

# 氯丁二烯与丙烯酸甲酯交替共聚的研究\*

韩孝族 陈恩之\*\*

## 摘 要

本文研究了氯丁二烯(CP)与丙烯酸甲酯(MA)在  $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$  和  $Mn_2(CO)_{10}/CCl_4$  存在下的交替共聚反应。共聚速度正比于  $MA-AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$  络合物的浓度和引发剂浓度平方根,而与单体浓度无关。所有动力学数据符合交替共聚的交叉增长机理。 $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$  明显地加速  $\sim CP\cdot$  与 MA 的增长速度,从而引起交替,单体竞聚率  $r_{CP}$  和  $r_{MA}$  分别由 11.1 和 0.078 下降到 0.072 和 0.062。

也观察了向  $CBr_4$  的链转移,并求出了一些动力学参数。

Gaylord 和 Patnaik<sup>[1]</sup> 研究过 CP 与 MA 及甲基丙烯酸甲酯在  $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}-VOCl_3$  存在下制备的交替共聚物的微观结构,指出氯丁二烯单元主要是反-1,4-结构。我们则着重研究氯丁二烯与丙烯酸甲酯在倍半铝( $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ ) 这样的 Lewis 酸存在下的交替共聚动力学与反应机理。实验结果表明,这一反应与丁二烯-丙烯酸甲酯及异戊二烯-丙烯酸甲酯交替共聚<sup>[2,3]</sup>相似,链增长反应以交叉增长为主,从而得到交替共聚物。

## 实 验 部 分

### 原料

氯丁二烯(CP),用3,4-二氯丁烯-1脱氯化氢制备<sup>[4]</sup>,经  $CaCl_2$ 、 $CaH_2$  干燥,用前真空蒸馏;丙烯酸甲酯(MA),用5% NaOH 和 20% NaCl 水溶液洗涤,经  $CaCl_2$ 、 $CaH_2$  干燥,用前蒸馏;羰基锰 [ $Mn_2(CO)_{10}$ ],减压升华精制; $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}(al)$ ,用铝屑和氯乙烷在 70—80°C 反应制备,配成 5% 甲苯溶液待用;其它试剂均为分析纯,用前经干燥处理。

### 实验设备及操作

方法与文献[2]类似。实验是在惰性光照明的实验室里进行。按照  $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $CCl_4$ 、 $al$ 、MA、CP 的顺序加到反应管中,总体积为 10ml。在真空线上冷冻-解冻技术脱气,然后将反应管放到  $25 \pm 0.2^\circ C$  的恒温水浴中,在距离 40cm 处,放一 200W 高压汞灯照射。反应结束后,用 200ml 甲醇沉淀出聚合物,经真空干燥,称重。再用甲苯溶解,经甲醇沉淀精制。

共聚物分子量是用 KNAUER 膜式渗透计测定的,甲苯作溶剂。

共聚物结构和交替程度使用 JEOL-FX-100FT 型核磁共振仪测定。

\* 1983年9月14日收到; \*\* 现在辽阳化纤工业公司化工二厂。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 共聚物组成与结构

分析共聚物的氯含量,可算出 CP 和 MA 的量.图 1 表明,当 [al] 为 0.4mol/l 时, MA 初始浓度在很宽范围内都可得到 MA 含量接近 50% 的共聚物; [CP] 变化时, 聚合物中 CP 含量不同. 这和丁二烯 (BD)-MA、异戊二烯 (IP)-MA 交替共聚的情况略有差异.

