

四氢呋喃开环聚合的研究

III. 本体聚合的总生长反应速度常数*

张 鸿 志 冯 新 德

(北京大学化学系)

摘 要

用溴丙烯-高氯酸银或癸二酰氯-高氯酸银引发四氢呋喃在0℃进行本体聚合,测得总生长反应速度常数(k_p)分别为 0.32×10^{-3} 及 0.38×10^{-3} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$ 。这样低的 k_p 值认为是由于 ClO_4^- 抗衡负离子具有强的亲核性所致。在溴丙烯-高氯酸银催化体系配比中加大银盐用量(到过量51%),引发诱导时间缩短,聚合速度加快,而 k_p 值的增大不明显。

四氢呋喃(THF)在进行本体聚合(或在二氯甲烷中聚合**)时,其总生长反应速度常数(k_p)通常是与引发剂种类,亦即与抗衡负离子种类无关,约为 5×10^{-3} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$ [3-5]。其后发现以含卤磺酸负离子(FSO_3^- , CF_3SO_3^- 等)为抗衡离子时, k_p 值偏低[6],引起人们的重视,迄今为止已有相当多的研究报道[7]。在本工作中我们发现当以 ClO_4^- 为负离子时 k_p 值甚至比以含卤磺酸离子为负离子时还要低。

此外,在前报中[8]我们曾指出当在溴丙烯-高氯酸银引发体系中加大高氯酸银用量会引起聚合的加快,本文对此现象作了进一步的探讨。

实 验 部 分

原料 用溴丙烯(AB)-高氯酸银引发的聚合实验及所用原料见前报[8]。癸二酰氯(SC)是按文献[9]合成的[10]。蒸馏产物时需氮气保护,否则分解严重。沸点为126—128℃(0.3毫米汞柱), $n_D^{25}=1.4684$ (与文献值[11]一致)。聚合前需重新蒸馏,否则产物在高转化率时有色。溴化锂(德国 J. D. Riedel-E. de Haën A. G.)经1毫米汞柱,60℃处理8小时,100℃隔夜[12]。

聚合反应 是在试管中进行的。先放入经粗称的高氯酸银,在120—140℃烘烤2小时,冷后,再经天平称重,配成THF溶液,冷至-15—-20℃,通干燥氮气,并按计算量将SC-THF溶液(先冷至-15—-20℃)加入试管中,摇匀,放入0℃冰浴中,记录时间。每隔20分钟取1—1.5克聚合清液,放入含有2—3毫升8%氢氧化铵水溶液的称量瓶

* 曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读,1980年7月23日收到。

** 聚合介质极性对 k_p 值是有影响的[13],以二氯甲烷为溶剂其极性与THF相近,可排除介质极性的影响,以便对 k_p 值进行比较。

中,称量,振荡 10 分钟,先在红外灯下烘干,再经真空干燥(80℃/20 毫米汞柱)至恒重,得转化率(因引发剂用量较大,计算时减掉其可溶部分的重量)。

为测定聚合度与转化率的关系所作的聚合,在操作上同上。聚合管中盛 7 毫升聚合液,终止是将聚合清液倾入 3 毫升溴化锂-THF 溶液(2.4 克溴化锂溶于 30 毫升 THF 中)中,搅拌半小时,放置使 THF 挥发,用环己烷溶解,温水洗五次,用无水硫酸镁干燥,倾出透明清液,放干,于 40℃(20 毫米汞柱)干燥,冷后得白色固体。

聚合度是用 VPO 法,用国产气相渗透仪 QX-08 型测定的,丁酮为溶剂,35℃。

数 据 及 讨 论

1. 关于以 ClO_4^- 为抗衡负离子的 k_p 问题

在前报^[8]中我们曾用苯氧基封端的方法对以 AB-AgClO_4 为引发体系引发的 THF 聚合反应测定了在不同转化率时的活性链浓度 $[P^*]$ 。其转化率与时间的关系可见图 1。应用公式(1)^[12]由图 2 中 AB 线的斜率,求得以 AB-AgClO_4 (以 AgClO_4 稍过量的 0-3

