

BF₃ 络合的丙烯酸乙酯与 丙烯的共聚机理*

焦书科 姜健 余鼎声

(北京化工学院应用化学系, 北京)

摘 要

BF₃ 络合的丙烯酸乙酯(EA)与丙烯(P)在25℃进行自由基共聚。聚合速率和引发剂浓度的平方根成直线关系。链转移剂 CCl₄ 可显著影响共聚物的 $[\eta]$; 溶剂的介电常数越小, 共聚反应速率越大; 两种单体浓度相等时共聚反应速率最大。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 表明, 当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] > 0.5$ 时所得共聚物为富于 EA 的无规共聚物。实验数据表明, 共聚反应按三元络合物与二元络合物的无规共聚机理进行, 当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] < 0.5$ 时, 得到交替共聚物, 共聚反应按三元络合物均聚机理进行。UV 光谱测得了戊烯-1(丙烯的同系物)与 EA · BF₃ 三元络合物的存在, 这对三元络合物的均聚机理是有力的证据。

关键词 三氟化硼络合丙烯酸乙酯、丙烯、交替共聚、无规共聚、自由基共聚。三元络合物机理、二元络合物、动力学

供电子单体和受电子单体在 Lewis 酸存在下进行自由基共聚可获得交替共聚物。交替共聚机理有三种假设: 其一为交互增长机理^[1]; 其二为三元络合物均聚机理^[2]; 第三为链自由基末端络合增长机理^[3], 此时体系中无裸露的自由基。对于自由基型交替共聚, 研究较多的是苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯在烷基氯化铝存在下的交替共聚。对于常温下是气态的丙烯与 BF₃ 络合的 EA 的交替共聚机理报道极少。本文研究了 BF₃ 络合的丙烯酸乙酯与丙烯的共聚反应, 实验结果表明, 当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] > 0.5$ 时, 得到无规共聚物, 共聚反应按三元络合物与二元络合物的无规共聚机理进行; 当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] \leq 0.5$ 时, 可得交替共聚物, 共聚反应按三元络合物的均聚机理进行。

1. 原料 丙烯酸乙酯(EA)为聚合级, 东方化工厂提供, 聚合前用常规方法提纯处理。丙烯(P)为聚合级, 戊烯-1(Pe)为化学纯。偶氮二异丁腈(AIBN)化学纯。二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和甲苯均为分析纯, 干燥处理后使用。

2. 聚合 聚合在 250ml 耐压玻璃瓶中, 于纯氮保护下进行。将 20ml 3mol 的 EA 的 CH₂Cl₂ 溶液和 $6.0 \times 10^{-3}g$ AIBN 注入反应瓶中, 在冰水浴中通入 BF₃ 气体至饱和。然

* 1985年1月17日收到。

后浸入干冰-乙醇浴中(-50°C)再注入 20ml 3mol 的 P 的 CH₂Cl₂ 溶液,于 25°C 水浴中振荡聚合 3 小时,加入 10ml 乙醇用水蒸汽蒸去溶剂和 BF₃。所得共聚物用水洗涤数次,置于 80—90°C 真空干燥箱干燥过夜,得浅黄色共聚胶,转化率可达 95%, $[\eta]$ 为 2—3,¹H-NMR 表明共聚物中 P 与 EA 的摩尔比为 1:1。

3. 动力学实验

采用膨胀计于 25±0.1°C 的恒温水浴中进行,按下式计算:

$$\text{转化率 } X\% = \frac{\text{干胶重}(g) \times \Delta V_t}{\text{理论胶重}(g) \times \Delta V_{\infty}} \times 100\%$$

式中 ΔV_t 为任意时刻 t 时的膨胀计体积收缩值; ΔV_{∞} 为反应终了时膨胀计的总体积收缩值。

4. 分析测定

特性粘数 $[\eta]$ 采用乌氏粘度计,0.1% 三氯甲烷溶液于 30±0.1°C 测定,经一点法计算而得。组成分析用 EM360 ¹H-NMR 测定共聚物,按下式计算结合丙烯的摩尔分数:

$$P(\text{摩尔分数}) = \frac{T - 4X}{T - X}$$

式中 T 为总积分、 X 为酯基中亚甲基(CH₂)的积分。用 Q-90 ¹³C-NMR 考察共聚物的序列。

结果与讨论

1. 共聚反应的自由基特性

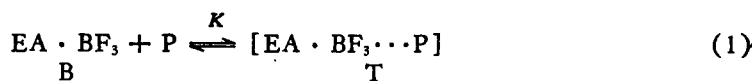
EA·BF₃ 与 P 的反应体系中的引发剂浓度越低,所得共聚物的分子量越高(图 1)。如以反应速率对引发剂浓度的平方根作图,可得直线(图 2),即引发剂的反应级数为 1/2。 $R_p \propto [AIBN]^{1/2}$ 表明该共聚反应为自由基型共聚。