图 2 为 CP-MA 交替共聚物与无规共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱. 5.48δ 峰是 MA 上 -OCH<sub>2</sub> 的质子引起的,在无规共聚物 (a) 中, 2.38δ 有突出的峰,认为是 CP-CP 连接的一CH<sub>2</sub>一质子引起的<sup>[1]</sup>. Gaylord 和 Patnaik 所合成的 CP-MA 的共聚物,这个峰相当高,所以有

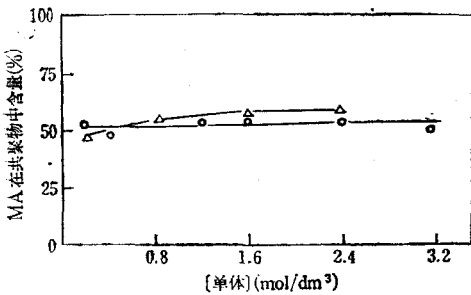


图 1 CP-MA 共聚物组成与单体浓度的关系

聚合条件: [al] = 0.4; [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] = 2 × 10<sup>-4</sup>;  
[CCl<sub>4</sub>] = 0.1mol/dm<sup>3</sup>; 25°C; 15min.  
—○—MA; —△—CP.

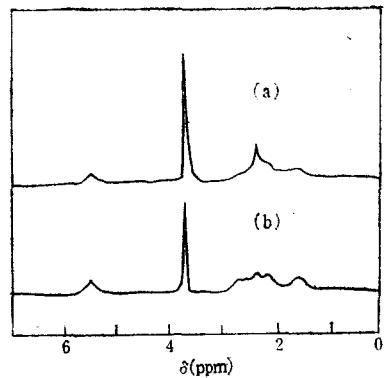


图 2 CP-MA 共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱

聚合条件: (a) 无规共聚物, [MA] = 5.57;  
[CP] = 0.43; [BPO] = 0.01 (mol/dm<sup>3</sup>),  
55°C, 10h. (b) 交替共聚物, 条件同图 1;  
[MA] = 0.8(mol/dm<sup>3</sup>).

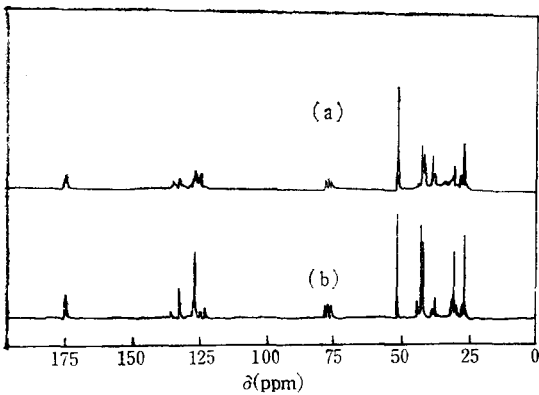


图 3 CP-MA 共聚物的 <sup>13</sup>C-NMR 谱

(a) 无规共聚物; (b) 交替共聚物; 聚合条件同图 2.

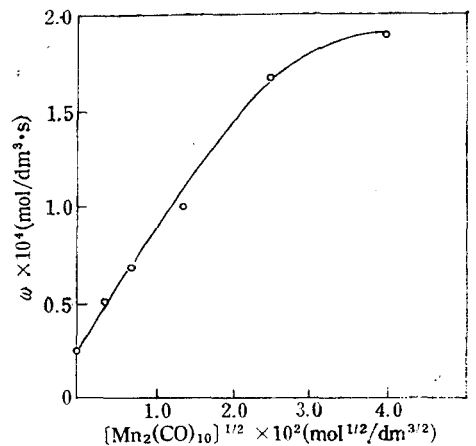
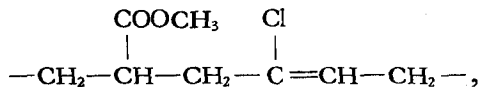


图 4 CP-MA 共聚速度 ω 与 [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]<sup>1/2</sup> 的关系

聚合条件: [MA] = [CP] = 0.8, [al] = 0.4,  
[CCl<sub>4</sub>] = 0.1(mol/dm<sup>3</sup>).

