

研究简报

含偶氮聚四氢呋喃的合成及分解*

余 万 能

(湖北省化学研究所, 武汉)

关键词 4,4'-偶氮二异氰基戊酰氯与 SbCl₅ 引发体系、聚四氢呋喃

本文以 4,4'-偶氮二异氰基戊酰氯 (ACVCl) 与 SbCl₅ 为引发体系,低温下进行 THF 聚合,合成出主链中含有一个偶氮基的聚四氢呋喃(简称 AZO-PTHF)。该聚合物中的 AZO 基和通常低分子偶氮化合物一样可在受热时发生分解反应,生成大分子游离基,因此可作为高分子引发剂引发乙烯基单体聚合。ESR 波谱分析表明,该聚合物在 40℃ 左右热分解产生游离基。

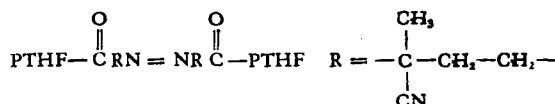
原料和试剂: THF 化学纯,在金属钠存在下充分干燥,蒸馏,压入金属钠丝密闭保存。ACVCl 以偶氮二异氰基戊酸为原料(化学纯),按 Smith 法^[1]用五氯化磷氯化,精制后得白色片状结晶,熔点 93—95℃。用前以干燥的二氯甲烷为溶剂,己烷作沉淀剂,再沉淀精制。SbCl₅, 化学纯,纯度 90% 以上,封管保存。二氯甲烷,化学纯试剂,经五氧化二磷干燥,氮气流中蒸馏,密闭保存。

引发体系的配制: SbCl₅/CH₂Cl₂ 溶液: 取 SbCl₅、CH₂Cl₂ 分别装入干燥的试管中,接真空线 (10⁻⁴mmHg), 通过真空转移将需要量的 SbCl₅ 和 CH₂Cl₂ 蒸入第三试管中(液氮冻结),配制成所需浓度的溶液,封管备用。

聚合: 在干燥氮气保护下,在装有 THF 的烧瓶中加入少量萘钠/THF 溶液(实验室制备),保持其棕红色不褪的条件下将 THF 通过冷凝器蒸入滴液漏斗中,再用干燥注射器加入计算量的 ACVCl/CH₂Cl₂, SbCl₅/CH₂Cl₂ 溶液,分装于各聚合管中,分别在 -10℃, 0℃, 25℃ 聚合,在所定时间内加入 H₂O/THF 终止。聚合物用二氯甲烷溶解,稀盐酸洗一次,水洗二次,分出二氯甲烷溶液用无水硫酸钠干燥,过滤,滤液在室温下静置,溶剂挥发后得柔软、透明的固体树脂膜,真空干燥,称重。

1. THF 的平衡聚合

迄今的研究表明 THF 在路易斯酸作用下进行活性阳离子开环聚合^[1]。本文采用二酰氯化物 ACVCl-SbCl₅ (ACVCl:SbCl₅ = 1:2) 为引发体系。ACVCl 分子中两个官能基活性相同,按双官能引发聚合机理聚合,得到主链中间含有 AZO 基的 PTHF:



上述聚合物中可能存在单端引发聚合产物,有待进一步研究。

* 1986 年 4 月 3 日收到。

在单体浓度和引发剂用量相同条件下,使 THF 在不同温度下聚合,各温度下的聚合曲线见图 1。可以看出,ACVCl-SbCl₅ 引发体系中 THF 的聚合速率随温度升高而加快,但聚合转化率达到某一程度后均不再上升,表明体系中聚合物活性链与单体间存在着加成与解聚两种可逆反应,当反应趋于平衡时,聚合转化率便不再增加。升高温度导致平衡向解聚方向移动,所以 THF 的聚合宜在较低温度下进行,以提高聚合物收率并防止聚合物中 AZO 基分解。

2. 聚合物数均分子量

用日立 115 型分子量测定仪,以苯作溶剂,按 VPO 法测得 THF 在 0°C 聚合、引发剂用量不同所得聚合物的数均分子量见表 1。由表 1 可见, [THF]₀ = 10.26 mol/l, [ACVCl] = $\frac{1}{2}$ [SbCl₅] = 0.013 mol/l, VPO 法实测数均分子量较理论计算值

