

· 研究简报 ·

对氯甲基苯乙烯的聚合及其聚合物性质的研究*

林思聪 陈景平 关建宁 巫锦娣** 陆云

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码 210008)

关键词 对氯甲基苯乙烯、物理化学性质、动力学、聚合速率、溶度参数

对氯甲基苯乙烯 (p-CMS) 是一种有工业应用的单体, 通过其苄氯基团上的亲核取代反应, 可以合成各种功能性单体及功能高分子。虽然其聚合物——聚对氯甲基苯乙烯 (P-p-CMS)——可从聚苯乙烯的直接氯甲基化来合成, 但通过 p-CMS 的聚合及共聚可以更准确地控制聚合物的结构和扩大它们在分子改性中的应用范围。70年代以来, 对 p-CMS 的合成和应用日渐报道, 但有关其聚合、单体与聚合物的结构及基本理化性质研究尚不多^[1-8], 有的则还有争议^[3]。本文研究了 p-CMS 在偶氮二异丁腈 (AIBN) 引发的聚合动力学, 并通过 IR、NMR、UV、MS、TGA 等手段对所合成的 p-CMS、P-p-CMS 的化学结构和基本理化性质进行了详细分析、表征。

1. p-CMS、P-p-CMS 的合成及其结构表征

p-CMS 按文献[9]合成。P-p-CMS 的制备系将 p-CMS 及 0.5% 的 AIBN 加入聚合管中, 经反复抽空充氮后在负压下封管。封好的聚合管在一定温度 (50、60、70 或 80℃) 下聚合 20 小时。聚合物用苯溶解, 以甲醇为沉淀剂, 沉淀提纯两次, 用甲醇提取 6 小时, 再在 78℃ 真空干燥 24 小时。

所合成的 p-CMS 经气相色谱测定, 纯度为 99.5%; 其 n_D^{25} 、 d_4^{25} 、UV、MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 IR 等实验测定结果列于表 1, P-p-CMS 的 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 数据也同时示出, 以资比较。表 1 数据清楚地表明, 所合成的 p-CMS、P-p-CMS 具有预定的化学结构。

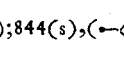
Bamford 及 Hong 等都曾先后报道过通过苯乙烯的氯甲基化可制得 p-CMS^[1,2], Bamford 和 Lindsay 还报道了所得产物的 $^1\text{H-NMR}$ 。Stamberg^[3] 曾对 Bamford 的产物结构提出异议, 认为他们所得到的只是氯甲基在苯乙烯双键上的加成产物。我们将上述结构已经确认的 p-CMS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱与 Bamford 的进行比较, 发现两者的氢原子积分及化学位移都有很大差别。因此, 我们认为, Bamford 等所报道的并非真正的 p-CMS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 即他们的苯乙烯氯甲基化产物并非 p-CMS。

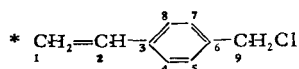
2. p-CMS 的聚合动力学

我们以 AIBN 为引发剂, 采用毛细管膨胀计法, 改变引发剂浓度或单体浓度, 在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 分别测定聚合体系在不同时刻的转化率, 研究了引发剂浓度及单体浓度对聚合速率的影响, 结果见图 1 至图 3。

* 1990年7月5日收到; ** 现在南京大学生化系。

表 1 p-CMS, P-p-CMS 的基本物理参数

化合物	参数名称	参 数 值	文献值(文献)
p-CMS*	n_D^{25}	1.5728	1.5723(10)
	d^{25}	1.0763, 1.0501(60°C)	1.0840(10)
	UV(nm)	$\lambda_m = 253.8$	255.2(2)
	MS(m/e)	117(100), 152(51.6), 91(25.1), 39(14.5), 63(14.1), 51(10.1)	—
	$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$, 4.40(2H, s); $-\text{C}_6\text{H}_4-$, 7.26(4H, s); $-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4-$, 6.41—6.88(1H, q); $=\text{C}$ $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, 5.10—5.29(trans H, d), 5.49—5.81 (cis H, d)	$-\text{CH}_2\text{Cl}$, 4.36(s)— C_6H_4- , 7.2(m)— $\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4-$, 6.4—6.8(q)=C $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, 5.0—5.8(m)(7)
	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$	C_1 , 115.29; C_2 , 135.64; C_3 , 136.80; C_4 , 136.18; C_{4a} , 128.11; C_5 , 125.78; C_6 , 45.34	—
	IR $\frac{1}{\lambda}(\text{cm}^{-1})$	1265(s), (CH_2Cl); 730(s), 684(s), (C-Cl); 1630(m), ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 3088(m), ($\nu_{\text{C-H}}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 912(s), 990(s), ($\delta_{\text{C-H}}$, 面外, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1569, 1512(s), 1443, ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, ); 3006(m), 3052(m), ($\nu_{\text{C-H}}$, ); 844(s), ()	1270(CH_2Cl) 760(C-Cl) 1635($\text{C}=\text{C}$) (10)
P-p-CMS	$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$, 4.49(2H, s); $-\text{C}_6\text{H}_4-$, 6.42—6.98(4H, d); $-\text{CHCH}_2-$, 1.30—1.92(3H)	—
	IR $\frac{1}{\lambda}(\text{cm}^{-1})$	1630(s), (CH_2Cl); 730(m), 680(s), (C-Cl)	—