CP-CP 段存在,但我们合成的 CP-MA 交替共聚物的这个峰不明显,说明交替程度较高。

图 3 是 CP-MA 交替共聚物与无规共聚物相比较的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图。交替共聚物 (b) 有明显的八个峰,证明交替度好,而且也确定了 CP 与 MA 连接方式为



其中 CP 以反-1,4 结构存在<sup>[5]</sup>。

## 2. 反应动力学和机理

在聚合反应中,单体浓度为  $0.8\text{mol/l}$ ,  $\text{al}$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  和  $\text{CCl}_4$  浓度分别为  $0.4$ 、 $2 \times 10^{-4}$  和  $0.1\text{mol/l}$ 。在较低转化率下,用重量法测定共聚物反应速度  $\omega$ 。引发反应速度  $I$  是用  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCl}_4$  引发体系,在光照下,使甲基丙烯酸甲酯均聚测得的<sup>[6]</sup>。在上述引发剂浓度下, $I$  值为  $3.42 \times 10^{-7}\text{mol/l} \cdot \text{s}$ 。 $\omega$  与  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^{1/2}$  的关系如图 4 所示,在较宽的  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  范围内呈线性关系,说明本反应符合自由基反应机理。

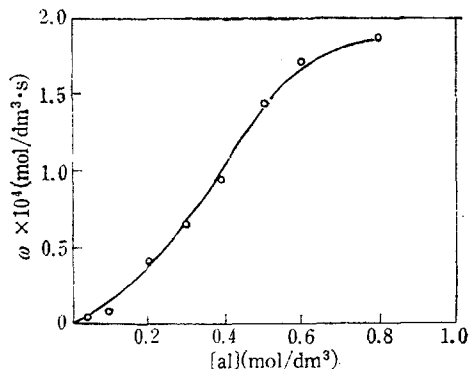


图 5 CP-MA 共聚速度  $\omega$  与  $[\text{al}]$  的关系

聚合条件:  $[\text{MA}] = [\text{CP}] = 0.8$ ,  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] = 2 \times 10^{-4}$ ,  
 $[\text{CCl}_4] = 0.1(\text{mol}/\text{dm}^3)$ 。

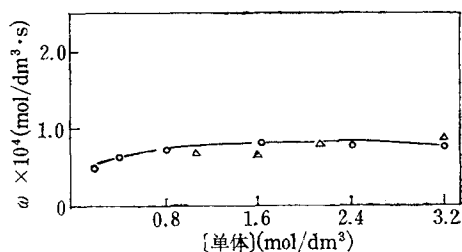


图 6 CP-MA 共聚速度  $\omega$  与单体浓度的关系

聚合条件同图 1。

—○—MA; —△—CP。

从图 5 可以看到,随  $[\text{al}]$  的增加, $\omega$  显著增加, $[\text{al}]$  在  $0.1-0.6\text{mol/l}$  范围内, $\omega$  与  $[\text{al}]$  呈线性关系。 $[\text{CP}]$  在一定范围内,共聚反应速度基本不变,如图 6 所示。当  $[\text{CP}]$  较高时, $\omega$  也略有提高。当  $[\text{MA}] < [\text{al}]$  时, $\omega$  较低,而  $[\text{MA}] \geq [\text{al}]$  时, $\omega$  与  $[\text{MA}]$  无关。Hirooka 的工作说明,MA 与  $\text{al}$  很容易生成络合物<sup>[7]</sup>:



其平衡常数值很大,用紫外光谱测定为  $82.6\text{l}/\text{mol}$ <sup>[8]</sup>。这样,当  $[\text{MA}] \geq [\text{al}]$  时,认为  $\text{al}$  全部络合, $[\text{MA} \cdots \text{al}]$  可以近似地用  $[\text{al}]$  代替而与  $[\text{MA}]$  无关。

综合上述结果可以看出,CP 与 MA 在 Lewis 酸存在下的共聚反应与 BD-MA, IP-MA, 的相同,也可用交叉增长机理来解释<sup>[2,3]</sup>。Lewis 酸和 MA 形成络合物,改变了单体竞聚率,这个事实也可从图 1 中的数据得到说明。按照 Fineman-Ross 方法,由图中的数据可以求出 CP-MA 共聚时的竞聚率  $r_{\text{CP}} = 0.072$ 、 $r_{\text{MA}} = 0.062$ 。而无 Lewis 酸时<sup>[9]</sup>,

