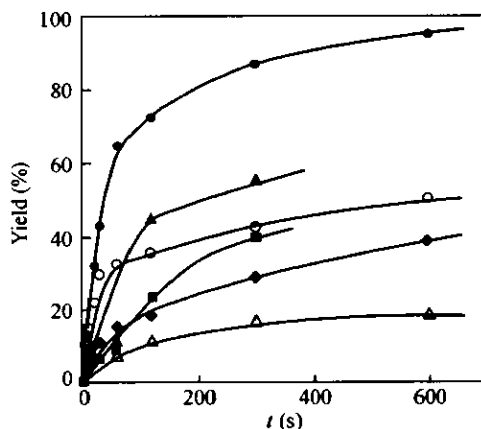


Fig. 4 Time-conversion curves for the polymerization initiated by $TMSOTf/TiCl_4$ (●), $TMSOTf/SbCl_5$ (■), $TMSCl/TiCl_4$ (○), $TMSCl/AlCl_3$ (▲), $TiCl_4$ (◆), $AlCl_3$ (△)

*Toluene, see Table 1 for other reaction conditions.

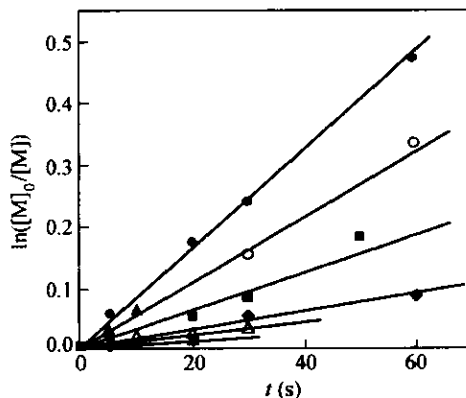


Fig. 5 Plots of $\ln([M]_0/[M])$ versus reaction time for polymerization of PD initiated by $TMSOTf/TiCl_4$ (●), $TMSOTf/SbCl_5$ (■), $TiCl_4$ (◆), $TMSCl/TiCl_4$ (○), $TMSCl/AlCl_3$ (▲), $AlCl_3$ (△)

*Toluene, see Table 1 for other reaction conditions.

2.4 给电子体(醚类、酮类)对聚合反应的影响

我们研究了多种给电子体(如醚、酮)对聚合反应的影响, 结果见表 2. 由表可见, 随着加入给电子体的亲核性的减小, 空间位阻的增加, 其对聚合反应的影响减小. 如含有二苯醚的聚合体系比含有苯甲醚的聚合体系的产率高, 平均分子量大. 亲核性较大的给电子体由于其较大的亲核性而降低了增长活性链的活性, 从而使产率和分子量降低. 但对于 $TMSCl/TiCl_4$ /二苯醚体系来说, 二苯醚一方面由于其亲核性而降低了活性链活性中心的活性, 另一方面则由于两个苯基的体积位阻而使二苯醚与活性中心的作用减弱, 达到既部分降

Table 2 Effect of ethers and ketons on the PD polymerization initiated by TMSOTf/TiCl₄, TMSOTf/SbCl₅, TMSCl/TiCl₄ and TMSCl/AlCl₃^a initiating systems

Electron-donor	TMSOTf/TiCl ₄		TMSOTf/SbCl ₅		TMSCl/TiCl ₄		TMSCl/AlCl ₃ ^a	
	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)	Yield(%)	[η](dL/g)
—	96.0	0.083	80	0.024	81.5	0.023	95	0.050
Phenylmethyl ketone	42	0.027	76.5	0.022			21.5	0.035
Diphenyl ketone	69	0.029	79.4	0.023			23.5	0.045
Cyclohexanone	39.5	0.026	73.5	0.020			11.5	0.025
THF			66.5	0.022	6.5	—	26.5	0.053
Diethyl ether			76.3	0.022	60	0.024	56.5	0.034
Phenyl methyl ether			77.5	0.024	81	0.032	83.5	0.027
Diphenyl ether			74.2	0.025	89.5	0.016	88	0.036
Diisopropyl ether			79.5	0.026	82.5	0.060	75.0	0.040
Dioxane					11	—	22	0.035

^a Toluene, section solvent

低活性链的活性,增加活性中心的寿命,同时又不至于影响链的增长,从而达到了改善聚合反应的目的.

