

环化聚合的研究

——聚合温度对甲基丙烯酸酐聚合反应机构的影响*

馮新德 張鴻志 曹維孝

(北京大学化学系)

前文^[1]对对称非共轭双烯环化聚合的反应机构作了探討,并得到了环化聚合组分方程。指出除文献上所考虑的单分子机构(即通常所謂分子内-分子間反应机构)外还应考虑双分子环化机构。

通过二丙烯基丙二酸二乙酯(DDM)及邻苯二甲酸二丙烯酯(DAP)的环化聚合研究以及对文献上二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯(DDMA)聚合数据的处理,验证了所得聚合组分方程的正确性,并指出DDM聚合时按双分子环化机构反应速度比按单分子环化至少快16.3倍;在DAP,DDMA聚合时,双分子环化机构也是不容忽视的。

本文选用了—个研究較多^[2,3]的单体——甲基丙烯酸酐(MAN)进行环化聚合来进一步验证上述反应机构及聚合组分方程。在聚合温度对环化率方面,Lalau-Keraly^[4]在研究DAP,Smets^[5]在研究丙烯酸酐,麻生^[6]在研究磷二乙烯基苯的环化聚合时都已经指出随聚合温度升高而环化率升高的现象。我們进一步对MAN在不同温度下作了环化聚合研究,希望了解聚合温度对环化反应机构的(单分子及双分子反应)影响,是否以及如何影响双/单分子反应比值^[1a]以及如何从反应机构角度理解聚合温度对环化率的影响。

在前文^[1]中我們按照双分子与单分子机构同时考虑对于对称非共轭双烯

表1 对称非共轭双烯 $\begin{matrix} A \\ | \\ A \end{matrix}$ 环化聚合的各种可能反应

反 应	聚合体结构
$\begin{matrix} \sim A \cdot \\ \\ A \end{matrix} + \begin{matrix} A \\ \\ A \end{matrix} \xrightarrow[k_{E11}]{k_{I11}} \begin{matrix} \sim A \cdot \\ \\ A \end{matrix}$	有PDB生成 (1)
$\begin{matrix} \sim A \cdot \\ \\ A \end{matrix} + \begin{matrix} A \\ \\ A \end{matrix} \xrightarrow[k_{E1c}]{k_{I1c}} \begin{matrix} \sim A-A \cdot \\ \\ A \end{matrix}$	双分子环化 有PDB生成 (2)
$\begin{matrix} \sim A \cdot \\ \\ A \end{matrix} \xrightarrow[k_{E_c}]{k_c} \begin{matrix} \sim A-A \cdot \\ \\ A \end{matrix}$	单分子环化 无PDB生成 (3)
$\begin{matrix} \sim A-A \cdot \\ \\ A \end{matrix} + \begin{matrix} A \\ \\ A \end{matrix} \xrightarrow[k_{E_{c1}}]{k_{c1}} \begin{matrix} \sim A \cdot \\ \\ A \end{matrix}$	(4)
$\begin{matrix} \sim A-A \cdot \\ \\ A \end{matrix} + \begin{matrix} A \\ \\ A \end{matrix} \xrightarrow[k_{E_{cc}}]{k_{cc}} \begin{matrix} \sim A-A \cdot \\ \\ A \end{matrix}$	双分子环化 无PDB生成 (5)

* 1964年11月2日收到。

$\left(\frac{A}{1}\right)$ 的环化聚合用上面五种反应表示(见表 1)。

应用共聚理论, 在低转化率时推得了环化聚合组分方程:

$$\frac{-d[M]}{d[m]} = A + \frac{B}{[M]} \quad (6)$$

及

$$\frac{\text{双分子环化反应速度}}{\text{单分子环化反应速度}} \left(\text{简称} \frac{\text{双}}{\text{单}} \right) > 2 \cdot \frac{k_{1c}}{k_c} [M] = \frac{A-1}{B} [M] \quad (7)$$