2. 单体配比与共聚物组成的关系

图 3 为低转化率(<20%)下测定的共聚物组成与单体配比间的关系。结果表明,当单体配比 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] \leq 0.5$ 时,均得到交替共聚物;而当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] > 0.5$ 时,共聚物中结合 EA 量随单体配比中 EA 量的增大而增大。所得交替共聚物和无规共聚物的 ¹³C-NMR 谱图和文献值一致^[4]。

3. 无规共聚机理

当 $[EA \cdot BF_3]/[EA \cdot BF_3] + [P] > 0.5$ 时,若生成无规共聚物的反应按三元络合物与二元络合物的共聚机理进行,则应有:



$$K = \frac{[EA \cdot BF_3 \cdots P]}{[EA \cdot BF_3][P]} = \frac{[T]}{[B][P]} \quad (2)$$

式中 K 为三元络合物形成平衡常数, B 为二元络合物, T 为三元络合物。根据无规共聚模型和稳态假定可以得出:

$$y = \frac{r_T X^2 + X}{X + r_B} \quad (3)$$

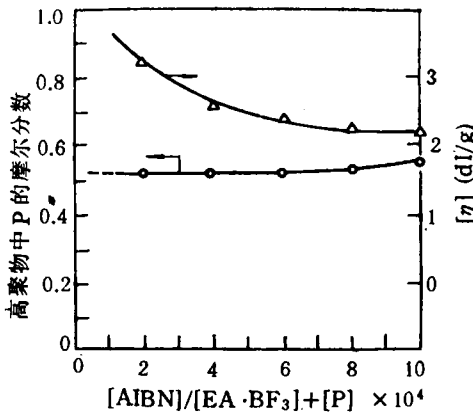


图 1 引发剂浓度对 $[\eta]$ 和共聚物组成的关系

共聚条件: $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60\text{min}$, $[\text{EA} \cdot \text{BF}_3] + [\text{P}] = 2.59\text{mol}$, $[\text{EA} \cdot \text{BF}_3]/[\text{EA} \cdot \text{BF}_3] + [\text{P}] = 0.44$

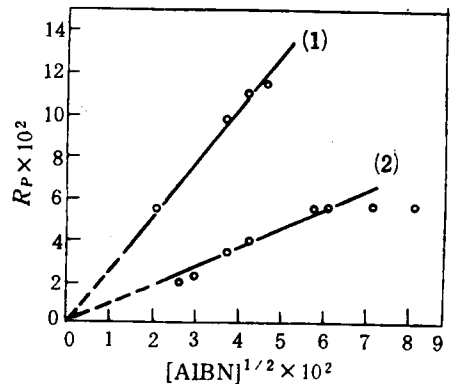


图 2 R_p 对 $[\text{AIBN}]^{1/2}$ 的关系

共聚条件: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{EA} \cdot \text{BF}_3] + [\text{P}] = 3\text{mol}$, $[\text{EA} \cdot \text{BF}_3]/[\text{EA} \cdot \text{BF}_3] + [\text{P}] = 0.5$, (1) $\text{BF}_3/\text{EA} = 1.03$, $t = 10\text{min}$; (2) $\text{BF}_3/\text{EA} = 0.91$, $t = 20\text{min}$

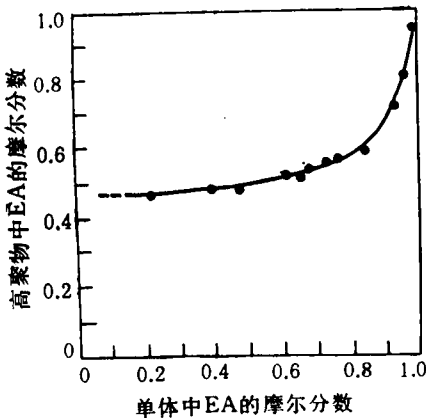


图 3 单体配比与共聚物组成间关系

共聚条件: $T = 25^\circ\text{C}$, $S = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 转化率 $< 20\%$

