

·研究简报·

C_{60}/C_{70} 及其衍生物($C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$)在丁二烯 阴离子聚合中的偶联作用*

史制强 陈滇宝** 华 静 张 文 刘香兰

(青岛化工学院高分子科学与工程学院 青岛 266042)

关键词 Fullerene(富勒烯), 氯化富勒烯, 偶联剂, 阴离子聚合

Fullerene(富勒烯)独特的结构和性质吸引了高分子界广泛的关注. 迄今, 已通过和自由基共聚^[1]、活性自由基聚合^[2]、阳离子聚合^[3]、阴离子聚合^[4-8]以及配位聚合^[9-13]等诸多方法相结合制备出了种类繁多的富勒烯高分子衍生物. 不仅如此, 富勒烯家族的重要分支——富勒烯卤化物, 其独特的分子结构和具有的新性质也甚引起人们的重视^[14, 15].

本文介绍了富勒烯的卤化物之一氯化富勒烯($C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$), 并首次在正丁基锂引发的丁二烯阴离子聚合中考察了其对活性产物的偶联作用. 通过和常规的偶联剂四氯化硅相比较, 氯化富勒烯显示了独特的偶联行为.

本文还考察了富勒烯(C_{60}/C_{70})对正丁基锂引发的丁二烯阴离子聚合的影响.

1 原料

丁二烯单体(Bd, 纯度 99%, 齐鲁石化公司聚合级产品)用前经活性氧化铝干燥、蒸馏提纯. 按文献^[16]方法制备和标定正丁基锂($n\text{-BuLi}$). 四氯化硅(SiCl_4)为分析纯, 用前经氢化钙脱水脱酸. C_{60}/C_{70} 混合物(C_x , 河南天鹅企业集团公司提供)用索氏抽提器从石墨烟炱中提取, 混合物在四氢呋喃(THF)中搅拌数小时, 再离心过滤除去杂质, 此过程重复直至 THF 无色, 经飞行时间质谱测定 C_{60}/C_{70} (摩尔比) = 7/3. 氯化富勒烯(C_xCl_n)为实验室自制, 氯含量由称重法确定(平均每个富勒烯分子上有 20 个氯原子).

2 实验

2.1 偶联反应 丁二烯阴离子聚合在 10 mL 聚

合管中进行, 以 $n\text{-BuLi}$ 作引发剂, 60℃下反应 3h, 然后加入偶联剂, 反应 1 h 后取出产物, 在真空下干燥恒重.

2.2 C_{60}/C_{70} 对丁二烯阴离子聚合的影响 向 10 mL 聚合管中先后加入一定量的丁二烯环己烷溶液和 C_x 甲苯溶液, 混匀后再加入定量的 $n\text{-BuLi}$. 在 60℃下反应 3 h. 反应产物在真空下干燥至恒重.

3 测试与表征

样品的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布(Polydispersity, M_w/M_n)由 Waters-HPGPC 色谱仪测定. 偶联效率(CE)根据文献^[17]方法计算.

样品的红外光谱由 Nicolet-SMX 谱仪用 KBr 涂膜法测定.

样品特性粘数($[\eta]$)由乌氏粘度计在 30℃下测定, 用下列公式计算:

$$[\eta] = 1.414(\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{1/2} / C^{[18]}$$

4 结果

4.1 偶联反应 图 1 和表 1 是以 C_xCl_n 为偶联剂偶联前后产物的 GPC 谱图及相关数据.

通常, 由于缺少星形的标准参照物, GPC 图不能给出星形聚合物的绝对摩尔质量^[19], 但却能给出分子量分布. 从图 1 和表 1 可知随着 C_xCl_n 用量的增加, 偶联产物的分子量分布加宽了, 且出现新峰, 即图 1 中的峰 a (曲线(1)上小峰的出现可能是由于体系中微量的氧气偶联活性链造成的). 这证明发生了偶联反应, 分子链接在 C_xCl_n 分子上. 但其偶联效率尚待提高(而用 SiCl_4 偶联时可达 80% ~ 90%).

