

梳状聚丁二烯的合成及表征*

马京晶 侯雅芬** 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

以次氯酸叔丁酯为氯化剂,在无降解及交联情况下,向阴离子聚合的聚丁二烯主干引入活泼氯。氯化聚丁二烯与活性聚丁二烯阴离子(PB^{\ominus})偶合得到支链沿主干无规分布的梳状聚丁二烯。降低偶合温度,提高 $[PB^{\ominus}]/[Cl]$ 比值及加入极性溶剂四氢呋喃,均有利于提高偶合接枝效率。渗透压法及GPC法的表征结果表明,沉淀分级净化产物为具有窄分子量分布主干及支链、结构确定的梳状聚丁二烯。其平均支链数可在较大范围内改变。

梳状聚合物由线型主干及若干等长度的支链组成,支链沿主干多作无规分布。近年来,合成此类大分子模型化合物,用以研究聚合物结构与性能的关系,引起人们广泛兴趣。

合成接枝共聚物的方法主要分为三类:(1)“接枝出来”(graft from);(2)大分子单体(macromer)接枝共聚;(3)偶合接枝,或称“接枝上去”(graft onto),聚苯乙烯梳状模型化合物多用此法合成^[1]。

文献^[2]报道的聚丁二烯接枝共聚物的合成为“接枝出来”的方法,存在着难以控制支链结构以及主干金属化过程中发生降解及交联的问题。

本工作采用“偶合接枝”的方法合成了梳状聚丁二烯。首先将阴离子聚合的聚丁二烯(PB)氯化,再以主干带有活泼氯的氯化聚丁二烯(Cl-PB)与活性聚丁二烯阴离子(PB^{\ominus})偶合,得到支链沿主干无规分布的梳状聚丁二烯。该法主要特点是:(1)主干及支链均可在偶合反应前独立地进行表征,最终产物结构明确。(2)阴离子聚合合成的主干及支链均为窄分布聚丁二烯,偶合产物的多分散性优于其他方法的产物。

实 验 部 分

1. 原料

环己烷、正己烷:二级试剂,用4A分子筛干燥后,以精制氩气排去其中空气。四氢呋喃(THF):在正-丁基锂($n-BuLi$)存在下,用氩气保护蒸馏,取中间馏分。丁二烯:聚合级,纯度99%,使用前经 γ -氧化铝干燥及重新蒸馏。 $n-BuLi$ 苯溶液:制备方法前

* 1983年8月9日收到。

** 大连工学院化工系82届毕业生。

已报道^[3]。次氯酸叔丁酯 (*t*-BuOCl): 按文献方法制备。

2. 聚丁二烯的合成及氯化

作主干及支链的聚丁二烯均以 *n*-BuLi 为引发剂, 在常压、氩气保护下进行聚合^[5]。聚丁二烯的氯化参照文献[6]。

3. 偶合接枝及产物分离

按前述方法合成充作支链的聚丁二烯, 反应 4—6 小时后, 加入溶解在 THF 中的氯化聚丁二烯, 摇荡使其充分混合后, 置于恒温水浴中。俟反应结束时, 加入少量甲醇终止反应, 反应物于过量甲醇中析出。用甲苯/甲醇体系进行常规沉淀分级 (溶液浓度约为 1%), 以除去未偶合的聚丁二烯。

4. 聚合物表征

数均分子量使用 Knauer 渗透压计于 37°C 甲苯中测定。GPC 谱图由本室简易 GPC 柱测定。聚丁二烯链微观结构用 Perkin-Elmer 599 型红外分光光度计测定。氯化聚丁二烯中氯含量用燃烧法^[7]测定。

结果与讨论

1. 聚丁二烯的氯化

据文献^[8]报道, *t*-BuOCl 在紫外光照下分解出 *t*-BuO· 游离基, 其与烯烃的作用是烯丙基氢的取代反应而不是向不饱和双键加成, 从而主要生成热力学较稳定的烯丙基氯取代物。利用上述原理, 以 *t*-BuOCl 作为氯化剂, 在 PB 主干上引入活泼的烯丙基氯结构^[6]。

氯化条件试验表明, 随 *t*-BuOCl 的增加, 氯化聚丁二烯中氯含量增加 (图 1)。在 *t*-BuOCl 用量一定时, 紫外光照时间从 15 分钟延长到 170 分钟, 氯化胶中氯含量几乎没有变化 (图 2), 表明在本实验条件下, 延长光照时间对氯化反应并无促进效应。