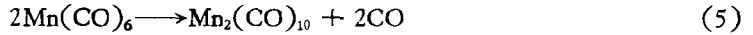
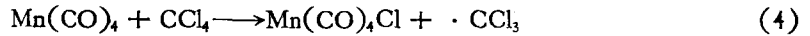
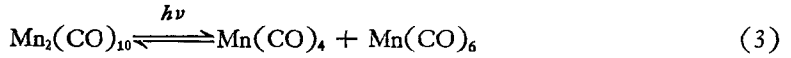
$$r_{\text{CP}} = 11.1, r_{\text{MA}} = 0.078.$$

这种竞聚率的变化,使交叉增长成为主要增长反应,从而得到交替共聚物。

按照自由基聚合动力学处理交叉增长模型<sup>[2]</sup>可以得到:

$$d[p]/dt = \omega = 2k_{ba}k_t^{-1/2}I^{1/2}[MA \cdots al] \quad (2)$$

式中  $p$  表示生成共聚物量,  $k_{ba}$  为  $\sim CP \cdot$  与 MA 的链增长速度常数,  $k_t$  为  $\sim CP \cdot$  偶合终止速度常数.  $Mn_2(CO)_{10}/CCl_4$  引发机理是<sup>[10]</sup>:



所以一个  $Mn_2(CO)_{10}$  产生两个自由基, 引发速度

$$I = 2k_d[Mn_2(CO)_{10}] = 2k_d[Mn_2(CO)_{10}]_0 e^{-k_d t} \quad (6)$$

所以

$$d[p]/dt = 2\sqrt{2}k_{ba}k_t^{-1/2}k_d^{1/2}e^{-1/2k_d t}[Mn_2(CO)_{10}]_0^{1/2}[MA \cdots al] \quad (7)$$

当反应时间短时, 上式与实验结果相一致.

### 3. 链转移与反应参数

以往认为, 在交替共聚反应中, 对一般链转移剂不发生链转移<sup>[11]</sup>, 但我们发现对某些试剂(如  $CBr_4$ ) 可发生链转移<sup>[2,3]</sup>. 而这种链转移比不加 Lewis 酸的共聚反应要难得多.

图 7 表明  $1/\bar{p}_n$  与  $[CBr_4]$  呈直线关系, 直线斜率为 0.270, 截距为  $1.52 \times 10^{-3}$ .

根据已知的方程<sup>[2]</sup>:

$$\frac{r}{\bar{p}_n} = \frac{(Ik_t)^{1/2}}{4k_{ba}[A]} + \frac{1}{2} \left( \frac{k_{fa}}{k_{ab}[B]} + \frac{k_{fb}}{k_{ba}[A]} \right) \times [CBr_4] \quad (8)$$

式中  $[A]$ 、 $[B]$  分别代表  $[MA \cdots al]$ 、 $[CP]$ ;

斜率  $\frac{1}{2} \left( \frac{k_{fa}}{k_{ab}[B]} + \frac{k_{fb}}{k_{ba}[A]} \right)$  前一项很小, 可

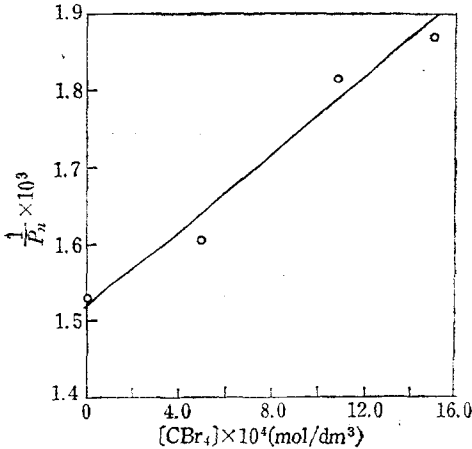


图 7  $1/\bar{p}_n$  与  $[CBr_4]$  的关系

聚合条件:  $[MA] = [CP] = 0.8$ ,  $[al] = 0.4$ ,  
 $[Mn_2(CO)_{10}] = 2 \times 10^{-4}$ ,  $[CCl_4] = 0.1$  (mol/dm<sup>3</sup>).