其中 $[m]$ 为聚合物中剩余双键浓度, 以 $[PDB]$ 表示; $[M]$ 为单体的起始浓度; A, B 是常数; k_{1c}, k_c 分别是双分子环化反应和单分子环化反应的速度常数。

公式(6)与麻生^[7]根据单分子环化机构推得的聚合组分式

$$\frac{-d[M]}{d[m]} = 1 + \frac{2r_c}{M_0} \quad [\text{当 } m \rightarrow 0 \text{ 时}] \quad (8)$$

是不同的, 上式中 M_0 是单体起始浓度, r_c 为反应速度常数比。按照公式(6), 从实验求得 $\frac{d[M]}{d[m]}$, 对 $\frac{1}{[M]}$ 作图得直线的截距是“ A ”, 但若按公式(8), 则 $\frac{d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{M_0}$ 作图, 得直线的截距恒为“1”。所以, 要验证二者究竟哪一个正确, 只需作不同单体起始浓度的环化聚合, 求出聚合体的 $[PDB]$, 作 $\frac{1}{[PDB]} \sim \frac{1}{[M]}$ 图, 由所得直线截距是否为“1”即可判断环化聚合按单分子机构还是按双分子-单分子二种机构进行。

实 验 部 分

甲基丙烯酸酐的合成

我们仿照 Price 等^[9]的合成方法, 将甲基丙烯酸在三氯化磷作用下制得甲基丙烯酰氯。产率 58%。沸点: 52—54°C/143 毫米(文献值^[9]: 50—52°C/135 毫米)。

Якубович 等^[8]以甲基丙烯酸与甲基丙烯酰氯在吡啶作用下制得甲基丙烯酸酐。我们仿照他们的合成方法, 合成了甲基丙烯酸酐, 产率 56%。沸点: 62—64°C/2 毫米; $n_D^{20} = 1.4540$; $d_4^{20} = 1.031$, $d_4^{30} = 1.013$, $d_4^{60} = 0.989$; 用溴价法测定双键值为 1.94 (理论值 2.00)。 (文献值^[8]: 沸点 63—65°C/2 毫米, $n_D^{20} = 1.4530$)。

单体及聚合物分析

甲基丙烯酸酐不易与溴直接加成, 所以我们仿照麻生^[10]分析二甲基丙烯酸乙二酯的方法, 先将甲基丙烯酸酐水解, 然后, 对游离的甲基丙烯酸进行溴价测定。

甲基丙烯酸酐单体纯度及甲基丙烯酸酐聚合物中剩余双键值 (PDB) 分别由公式 (A) 及 (B) 计算:

$$\text{单体含量}(\%) = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2 - a) \times M_w}{4 \times 1000 \times w} \times 100\% \quad (A)$$

$$\text{PDB}(\%) = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2 - a) \times M_w}{2 \times 1000 \times w} \times 100\% \quad (B)$$

其中: N_1V_1 ——溴酸钾试剂毫克当量数;

N_2V_2 ——硫代硫酸钠试剂毫克当量数;

w ——試样重量(克数);

M_w ——甲基丙烯酸酐分子量;

a ——空白分析試驗消耗的溴酸鉀試剂毫克当量数.

按上面条件,对純甲基丙烯酸进行分析时,双鍵加成达 98%,而 a 值很小,約为 0.01—0.02,所以上面的分析条件基本上是合适的.

聚合

甲基丙烯酸酐、苯、偶氮二异丁腈按表 3 所示量称入聚合管,通氮气 5 分钟.封管后分別于 $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $40 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恆温水槽聚合.控制聚合时间,使轉化率小于 10%.将聚合管从恆温水槽中取出,立即用冰盐冷冻.

对于单体浓度大者 ($[M] > 2$) 可直接倒入乙醚中使聚合体沉淀;而当单体浓度較小时,直接沉淀将由于聚合体易成胶乳而难于与溶剂、单体分离,这时可将苯溶液倒入培养皿中,加入少量对苯二酚,待苯大部分揮发后,再倒入乙醚中沉淀.