由图 1(a) 可见,在不同的引发剂浓度下,转化率对聚合反应时间都有很好的线性关系,而且它们的斜率(聚合速率)跟 AIBN 浓度 $[I]$ 的平方根呈线性关系(图 2),即 $R_p \propto [I]^{\frac{1}{2}}$ 。图 1(b) 及图 3 则表明,聚合速率还与单体浓度 $[M]$ 的 $3/2$ 次方成正比,即 $R_p \propto [M]^{\frac{3}{2}}$ 。因此,在 AIBN 引发下, p-CMS 的聚合可用下列动力学方程式来表示:

$$R_p = K[I]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{3}{2}}$$

3. P-p-CMS 的溶度参数及热稳定性

为了进一步进行高分子反应,了解 P-p-CMS 的溶解性质和热稳定性很有必要。我们分别用粘度法和 TGA 测定了 P-p-CMS 的溶度参数和在氮气中的热失重,结果分别如图 4 至图 6 及表 2 所示。

由图 4 可见, P-p-CMS 的溶度参数为 9.9, 比聚苯乙烯(9.1)及聚氯乙烯(9.7)的都高。这表明,由于其极性和基团大小的综合影响,苄氯取代基对聚乙烯克分子内聚能密度的影响较苯基及氯原子都高。

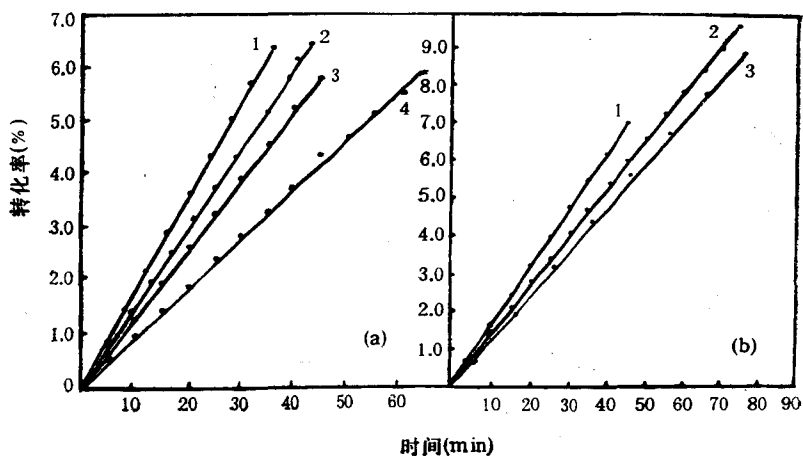


图1 p-CMS 在 60°C 进行本体聚合反应的转化率对时间关系图

(a) $[p-CMS] = 6.8859$ mol/l, 改变引发剂浓度, $[AIBN]$ (mol/l): 1, 0.0619; 2, 0.0414; 3, 0.0307; 4, 0.0150. (b) $[AIBN] = 0.0523$ mol/l, 改变单体浓度, $[p-CMS]$ (mol/l): 1, 6.1945; 2, 4.4600; 3, 3.3534.

