

研究简报

## 四氢呋喃开环聚合的研究\*

### II. 溴丙烯与高氯酸银引发体系\*\*

张鸿志 李秉明\*\*\* 冯新德

(北京大学化学系)

对四氢呋喃(THF)活性聚合的研究已有不少报导<sup>[1-5]</sup>。近来,活泼有机卤化物与银盐组成的引发体系引起人们的重视,这不仅因为活泼卤化物易于制备;而且如以含有活泼卤原子的高聚物与银盐为引发体系可直接制得嵌段或接枝共聚物<sup>[2-3]</sup>。对这类大分子链引发体系的特性常可通过以小分子有机卤化物作为模型进行研究。

我们对溴丙烯-高氯酸银引发体系进行了研究。1977年 Lee 等人<sup>[2]</sup>曾用这一类引发体系使 THF 聚合,达到了平衡收率而认为在室温即可成活性聚合。为验证这一结论是否严格,我们用苯氧基封端法<sup>[4]</sup>对聚合过程中活性链浓度  $[P^*]$  进行了测定,并研究了不同温度下聚合的“活”性。

## 实 验 部 分

### 原料

THF (分析纯): 经 4 Å 分子筛脱水,氢化钙处理隔夜并蒸馏<sup>[4,5]</sup>;溴丙烯<sup>[2]</sup> (化学纯): 加氢化钙通氮回流 3 小时并蒸馏;其他原料的处理与配制同文献<sup>[1,4]</sup>;高氯酸银是按 Hill<sup>[6]</sup>方法制备的,但产物常有色,我们将浓缩前的产物用水稀释,静置一周,使氯化银沉淀完全<sup>[7]</sup>,浓缩,得洁白产物。

### 聚合

在聚合温度及干燥氮气保护下,于 1 毫升溴丙烯-THF 溶液中加入 1 毫升高氯酸银-THF 溶液,摇匀。终止时加 1.5 毫升酚钠溶液,摇 10 分钟,其余操作同文献<sup>[4]</sup>。配成 50 毫升二氯甲烷溶液(A)后,取 1 毫升,加 2 毫升十氢化萘。于低于 0.3 毫米汞柱下室温抽干,配成二氯甲烷溶液,用分光光度计(751 型)在 272 mμ 测定  $[P^*]$ 。另取溶液 A 30 毫升,挥发掉溶剂,真空干燥(40°C)至恒重,计算转化率。

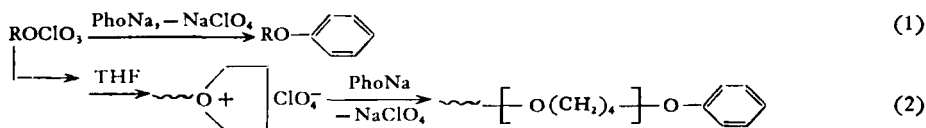
## 数 据 与 讨 论

### 关于 $[P^*]$ 的测定

\* 第 I 报见本杂志 1978 (2), 119.

\*\* 1979 年 9 月 28 日收到.

\*\*\* 1978 年毕业生,现在广西化工研究所.



在用苯氧基封端法测  $[P^*]$  时会有 (1) (2) 两种反应, 测得的苯氧基浓度  $[x^+]$  将包括由 (1) 式产生的小分子物。我们要测的是按 (2) 式生成的苯氧基浓度  $[P^*]$ 。Saegusa 等人<sup>[4]</sup> 提出可用十氢化萘夹带蒸馏将由 (1) 式产生的  $\text{Eto}-\text{C}_6\text{H}_5$  带掉 (99%)。我们用溴丙烯及高氯酸银配制成  $11.75 \times 10^{-2}$  克分子/升丙烯基苯醚-二氯甲烷溶液, 进行夹带蒸馏, 四次试验结果分别蒸除 91、89、91、90% 平均蒸除 90%。由此引起  $[P^*]$  测定的绝对误差 不高于  $0.2 \times 10^{-2}$  克分子/升\*。

### 0°C 聚合

图 1 各条曲线都在经过最高值后随聚合时间延长而  $[P^*]$  降低, 说明用溴丙烯-高氯酸银在 0°C 引发 THF 聚合, 虽是轻微的, 但有链终止反应的。

我们曾怀疑这是否由于体系中有未反应的溴丙烯引起的, 因而加大了高氯酸银在引发体系组成配比的用量, 使溴丙烯反应更完全。将银盐用量由不足量 6.7% 增到过量 51%, 结果  $[P^*]$  随时间的下降仍不能避免。还值得注意的是随银盐在引发体系中用量加大,  $[P^*]$  由零增到最大值所需的时间(即引发诱导时间<sup>[1]</sup>) 缩短, 见表 1。

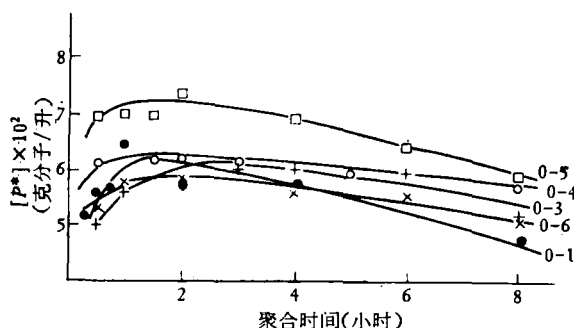


图 1 溴丙烯-高氯酸银在 0°C 引发 THF 聚合

本体聚合; [溴丙烯] = 0.09 克分子/升; ● 为 0-1,  $[\text{AgClO}_4]$  0.084 克分子/升 (较溴丙烯少 6.7%); + 为 0-3,  $[\text{AgClO}_4]$  0.096 克分子/升 (过量 6.7%); ○ 为 0-4,  $[\text{AgClO}_4]$  0.119 克分子/升 (过量 32%); □ 为 0-5,  $[\text{AgClO}_4]$  0.140 克分子/升 (过量 51%); × 为 0-6,  $[\text{AgClO}_4]$  0.108 克分子/升 (过量 20%)

