

四氢呋喃开环聚合的研究

VI. 用脂肪族二酰氯与高氯酸银在不同温度下引发的聚合反应*

张鸿志 董嘉扬** 王彦乐 曾宪森 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

用癸二酰氯或己二酰氯-高氯酸银引发四氢呋喃本体聚合,于0—50℃之间都可生成无链终止及转移反应的双端正离子活性链,引发效率接近1。用丁二酰氯-高氯酸银引发聚合则生成单端正离子活性链。

我们曾用癸二酰氯-高氯酸银在0℃引发四氢呋喃(THF)进行本体聚合,得到双端正离子活性链,在高转化率时仍可排除链终止及转移反应^[1]。而 Croucher 等人^[2]用4-氯苯基重氮六氟化磷盐引发 THF 聚合时,却指出当温度高于0℃时有链转移反应。但 Smich 等人^[3]用三氟甲基磺酸酐引发 THF 聚合得到双端正离子活性链在50℃合成了末端为异氰酸酯的遥爪聚醚。因之在较高温度下 THF 聚合链的活性行为究竟如何是不清楚的。为此本文采用癸二酰氯(SC)、己二酰氯(AC)或丁二酰氯(Suc)与高氯酸银引发体系对 THF 在不同温度下的聚合反应进行了研究。

实 验 部 分

原料 己二酰氯($n_D^{20} = 1.4709$, $d_4^{20} = 1.2228$, 沸点 102.8—103.8℃/1mmHg, 文献值^[4]为 126℃/12 mmHg)及丁二酰氯($n_D^{20} = 1.4669$, 沸点为 107.0—107.5℃/44mmHg 与文献值一致^[5])按文献合成^[6]。THF(分析纯)经5Å分子筛脱水一周,加氢化钙回流一小时,并在氢化钙存在下蒸馏。其它原料处理见前报^[7]。

作聚合度测定的样品: 在聚合一定时间后,取聚合液10毫升,移入10毫升0.5N酚钠-THF溶液中^[8],摇荡终止反应。用环己烷溶解,饱和食盐水洗三、四次,碳酸钾干燥过夜,活性碳脱色后放干,再于60℃/1—2 mmHg烘干15小时,中间用干燥氮气充换三、四次。**端基溴含量分析的样品:** 用溴化锂-THF溶液终止^[1],环己烷溶液水洗三次,其它操作同前。

平均分子量($\bar{M}_{vpo}$)采用西德 Knauer 气相渗透色谱仪在37℃,以氯仿为溶液测定^[7]。

* 1983年5月7日收到。

** 北京大学第一分校1982年毕业生。

溴含量用氧燃烧法测定。GPC 采用 Waters 150C 仪器测定, μ -Styragel 柱 ($10^3 + 10^4 + 10^5 \text{ \AA}$), THF 为溶剂, 25°C , 未作加宽校正。以聚苯乙烯为标样测得的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 视为聚 THF 的分子量分布系数^[2]。

数据及讨论

关于终止反应

THF 聚合的链生长反应通常服从 (1) 式^[1]

$$\ln \frac{[M]_{t_1} - [M]_e}{[M]_{t_2} - [M]_e} = k_p \int_{t_1}^{t_2} [P^*] dt \quad (1)$$

式中 $[M]_{t_1}$ 、 $[M]_{t_2}$ 、 $[M]_e$ 分别为时间 t_1 、 t_2 及达到平衡时的单体浓度; k_p 为生长反应速度常数; $[P^*]$ 为活性链浓度。

表 1 图 1 计算中所需的常数

温 度 ($^\circ\text{C}$)	$[M]_e$ ^[2] ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	THF 比重 ^[2]	聚合体收缩率
0	1.70	0.908	0.082*
20	2.96	0.888	0.102 ^[2]
50	5.93	0.858	0.133*

