

聚对氯甲基苯乙烯季铵化反应动力学的研究*

林思聪 巫锦娣** 陆云 朱永

(南京大学化学系,南京)

摘 要

本文主要研究聚对氯甲基苯乙烯同第三胺进行季铵化反应的动力学。结果表明:三乙胺、三丁胺以及吡啶等与聚对氯甲基苯乙烯的反应符合二级反应动力学方程式:

$$f(x) = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = Kt$$

第三胺在这个反应中的活性有这样的次序:三乙胺>三丁胺>吡啶>N,N-二甲苯胺、对-溴-N,N-二甲苯胺。其中,前三者的反应活化能分别为12.92 kcal/mol、14.57 kcal/mol及19.13 kcal/mol,而后二者与聚对氯甲基苯乙烯在80℃下几乎不发生反应。

关键词 聚对氯甲基苯乙烯、季铵化、动力学

对氯甲基苯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$, 又称 p-CMS) 由于其双重官能性(乙烯基和氯甲基)而引起人们的极大兴趣,对该单体的合成、聚合以及应用的研究日渐报道^[1-3]。

本文对 p-CMS 的均聚物 (P-pCMS) 的季铵化反应动力学进行了研究,报道了 P-PCMS 同三乙胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲苯胺以及对-溴-N,N-二甲苯胺等五种第三胺反应的动力学特点,以及这些第三胺结构对季铵化反应速度的影响。

实 验 部 分

1. 样品

p-CMS 的合成见文献[4]。P-pCMS 系 p-CMS 以 AIBN 为引发剂,负压下封管聚合制备得。

2. 实验

在50毫升容量瓶中准确称入 p-PCMS 约0.5克,用适当量二甲亚砜-二氧六环混合溶剂(体积比1:1)溶解,在恒温槽中放置10分钟后,用已经恒温的混合溶剂稀释至刻度并摇匀。在另一50毫升容量瓶中准确称入适当量的第三胺(胺与聚合物中氯的摩尔比为2:1),用少量混合溶剂溶解后,在恒温槽中放置10分钟,再用已经恒温的混合溶剂稀释至

* 1989年4月24日收到。

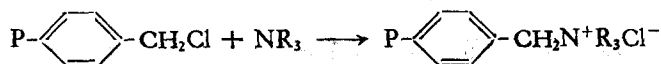
** 现在南京大学生化系。

刻度并摇匀。把这两个容量瓶中的溶液同时倒入已在恒温槽中恒温的 250 毫升锥形瓶中并摇匀。然后每隔一段时间,取出 10 毫升反应液,用硝酸中止反应,用自动电位滴定仪(ZD-2 型)测定其氯离子含量。

用上述方法测定不同胺在 50°C、60°C、70°C 及 80°C 等不同温度下的反应速度,结果分别如图 1—图 6 及表 1、表 2 所示。

结 果 与 讨 论

P-pCMS 的季铵化反应:



P = 高分子链; R = Et、Bu 等

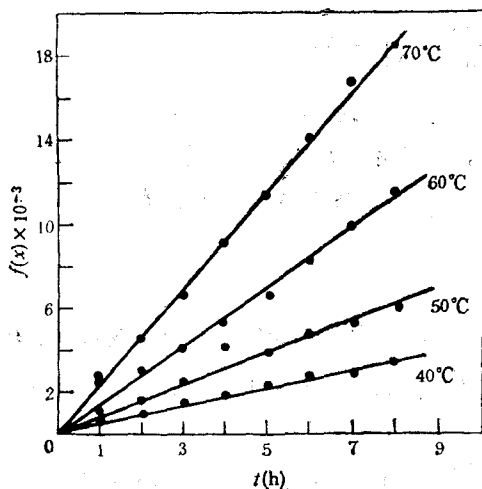


图 1 P-pCMS 与三乙胺反应的 $f(x)$ -时间关系

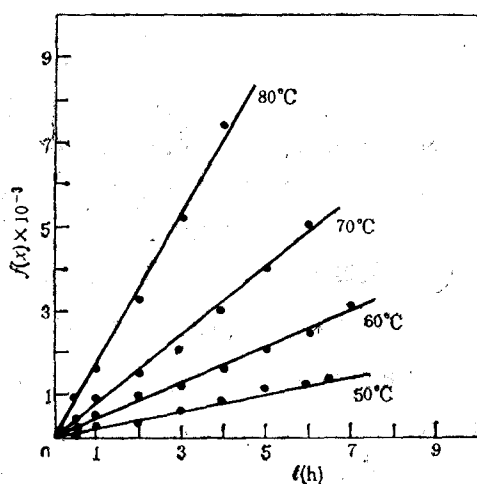


图 2 P-pCMS 与三丁胺反应的 $f(x)$ -时间关系

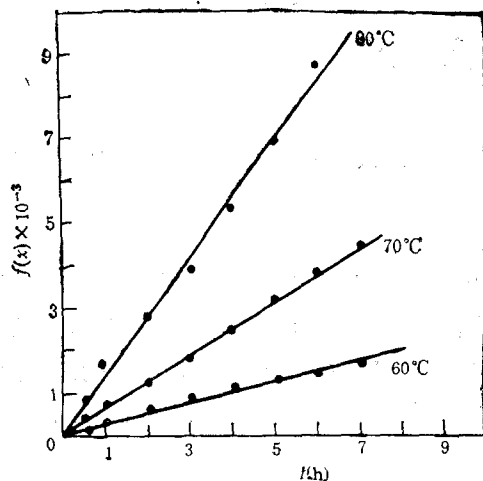


图 3 P-pCMS 与吡啶反应的 $f(x)$ -时间关系

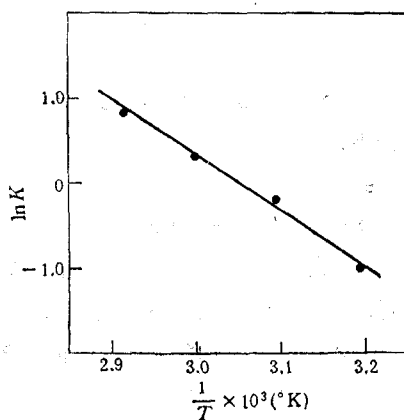


图 4 P-pCMS 与三乙胺反应的速率常数-温度关系

P-pCMS 与三乙胺、三丁胺及吡啶反应时, 反应物浓度与时间的关系分别如图 1—图 3 所示, 而与 N,N-二甲苯胺、对-溴-N,N-二甲苯胺反应生成的氯离子浓度与时间的关系则列于表 1、表 2。

表 1 p-pCMS 与 N,N-二甲苯胺的反应(80°C)

$t(\text{h})$	0.5	1.0	1.5	2.0	4.5	5.5
$V^*(\text{ml})$	0.52	0.58	0.60	0.57	0.67	0.65

表 2 p-pCMS 与对-溴-N,N-二甲苯胺的反应(80°C)

$t(\text{h})$	1	2	4	6	10
$V^*(\text{ml})$	0.59	0.65	0.65	0.68	0.61

* 滴定反应液所消耗的 AgNO_3 溶液体积(空白试验所消耗的体积为 0.50 毫升)

从图 1—图 3 可以看出, 在 P-pCMS 与这三种胺的季铵化反应中, $f(x)$ 与时间均呈线性关系, 即反应的进行符合二级反应的动力学方程式, 为二级反应:

$$f(x) = \frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = Kt$$

表 1 及表 2 则指出, N, N-二甲苯胺及对-溴-N, N-二甲苯胺即使在 80°C 也几乎不与 P-pCMS 发生反应。

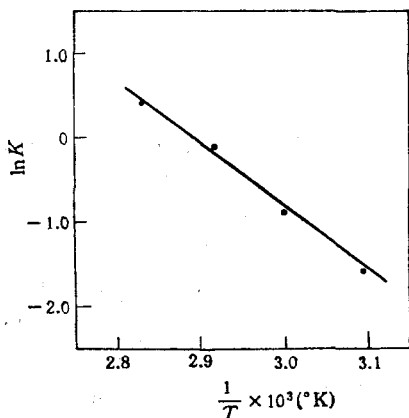


图 5 P-pCMS 与三丁胺反应的速率常数-温度关系

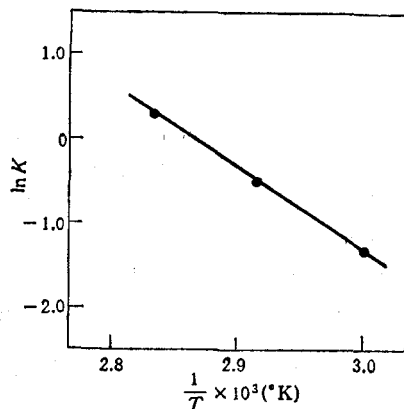


图 6 P-pCMS 与吡啶反应的速率常数-温度关系

图 4—图 6 分别是三乙胺、三丁胺及吡啶与 P-pCMS 季铵化反应中速率常数与温度的关系。从这些结果可以计算出它们的反应活化能分别为 12.92 kcal/mol、14.57 kcal/mol 及 19.13 kcal/mol。即反应速度的顺序是:

三乙胺 > 三丁胺 > 吡啶 >> N,N-二甲苯胺、对-溴-N,N-二甲苯胺
与这些胺的碱性 ($\text{p}K_b$) 顺序相一致(表 3)。

碱性强者, 活化能低, 反应速度快。因为碱性强, 氮上电子云密度大, 更易进攻 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 上的碳原子, 因而速度快。而 N,N-二甲苯胺和对-溴-N,N-二甲苯胺, 由于苯环的引入, 氮上的电子和苯环发生共轭, 使得氮上电子云密度比共轭前减少, 因而进攻 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 上碳

表 3 一些第三胺的 pK_b

胺	三乙胺	三丁胺	吡啶	N,N-二甲苯胺
pK_b	3.25	5.08	8.77	10.38

原子的能力大大下降,再加上苯环的位阻影响,因而使得 N,N-二甲苯胺和对-溴-N,N-二甲苯胺在 50℃、60℃、70℃ 甚至 80℃ 下与 P-pCMS 几乎不发生反应。

参 考 文 献

- [1] Camps, M., Chatzopoulos, M. et al., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1982-83**, C22(3), 343—407.
- [2] Hoffenberg, D.S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1964**, 3(2), 113.
- [3] Narita, Mitsuaki; et al., *Pept. Chem.*, **1980**, 18th, 47—52.
- [4] 林思聪, 陆云, 李小虎, 高艳琴, Preprints of China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, **1984**, 71.

STUDIES ON THE QUATERNIZATION OF POLY-P-CHLOROMETHYL STYRENE

LIN Sicong, WU Jindi, LU Yun and ZHU Yong

(Department of Chemistry, Nanjing University)

ABSTRACT

In this paper the kinetic characteristics of the quaternization of poly-p-chloromethyl styrene (P-pCMS) are explored. It has shown that the quaternization of P-pCMS with triethylamine (TEA), tributylamine (TBA), and pyridine all conform with the kinetic equation for second order reactions, i.e., they are second order reaction. The activity sequence of the tertiaryamines examined is as follows: triethylamine > tributylamine > pyridine $\gg$ N,N-dimethylaniline, p-bromo-N,N-dimethylaniline, in which the activation energy of the former three is 12.92, 14.57, and 19.13 Kcal/mol respectively and the latter two only show negligible activity even at 80°C. This sequence of activity is consistent with the pK_b values of these tertiary amine.

Key words p-chloromethylstyrene, Quaternization, kinetics