当银盐过量 32—51% 时诱导时间最短, 约为 0.5 小时左右, 此时的反应速度也最快(反应 8 小时转化率达 47%)。显然, 反应速度的加快是与诱导时间的缩短有关。

### 不同温度下的聚合

图 2, 0°C 及 20°C 曲线经诱导期后都有所下降; 只有聚合温度降到 -9°C 时,  $[P^*]$  才

表 1 不同高氯酸银用量对聚合的影响 (0°C)

| 编 号                  | 0-1      | 0-3     | 0-6    | 0-4    | 0-5    |
|----------------------|----------|---------|--------|--------|--------|
| $\text{AgClO}_4$ 用量* | 不足量 6.7% | 过量 6.7% | 过量 20% | 过量 32% | 过量 51% |
| 聚合转化率**(%)           | 27       | 37      | 40     | 47     | 47     |
| 诱导时间(小时)             | ~1.5     | 1.5-2   | 1      | 0.5    | 0.5-1  |

\* 在引发体系组成中以溴丙烯用量为基准。 \*\* 反应 8 小时。

\* 在我们的实验终止反应后需除掉的丙烯基苯醚最多的实例(亦即  $[x^+]$  与  $[P^*]$  差值最大) 为  $[x^+] = 7.24 \times 10^{-2}$  克分子·升<sup>-1</sup>;  $[P^*] = 5.63 \times 10^{-2}$  克分子·升<sup>-1</sup>。如  $a$  为由 (1) 式产生的小分子物浓度;  $b$  为真正活性链浓度, 则有  $a + b = 7.24 \times 10^{-2}$  及  $0.1a + b = 5.63 \times 10^{-2}$ 。则  $b = 5.45 \times 10^{-2}$  克分子·升<sup>-1</sup>。与  $[P^*]$  实测值比较差  $0.18 \times 10^{-2}$  克分子·升<sup>-1</sup>。

保持恒定, 经 8 小时反应, 转化率达 32% 仍无下降迹象。可见, 在 0℃ 以上的聚合不是严格的活性聚合, 而在 -9℃ 时链终止反应才能完全排除。这一结果与 Lee 等人<sup>[2]</sup> 认为在室温即为活性聚合的结论是不一致的。应该指出, 尽管在 20℃ 曲线下下降较快, 当转化率高达 56% 时,  $[P^*]$  由最高值下降只约 31%, 可视作仍有 69% 的链为活性链(在 0℃ 聚合时 8 小时反应后可有高达 90% 链为活性链, 见图 1), 聚合仍可进行。

上述实验结果解释了为什么 Lee 等人<sup>[2]</sup> 在室温条件下聚合可达到平衡收率。也说明了用聚合能否达到平衡收率来判断聚合的“活”性是不够严格的。图 2 还可得到在 -9℃ 时引发效率为 0.83。

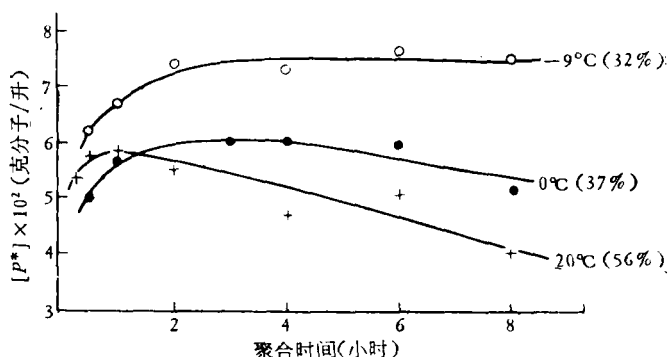


图2 溴丙烯-高氯酸银在不同温度下引发 THF 聚合  
本体聚合; [溴丙烯] 为 0.09 克分子/升; -9℃,  $[\text{AgClO}_4]$  0.096 克分子/升; 0℃,  $[\text{AgClO}_4]$  0.096 克分子/升; 20℃,  $[\text{AgClO}_4]$  0.078 克分子/升; 括号内数值为反应 8 小时的转化率

## 参 考 文 献

- [1] Saegusa, T. and Matsumoto, S., *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 1559 (1968).
- [2] Lee, K. I. and Dreyfuss, P., *Polym. Prep.*, **18**, 11 (1977).
- [3] Burgess, F. J., et al., *Polymer*, **19**, 334 (1978).
- [4] Saegusa, T. and Matsumoto, S., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A4**, 873 (1970).
- [5] Yamashita, Y., et al., *Polym. J.*, **3**, 389 (1972).
- [6] Hill, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 257 (1921).
- [7] Gomberg, M., *ibid.*, **45**, 400 (1923).

## STUDIES ON THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

### II. ALLYL BROMIDE AND SILVER PERCHLORATE AS INITIATOR SYSTEM

Zhang Hongzhi, Li Bingming and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Beijing University)

#### ABSTRACT

As it is shown by the relationship between the concentration of propagating species and the reaction time, the polymerization of tetrahydrofuran initiated by allyl bromide-silver perchlorate system at temperatures above 0°C cannot be regarded strictly as a living one, but at -9°C the termination reaction is completely avoided.