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

式中: $[M]_{t_1}$, $[M]_{t_2}$, $[M]_e$ 分别为在时间为 t_1 , t_2 及达到平衡时的单体浓度。

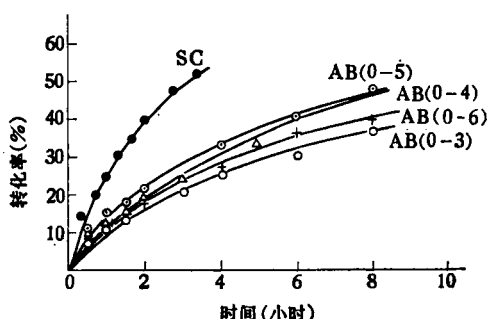


图 1 有机卤化物- AgClO_4 引发聚合转化率与时间关系(℃本体)

AB 引发体系: $[\text{AB}] 0.09$ 克分子 $\cdot$ 升 $^{-1}$ ○ 为 0-3; + 为 0-6; △ 为 0-4; ⊙ 为 0-5, 每次试验 AgClO_4 用量不同(见表 2)。SC 引发体系: $[\text{SC}] 0.082$ 克分子 $\cdot$ 升 $^{-1}$; $[\text{AgClO}_4]$ 约 0.18 克分子 $\cdot$ 升 $^{-1}$

试验为例)在 0℃ 引发 THF 聚合时 k_p 值为 0.32×10^{-3} 升 $\cdot$ 克分子 $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$ 。远比通常 THF 本体聚合(或在二氯甲烷中聚合)的 k_p 值(约 5×10^{-3} 升 $\cdot$ 克分子 $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$)^[4,5] 为低。也低于以 CF_3SO_3^- , ClSO_3^- 及 FSO_3^- 为抗衡负离子时 k_p 值(于 0℃ 时分别为 1.7 , 1.4 及 0.66×10^{-3} 升 $\cdot$ 克分子 $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$)^[6]。为验证我们测定是否有误,我们除对 AB-AgClO_4 引发体系的 k_p 值进行了多次测定,结果相近(见表 1)外;还对 SC-AgClO_4 为引发体系的 k_p 值作了测定。

对 SC-AgClO_4 引发体系引发聚合 k_p 值的测定,我们未采用苯氧基封端法,因为如果引发体系的癸二酰基有只在一端进行生长反应,另一端不生长;或两端都未生长就为酚钠终止,则生成的产物沸点过高,不能用十氢化萘挟带蒸尽^[8],而会使测定结果不准。我们采用了如下的测定方法。由于每一个活性链具有两个活性端基^[13],公式(1)应改为公式(2)。由转化率与时间的关系(图 1, SC 曲线)作得图 2 中的 SC 直线,

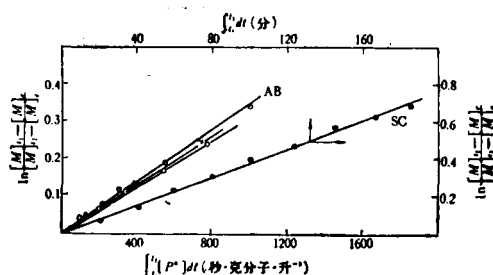


图2 有机卤化物- AgClO_4 引发聚合的式 (1) 或式 (2) 图(本体, 0°C)

$[M]_0 = 1.70$ 克分子·升 $^{-1}$ [11], 聚合体积收缩为 10.2%[7], AB 为 AB-AgClO_4 引发; + 为 0—3; x 为 0—6; o 为 0—4; Δ 为 0—5; $t_1 = 30$ 分; SC 为 SC-AgClO_4 引发, $t = 20$ 分。