为了进一步研究醚对 TMSCl/TiCl₄ 和 TMSCl/AlCl₃ 复合引发体系引发的 PD 聚合反应的影响,我们考察了加入异丙醚和二苯醚的量对聚合反应的影响,其结果见图 6 和图 7.由图可知,异丙醚对 TMSCl/TiCl₄ 复合引发体系引发 PD 聚合反应的产率影响不大,但却使 TMSCl/AlCl₃ 在甲苯中引发 PD 聚合的产率下降.说明其影响聚合反应的程度与活性中心的种类有关,在 TMSCl/TiCl₄ 体系中,其配阴离子为 TiCl₄⁻,在 TMSCl/AlCl₃ 复合体系中则为 AlCl₄⁻,TiCl₄⁻ 的体积位阻比 AlCl₄⁻ 大,有利于电荷的分散.有异丙醚存在时聚合物的特性粘

数下降;二苯醚使 TMSCl/TiCl₄ 引发的 PD 聚合反应的产率在配比小于 2 时上升,大于 2 后基本上趋于一个平衡值,特性粘数在配比大于 1 时上升,大于 1 后下降.这主要是因为异丙醚的亲核性比二苯醚大,它与活性链增长活性中心的活性的作用比二苯醚更为强烈,更多地降低了活性链的活性,阻碍了活性链的增长,从而使聚合物分子量降低更为显著.二苯醚的二个苯基基团的空间位阻使二苯醚相对于异丙醚来说,较难靠近活性链增长活性中心,从而一方面因其亲核性降低了活性链的活性,增长了活性链的寿命,另一方面由于其较大的空间位阻减弱了它与活性中心的作用,从而使其不至于影响活性链的增长,而使 TMSCl/

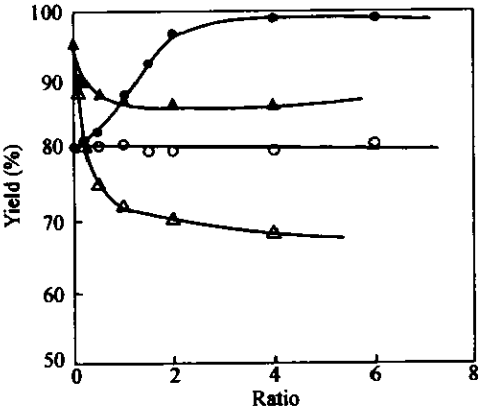


Fig. 6 Effect of [ROR']/[TMSCl] ratio on polymer yield
TMSCl/TiCl₄/diisopropyl ether (○), TMSCl/TiCl₄/diphenyl ether (●), TMSCl/AlCl₃/diisopropyl ether^a (△), TMSCl/AlCl₃/diphenyl ether^a (▲)

^a Toluene, see Table 1 for reaction condition.

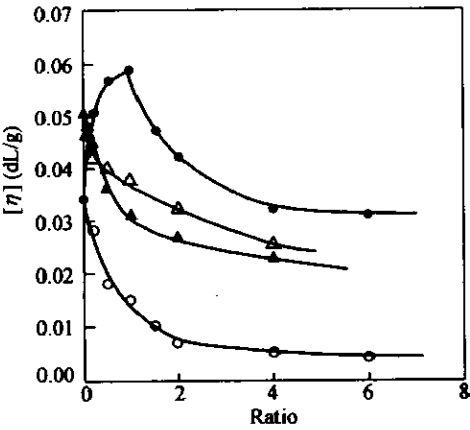


Fig. 7 Effect of [ROR']/[TMSCl] ratio on the intrinsic viscosity of the polymers
TMSCl/TiCl₄/diisopropyl ether (○), TMSCl/TiCl₄/diphenyl ether (●), TMSCl/AlCl₃/diisopropyl ether^a (△), TMSCl/AlCl₃/diphenyl ether^a (▲)

^a Toluene, see Table 1 for reaction condition.

TiCl_4 引发 PD 的聚合反应在一定配比时产率升高,平均分子量增大。

图 8 是 $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4$ 复合引发体系引发 PD 聚合所得聚合物的 GPC 图,从图中可以看出,加入不同的醚类对聚合物的平均分子量和分子量分布有不同的影响.这主要与醚的亲核性和空间位阻有关.聚合物的分子量随着加入醚类的亲核性的减小、空间位阻的增加而增加.如异丙醚的亲核性比二苯醚大,空间位阻比二苯醚小,有异丙醚存在下的引发体系比二苯醚存在下的引发体系所引发 PD 得到的聚合物的分子量小,分子量分布宽。

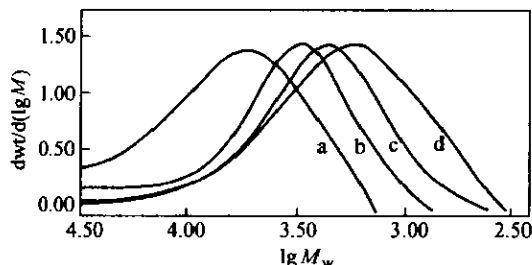


Fig. 8 GPC curves of polymers initiated by $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4$
a) TiCl_4 ; b) $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4$; c) $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4/\text{Ph}_2\text{O}$; d) $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4/i\text{-Pr}_2\text{O}$