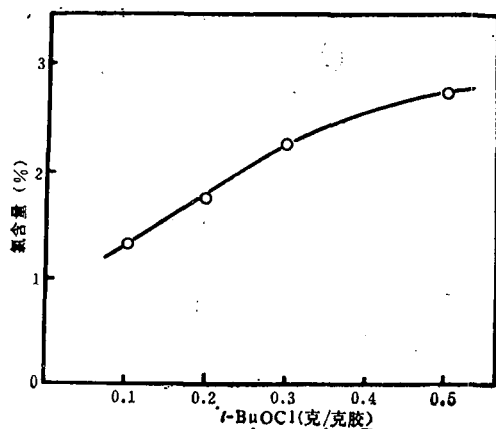


图 1 *t*-BuOCl 加入量对氯化胶中氯含量的影响

反应条件: [PB] = 2g/100ml 正己烷;
紫外光照时间 60min

使用 GPC 法检测以 *t*-BuOCl 为氯化剂的氯化反应对 PB 主链结构的影响, 发现反应前后样品的 GPC 谱图形状及位置几乎完全相同 (图 3), 说明未发生明显的降解和交

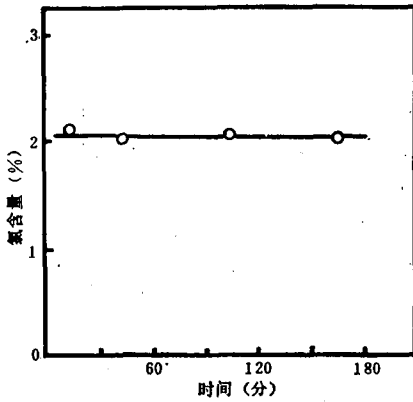


图2 紫外光照时间对氯化胶中氯含量的影响

反应条件: [PB] = 2g/100ml 正己烷;
t-BuOCl 用量=0.3g/g 胶

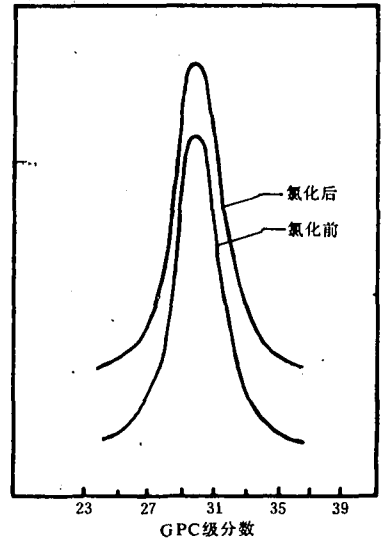


图3 氯化反应前后聚丁二烯的 GPC 谱图

联。反应前后样品的红外谱图表明, 氯化后聚丁二烯的链微观结构也没有明显的变化。

2. 反应条件对偶合接枝的影响

(1) 反应温度: 关于反应温度对聚氯甲基苯乙烯 (PCMS) 与活性聚苯乙烯阴离子 (PS^\ominus) 偶合反应的影响, 有两种不同的看法: Takaki 等^[9]及 Candau 等^[10]认为在较低的反应温度可得较高的偶合效率, 其原因是低温抑制了副反应的进行; Ishizu 等^[11]却发现, 适当提高偶合温度, 平均支链数提高。

分别在 -40 、 0 、 50°C 进行 Cl-PB 与 PB^\ominus 的偶合反应, 发现在较低温度下偶合接枝效率较高(表 1)。本工作所得结果与 Takaki 等人的大致相同。实验还观察到, 较高温度下偶合所得产物中有极少量凝胶, 可能是高温促进了金属-卤素交换反应^[12], 造成分子间的交联。

表 1 温度对偶合接枝反应的影响*

样品号	$\bar{M}_{n,b} \times 10^{-4}$ *1	$\bar{M}_{n,g} \times 10^{-4}$ *2	$[\text{PB}^\ominus]/[\text{Cl}]$ *3 (摩尔比)	温度 ($^\circ\text{C}$)	平均支链数 \bar{N}_g	偶合接枝 效率*4 (%)	$[\eta]$ (dl/g)
CT1	19.0	4.9	0.56	-40	118	91	5.59
CT2	19.0	4.5	0.61	0	61	47	4.66
CT4	19.0	5.2	0.53	50	54	42	4.21

反应时间 96 小时; *1 $\bar{M}_{n,b}$ 为主干分子量; *2 $\bar{M}_{n,g}$ 为支链分子量; *3 [Cl] 为主干氯原子浓度; *4 偶合接枝效率 (%) = $(\bar{N}_g / \text{主干氯原子数}) \times 100$

(2) $[\text{PB}^\ominus]/[\text{Cl}]$ 比值: 在其它条件大致相同时, 随 $[\text{PB}^\ominus]/[\text{Cl}]$ 比值增大, 特性粘度及平均支链数显著增加(表 2)。活性阴离子浓度大时, 其与主干上活性基团接触的机率增加, 导致按活泼氯计算的偶合接枝效率提高。然而需要指出, 由于大量阴离子的存在

