

扭辫法对糠酸聚合反应机理的研究*

周朝华 张天理 李彦锋

(兰州大学化学系,兰州)

摘 要

应用扭辫分析法(TBA)及IR谱的解析,研究了糠酸在浓硫酸催化下的开环聚合反应机理,探讨了催化剂用量及温度等对聚合反应的影响。结果表明,在浓硫酸存在下,随着温度的升高,糠酸的聚合反应历程为分段的逐步聚合过程;糠酸在210℃以后方可聚合完全;糠酸树脂在350℃以下耐热性良好。

关键词 缩聚反应、糠酸树脂、扭辫分析、共轭高分子

在浓硫酸催化下,糠酸开环聚合得到羧酸型阳树脂,其交换速度很慢^[1]。业已证明^[2],糠酸阳树脂为一种高分子半导体材料,具有较强的ESR讯号,结构类似于中村二郎^[3]提出的糠醛树脂结构,属碳—碳共轭不饱和大 π 键体系,即为共轭高分子,故离子交换速度很慢。另一方面,这种大 π 键体系中高度共轭及非定域化的自由电子,使糠酸阳树脂载上 Cu^{++} 等金属离子后,具有良好的加氢催化性能^[4]。这些研究结果,引起了作者对糠酸聚合反应机理的兴趣。本文应用TBA法测定了糠酸在浓硫酸催化下的聚合反应热力谱,并通过对所得TBA谱及相关IR谱的解析,研究了浓硫酸催化下的糠酸聚合反应机理,探讨了催化剂用量、温度等条件对糠酸聚合反应的影响。

实 验 部 分

1. TBA 谱测定

按一定重量比称取糠酸及浓硫酸,混合至糠酸基本上全部溶解时,垂直地浸入已热清洗的辫子,5分钟后取出晾干(辫子因糠酸晶体的析出变硬),装入NB-1型TBA仪,以2℃/分钟的程序升温速度,从室温升至500℃测得不同试样在空气及氮气流中的聚合反应热力谱。

2. IR 谱测定

按糠酸:硫酸=1:3的配比称取反应物,按该配比试样的TBA谱中a、b损耗峰的温度及气氛条件处理反应物,然后进行FTIR谱的测试。

结 果 与 讨 论

1. 浓硫酸催化下的糠酸聚合过程

* 1984年7月8日收到。

图 1 为糠酸:硫酸 = 1:3 试样在空气中的 TBA 谱。其 $\Delta-T$ 谱线上依次出现 a, b, c, d, e, f 六个损耗峰(坡),各峰所对应的温度分别为 50, 73, 86, ~122, 176, 427℃。其中只有 a 峰在升温→降温→升温的过程中重复出现于 50℃,表现出可逆的力学阻尼及模量变化。图 2 为相应于图 1 中 a、b 峰条件时产物的 IR 谱。其中 a' 谱与图 1 中 a 峰对应, b' 谱则于图 1 中 b 峰对应。

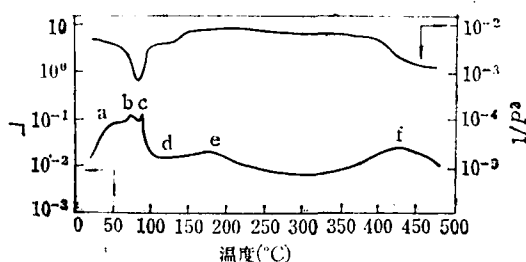


图 1 空气中糠酸的聚合热力谱
(糠酸:硫酸=1:3)