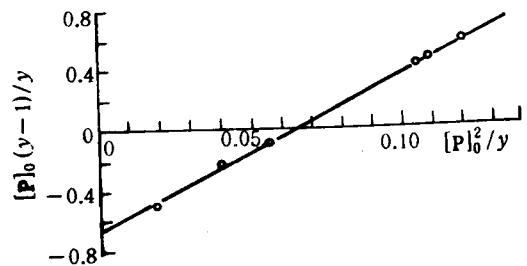


图 4 $[\text{P}]_0(y-1)/y$ 对 $[\text{P}]_0^2/y$ 作图 (共聚条件同图 3)

式中 $r_T = k_{TT}/k_{TB}$, $r_B = k_{BB}/k_{BT}$, y 为共聚物链中交替链段与均聚链段之比, X 为三元络合物与二元络合物浓度之比。即 $X = [\text{T}]/[\text{B}]$ (4)

若 $K \ll 1$, 则 $[\text{P}]_0 \gg [\text{T}]X = [\text{T}]/[\text{B}] = K[\text{B}]/([\text{P}]_0 - [\text{T}]) \approx K[\text{P}]_0$ (5)

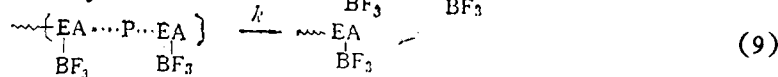
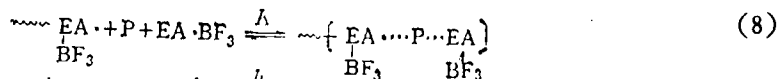
把(5)式代到(3)得:
$$y = \frac{r_T K [\text{P}]_0^2 + [\text{P}]_0}{[\text{P}]_0 + r_B/K}$$
 (6)

改写成:
$$[\text{P}]_0(y-1)/y = r_T K [\text{P}]_0^2/y - r_B/K$$
 (7)

共聚物中 EA 的摩尔分数可用 $f_{\text{EA}} = y + 1/2y + 1$ 表示。如果上述假设成立, 则 $[\text{P}]_0(y-1)/y$ 对 $[\text{P}]_0^2/y$ 作图应为直线(图 4)。图 3 的实验数据处理后, 按式(7)的坐标作图得一直线(图 4), 从直线的斜率求得 $r_T K = 9.281$, $r_B/K = 0.63$ 。实验数据和理论推导完全一致, 从而可以认为 $\text{EA} \cdot \text{BF}_3$ 与 P 的共聚反应, 在单体配比 $[\text{EA} \cdot \text{BF}_3]/[\text{EA} \cdot \text{BF}_3] + [\text{P}] > 0.5$ 时, 按三元络合物同二元络合物共聚机理进行。

4. 交替共聚机理

(1) 链转移剂的作用 Logothetis 等^[5,6]曾根据乙烯与 EA·BF₃ 共聚体系对 CCl₄ 不发生链转移的实验数据,认为丙烯 [P] 与 EA·BF₃ 交替共聚按络合自由基机理进行:



按照这一机理,链末端的自由基被络合封闭,因而对 CCl₄ 等转移剂不发生链转移作用。

实验中发现,当 P-EA·BF₃ 共聚体系中加入 CCl₄ 时,共聚物的 [η] 急剧下降,同时共聚物中的氯含量随 CCl₄ 用量增大而急剧增多(图 5),说明该共聚体系确实存在着向 CCl₄ 的链转移,这也就排除了自由基末端络合增长机理的可能性。

(2) 溶剂的介电常数对反应速率的影响 若交替共聚按三元络合物的均聚机理进行,则共聚速率应与三元络合物的浓度成正比, $R_p \propto [T]$ (10)

当 $K \ll 1$ 时,由式(2)得: $[T] = K[EA \cdot BF_3]_0[P]_0$ (11)

将(11)代入(10),得: $R_p \propto K[EA \cdot BF_3]_0[P]_0$ (12)