2.5 聚合反应引发机理的研究

三甲基硅化合物在以往的文献报道中引发单体聚合主要有两种方式^[13],即直接引发机理和水解所形成的质子酸引发机理.如果是直接引发机理,将生成带有三甲基硅头端基的聚合物链,但在我们所合成的聚合物的¹H-NMR 谱中没有发现有三甲基硅头端基存在的证据,由此可以认为其引发机理可能是通过 TMSOTf 或 TMSCl 与体系

Table 3 Effect of DTBP on polymerization initiated by $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4$ and $\text{TMSOTf}/\text{SbCl}_5$

Initiator or initiating system	$[\text{DTBP}]/[\text{I}]$	Yield (%)
TMSOTf	0	55.0
	0.25	31.0
	0.4	10.0
	1	0
	2	0
$\text{TMSOTf}/\text{TiCl}_4$	0	96.0
	0.5	30.0
	1	0
$\text{TMSOTf}/\text{SbCl}_5$	1.5	0
	0	80.0
	0.5	68.5
	1	0
	1.5	0

$[\text{TMSOTf}] = [\text{TMSCl}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, see Table 1 for reaction conditions.

中微量的水水解后所生成的质子酸与路易斯酸反应所得到复合物引发进行的。

为了进一步验证我们的推断,我们在 $\text{TMSCl}/\text{TiCl}_4$ 和 $\text{TMSOTf}/\text{SbCl}_5$ 复合引发体系中加入 2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)来捕捉反应过程中的质子.反应结果表明,一分子 TMSOTf 或 TMSCl 水解生成一个 H^+ ,而 DTBP 能定量捕捉质子,而不与反应过程中的阳离子活性增长中心反应.只有当 $[\text{DTBP}]/[\text{TMSOTf}] < 1$ 或 $[\text{DTBP}]/[\text{TMSCl}] < 1$ 才有聚合反应发生.由此可知, TMSOTf 或 TMSCl 是与体系中微量的水水解所生成的质子酸与 TiCl_4 或 SbCl_5 所形成的复合物引发 PD 实现聚合反应的。

REFERENCES

- 1 Peng Yuxing(彭宇行). Chemistry(化学通报),1996,(4):18~22
- 2 Masuda T, Sawamoto M, Higashimura T. Makromol Chem,1976,177:2981~2992
- 3 Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules,1984,17:265~270
- 4 Kamigaito M, Higashimura T. Polym Bull,1988,19:359~361
- 5 Gong M S, Hall Jr H K. Macromolecules,1986,19:301~306
- 6 Lin Chih-hwa, Krzysztof J. Polym Sci, Part A: Polym Chem,1990,28(7):1771~1779
- 7 Cho C G, Feit B A, Webster O W. Macromolecules,1992,25(7):2081~2085
- 8 George A Olah, Wang Qunjie. Macromolecules,1996,29(6):1857~1861
- 9 Ruth Dunsing. J Eur Polym,1988,24(2):145~150
- 10 Lin C H, Matyjaszewski K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1990,28:1771~1782
- 11 Hall J H K, Padias A B, Atsumi M. Macromolecules,1990,23:678~680
- 12 Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1991,29:1909~1915
- 13 Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Makromol Chem,1993,194:727~732

CATIONIC POLYMERIZATION OF 1,3-PENTADIENE INITIATED BY TRIMETHYSILYL COMPOUNDS INITIATING SYSTEMS

DENG Jianguo

(*The Institute of Chemical Materials, The Chinese Academy of Engineering Physical, Mianyang 621900*)

PENG Yuxing

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

Abstract Cationic polymerization of 1, 3-pentadiene initiated by trimethylsilyl compounds, trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (TMSOTf) or trimethylsilyl chloride (TMSCl), in combination with TiCl_4 , SbCl_3 or AlCl_3 was carried out in *n*-hexane or in toluene. The polymer yields are greatly increased by the addition of TMSOTf or TMSCl. However, the introduction of TMSOTf or TMSCl gives a drop of polymer molecular weight. Kinetic results demonstrate that the polymerization initiated by the composite initiating systems is faster than that induced by Lewis acids alone. Various electron donors (such as ethers, ketones) were used to mediate the initiating systems. Adding diphenyl ether could increase both polymer yield and molecular weight. Structural evidences illustrate that the polymerization is initiated by Lewis acid in combination with HCl or HOTf, which are resulted from hydrolysis of TMSCl or TMSOTf by water contained in the system.

Key words 1,3-Pentadiene, Initiating system, Trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate, Trimethylsilyl chloride, Cationic polymerization