过滤的沉淀用二甲基甲酰胺溶解后,再用乙醚沉淀,如此反复二次,最后所得聚合体用苯溶胀(浸泡隔夜),乙醚沉淀后,即得白色粉状聚甲基丙烯酸酐.

将粉状聚合体在 $50-60^\circ\text{C}/2-3$ 毫米下恆重后(約 48 小时)*,計算产率,聚合体用作分析 PDB. 由于乙醚将聚合体自苯溶液中沉淀时,聚合体以小顆粒凝团析出,內包藏有多量未轉化单体,只用沉淀剂洗滌将不能将这些单体除淨.麻生^[10]、三宅^[11]所得聚甲基丙烯酸酐的 PDB 值較高(如麻生在 60°C , 单体浓度 62%, 轉化率 34% 时聚合体的 PDB 为 68%),可能是由于他們只用沉淀剂洗滌而沒有将聚合体溶于二甲基甲酰胺,同时干燥样品也未見恆重.

我們在实验中亦发现^[12],用苯溶胀后再沉淀和用二甲基甲酰胺溶解后再沉淀所得聚合体的 PDB 值差別很大(見表 2),可見,沉淀—溶解—再沉淀的反复操作是純化聚合体所必需的.

表 2 聚甲基丙烯酸酐不同純化方法的 PDB 变化

[M] 克分子/升	聚合溫度 °C	PDB, %	
		苯溶胀三次	二甲基甲酰胺溶解三次
3.14	60	45.2	33, 32.3
2.16	60	36	31.8
3.27	40	62.6	41.2

結果与討論

我們將甲基丙烯酸酐(MAN)在不同溫度下($60, 40, 25^\circ\text{C}$)所得的實驗数据列如表

3. 將實驗数据按 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 作图,都得到直綫** (图 1). 从图 1 可看到,在 60, 40,

* 由于 MAN 聚合体中的 PDB 仍有足够聚合活性,长时间加热会引起进一步反应使 PDB 值下降,但加热約 48 小时,引起的 PDB 下降仅为 1—2% 左右,可視作实验誤差.

** Gibbs^[8] 曾指出,MAN 本体聚合时,即使低轉化率的情况下,也有严重支化. 实验中,我們亦发现,本体聚合的数据与直綫偏离較远.

表3 甲基丙烯酸酐的环化聚合

No.	MAN 克	苯 毫升	聚合时间 小时	聚合温度 °C	聚合物 收率, %	[M]* 克分子/升	[PDB]	$\frac{1}{[M]}$ 升/克分子	$-\frac{d[M]}{d[m]}$
1	7.24	0	71	25±0.2	0.7	6.70	0.52	0.149	1.92
2	7.24	7	93	25±0.2	7.5	3.35	0.536	0.298	1.87
3	5.16	10	95	25±0.2	6.7	2.23	0.553 0.568	0.448	1.79
4	5.16	15	95	25±0.2	6.0	1.67	0.499 0.518	0.599	1.97
5	5.16	20	105	25±0.2	5.3	1.34	0.464	0.748	2.16
6	5.16	5	23.5	40±0.2	8.0	3.27	0.412	0.306	2.43
7	5.16	10	13	40±0.2	3.5	2.18	0.423 0.416 0.412	0.459	2.40
8	5.16	20	10.5	40±0.2	5.2	1.32	0.414 0.410	0.765	2.43
9	5.15	25	10.5	40±0.2	7.8	1.10	0.353 0.348	0.910	2.85
10	5.15	0	57分	60±0.2	1.0	6.41	0.268	0.732	3.73
11	5.15	5	52分	60±0.2	6.8	3.14	0.330 0.323	0.318	3.07
12	5.15	10	60分	60±0.2	3.9	2.16	0.318	0.462	3.14
13	5.15	15	56分	60±0.2	13	1.59	0.316	0.629	3.16
14	5.15	25	61分	60±0.2	12.5	1.08	0.280	0.925	3.56
14'	5.15	25	60分	60±0.2	10.0	1.08	0.278 0.299	0.925	3.48