(聚合物重量/引发剂克分子量)明显偏低,这与 THF 在路易斯酸体系中开环聚合易发生链转移反应有关,链转移的结果造成新的活性中心,导致聚合物的克分子量大于引发剂

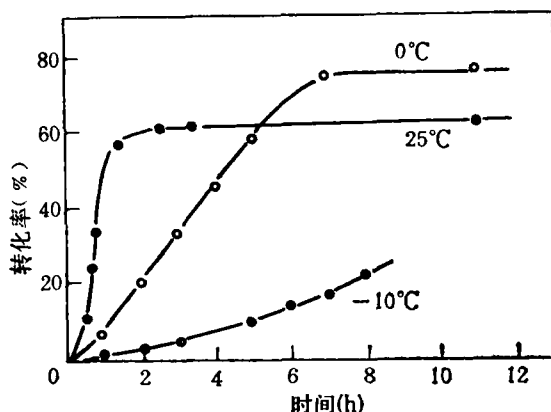


图 1 THF 在 ACVCl-SbCl₅ 引发体系中的聚合

[THF]₀ = 10.26 mol/l, [ACVCl] = $\frac{1}{2}$ [SbCl₅] = 0.013 mol/l

(聚合物重量/引发剂克分子量)明显偏低,这与 THF 在路易斯酸体系中开环聚合易发生链转移反应有关,链转移的结果造成新的活性中心,导致聚合物的克分子量大于引发剂

表 1 引发剂的浓度对 AZO-PTHF 分子量的影响

NO	[THF] ₀ (mol/l)	[ACVCl] × 10 ² (mol/l)	[SbCl ₅] × 10 ² (mol/l)	\bar{M}_n ^{a)} 实测值	\bar{M}_n ^{b)} 计算值
1	11.76	0.54	1.08	10300	67580
2	11.13	1.14	2.28	9630	45070
3	10.62	1.63	3.26	8600	26480
4	10.08	2.15	4.30	7430	14300
5	9.79	2.43	4.86	5350	9560
6	9.33	2.87	5.62	5140	4720

a) 苯作溶剂, VPO 法测定。

b) 由 THF 转化率、[THF]₀ 和 [ACVCl] 按理论计算值。

的克分子量,因而得不到高分子量的聚合物^[1]。由表 1 数据还可看出,当体系中引发剂浓度相当高时,实测分子量可接近理论计算值。测定不同温度下得到的聚合物试样的数均分子量,结果表明温度变化对聚合物分子量无明显影响。

3. 聚合物中 AZO 基含量

已知数均分子量 (VPO 法测定)的聚合物试样,以二氯甲烷为溶剂,用紫外分光光度计测定 360nm 显示 AZO 基的特征吸收峰,由消光度可计算出 1 克聚合物中含有 AZO 基的克分子量 ($\epsilon = 20$),再以聚合物的实测分子量相乘则求得每克分子聚合物中所含 AZO 基的克分子量,结果列于表 2。由表 2 可知,按本法合成的聚合物分子中含有一个 AZO 基,即所得聚合物的官能度为 1。

表 2 AZO-PTHF 的 AZO 基含量

NO	[THF] ₀ (mol/l)	[ACVCl] × 10 ² (mol/l)	[SbCl ₅] × 10 ² (mol/l)	AZO-PTHF \bar{M}_n^*	AZO (m mol/g)	PTHF (mol/mol)
1	9.33	2.87	5.62	5100	0.20	1.03
2	11.13	1.14	2.28	9000	0.11	0.98
3	11.76	0.48	0.96	12300	0.09	1.11

* 以苯作溶剂, VPO 法实测分子量.

4. 聚合物中 AZO 基的热分解及 ESR 测定

聚合物分子受热时, AZO 基分解、断链生成二个聚合物游离基, 游离基按双分子反应终止, 双基结合则分子量不变(氮的放出忽略不计), 双基歧化则分子量降低一半. 将已测定分子量的聚合物样品装入试管, 脱气后熔封、置恒温浴中进行热分解试验并测定分子量的变化, 结果见表 3. 比较表 3 数据可以看出, 聚合物在试验温度下, 其分子量均有大幅度降低, 这为聚合物中 AZO 基的存在提供了证据.