* 2001-11-20 收稿, 2001-12-09 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20074018); ** 通讯联系人

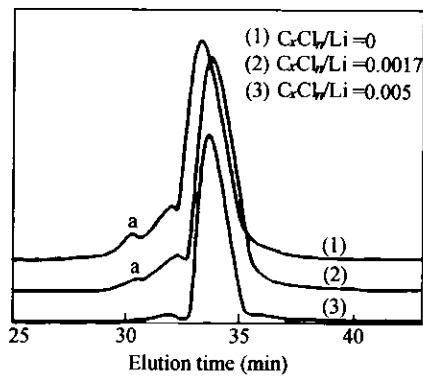


Fig. 1 GPC chromatograms of coupling products and parent polymer

Table 1 M_w , M_n , Polydispersity and Coupling Efficiency (CE) of coupling products

Mole ratio ($C_{60}Cl_6/Li$)	Elution time (min)	M_w	M_n	Poly- dispersity	CE
0	29.6 ~ 42	41,710	33,203	1.26	—
0.0017	28.4 ~ 42	49,201	32,772	1.50	7%
0.005	26.2 ~ 42	74,387	38,446	1.94	13%

图 2 和图 3 分别是 $SiCl_4$ 以及 C_xCl_n 和 C_x 作偶联剂时的产物的特性粘数曲线。

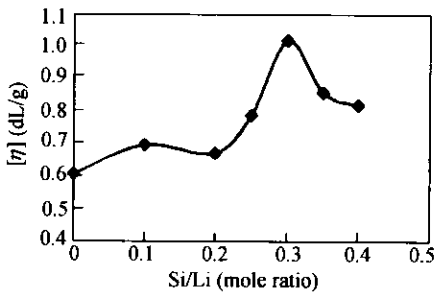


Fig. 2 the relationship between $[\eta]$ and mole ratio(Si/Li)
Coupling temperature: $60^{\circ}C$; Coupling time: 1 h; Parent polymer: $[\eta] = 0.61\text{ dL/g}$; M_n : 60,000; Coupling agent was added by one time.

图 2 的结果和文献[20]很相似.粘度的最大值在 $Si/Li = 0.3$ 处,和理论值($Si/Li = 0.25$)相比发生偏移,可能是由于接到 Si 原子上的分子链所造成的空间位阻引起的。

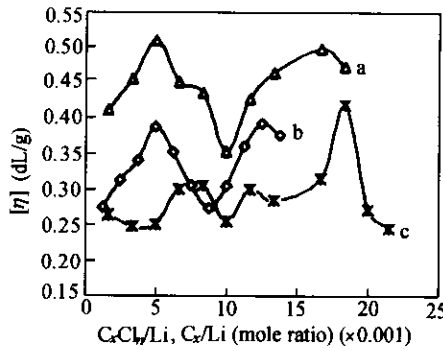
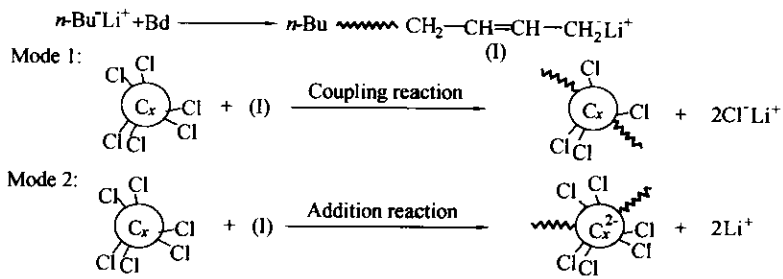


Fig. 3 the relationship of $[\eta]$ and mole ratio
 M_n of the parent polymer (a)20,000; (b)15,000;
(c)20,000;
 $[\eta]_{a,c} = 0.23\text{ dL/g}$, $[\eta]_b = 0.15\text{ dL/g}$
Coupling condition is the same as Fig. 2.

