

氯化聚丙烯与甲苯烷基化反应的研究

刘 敏 , 刘大壮 , 韦建国 , 孙绍辉 , 孙培勤

(郑州大学化工学院 ,河南 郑州 450002)

摘 要 :研究了氯化聚丙烯与甲苯在三氯化铝(AlCl_3)催化下的烷基化反应 .红外谱图表明 ,在原来的 CPP 分子链上接上了芳环基团 .测定了一系列的动力学数据 ,通过数据拟合确定了动力学参数 ,得到反应动力学模型 ,并检验了动力学方程的可靠性 .改性后的氯化聚丙烯与 200 # 汽油的相容性得到改善 .

关键词 :氯化聚丙烯 ;烷基化反应 ;烷化剂 ;动力学 ;稀释比值

中图分类号 :TQ 630.1 文献标识码 :A

0 引言

多年来 ,Friedel - Crafts 烷基化反应在有机合成和化学工业中一直有着非常广泛的应用 .最近 ,将烷基化反应用于高分子化合物的改性受到了人们的重视 .例如 ,Monica F. Diaz 和 Silvia E. Bavbosa 等^[1]研究了以聚乙烯作为烷化剂 ,将其接枝到聚苯乙烯上的烷基化反应 .A. A. Sarhan 等^[2]考察了在相转移催化剂的催化作用下 ,以氯甲基聚苯乙烯为烷化剂 ,与 4 - 羟基苯甲醛的烷基化反应 .Niyazi Bicak 等人^[3]提出了以聚苯乙烯磺酸酯作为烷化剂来合成非对称二元胺的新方法 .F. M. Adrian 等人^[4]研究了以聚胺作为烷化剂 ,把所需的官能团接枝到聚苯乙烯一二乙烯基苯聚合物上来合成含有手性聚胺链的聚苯乙烯树脂的烷基化反应 .因此 ,研究一些典型高分子化合物的烷基化反应的规律是一项很有意义的工作 .我们以氯化聚丙烯与甲苯间的烷基化反应为例 ,考察了三氯化铝用量和温度对反应速率常数的影响 ,建立了动力学方程式 ,并对产物的结构和性能进行了分析 .对于研究其它高分子化合物的烷基化反应具有一定参考价值 .

氯化聚丙烯是一种涂料助剂^[5] ,主要用以提高涂料对聚丙烯塑料的附着力 .许多溶剂型涂料为了降低成本采用 200 # 汽油作为溶剂 ,而氯化聚丙烯不溶于 200 # 汽油 ,因此它就不能与溶剂型涂料共混使用 .为了扩大氯化聚丙烯的使用范围 ,我们希望能通过烷基化反应 ,用苯环取代部分氯原

子 ,降低其氯含量和极性 ,提高其稀释比值^[6] ,进而改善它与 200 # 汽油的相容性 ,使其能与溶剂型涂料共混使用 .

1 实验部分

1.1 实验原料

氯化聚丙烯(氯含量 30 %) ,广东金珠江化学有限公司 ;三氯化铝 ,分析纯 ,天津市河东区红岩试剂厂 ;甲苯 ,分析纯 ,天津市北宏试剂厂 .

1.2 实验方法

称取一定量的 CPP 和甲苯置于带有温度计、冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中 ,搅拌使 CPP 溶解完全 ,同时升至指定温度 ,加入三氯化铝反应一定时间后 ,将产物取出 ,经水洗、脱色、真空干燥后得产品 ,称之为甲苯改性氯化聚丙烯 .

1.3 红外光谱的测定

采用 Bruker EQUINOX - 55 型红外光谱仪进行测定 ,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描次数 32 次 ,扫描范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$.样品制备采用卤化物(KBr 盐片)涂膜法 .测定时空气作为背景 .

1.4 氯含量的测定^[7]

采用氧瓶燃烧 - 电位滴定法测定 .

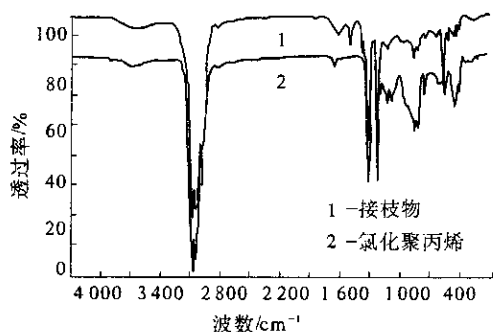
1.5 稀释比值的测定^[8]

将配制好一定浓度的甲苯改性氯化聚丙烯的甲苯溶液精确计量后置于锥形瓶中 ,向其中滴加正己烷 ,直到出现浑浊 ,记录浊点出现时加入的正己烷体积 ,正己烷的体积与甲苯溶液体积之比即为稀释比值 .