以从  $r_{MA} = 0.06$ ,  $C_{MA} = 0.3$ <sup>[2]</sup> 求出:

$$k_{fa}/2k_{ab}[B] = r_{MA}C_{MA}/2[B] = 0.0116 \text{ l/mol} \quad (9)$$

$$k_{fb}/2k_{ba}[A] = 0.258 \text{ l/mol} \quad (10)$$

从而得到

$$k_{fb}/k_{ba} = 0.206 \quad (11)$$

从截距数据和  $I$  值, 可以求出

$$k_{ba}/k_t^{1/2} = 0.24 \text{ l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \quad (12)$$

此值低于 BD-MA 和 IP-MA 共聚时相应值. 式 (11) × (12) 式, 可得到

$$k_{fb}/k_t^{1/2} = 0.049 \text{ l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \quad (13)$$

此值也低, 说明链转移反应速度也低. 终止常数  $k_t$  不易测定, 在相似条件下苯乙烯-MA 共聚的  $k_t$  已知为  $6 \times 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{s}^{1/2}$ , 代入 (12) 式, 可以近似得到  $k_{ba} = 588 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$

在无 Lewis 酸时,  $k_{bb} = 2381/\text{mol} \cdot \text{s}$ ,  $r_{CP} = 11.1$ , 因此

$$k'_{ba} = k_{bb}/r_{CP} = 221/\text{mol} \cdot \text{s} \quad (14)$$

可以看出 Lewis 酸存在, 使  $k_{ba}$  增大近 30 倍, 有利于产生交替共聚物。

**致谢** 工作中得到张庆余研究员的帮助和指导, 胡慧贞、高毅飞、张喜田、王莲芝、郭凤春等同志在实验和分析测试中也给予帮助, 特此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Gaylord, N. G. and Patnaik, B. K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1975**, 13, 837.
- [2] Bamford, C. H. and Han, X-z., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 855.
- [3] Bamford C. H. and Han X-z., *ibid.*, **1982**, 78, 869.
- [4] 陈凡虎, 合成橡胶工业, **1978**, 1, 46.
- [5] 张喜田、韩孝族, 高分子学术论文预印集, **1983**, p.469.
- [6] Bamford, C. H., Dyson, R. W. and Eastmond, G. C., *Polymer*, **1969**, 10, 885.
- [7] Hirooka, M., *Pure Appl. Chem.*, **1981**, 53, 681.
- [8] 韩孝族、郭凤春、王大伟, 应用化学, **1984**, 1(3), 41.
- [9] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook", Sec. Ed., John Wiley and Sons, New York, **1975**, II-107.
- [10] Jenkins, A. D. and Ledwith, A., "Reactivity, Mechanism and Structure of Polymer Chemistry", John Wiley and Sons, London, **1974**, p. 88.
- [11] Hirai, H., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **1976**, 11, 47.

## STUDY ON THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF CHLOROPRENE WITH METHYL ACRYLATE

HAN Xiaozu and CHEN Enzhi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

### ABSTRACT

The alternating copolymerization of chloroprene (CP) with methyl acrylate (MA) in the presence of ethylaluminium sesquichloride ( $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ ) and initiator  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCL}_4$  has been studied.

The rate of copolymerization is proportional to  $[\text{MA} \cdots \text{al}] \vartheta^{\frac{1}{2}}$ , where  $\text{MA} \cdots \text{al}$  represents the  $\text{MA}-\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  complex and  $\vartheta$  is the rate of initiation. All the kinetic data are consistent with the cross-propagation mechanism of alternating copolymerization. The propagation process  $\sim\text{CP} \cdot + \text{MA}$  is markedly accelerated by  $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ , and so gives rise to alternation. The monomer reactivity ratios  $r_{CP}$  and  $r_{MA}$  obtained, are 0.072 and 0.062, respectively, in the presence of  $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ , compared with 11.1 and 0.078 without it.

Chain transfer to  $\text{CBr}_4$  has been observed and the appropriate kinetic parameters evaluated.