图 3 为粘度曲线,可见与图 2 有着显著的不同. C_xCl_n 偶联时产物的粘度曲线(a、b)出现了双峰.而改用 C_x 作偶联剂时,其产物的粘度曲线(c)和图 2 十分相似,呈一单峰,此峰的位置和曲线 a、b 的第二个峰的位置很接近。

由于 C_x 上没有 Cl 原子存在,故曲线 c 上的峰是由丁二烯链和 C_x 发生加成反应引起的.因此对于曲线 a、b 的第一个峰的出现有可能是 C_xCl_n 偶联反应的结果.故可用如下式 1 的两种方式表示.这种以 C_x 为核、聚丁二烯链为臂的星型偶联产物的结构尚待进一步测定。



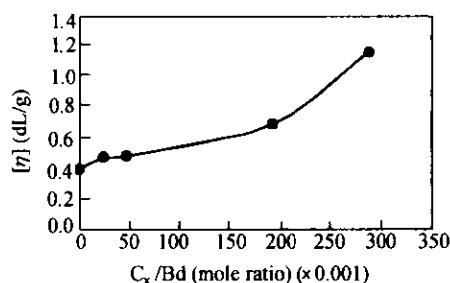


Fig. 4 the relationship of $[\eta]$ and mole ratio (C_x/Bd)

Reaction temperature: 60°C ; reaction time: 3 h; $[n\text{-BuLi}] = 0.048 \text{ mmol}/0.5 \text{ gBd}$

图 5 和表 2 是产物的 GPC 谱和相应的数据。可以看到,随着富勒烯用量的增大,产物的分子量增大,分子量分布也在加宽。

文献^[6]指出, C_{60} 能和碳负离子发生反应而且产物有继续引发苯乙烯和异戊二烯阴离子聚合的能力。因此,可推论 C_{60} 能和 $n\text{-BuLi}$ 发生反应(从 $n\text{-BuLi}$ 加入后体系颜色的突变可看出),加成物

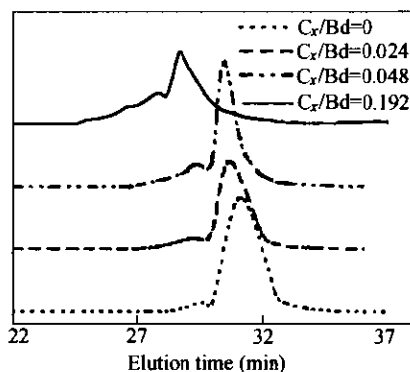


Fig. 5 GPC chromatograms of the influence of C_x on anionic polymerization of Bd

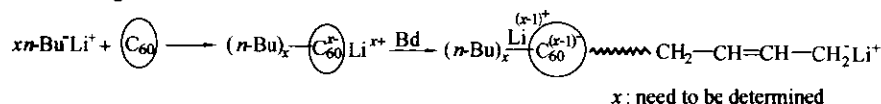
Table 2 M_w , M_n and Polydispersity of reaction products

Mole ratio (C_x/Bd)	Elution time (min)	M_w	M_n	Polydispersity
0	27.5—36	34,507	27,326	1.26
0.024	26.5—35	48,590	36,640	1.33
0.048	26—35	59,548	42,689	1.40
0.192	24—35	248,072	109,504	2.27

The first living center:



The second living center:



Scheme 2

$(n\text{-Bu})_x\text{C}_{60}^{x+}\text{Li}_x^+$ 同样具有引发丁二烯阴离子聚合的能力。可能是由于这样一个新生的、和 $n\text{-BuLi}$ 共存的活性中心,它不仅消耗了 $n\text{-BuLi}$ 而且能引发聚合,使得产物的分子量增大,分子量分布

变宽。体系中可能生成了多臂星型的聚合物,其结构有待测定。

新活性中心的生成和引发反应过程如反应式 2 所示。

REFERENCES

- Ford W T, Nishioka T, Meeskey S C, Mourey T H, Kahol P. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2413 ~ 2423
- Zhou Peng, Chen Guangqiang, Hong Han, Du Fusheng, Li Zicheng, Li Fumian. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 1948 ~ 1954
- Okamura H, Miyazono K, Minoda M, Komatsu K, Fukuda T, Miyamoto T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(19): 3578 ~ 3585
- Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1997, 30(9): 2546 ~ 2555
- Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1997, 30(15): 4262 ~ 4267
- Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1999, 32(3): 554 ~ 558
- Mathis C, Nunige S, Audouin F, Nuffer R. *Synth Met* 2001, 121(1-3): 1153 ~ 1154
- Pantazis D, Pispas S, Hadjichristidis N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2001, 39(14): 2494 ~ 2507
- Hong Han(洪翰), Zhou Xihuang(周锡煌), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (4): 504 ~ 507
- Hong Han(洪翰), Liu Xiangqian(刘向前), Du Fusheng(杜福胜), Zhou Peng(周鹏), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (1): 123 ~ 125