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

测定氯化聚丙烯及其甲苯改性产物的红外谱图如图 1 所示.接枝产物的制备条件为在温度 298 K 下反应 3 h, CPP 浓度 20%, 三氯化铝的质量百分数为 11%, 其氯含量 17%.



1 - 接枝物 2 - 氯化聚丙烯

图 1 红外谱图

Fig.1 IR spectra

比较两幅红外谱图可知,甲苯改性后的氯化聚丙烯比氯化聚丙烯的谱图上多出了几个新的吸收峰,分别位于 1606.85cm^{-1} , 1513.33cm^{-1} 和 815.55cm^{-1} . 新出现的吸收峰 1606.85cm^{-1} 和 1513.33cm^{-1} 应属于芳环的伸缩振动, 815.55cm^{-1} 应是芳环的 C-H 面外弯曲振动. 由此确认, 芳环成功地接枝到 CPP 分子链上.

2.2 烷基化反应动力学

该研究的基本反应是甲苯取代氯化聚丙烯的高分子链中的部分氯, 同时生成的副产物氯化氢的烷基化反应. 氯化聚丙烯作为一种高聚物, 存在分子量分布和氯含量分布, 难于用小分子反应常用的转化率表示反应进行的程度. 由于参加反应的是氯原子和甲苯分子, 而甲苯是过量的, 所以就用氯化聚丙烯中氯含量的降低程度表示反应进度. 原料氯化聚丙烯的氯含量为 30%, 反应一定时间后, 氯含量变为 Z , 则反应进度为

$$x = \frac{30\% - Z}{30}.$$

用单位时间反应程度的改变量 dx/dt 表示反应速率, 参照文献 [9 ~ 11] 中动力学方程式, 根据该烷基化反应的特征, 假定反应速率与体系中未转化氯原子的分率 $(1-x)$ 的 n 次方成正比. 则动力学方程式可以写为

$$\text{万方数据} \frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (1)$$

$$k = [Cat]^c \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: x 为反应进度; k 为反应速率常数; n 为总反应级数; $[Cat]$ 为催化剂与 CPP 的质量百分比; c 为催化剂的反应级数; E_a 和 A 分别表示反应的活化能和频率因子.

首先测定了 298 K 下, 三氯化铝用量占 CPP 的 5%, CPP 浓度为 20% 条件下的烷基化反应动力学数据, 见图 2. 为了求出动力学参数, 采用最小方差线性回归法, 以 $\ln(dx/dt)$ 对 $\ln(1-x)$ 作图, 得到一条直线, 直线的斜率即为总反应级数 n , 由截距即可求得反应速率常数 k . 求出 n 等于 9.77, k 等于 0.083.

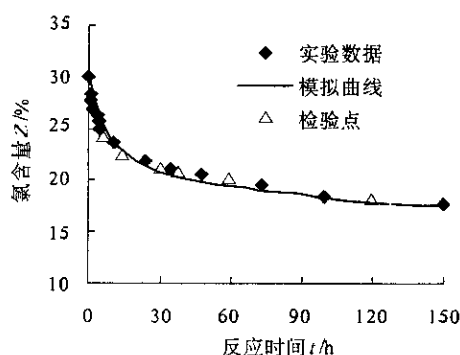


图 2 实验数据与模拟曲线的比较

Fig.2 Comparison of experimental data and simulated curve

与一般的小分子化合物的反应级数为一级或二级相比, 该反应的级数相对较高. 在小分子化合物的反应中每个分子都是完全相同的, 每个分子参加反应的几率也是相同的, 但是对于高分子化合物情况就不同了. 按照氯化聚丙烯的结构特征, 分子链中的氯原子可能分布在伯碳、仲碳或者叔碳的位置上, 再加上空间位阻等因素, 氯原子的活性是不同的. 反应前期应是活性较高的氯原子先反应, 因此反应速率很快; 到了反应后期, 是活性较低的氯原子参与反应, 反应速率就变得很慢. 因此动力学方程式应当能够描述前期速率快后期速率慢的特点. 而用一般的一级或二级动力学方程式难以描述上述特点, 高反应级数则可以较好的拟合实验数据. 反应级数高是该反应的一个突出特点.