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

再由 (2) 式可以看出 $[P^*]$ 对 t 应是常数。以转化率对产物聚合度作图, 得直线 (见图 3), 而且当转化率高达 83% 这种线性关系仍然成立。因之可以认为用 SC-AgClO_4 引发 THF 聚合在 0°C 时是活性聚合, 可以排除链终止及转移反应。则 $[P^*]$ 可由 (3) 式求得^[14]。由图 3, 利用 (3) 式求得 $[P^*]$ 为 0.10 克分子·升 $^{-1}$, 与引发剂起始浓度 $[\text{SC}]_0 = 0.09$ 克分子·升 $^{-1}$ 相近, 亦即引发效率接近为 1。因之公式 (2) 中的 $[P^*]$ 可用 $[\text{SC}]_0$ 代入, 由图 2 SC 线的斜率求得 k_p 值为 0.38×10^{-3} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$ 。

$$[P^*] = \frac{\text{聚合产物(克)}}{\text{分子量}} \times \frac{1}{\text{体系体积(升)}} \quad (3)$$

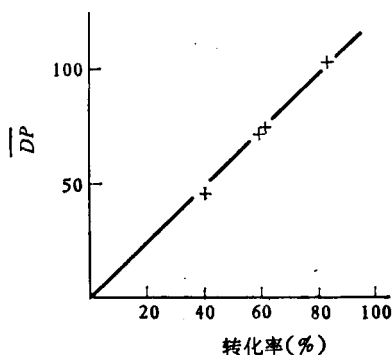
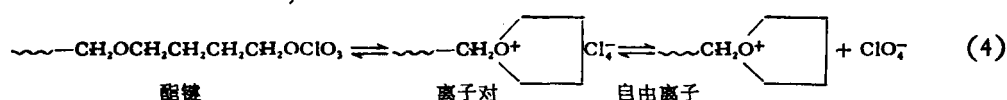


图3 癸二酰氯-高氯酸银引发 THF 聚合 $\overline{DP}$ 与转化率关系(本体, 0°C)

$[\text{SC}] = [\text{AgClO}_4] = 0.09$ (克分子·升 $^{-1}$)。

综上所述, 我们用两种不同的有机卤化物 AB 或 SC 与 AgClO_4 引发 THF 进行本体聚合, 用不同的方法测得的 k_p 值彼此相近, 分别为 0.32 及 0.38×10^{-3} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$; 却都远低于通常 THF 聚合的 k_p 值, 也低于以 CF_3SO_3^- , ClSO_3^- 及 FSO_3^- 为抗衡负离子的 k_p 值。

我们认为测得的 k_p 值偏低是与 ClO_4^- 具有较强的亲核性有关。不久前文献上^[16] 曾指出由于 ClO_4^- 的亲核性较强, 与生长中的活性链有较强的成酯键的趋势 (见 4 式)。而这一趋势的强弱次序为 $\text{ClO}_4^- > \text{FSO}_3^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 。再根据对 CF_3SO_3^- 等负离子的研究结



果^[7], 离子对或自由离子与单体的生长反应速度常数(分别为 k_p^+ , k_p^-) 相近, 即 $k_p^- (= k_p^+ = k_p)$. 而成酯键的活性链生长速度 k_p^0 却比离子键的生长速度 (k_p^+) 小 10^2-10^3 倍^[17]. 成酯键趋势愈大, 则在活性链中离子键成份愈少, 总的生长反应速度常数 (k_p) 愈低. 显然, k_p 值大小次序应为 $\text{ClO}_3^- < \text{FSO}_3^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

2. 在 AB-AgClO₄ 引发体系中加大 AgClO₄ 用量对聚合速度的影响

用 AB-AgClO₄ “就地”反应进行引发时, 存在组成配比的问题. 我们在前报^[8]中曾指出, 加大 AgClO₄ 用量尽管对 $[P^*]$ 随时间的下降(亦即聚合的“活性”)改善不大, 但对聚合反应速度却有较为明显的影响(见图 1). 并观察到随银盐用量的加大, 引发诱导时间缩短. 在本工作中我们按前述方法求得 k_p 值(见图 2 及表 1), 发现随银盐用量加大, k_p 值增加甚少. 这可能是由于银盐的过量最多只相当于引发剂用量的 51%, 反应后过量的银盐只约为体系的 1% (重量), 对体系的极性影响不大, 因而 k_p 值增加轻微. 但过量的银盐却能使 AgClO₄ 与 AB 之间的反应加速, 最近 Richards 等人^[18]在研究苄溴与 AgPF₆ 之间的反应时, 得到加大 AgPF₆ 用量会使反应加速, 且趋于完全的实验结果. 但没有引发聚合的实验数据, 在我们的聚合实验中则得到了引发诱导时间缩短及聚合反应速度加快的结果.