通常会助长副反应的发生,因此偶合反应一般不宜使用过高的 $[PB^{\ominus}]/[Cl]$ 比值。

表 2 $[PB^{\ominus}]/[Cl]$ 比值对偶合接枝反应的影响*

样品号	$\bar{M}_{n,b} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{n,g} \times 10^{-4}$	$[PB^{\ominus}]/[Cl]$ (摩尔比)	平均支链数 \bar{N}_g	偶合接枝效率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)
CC1	19.0	5.2	0.42	24	18	4.26
CC2	19.0	4.9	0.70	38	29	5.23
CC3	19.0	5.6	1.40	123	94	5.87

* 反应温度: 50°C, 时间: 96 小时, 其它符号同表 1

(3) 极性溶剂: 以前的工作表明^[13], 无极性溶剂加入时, $Cl-PB/PB^{\ominus}$ 偶合反应进行得不完全, 加入一定量的 THF 后可使偶合接枝率明显提高。极性溶剂对偶合反应的影响, 在机理上应与其对阴离子聚合的影响相同。

在阴离子聚合反应中, 活性链端的反应活性按自由离子 > 松离子对 > 紧离子对顺序依次降低, 极性溶剂的加入使自由离子及松离子对的浓度增加, 导致聚合速率提高。在偶合反应中, THF 对 Li^{\oplus} 有较强的溶剂化作用, 使得 $PB^{\ominus}Li^{\oplus}$ 倾向于形成松离子对及自由离子, PB^{\ominus} 脱离 Li^{\oplus} 的缔合, 直接进攻主干上与活泼氯相连接的带有部分正电性的烯丙基碳原子。此外, THF 为聚合物的良溶剂, 能使大分子线团舒展, 主干上悬挂的活性基团有更多的机会与 PB^{\ominus} 偶合。

以上偶合反应条件的探索表明, 温度、活性基团比值以及极性溶剂对 $Cl-PB/PB^{\ominus}$ 偶合反应的影响与对 $PCMS/PS^{\ominus}$ 偶合反应的影响相似, 说明活性阴离子与烯丙基氯或苄基氯的偶合反应实质上遵循大致相同的规律。

3. 聚合物的表征

梳状 PB 支链的分子量远小于主干 $Cl-PB$ 的分子量, 偶合后产物的 GPC 谱图上, 表征梳状 PB 的峰与未偶合的支链 PB 峰基本不重叠, 经四次常规沉淀分级后, 表征支链 PB 的峰完全消失, 所得产物为梳状 PB (图 4)。

部分梳状聚丁二烯主干及支链的表征结果列于表 3 中。可看到, 阴离子聚合得到的主干及支链 PB 均为窄分布产物, 且链微观结构基本相同。

表 3 支链及主干 PB 的表征

样品号		$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ *	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	链微观结构(%)		
					顺-1, 4	反-1, 4	1, 2
主干 PB	P2	25.6	20.0	1.28	44.0	48.8	6.9
	P10	33.4	27.6	1.21	49.0	43.6	7.4
	P5	90.8	74.4	1.22	56.9	35.7	7.4
支链 PB	B1	5.3	4.5	1.18	50.0	40.1	9.9
	B2	6.0	4.8	1.25	51.6	39.4	9.0
	B3	5.7	5.2	1.10	—	—	—
	B4	6.0	5.6	1.06	—	—	—
	B5	6.7	5.8	1.15	41.7	48.5	9.8

* 用 GPC 法测定

由于形成梳状 PB 的支链及主干结构在偶合反应前已分别作了表征, 因此只需测得梳状 PB 的总数均分子量 $\bar{M}_{n,c}$, 即可计算出如下分子结构参数:

平均支链数

$$\bar{N}_g = (\bar{M}_{n,c} - \bar{M}_{n,b}) / \bar{M}_{n,g} \quad (1)$$

主干接枝点间链段数均分子量

$$\bar{M}_{n,bb} = \bar{M}_{n,b} / \bar{N}_g \quad (2)$$

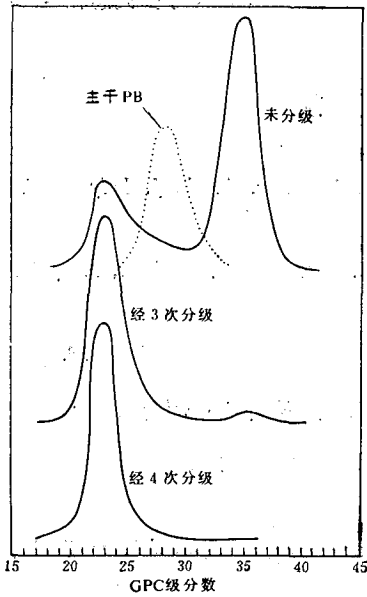


图4 沉淀分级前后样品的 GPC 谱

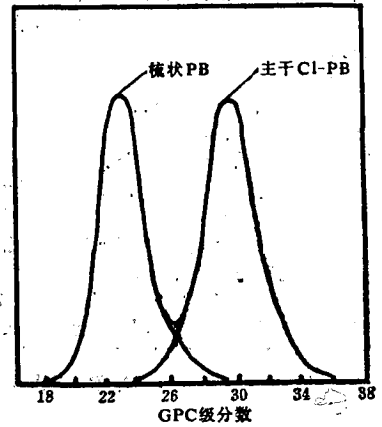


图5 梳状 PB 与主干 Cl-PB 的 GPC 谱

表 4 中给出了梳状聚丁二烯部分样品的分子结构表征。试验中接枝效率较高、平均支链数较多的样品, 由于其分子量较大, 渗透压法测量的结果有一定误差, 未列于表中。以上结果可以看出, 只要适当地选择所需分子量的主干及支链进行偶合, 就可方便地合成具有确定结构的梳状聚丁二烯, 并可通过控制反应条件使产物的平均支链数在较大的范围内变化, 以适应结构与性能关系研究的需要。

表 4 梳状聚丁二烯的分子结构

样品号	$\bar{M}_{n,c} \times 10^{-4}$ *1	$\bar{M}_{n,b} \times 10^{-4}$ *1	$\bar{M}_{n,g} \times 10^{-4}$ *2	平均支链数 \bar{N}_g	$\bar{M}_{n,bb} \times 10^{-4}$	偶合接枝率 (%)
C ₁	65.8	48.3	2.2	8	6.0	4
C ₂	76.7	48.3	2.9	10	4.8	7
C ₃	78.0	24.1	2.9	19	1.3	11
C ₄	83.0	21.3	4.5	14	1.5	23

*1 渗透压法测定, *2 GPC 法测定

一般认为,活性聚合物与主干聚合物上亲电基团间的偶合反应是按照统计的机率无规地发生的,因而可忽略所得样品组成的不均一性。同时,支化产物的分子量分布多分散性,主要取决于主干分子量分布多分散性^[14]。本实验中阴离子聚合得到的主干是窄分布产物,因而其与同样窄分子量分布的活性聚丁二烯偶合所得梳状聚丁二烯的分子量分布,优于常规接枝方法所得产物。图5中给出的主干聚丁二烯及梳状聚丁二烯的 GPC 谱图,可作为上述结论的直观证明。

致谢 陈宝坤同志提供了元素分析数据;胡慧珍同志协助渗透压测试;于旻同志在 GPC 测试中给予帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Pannel, J., *Polymer*, 1971, 12, 558.
- [2] Tate, D. P., Halasa, A. F., Webb, F. J., Koch, R. W., Oberster, A. E., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1971, 9, 139.
- [3] 马京晶,庞德仁,黄葆同,高分子通讯, 1984, (3), 161.
- [4] Teeter, H. M., Bell, E. W., "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, Ed. Rabjohn, N., John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 125.
- [5] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci.*, 1965, A3, 153.
- [6] Ambrose, R. J., Newell, J. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979, 17, 2129.
- [7] Cook, W. A., *Microchem. J.*, 1961, 5, 67.
- [8] Poutsma, M. L., "Free Radicals", Vol. II, Ed. Kochi, J. K., John Wiley and Sons, New York, London, 1973, p. 159.
- [9] Takaki, M., Asami, R., Ichikawa, M., *Macromolecules*, 1977, 10, 850.
- [10] Carjdau, F., Franta, E., *Makromol. Chem.*, 1971, 149, 41.
- [11] Ishizu, K., Fukutomi, T., Kakurai, T., *Polym. J.*, 1975, 7, 228.
- [12] Altares, T., Jr., Wyman, D. P., Allen, V. R., Meyersen, K., *J. Polym. Sci.*, 1965, A2, 4131.
- [13] 马京晶,长春应用化学研究所硕士论文(II), 1981.
- [14] Rempp, P., Franta, E., Herz, J., *Polym. Prepr.*, 1980, 21(1), 28.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB-SHAPED POLYBUTADIENE

MA Jingjing HOU Yafen and HUANG Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Without chain crosslinking and degradation, polybutadiene (PB) was chlorinated with *t*-BuOCl to give chlorinated polybutadiene (Cl-PB) with labile halogen atoms on the backbone. Comb-shaped PB was prepared by coupling of Cl-PB with living PB in a mixed solvent of cyclohexane and tetrahydrofuran. Characterization by GPC and osmometry showed that purified products were well-defined comb-shaped PB of low polydispersity, composed of a backbone chain carrying randomly distributed grafts. The average number of branches was able to be varied in a wide range to meet the needs of structure-properties relationship study.