- 11 Zhao Chunying(赵春英), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(钟崇祺), Dong Wenhuan(董文寰), Xu Ling(徐玲), Tang Xueming(唐学明), Yang Haibin(杨海滨), Li Minghui(李明辉), Zou Guangtian(邹广田). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (1): 102 ~ 105
- 12 Zhao Chunying(赵春英), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(钟崇祺), Liu Runping(柳润平), Xu Ling(徐玲), Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3): 361 ~ 363
- 13 Hua Jing(华静), Chen Dianbao(陈滇宝), Yu Yongliang(于永良), Zhang Bin(张彬), Xu Ling(徐玲), Zhong Chongqi(钟崇祺), Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (6): 679 ~ 685
- 14 Chen Dianbao(陈滇宝), Yang Zhou(杨洲), Li Shaojun(李绍军). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 23(4): 237
- 15 Chen Dianbao(陈滇宝), Liu Qing(刘青), Hua Jing(华静). CN patent, 1281866A. 2000-09-11
- 16 Ma Liqun(马立群), Zhang Xiaohui(张晓辉), Wang Yazheng(王雅珍). Mini Experimental Technology of Macromolecule Chemistry(微型高分子化学实验技术). Beijing(北京): China Textile Press(中国纺织出版社), 1999. 62 ~ 66
- 17 Jin Guantai(金关泰), Jin Riguang(金日光), Tang Zongtang(汤宗汤). Thermoplastic Elastomer(热塑性弹性体). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1983. 51 ~ 79
- 18 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Physics of Macromolecule(高分子物理). Shanghai(上海): Fuda University Press(复旦大学出版社), 1990. 179 ~ 180
- 19 Samulski E T, Desimone J M, Hunt M O, Menceoglu Y Z, Jarnagin R C, York G A, Labat K B, Wang H. Chem Mater, 1992, 4(6): 1153 ~ 1157
- 20 Wang Yurong(王玉荣), Liu Huiming(刘惠民), Pan Zhiyuan(潘治元), Gu Mingchu(顾明初). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1987, 10(3): 192 ~ 196

COUPLING EFFECT OF C_{60}/C_{70} AND ITS DERIVATIVE ($C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$) IN ANIONIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE

SHI Zhiqiang, CHEN Dianbao, HUA Jing, ZHANG Wen, LIU Xianglan

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Department of Macromolecule Science and Engineering, Qingdao 266042)

Abstract The fullerenes chloride, $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$, was used as a novel coupling agent in n -BuLi initiated anionic polymerization of butadiene (Bd). Its coupling behavior was investigated by comparing with the commonly used coupling agent $SiCl_4$. The broader polydispersity of the coupling products and a new peak in GPC chromatograms demonstrated that coupling reactions happened and polybutadiene chains were covalently bonded to the molecule of $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$. But the coupling efficiency needs to be improved. The intrinsic viscosity of the coupling products ($[\eta]$) was also measured. Double peaks in the coupling agent curves appeared when $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$ was used, while a single peak in the coupling agent curves occurred when $SiCl_4$ was used. The results above showed that $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$ had the specific coupling mechanisms which were different from $SiCl_4$. Two coupling mechanisms of $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$ including addition and substitution were deduced. The experiment also revealed that in the anionic polymerization of Bd, the molecule C_{60} could influence the polymerization. A new living center formed in the reaction system by n -BuLi and C_{60} might be able to initiate the polymerization of Bd, which increased the products' molar mass and broadened polydispersity. The structure of the star-shaped products with polybutadiene as arms and $C_{60}Cl_n/C_{70}Cl_n$ as core should be studied further.

Key words Fullerene, Fullerenes chloride, Coupling agent, Anionic polymerization