(11)和(12)式中 $[EA \cdot BF_3]_0$ 和 $[P]_0$ 分别是二元络合物和丙烯的初始浓度。

由于电荷转移络合过程是电荷分散的过程,它必然受溶剂极性的影响,溶剂的介电常数越小,三元络合物形成平衡常数越大,进而共聚速率也越大^[7]。表 1 看出共聚速率随溶剂介电常数的增大而下降,与上述理论一致。

(3) 单体组成对共聚速率的影响 从式(12)可以看到,共聚速率和 EA·BF₃、P 的初始浓度的乘积成正比。若体系的单体总浓度一定,当两种单体初始浓度相等时应得到最大共聚速率^[8]。图 6 为不同溶剂中测得的共聚反应速率和单体配比间的关系。结果表明,无论在 CH₂Cl₂ 中,还是在 CHCl₃ 中,只要两种单体的初始浓度相等,均给出最大反应速率。这对三元络合物均聚机理是有力的支持。

(4) 三元络合物均聚机理的动力学依据 若交替共聚反应是按三元络合物的均聚机理进行,则用自由基聚合反应模型和稳态假定,可得到如下关系式:

$$R_p = k[AIBN]^{1/2}[EA \cdot BF_3][P] \quad (13)$$

即单体的反应级数为 2。积分上式得: $1/(1-x) = k[AIBN]^{1/2}[M]_0 t + 1$ (14)

式中, x 为 t 时刻的转化率, $[M]_0$ 为单体的初始浓度, k 为反应速率常数。若以上假设成立,则起始单体浓度、转化率和共聚时间应满足关系式(14)。图 7 的直线关系表明,反应在 1 小时内均符合二级关系。因此,动力学数据也支持三元络合物均聚机理。

(5) 三元络合物的形成 在 CH₂Cl₂ 溶剂中 25°C 分别测定戊烯-1、EA·BF₃ 以及戊烯-1 与 EA·BF₃ 反应产物的 UV 光谱(图 8)。用连续变化法测吸光度随体系单体组成之变化发现,当 EA·BF₃ 和戊烯-1 的浓度相等时,其吸收最大。从而认为三氟化硼络合的丙烯酸乙酯可与戊烯-1 形成三元络合物。根据此推论丙烯和 EA·BF₃ 也能形成三元络合物。

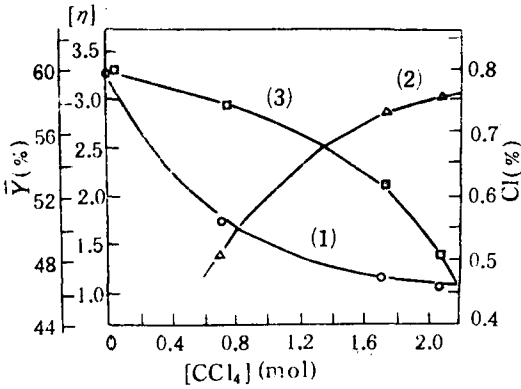


图5 CCl₄ 用量和共聚物 $[\eta]$ 、Cl 含量及转化率的关系
 共聚条件: 25°C, 77min; BF₃/EA = 0.83, [EA · BF₃] + [P] = 3mol, [AIBN] = 4.57 × 10⁻⁴mol; (1) $[\eta]$, (2)Cl(%), (3)Y(%)

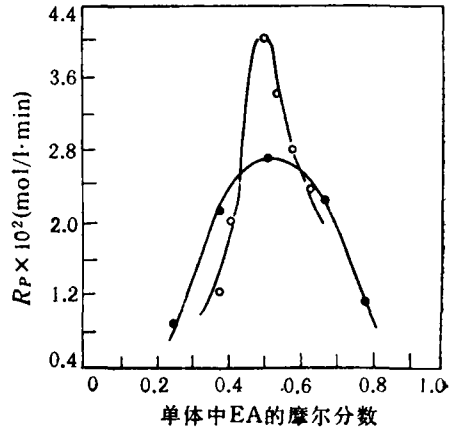


图6 单体配比与 R_p 间的关系
 共聚条件: 25°C; BF₃/EA = 1.02, [EA · BF₃] + [P] = 3mol, [AIBN] = 9.13 × 10⁻⁴mol; 溶剂: -●- CH₂Cl₂, -○- CHCl₃

表1 各种溶剂中的反应速率

溶 剂	介电常数 (ϵ)	反应速率 (g/min)
甲 苯	2.379	6.25 × 10 ⁻²
CHCl ₃	4.806	4.0 × 10 ⁻²
CH ₂ Cl ₂	9.08	3.0 × 10 ⁻²

共聚条件: 25°C, BF₃/EA = 0.89, [EA · BF₃]/[EA · BF₃] + [P] = 0.25, [EA · BF₃] + [P] = 3mol.