* 浓度是聚合温度下的浓度，苯的比重^[18]按 $d_s = 0.9005 - 1.0636 \times 10^{-6}z - 0.0376 \times 10^{-6}z^2$ 计算；MAN 比重为 $d_{40}^{20} = 0.989$, $d_{40}^{40} = 1.013$, $d_{40}^{25} = 1.027$ 。

25°C 的实验数据都符合公式(6)所示的线性关系，而直线外推到 $\frac{1}{[M]} = 0$ 的截距分别是 2.90, 2.15, 1.70, 都不等于“1”，说明麻生根据单分子环化机构推得的(8)式与实验结果不符。并且从图 1 亦看到，温度不同，直线截距不同，这就说明环化聚合不能只考虑单分子机构。因为只考虑单分子机构，截距总是“1”，而且也不可能随聚合温度不同而有所变化。若同时考虑双分子和单分子机构，则 $\frac{d[M]}{d[m]}$ 与 $\frac{1}{[M]}$ 的关系服从(6)式，直线的截距应该是 A, A 是任意的常数。这与实验结果一致。这便证实了我们环化聚合同时考虑双分子和单分子的机构是合乎事实的。

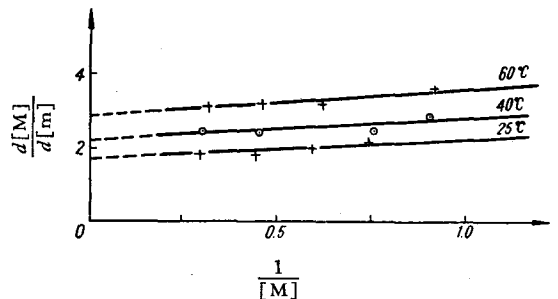


图1 甲基丙烯酸酐 $-\frac{d[M]}{d[m]} - \frac{1}{[M]}$ 图

从图 1 我们可求得 A, B 值，代入公式(7)，则可求得 MAN 在 60, 40, 25°C 时的双/单值(速度比)(见表 4)。当 $[M] = 6.7$ (本体聚合)时，对应于 60, 40, 25°C 这一比值分别大于 18.1, 12.9, 9.38。可见，当聚合单体起始浓度大时，双分子环化不仅不可忽略，且

在环化反应中是相当主要的。然而我們亦看到，随着聚合温度下降，双/单比值亦随着下降。可以看到，只有当聚合温度更低，及較稀的单体浓度下聚合时，环化聚合才有可能主要按单分子环化机构进行，而此时双分子环化反应比較可以忽略。

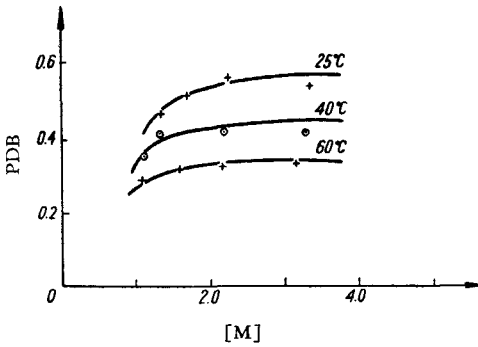


图 2 甲基丙烯酸酐 PDB-[M] 图

另一方面，若将表 3 数据取 PDB 对 [M] 作图 (图 2)，从图 2 可以看到，单体浓度减小，PDB 减少；聚合温度升高，PDB 减少。这与很多研究工作者^[5,6]的实验结果相符。在单体浓度和聚合温度对 PDB 生成的影响中，尤以温度的影响为大。

为什么聚合温度下降，双/单值下降，即聚合温度较低时，单分子环化在整个环化反应中所占比例增加。这可从反应的活化能大小来解释：

由式(7)，得

$$2 \frac{k_{1c}}{k_c} = \frac{A - 1}{B} \tag{9}$$

应用 Arrhenius 公式，式(9)可化成

$$\ln \frac{A - 1}{B} = \ln 2 \frac{A_{1c}}{A_c} + (E_c - E_{1c})/RT \tag{10}$$

其中 E_c 、 A_c 分别为式(3)所示的单分子环化活化能及频率因子； E_{1c} 、 A_{1c} 分别是式(2)所示的双分子环化反应活化能及频率因子。式(10)按 $\ln \frac{A - 1}{B}$ 与 $\frac{1}{T}$ 作图(图 3)，求得双分子环化活化能 E_{1c} 比单分子环化活化能 E_c 约高 3.7 千卡/克分子。