* 由 20°C 收缩率数据, 假定在 $0-50^\circ\text{C}$ 之间聚合物比重不变, 计算而得。

由图 1—3 可见, 在 0 、 20 及 50°C 用三种不同的二酰氯与高氯酸银引发体系引发

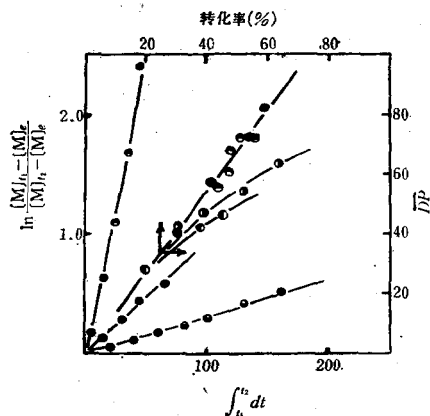


图 1 SC- AgClO_4 引发 THF 本体聚合

- 50°C , $[\text{SC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.093 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 5 \text{ min}$;
- 20°C , $[\text{SC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.097 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 15 \text{ min}$;
- 0°C , $[\text{SC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.087 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 30 \text{ min}$;
- 20°C , $[\text{SC}] = 0.111 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{AgClO}_4] = 0.183 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- 50°C , $[\text{SC}] = 0.111 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{AgClO}_4] = 0.182 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

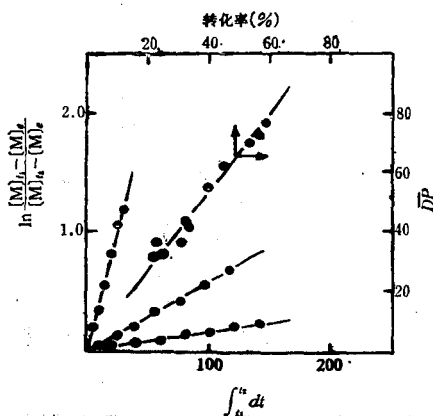


图 2 AC- AgClO_4 引发 THF 本体聚合

- 50°C , $[\text{AC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.094 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 5 \text{ min}$;
- 20°C , $[\text{AC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.092 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 5 \text{ min}$;
- 0°C , $[\text{AC}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.089 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 20 \text{ min}$.

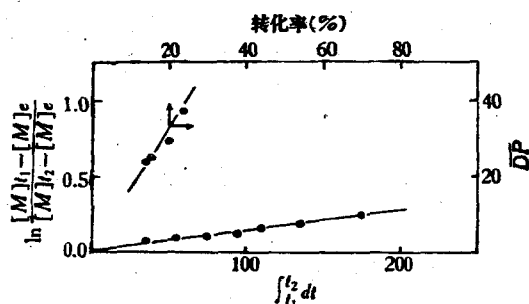


图3 Suc- AgClO_4 引发 THF 本体聚合
 0°C , $[\text{Suc}] = 1/2 [\text{AgClO}_4] = 0.094 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t_1 = 20 \text{ min}$

THF 聚合时,以(1)式对数项对时间作图均为直线关系。说明在(1)式中 $[p^*]$ 对时间而言是一常数,即在用三种引发体系引发 THF 聚合时,在 $0-50^\circ\text{C}$ 之间都没有链终止反应。

关于链转移反应

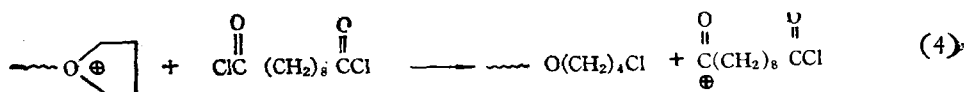
在没有链终止及链转移反应时活性链浓度可用(2)式表示^[1]。

$$[p^*] = \text{聚合产物/分子量} \cdot \text{体系体积(升)} \quad (2)$$

即

$$[p^*] = \text{转化率} \cdot d_{\text{THF}} \cdot 1000 / \overline{DP} \cdot 72.1 \quad (3)$$