接着考察了三氯化铝质量百分数对速率常数的影响, 反应时间为 3 h, 温度为 298 K, CPP 浓度为 20%, 结果见表 1.

表 1 三氯化铝质量百分数对反应的影响

Tab.1 Effect of AlCl ₃ mass percent on alkylation		
AlCl ₃ 质量 百分数 / %	氯含量 Z / %	反应进度 x
2.5	29.1	0.03
5	25.8	0.14
8	23.1	0.23
11	21.3	0.29
14	19.0	0.37
20	16.5	0.45
30	10.8	0.64

根据方程(2)以 $\ln(k)$ 对 $\ln[Cat]$ 作图,得到一条直线,见图 3.直线的斜率应为催化剂的反应级数,求得 c 等于 3.与一般的催化剂用量与速率常数的关系相比较,该反应的级数为 3,也显得偏高.这可能与反应机理复杂有关,有待进一步研究.

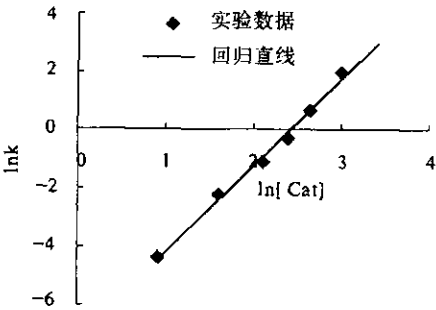


图 3 催化剂对速率常数的影响

Fig.3 Effect of catalyst on rate constant

最后考察浓度为 20% 的 CPP,三氯化铝用量占 CPP 的 5%,反应时间为 3 h 条件下,温度对速率常数的影响规律,见表 2.

表 2 温度对反应的影响

Tab.2 Effect of temperature on the alkylation		
温度 T/K	氯含量 Z/%	反应进度 x
288	27.7	0.077
298	26.3	0.123
313	23.8	0.207
383	16.75	0.442

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到一条直线,见图 4.由直线的斜率和截距可求出活化能为 $48.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,频率因子 A 为 $2.37\times10^5\text{ h}^{-1}$.

综上所述,求出了各个动力学参数,因此得表观动力学方程式为

$$\frac{dx}{dt} = 2.37 \times 10^5 \times [Cat]^3 \times \exp\left(-\frac{48\,794}{RT}\right)$$

实验数据^{9,77}

(3)

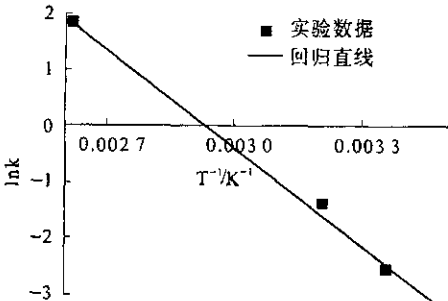


图 4 温度对速率常数的影响

Fig.4 Effect of temperature on rate constant

为了检验模型的正确性,我们在与获取图 2 中实验数据相同的实验条件下,补充了 6 个检验点,见图 2.从图中可以看出,这 6 个检验点很靠近模拟曲线,由此证明模型的选择是合适的.

2.3 产物的性能分析

氯化聚丙烯用作涂料的附着力促进剂,前提是它与涂料应具有良好的相容性.由于许多涂料使用的溶剂是 200# 汽油,而 CPP 不溶于 200# 汽油,因此氯化聚丙烯与这些涂料的相容性就很差.为此,希望通过该烷基化反应来改善它与 200# 汽油的相容性,使它能与溶剂型涂料共混使用,扩大其应用范围.由于 200# 汽油是烷烃的混合物,因此选用正己烷作为 200# 汽油的模型化合物,测定了正己烷对接枝物的稀释比值,进而研究了接枝物氯含量与稀释比值之间的关系,如图 5 所示.