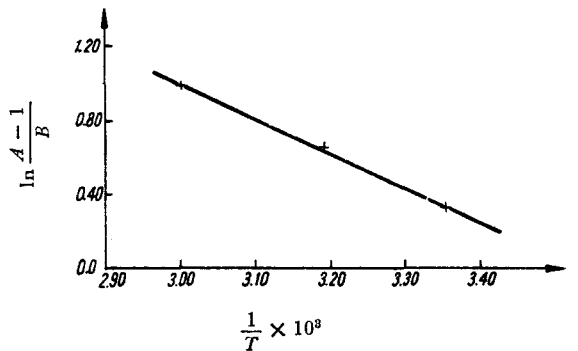


图 3 $\ln \frac{A - 1}{B} - \frac{1}{T}$ 图

除式(2)所示的双分子环化反应外，尚有式(5)所示的双分子环化反应(见表1)，它的活化能用 E_{cc} 表示。麻生^[7]曾经指出，环的自由基 ($\sim\text{A}-\text{A}\cdot$) 由于空间阻碍较大，它的活性比链的

自由基 ($\sim\text{A}\cdot$) 低，所以，反应(5)的双分子环化，因为是一个已成环的自由基进攻单体分子，其活化能应比一个象反应(2)所示的链的自由基进攻单体分子的活化能高，即 $E_{cc} > E_{1c}$ 。所以总的来说，双分子环化反应活化能 (E_{1c} 、 E_{cc}) 比单分子环化反应活化能

(E_c) 要高, 即 $E_{cc} > E_{1c} > E_c$.

当温度高时, 分子热运动大, 此时双分子与单分子二种环化反应均有条件进行, 然而, 温度低时, 由于分子热运动减小, 活化能高的双分子环化将首先变得困难, 所以, 温度下降, 双分子环化速度比单分子环化速度下降更快, 亦即双/单(速度比)随温度下降而减小. 至于为什么甲基丙烯酸酐聚合时双分子环化活化能 E_{1c} 比单分子环化活化能 E_c 为高, 将另文报导.

最后, 我们讨论聚合温度对聚合物中 PDB 的影响. 为什么温度升高, 聚合物环化率升高, 环化率高低决定于环化反应与形成 PDB 的反应间的竞争. 从表 1 聚合物结构一栏看到, 环化反应(3), (5)不生成 PDB, 反应(1)生成 PDB, 而每进行一次式(2)反应就同时形成一个 PDB 及一个环. 这些反应的活化能(见前面讨论)大小次序是 $E_{cc} > E_{1c} > E_c$, 而 E_c 与 E_{11} 都是相当于 MMA 自由基进攻 MMA 单体所需活化能. 这样, 我们可将各反应活化能排列成如下的次序

$$E_{cc} > E_{1c} > E_c \approx E_{11}.$$

当温度升高, 更有利于活化能大的环化反应(5), 其次是反应(2)(反应(2)虽然有 PDB 生成, 但同时又生成了一个环, 故这反应对因聚合温度变化而引起聚合物中 PDB 改变是较次要的), 这样, 当聚合温度升高时, 环化反应将在整个聚合反应中的比例增加, 亦即聚合物的环化率随聚合温度上升而增大, 而 PDB 下降.