其中 d_{THF} 为 THF 比重。由(3)式,既然 $[p^*]$ 为常数,则 $\overline{DP}$ 对转化率作图应得直线。对 SC 及 AC 在 $0-50^\circ\text{C}$ 之间都为直线关系(见图 1、2;对 SC 体系在 0°C 的直线见前报^[1]),对 Suc 在 0°C 也得到直线(图 3),说明在上述温度范围内链转移反应可以排除。如在聚合时增加二酰氯用量(如图 1 中的 $[\text{SC}]$),使之对 $1/2 [\text{AgClO}_4]$ 过量,则由于发生向 SC 的链转移反应,结果在 $\overline{DP}$ -转化率的关系上明显偏离直线。但有趣的是尽管 SC 过量,但在 20°C 及 50°C 时,用(1)式对数项与时间关系图与 SC 不过量时的直线重合。这说明活性链在向 SC 转移后,生成羰基正离子(式 4)具有较高的活性^[10],可立即引发 THF 重新形成活性链,因而尽管有链转移反应也不致改变活性链浓度。



由聚合产物分子量来看(表 2),当温度由 0°C 上升到 50°C 时,在相近的转化率($\sim 45\%$)情况下,有明显变宽的趋势。这可能是由于在 50°C 的聚合平衡转化率只有 55% ^[11],本文的聚合反应已接近平衡收率,因而分布变宽^[12,21]。

表 2 SC- AgClO_4 引发 THF 聚合产物的分子量分布

聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	转化率 (%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	聚合温度	转化率 (%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0	32 ~45	1.3 1.3	50	43.8 46.6	1.7 2.4

关于引发效率

对 SC 体系在 0°C 聚合时,引发效率为 1^[1]。由图 1—3 可见,按(3)式求得三种引发

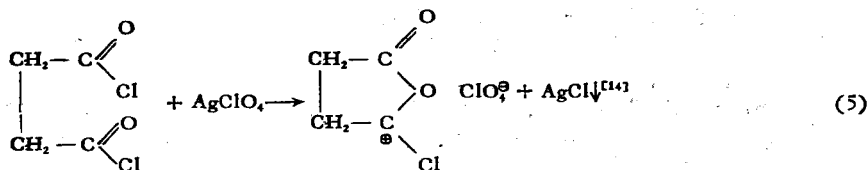
体系在不同温度下的 $[p^*]$ 都与所用二酰氯浓度接近 (表 3), 因之引发效率都接近于 1, 即由每一个二酰氯分子产生一个活性链。

表 3 二酰氯- AgClO_4 的引发效率

二 酰 氯	SC		AC			Suc
聚合温度($^{\circ}\text{C}$)	20	50	0	20	50	0
$[p^*]$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	0.092	0.089	0.095	0.093	0.090	0.090
$[\text{二酰氯}]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	0.097	0.093	0.089	0.092	0.094	0.094

关于每个活性链端正离子数

本文采用酚钠^[8]、溴化锂^[3]终止反应, 因为这两个终止剂与活性链反应是快速且定量的, 所以由测定聚合体的苯氧端基或溴端基含量, 可计算活性链端正离子数: 链端正离子数 = $\bar{M}_n$ / 端基当量^[13]。由表 4 可见, 对 SC 及 AC 在不同温度下所得聚合链端正离子数接近为 2, 即每一个 SC 或 AC 分子产生一个活性链, 为双正离子活性链。而 Suc 则活性链端正离子数为 1, 即生成单正离子活性链, 这可能是 Suc 易发生分子内环化 (5 式) 所致。



关于不同温度下的 k_p 值

对 SC 及 AC 引发体系, 每个活性链具有两个活性末端正离子, 公式(1)应改为(6)式:

表 4 二酰氯- AgClO_4 引发 THF 聚合时生成活性链端正离子数

编 号	聚 合 条 件			苯氧端基当量 $\times 10^{-3}$	分子量 $\times 10^{-3}$	
	温度($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{二酰氯}]_0 \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	转化率(%)		$\bar{M}_{\text{计算}}$	$\bar{M}_{\text{vpo}}$
SC-10-3	-10	SC: 9.0	52.7	3.2 (溴端基)	5.3	5.9
SC-3C-1	-10	9.0	45	2.1	4.5	4.3
SC-0-3	0	9.0	61.4	2.9 (溴端基)	6.1	5.4
SC-50-1	50	9.3	34.9	1.7	3.7	—
SC-50-2	50	9.3	43.8	2.0	4.7	3.9
SC-50-3	50	9.3	46.6	2.0	5.0	4.3
AC-50-1	50	AC: 9.4	22.0	1.1	2.3	—
AC-50-2	50	9.4	31.6	1.8	3.3	2.7
AC-50-3	50	9.4	40.0	2.2	4.2	4.0
Suc-0-1	0	Suc: 9.4	13.8	2.0	1.5	1.7
Suc-0-2	0	9.4	15.0	2.1	1.6	1.8
Suc-0-3	0	9.4	19.9	2.3	2.1	2.1
Suc-0-4	0	9.4	23.8	2.4	2.5	2.7

* 按 (3) 式由转化率数据计算^[13]。

$$\ln \frac{[M]_{t_1} - [M]_e}{[M]_{t_2} - [M]_e} = 2k_p \int_{t_1}^{t_2} [p^*] dt \quad (6)$$

以[二酰氯]₀代(6)式中的 $[p^*]$,由图1及2可求得SC及AC体系在不同温度下的 k_p 值,如表5。求得的生长反应活化能就SC及AC体系分别为9.0及10.1千卡·克分子⁻¹。

表5 不同温度下AC及SC引发体系的 k_p 值

聚合温度(°C)		0	20	50
$k_p \times 10^3 (l \cdot mol \cdot s^{-1})$	SC 引发体系	0.28	0.71	4.0
	AC 引发体系	0.15	0.53	3.4

参 考 文 献

- [1] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯, 1981, (5), 325.
- [2] Croucher, T. G., Wetton, R. E., *Polymer*, 1976, 17, 205.
- [3] Smith, S., Hubin, A. J., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1973, A7, 1399.
- [4] Heilbron, I., Bunbury, H. M., *Dictionary of Org. Cpds.*, Eyred Spottis Woode, London, 1953.
- [5] Jordan, T. E., *Vapour Pressure of Org. Cpds.*, Interscience, New York, 1954.
- [6] Work, T. S., *J. Chem. Soc.*, 1940, 1318.
- [7] 张鸿志、李秉明、冯新德, 高分子通讯, 1980, (4), 251.
- [8] Kobayashi, S., Saegusa, T., Tanaka, Y., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, 46, 3220.
- [9] Розенберг, Б. А., Чехута, О. М., Людвиг, Е. Б., Гангмахер, А. Р., Медведев, С. С., *Высоком. Соед.*, 1964, 6, 2030.
- [10] Розенберг, Б. А., Пономарева, Т. И., Наркевин., Л. Д., *ДАН*, 1967, 175, 365.
- [11] Dreyfuss, M. P., Dryfuss, P., *J. Polym. Sci.*, 1966, A-1, 2179.
- [12] Rosenberg, B. A., Ludvig, E. B., Gantmakher, A. R., Mededev, S. S., *J. Polym. Sci.*, 1967, C16, 1917.
- [13] Tseng, S. S., Zhang, H. Z., Feng, X. D., *Polym Bull. (Berlin)*, 1982, 8, 219.
- [14] Burton, H., Munday, D. A., *J. Chem. Soc.*, 1957, 1727.

STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

VI. Polymerization Reaction Using an Aliphatic Diacid Chloridesilver Perchlorate Catalyst System at Different Temperatures

ZHANG Hongzhi, DONG Jiayang, WANG Yanle, ZHENG Xiansen and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The dicationically living chains can be prepared by the bulk polymerization of tetrahydrofuran initiated by sebacoyl or adipoyl chloride-silver perchlorate at 0—50°C without chain termination and transfer reactions. The initiator efficiency is close to one. The polymerization using succinyl chloride-silver perchlorate as catalyst gives only monocationically living chains.