表 1 AB-AgClO₄ 引发 THF 聚合时 AgClO₄ 过量的影响

编 号	AgClO ₄ 过量(克分子%)*	引发诱导时间 ^[13] (小时)	$k_p \times 10^3$ (升·克分子 ⁻¹ ·秒 ⁻¹)
0-3	6.7	1.5—2	0.32
0-6	20	1	0.33
0-4	32	0.5	0.37
0-5	51	0.5—1	0.37

*在引发体系中以 AB 用量 (0.09 克分子·升⁻¹) 为基准.

致谢 在测定聚合度的工作中中国科学院化学研究所高玉书同志给予了热情的帮助及指导, 谨致谢忱.

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, S., Morikawa, K., Saegusa, T., *Macromol.*, **8**, 386(1975).
- [2] Saegusa, T., Matsumoto, S., *ibid.*, **1**, 442(1968).
- [3] Saegusa, T., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A6**, 997(1972).
- [4] Yamashita, Y., Matsui, H., Hattori, G., Kozawa, S., Hirota, M., *Makromol. Chem.*, **142**, 183 (1971).
- [5] Yamashita, Y., Kozawa, S., Hirota, M., Vhiba, K., Matsui, H., Hirota, A., Kodama, M., Ito, K., *ibid.*, **142**, 171(1971).
- [6] Kobayashi, S., Danda, H., Saegusa, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 3214(1973).

- [7] Penczek, S., *Makromol. Chem., Suppl.*, **3**, 17(1979).
- [8] 张鸿志、李秉明、冯新德, 高分子通讯 No. 4, 251(1980).
- [9] Work, T. S., *J. Chem. Soc.*, 1318(1940).
- [10] 李臣方, 北京大学化学系毕业论文(1979年, 1月).
- [11] Heilbron, I., Bunbury, H. M., *Dictionary of Org. Cpds.*, Eyred Spottis Woode, London, (1953).
- [12] Kobayashi, S., Saegusa, T., Tanaka Y., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 3220 (1973).
- [13] 张鸿志等, 待发表.
- [14] Imai, H., Saegusa, T., Matsumoto, S., Tadasa, T., Furukawa, J., *Makromol. Chem.*, **102**, 222 (1967).
- [15] Hüttig, G. F., Reuscher, F., *Z. anorg. und allg. Chem.*, **137**, 178(1924).
- [16] Matyjaszewski, K., Penczek, S., *Polymer.*, **20**, 1184(1979).
- [17] Matyjaszewski, K., Kubisa, P., Penczek, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 763(1975).
- [18] Richards, D. H., Thompson, D., *Polymer*, **20**, 1439(1979).

STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

III. THE OVERALL RATE CONSTANTS OF PROPAGATION IN BULK POLYMERIZATION

Zhang Hongzhi, Feng Xinde (Voong Sing-Tuh)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The overall rate constants of propagation (k_p) in the bulk polymerization of tetrahydrofuran using allyl bromide (AB) or sebacoyl chloride (SC) and silver perchlorate as binary catalyst systems were determined to be 0.32×10^{-3} and $0.38 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, resp. The evidently low k_p values were interpreted by the high nucleophilicity of counterion ClO_4^- . With increasing the amount of AgClO_4 in the composition of AB- AgClO_4 catalyst system (up to 51% molar excess), the induction period of the initiation reaction decreases and the rate of polymerization increases, while the k_p value would increase rather insignificantly.