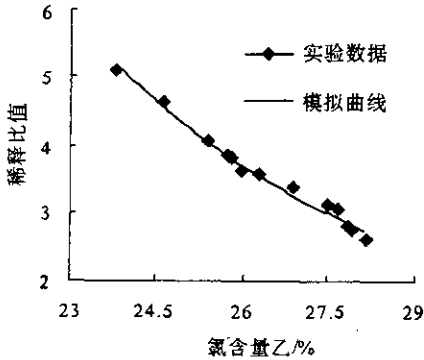


图 5 稀释比值与氯含量的关系

Fig.5 Relation between dilution ratio and chlorine content

氯含量为 30% 氯化聚丙烯的稀释比值为 2.44,经改性后,产物的稀释比值都不同程度的增大.从图 5 中可以看出,随着产物氯含量的下降,其稀释比值在逐渐增大,说明产物的极性在不断减小,产物与 200# 汽油的相容性不断得到改善,与涂料的混溶性也逐渐变好.

3 结论

(1) 从红外谱图上可以看出,在 CPP 分子链上接上了苯环基团,证明以 CPP 作为烷化剂与甲苯在三氯化铝催化下是可以发生烷基化反应的.

(2) 测定了一系列的动力学数据,通过数据拟合确定了模型参数,并得到了动力学模型:

$$\frac{dx}{dt} = 2.37 \times 10^5 \times [Cat]^3 \times \exp\left(-\frac{48794}{RT}\right) \times (1 - x)^{0.77}$$

模型经检验是合适的.

(3) 苯环取代 CPP 分子链上的氯原子后,氯含量下降,稀释比值增大,分子极性减小,与 200# 汽油的相容性得到改善.

参考文献:

- [1] DIAZ M F, BARBOSA S E, CAPIATI N J. Polyethylene - polystyrene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight [J]. Polymer, 2002, 43: 4851 ~ 4858.
- [2] SARHAN A A, ABDELAAL M Y, ALI M M. Reaction of crosslinked chloromethylated polystyrene with 4 - hydroxy-benzaldehyde under phase transfer - catalyzed conditions [J]. Polymer, 1998, 40: 233 ~ 241.
- [3] BICAK N, SENKAL B F. Polystyrene sulfonic acid ester

as alkylating agents: preparation of unsymmetrical secondary amines [J]. Reactive and functional polymers, 1996, 29: 123 ~ 128.

- [4] ADRIAN F M, ALTAVA B, BURGUETE M I. Synthetic method for the preparation of polystyrene resins containing chiral polyamine chains [J]. Tetrahedron, 1998, 54: 3581 ~ 3588.
- [5] 范忠雷,唐四叶,刘大壮,等. 氯化聚丙烯研究进展 [J]. 现代化工, 2004, 24(12): 16 ~ 19.
- [6] 刘大壮,刘敏,欧玉静. 正己烷对氯化聚丙烯 - 甲苯溶液稀释比值的研究 [J]. 郑州大学学报(工学版) 2005, 26(3): 1 ~ 3.
- [7] 刘敏,唐四叶,欧玉静,等. 氧瓶燃烧 - 电位滴定法测定有机氯化物的氯含量 [J]. 上海涂料, 2005, 43(9): 35 ~ 37.
- [8] 范忠雷,刘扬,刘大壮,等. 氯化聚丙烯相关物性参数的测定 [J]. 塑料工业, 2003, 31(4): 44 ~ 47.
- [9] PARNELL S, MIN K. Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride) [J]. Polymer, 2005, 46: 3649 ~ 3660.
- [10] PARNELL S, MIN K, CAKMAK M. Kinetic study of polyurethane polymerization with raman spectroscopy [J]. Polymer, 2003, 44: 5137 ~ 5144.
- [11] MACOSKO C W. RIM fundamentals of reaction injection molding [M]. New York: Hanser, 1989.

Study on Alkylation of Chlorinated Polypropylene with Toluene

LIU Min, LIU Da - zhuang, WEI Jian - guo, SUN Shao - hui, SUN Pei - qin

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The alkylation reaction of chlorinated polypropylene (CPP) as alkylating agent with toluene catalyzed by aluminum chloride ($AlCl_3$) has been investigated in detail. Infrared spectroscopy shows that grafting of aromatic group on the molecular chain of CPP is successful. Reaction kinetics model is proposed and kinetic parameters are determined under the experimental conditions. Model predictions agree quite well with experimental data. After modification, the miscibility of CPP grafted toluene and 200# petrol is improved.

Key words: chlorinated polypropylene; alkylation reaction; alkylating agent; kinetics; dilution ratio