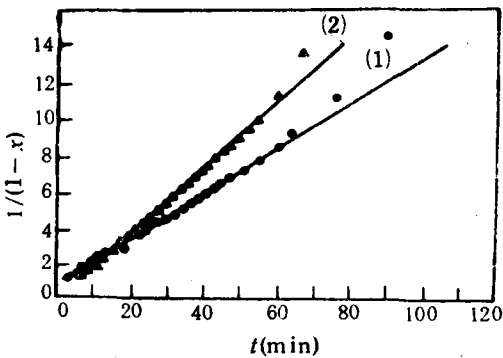


图7 1/(1-x)对 t 关系图

共聚条件: 25°C; CH₂Cl₂; [AIBN] = 1.015 × 10⁻³, BF₃/EA = 0.913, [EA · BF₃] + [P] = 2.9mol; (1) [EA · BF₃]/[EA · BF₃] + [P] = 0.286, (2)[EA · BF₃]/[EA · BF₃] + [P] = 0.43

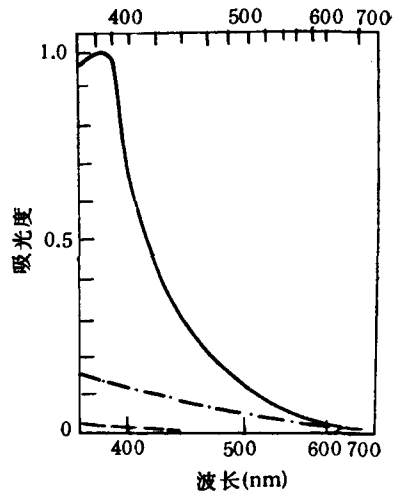


图8 不同组分的 UV 光谱图

聚合条件: 25°C; CH₂Cl₂, ... [Pe] = 1.5mol; - - - - [EA · BF₃] = 1.5mol; — [EA · BF₃] + [Pe] = 1.5mol; (Pe 为 戊 烯 -1)

参 考 文 献

- [1] Golubev, V. P., Zubov, V. P., Georgiev, G. S., Stoyachenco, I. L. and Kabanov, V. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 2463.
- [2] Ikegami, T. and Hirai, H., *J. Polym. Sci.*, 1970, A-1(8), 195.
- [3] Hirocka, M., *J. Polym. Sci.*, 1972, B10, 171.
- [4] Logothetis, A. L. and Mckenna, J. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16, 2797.
- [5] Mckenna, J. M. and Logothetis, A. L., *Polym. Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1975, 16, 385.
- [6] Logothetis, A. L. and Mckenna, J. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 1431.
- [7] Fujimori, K., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1975, A9, 495.
- [8] Furukawa, J. and Kobayashi, E., *Rub. Chem. & Tech.*, 1978, 15, 600.

THE MECHANISM OF COPOLYMERIZATION OF BF₃- COMPLEXED ETHYL ACRYLATE WITH PROPYLENE

JIAO Shuke, JIANG Jian and YU Dingsheng

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

ABSTRACT

The mechanism of the copolymerization of BF₃ complexed ethyl acrylate with propylene in the presence of AIBN at 25°C were investigated. When $[EA \cdot BF_3] / [EA \cdot BF_3] + [P] > 0.5$, the copolymerization follows the mechanism of the random copolymerization of the ternary complex with binary complex, obtaining the acrylate-rich random copolymer. When $[EA \cdot BF_3] / [EA \cdot BF_3] + [P] \leq 0.5$, the copolymerization follows the mechanism of ternary complex homopolymerization, obtaining the alternating copolymer.

Key words BF₃, EA, Propylene, Alternating copolymerization, Random copolymerization, Radical copolymerization, Ternary complex mechanism, Binary complex, Kinetics