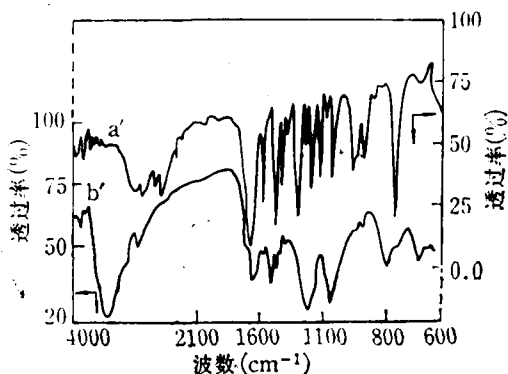


图 2 相应于图 1 中 a、b 峰条件时产物的 IR 谱

图 2 表明, a' 谱与糠酸的标准 IR 谱^[5]相同,而 TBA 试验中 a 峰又呈可逆,说明 a 峰表征物理变化过程,是糠酸晶体在浓硫酸中的溶解峰。晶态溶解成为液态时,体系模量下降,相应地力学阻尼增大而相对刚度 ($\frac{1}{P^2}$) 下降。

b 峰对应着 $\frac{1}{P^2}$ 的大幅度下降,相应的 b' 谱完全不同于 a' 谱,皆为化学变化的表征。b' 谱 1584cm^{-1} 处的呋喃环共轭 $\nu_{C=C}$ 吸收强度大大减小,表明 b 峰是浓硫酸催化下的糠酸开环反应峰。由于开环产物的复杂性^[6],减少羧基间的缔合,故羧羟基吸收较为尖锐地出现于 3438cm^{-1} 处。同时开环产物比环状糠酸内旋转容易,体系的相对刚度便较大幅度地下降。c 峰距 b 峰很近,对应着 $\frac{1}{P^2}$ 的上升,表明分子的运动自由度减小,这便是开环产物在浓硫酸催化下脱水线型缩聚的结果。从 b 峰到 c 峰温度间隔小,且 b' 谱和 a' 谱比较,精细结构减少,说明该温度区域内糠酸开环反应和开环产物脱水线型缩聚反应是并存的,温度稍低时,开环反应为主,力学阻尼增大,相对刚度下降;随温度升高及时间延长,脱水线型缩聚反应为主, $\frac{1}{P^2}$ 出现拐点后大幅度上升,而力学阻尼则大幅度下降。

在 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 内,出现一个力学损耗平台 d,表明此时体系比较柔软,可能是聚合物极性降低,自由体积增大的缘故。作者发现,纯净的糠酸树脂加热到 120°C 以后时,电导数开始下降,且所发生气体通入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液时产生白色沉淀。这些现象皆表明 d 平台表征着线型缩聚物的失羧反应过程,所对应的 $\frac{1}{P^2}$ 也呈现出平缓变化的肩状峰。

e 峰呈馒头状, $\frac{1}{P^2}$ 从肩峰上升且在 350°C 以前基本不再随温度的升高而改变。根

据糠酸树脂合成条件^[1], 我们认为 e 峰代表线型缩聚物的进一步体型交联过程。体型交联反应的结果, 形成碳—碳共轭不饱和大 π 键结构^[2], 使内旋转很困难, 模量变大, 故 $\frac{1}{P}$ 在一定范围内不随温度变化, 力学阻尼也相应降低。糠酸树脂在乙醇、乙醚、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、强酸及强碱中的不溶结果, 便是大共轭体型结构的佐证。同时 e 峰的形状表明交联反应是个较为温和的过程。

处于 420°C 左右的 f 峰, 对应着 $\frac{1}{P}$ 的下降。这便是体型共轭结构的聚合物发生降解反应所致。实际上, 当 480°C 从 TBA 炉中取出试样时, 试样基本上恢复了玻璃纤维的本来面目。

综上所述, 表明浓硫酸催化下的糠酸聚合过程为: 糠酸(晶体) $\xrightarrow{\text{浓硫酸}}$ 溶解 $\rightarrow$ 开环 $\rightarrow$ 脱水线型缩聚 $\rightarrow$ 失羧 $\rightarrow$ 脱水体型缩聚。