采用 JES-FE2XG 型 ESR 测定仪, 以 TCNQ-Li 作内标, 对装入石英管内的聚合物

表 3 加热前后 AZO-PTHF 的分子量变化

NO	加热前 ^{a)} \bar{M}_n	溶 剂	温度 (°C)	时 间 (小时)	加热后 ^{a)} \bar{M}_n
1	9090	无	120	2.5	3590
2	9090	苯	80	6.0	6620
3	11200	无	120	2.5	4520

a) 以苯作溶剂, VPO 法测定.

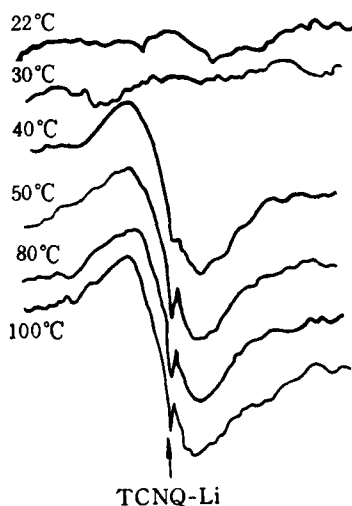


图 2 AZO-PTHF 的 ESR 谱图

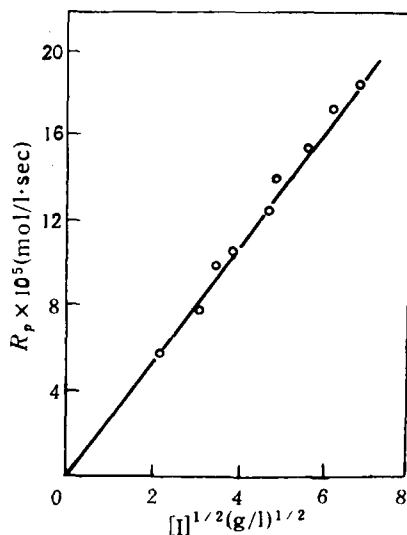


图 3 MMA 的聚合速度与 AZO-PTHF 浓度的关系
聚合条件: 溶剂 THF; 温度 80°C; [MMA]₀ = 4.70 mol/l;
AZO-PTHF 的 \bar{M}_n = 8100

固体试样从室温开始逐次分段升温, 测定各温度下 AZO 基热分解生成聚合物游离基的顺磁共振吸收, 见图 2。由图 2 可见, 聚合物在 40°C 开始出现明显的特征吸收峰, 并随温度升高而加强, 表明聚合物中 AZO 基分解温度在 40°C 左右。

5. 引发 MMA 的聚合

以精制的 AZO-PTHF 作引发剂, 采用脱气封管法于 80°C 对除去阻聚剂的 MMA 进行热聚合。实验结果表明, MMA 的聚合速度 R_p 与 AZO-PTHF 浓度的平方根成直线关系, 见图 3。由此可以认为, AZO-PTHF 引发 MMA 的聚合按通常双分子反应的游离基终止机理进行^[4], 由此得到的应为嵌段共聚物。

参 考 文 献

- [1] Smith, D. A., *Makromol. Chem.*, 1967, (103), 301.
- [2] Smith, D. A., *Makromol. Chem.*, 1966, (98), 235.
- [3] 天津隆行, 改訂高分子合成の化学, 化学同人, 1978, 173.
- [4] 天津隆行, 木下雅悦, 高分子合成の実験法, 化学同人, 1972, 156.

SYNTHESIS AND DECOMPOSITION OF AZO-CONTAINING POLYTETRAHYDROFURAN

SHE Wanneng

(Reserch Institute of Chemistry, Hubei Province, Wuhan)

ABSTRACT

AZO-Containing polytetrahydrofuran (AZO-PTHF) was synthesized by the cationic ring-opening polymerization of THF, using 4,4'-azobisisocyanovaleryl chloride as initiator and antimony pentachloride as catalyst. The polymer could form macromolecular free radical and initiate some vinyl compounds polymerization by thermal decomposition of AZO group. The radical of PTHF was identified by means of ESR determination and the decomposition temperature was also obtained.

Key words 4,4'-Azobisisocyanovalerylchloride and antimony pentachloride as initiator system, Polytetrahydrofuran