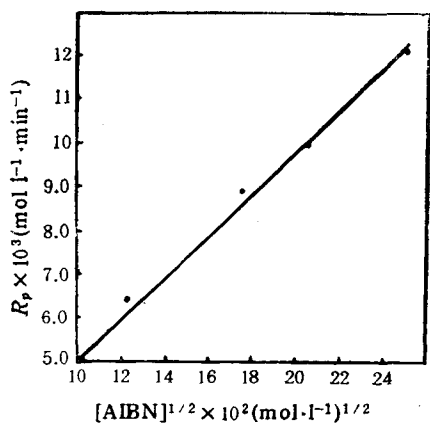


图2 聚合速率与引发剂浓度的关系

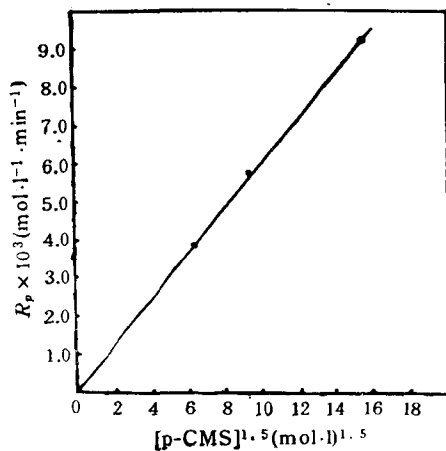


图3 聚合速率与单体浓度的关系

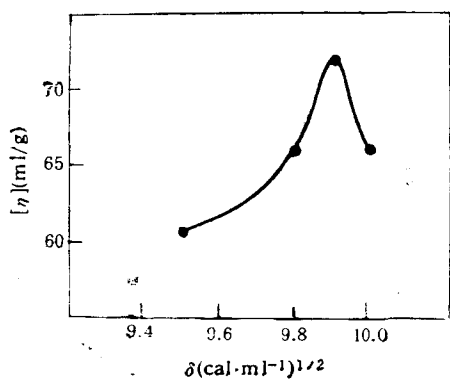


图4 P-p-CMS 特性粘度与溶剂溶度参数的关系

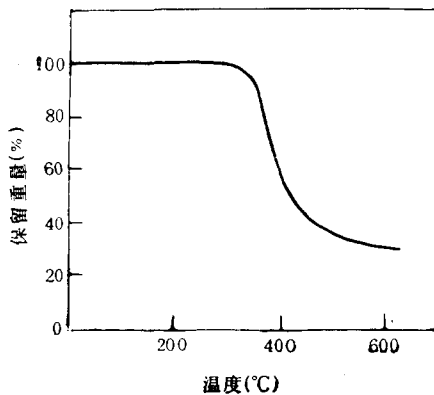


图5 P-p-CMS 的 TGA 谱

升温速率 5°C/min), N_2 : 60 (ml/min), 样品重量 16 (mg).

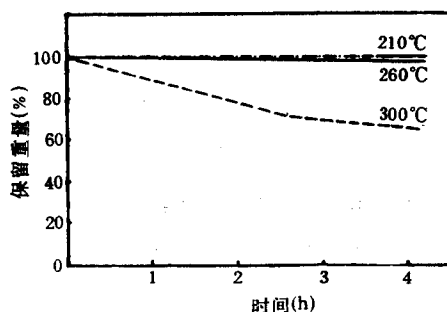


图6 不同温度下 P-p-CMS 的恒温失重

表2 P-p-CMS 不同失重时的温度

失重(%)	10	20	30	40	50	60
温度(°C)	364	379	391	398	415	455

关于热稳定性,则从图5、图6可以看出:(1) P-p-CMS 的分解温度约为 340°C;(2)升温至 600°C, P-p-CMS 只有一次重量突减,其失重约达 70%,远较脱 HCl 的失重(24%)为高。因此,预计 P-p-CMS 跟聚苯乙烯一样,其热分解主要是伴有降解的解聚反应而非交联反应。(3)P-p-CMS 在 300°C 加热 4 小时后,失重仅为 30%,在 210°C 加热 4 小时后仍未见失重,因此, P-p-CMS 的热稳定性似乎并不因活性苄氯基团的存在而下降。

参 考 文 献

- [1] Bamford, C. H. and Lindsay, H., *Polymer*, **1973**, 14(7), 330.
- [2] Hong, Sung Il and Jeon, Dong Won, *Hanguk Sumyu Konghakhoe Chi*, **1979**, 16(3), 139; *Chem. Abstr.*, **1980**, 92, 59265.
- [3] Stamberg, J., Wichterle, O. and Doskocilova, *Polymer*, **1974**, 15(5), 323.
- [4] Arshady, R., Kenner, G. W. and Ledwith, A., *Makromol. Chem.*, **1976**, 177(10), 2911.
- [5] Arshady, R. and Ledwith, A., *Ibid.*, **1978**, 179(3), 819.
- [6] Oda, R., *Kagaku Kogyo*, **1979**, 30(12), 1289; *Chem. Abstr.*, **1980**, 92, 163546.
- [7] Camps, M., Chatzopoulos, M. and Montheard, J. P., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **1982-83**, C22, 343—407.
- [8] 小田良平, *化学工业*, **1979**, 30(12), 49.
- [9] 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.
- [10] Askarov, M. A., Dzhalilov, A. T., Babakhanov, G. and Nabiev, M., *Uzb. Khim. Zh.*, **1971**, 15(4), 61—3; *Chem. Abstr.*, **1972**, 76, 113565.

STUDIES ON p-CHLOROMETHYL STYRENE AND ITS HOMOPOLYMER

LIN Sicong, CHEN Jingping, GUAN Jianning WU Jingdi and LU Yun

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code 210008)

ABSTRACT

p-Chloromethyl styrene (p-CMS) is a new industrial monomer and is attractive for both science and industry. In this paper, many important physicochemical data including IR, UV, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS of the monomer and TGA, solubility parameter of the polymer are shown. On the basis of explored kinetic results, the equation $R_p = K[\text{AIBN}]^{0.5}[\text{p-CMS}]^{1.5}$ is proposed to express the initial overall rate of the polymerization of p-CMS in the presence of AIBN as an initiator. In the light of the results from TGA, an inference that the thermodegradation seems to be the main reaction during the thermal decomposition of poly-p-CMS in nitrogen is given.

Key words p-Chloromethyl styrene, Physicochemical properties, Kinetics, Rate of polymerization, Solubility parameter