2. 不同条件对糠酸聚合反应的影响

图 3 为糠酸: 硫酸 = 1:1 试样在空气中的 TBA 谱。比较图 1 可知, 损耗峰数目相同, 说明聚合过程相同。但因催化剂量的减少, 反应较为缓和, 体型交联程度也有所降低, 故 b 峰、c 峰、d 平台及 e 峰对应温度相应提高, 虽然 f 峰温度未变, 但力学损耗大而 $\frac{1}{P}$ 下降快。

图 4 为升温 $\leftrightarrow$ 恒温 $\rightarrow$ 升温 $\leftrightarrow$ 恒温的阶梯式升温过程中的糠酸聚合 TBA 谱。升温有利于反应的正向进行, 恒温则使反应趋于缓和, 故 TBA 谱上分别有力学阻尼凸峰与凹峰出现, 温度在 70°C 以前时这种变化尤为明显。图 4 还表明, 用控温的方法, 可将糠酸的聚

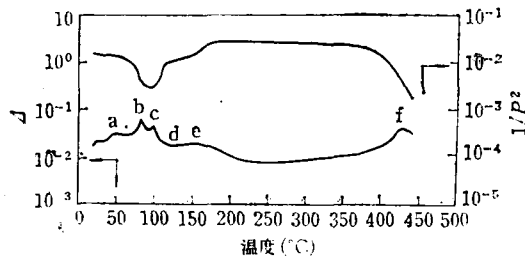


图 3 空气中糠酸聚合热力谱 (糠酸: 硫酸 = 1:1)

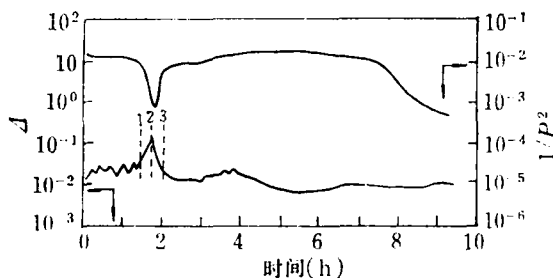


图 4 阶梯式升温过程中的糠酸聚合热力谱
(对应温度: 1, 70°C; 2, 80°C; 3, 90°C)

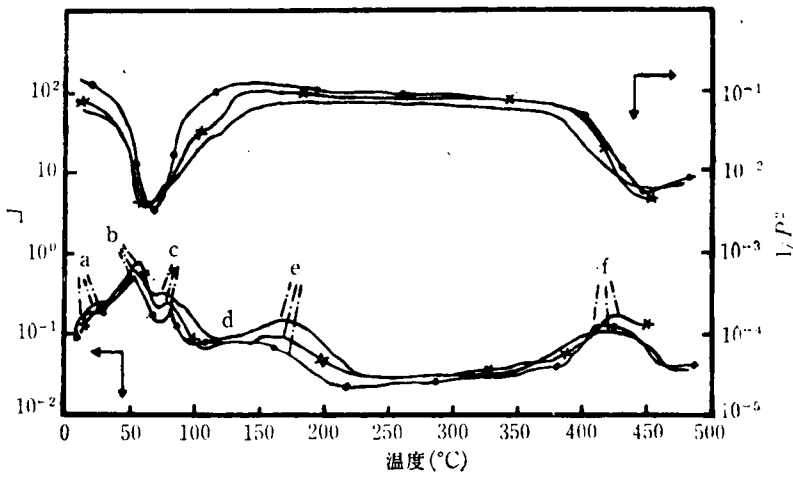


图5 氮气流中的糠酸聚合热力谱
(糠酸:硫酸的配比为: ●, 1:1.5; ×, 1:2; —, 1:3)

合反应停在整个过程的任一阶段。

图5为在氮气流中测得的不同催化剂用量试样的TBA谱。糠酸的聚合过程及催化剂用量的影响与空气中TBA实验结果相同。图6为相应于图5中1:3试样的a、b峰

表1 不同的环境及催化用量时各损耗峰所对应的温度

各峰对 应温度 (°C)	糠酸: 硫酸					
		1:1 (空气中)	1:1.5 (氮气流)	1:2 (氮气流)	1:3	
各峰名称					氮气流	空气中
a		46	35	33	28	50
b		82	58	54	48	73
c		100	88	82	72	86
d(损耗平台)		~124	~110	~110	~115	~122
e		156	157	162	169	176
f		427	425	425	420	427