摘 要

前报关于对称非共轭双烯的环化聚合反应机构我们提出了单分子与双分子结合考虑的反应机构, 由此而推得环化聚合组分方程为

$$-\frac{d[M]}{d[t]} = A + \frac{B}{[M]}$$

A , B 为反应速度常数的函数, 本文报导甲基丙烯酸酐(MAN)在不同温度下进行环化聚合的研究进一步验证上述方程. 当分别在 60, 40 及 25° 聚合时, 以 $d[M]/d[t]$ 对 $1/[M]$ 作图, 都得到了直线, 它们的截距分别为 2.90, 2.15 及 1.70. 若只考虑单分子环化机构则截距将总是 1, 而不可能随聚合温度不同而改变, 因此证实了前文所提出的方程及机构. 本文并求得了在 60, 40 及 25° 聚合时的双分子反应与单分子反应速度(双/单)的比值分别大于 2.7[M], 2.0[M] 及 1.4 [M]. 随聚合温度下降, 双/单比值也下降, 故当温度更低及在较稀单体浓度下聚合时, 才有可能主要按单分子环化机构进行. 本文还求得双分子环化反应活化能 (E_{1c}) 较单分子环化反应活化能 (E_c) 高约 3.7 千卡/克分子, 因而对为什么聚合温度升高时聚合物环化率也将升高作出解释.

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、曹维孝、冯新德, 高分子通讯 6, 61 (1964).
- [1a] 王葆仁, 第四次全国高分子论文报告会上的讨论, 同上.
- [2] C. H. Hwa, J. Polymer Sci. 55, 197 (1961).
- [3] W. E. Gibbs, J. T. Marry, J. Polymer Sci. 58, 1214 (1962).
- [4] F. Lalau-Keraly, Compt. rend. 249, 1213 (1959); 250, 2697 (1960).
- [5] J. Mercier, G. Smets, J. Polymer Sci. 1A, 1491 (1963).

- [6] 麻生忠二, *Makromol. Chem.* **68**, 1 (1963).
 [7] C. Aso, *J. Polymer Sci.* **39**, 475 (1959).
 [8] А. Я. Якубович, Л. И. Мулер, М. В. Базилевский, *Ж. Общ. Хим.* **30**, 1274 (1960).
 [9] R. W. Price, A. Moos, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 208 (1945).
 [10] 麻生忠二, *工业化学杂志(日本)* **63**, 188 (1960).
 [11] 三宅泰治, *工业化学杂志(日本)* **64**, 710 (1961).
 [12] 陈祥涛, *北京大学毕业论文*, 1963.
 [13] "International Critical Tables", McGraw-Hill, New York, 1928, Vol. III, p. 29.
 [14] T. Alfrey, J. J. Bonrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience, New York, 1952, p. 47.
 [15] C. Walling, E. R. Briggs, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1031 (1948).
 [16] F. M. Lewis, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1533 (1948).
 [17] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1529 (1948).
 [18] 麻生忠二, *工业化学杂志(日本)* **63**, 363 (1960).

STUDIES ON CYCLOPOLYMERIZATION—

TEMPERATURE EFFECT ON THE POLYMERIZATION MECHANISM OF METHACRYLIC ANHYDRIDE

VOONG SING-TUH, CHANG HUNG-TSE AND CHAO VE-HSIAO

(*Department of Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

In our previous report, by considering both monomolecular and bimolecular mechanism of cyclopolymerization, the following kinetic relation was obtained:

$$-\frac{d[M]}{d[m]} = A + \frac{B}{[M]}$$

where $[M]$ is the monomer concentration, $[m]$ is the pendent double bond concentration and both A and B are constants. This equation was verified further in this report by polymerizing methacrylic anhydride under different temperatures. In all cases, $-\frac{d[M]}{d[m]}$ gave a linear relation with $1/[M]$ as expected, and the intercepts of the plots obtained were 2.9, 2.15 and 1.7 at temperatures of 60°, 40° and 25°C respectively. It was also found that the values of the ratio of the bimolecular rate to the monomolecular rate were 2.7 $[M]$, 2.0 $[M]$ & 1.4 $[M]$ at 60°, 40° and 25°C respectively and thus decrease as temperature decreases. The energy of activation of bimolecular cyclopolymerization was found to be 3.7 kcal/mole higher than that of monomolecular reaction.