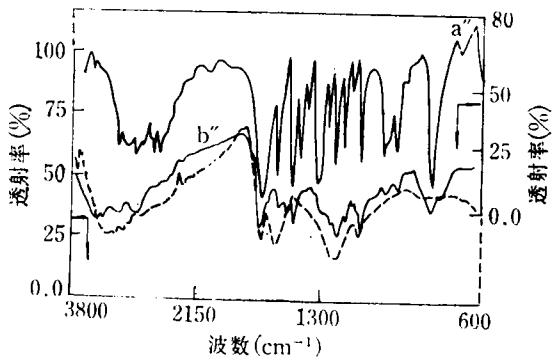


图6 相应于图5中1:3试样a、b峰条件时产物的IR谱
(图中虚线为糠酸树脂的IR谱)

条件时产物的 IR 谱。其 a'' 谱、b'' 谱与图 2 中 a' 谱、b' 谱比较可知,说明同为糠酸的

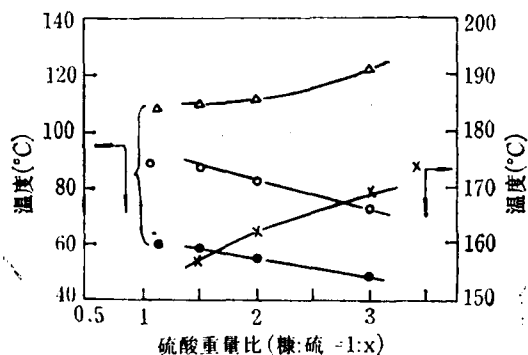


图 7 糠酸在氮气流中反应温度和催化剂用量的关系

(●, 开环; ○, 线型缩聚; △, 失羧; ×, 体型交联)

的溶解峰与开环峰。值得注意的是各损耗峰所对应温度均低于相应试样在空气中的 TBA 测试结果,表明浓硫酸催化下的糠酸聚合过程,在相对稳定的空气气氛中与在动态的氮气流中对温度的依赖性是有不同的。这种变化较为直观地反映在表 1 及图 7 中。此外,将图 6 中糠酸树脂的 IR 谱(虚线)与 a', a'', b' 及 b'' 谱比较,进一步表明了糠酸的逐步聚合反应特征。

参 考 文 献

- [1] 周朝华,杨弟伦,高分子通讯,1964, 6(2), 145.
- [2] 周朝华,吴靖嘉,高等学校化学学报,1982, 3(4), 527.
- [3] 中村仪郎,斎藤实,工业化学杂志(日),1959, 62(8), 1178.
- [4] 周朝华,李彦锋,兰州大学学报(自然科学版),1985, 21(1), 40.
- [5] 红外光谱标准谱图集:
1, The Aldrich of Infrared Spectra, 1203B;
2, Sadtler, 15182K.
- [6] Dunlop, A. P., Peters, F. N., THE FURANS, A. C. S. Monograph Series, 1953, p. 495.

STUDIES ON THE REACTION MECHANISM OF POLYMERIZATION OF 2-FUROIC ACID BY TORSIONAL BRAID ANALYSIS

ZHOU Chaohua, ZHANG Tianli and LI Yanfeng

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

The reaction mechanism of polymerization of 2-furoic acid in the presence of concentrated sulfuric acid has been studied by means of TBA and IR. The influence of the quantity of catalyst and temperature of reaction on polymerization of furoic acid was investigated. The results indicate that the mechanism of polymerization of furoic acid is a stepwise polymerization process, as the temperature was raised. It was polymerized completely above 210°C, and the polycondensate obtained possessed good thermal stability up to 350°C.

Key words Polycondensation, Poly(2-furoic acid), Conjugating-polymer, Torsional braid analyses