

MeOH/BF₃ 体系引发异丁烯阳离子聚合反应中 水含量及聚合温度的影响*

吴一弦** 顾笑璐 邱迎昕 范国强 武冠英

(北京化工大学材料科学与工程学院 教育部“可控化学反应科学与技术基础”重点实验室 北京 100029)

摘 要 研究了水含量和聚合反应温度 T_p 对 MeOH/BF₃ 体系引发异丁烯(IB)阳离子聚合反应的转化率、产物的分子量及分子量分布的影响,求出在不同水含量条件下的 T_p 对聚合物分子量影响的数学方程及相应的聚合度活化能 E_p ,以期对体系中存在的微量水加以充分利用.结果表明,[H₂O]和 T_p 两者共同影响 IB 阳离子聚合反应过程及产物的分子参数.当 T_p 由 -100℃ 升高至 -50℃ 时,聚合转化率先增加到一定值后再减小,在 -80℃ ~ -70℃ 范围内出现峰值.在 [H₂O] 较低时, T_p 明显影响着聚合产物的分子量及分子量分布, T_p 越低,分子量越高,分子量分布越窄;在 [H₂O] 较高时, T_p 对分子量的影响程度较小,说明此时水对聚合反应的影响更为突出.体系中水含量增大对 IB 阳离子聚合反应呈现不利作用,当 [H₂O] 由 1.5×10^{-3} mol/L 增加至 4.6×10^{-3} mol/L 时, E_p 由 -40 kJ/mol 增大至 -17 kJ/mol,说明随着 [H₂O] 增大,水的负面效应更加明显,既促进副反应,又阻碍链增长反应,增长活化能增大,聚合物分子量降低,分子量分布变宽.水的负面作用也随着 T_p 升高而变得明显.

关键词 异丁烯, 阳离子聚合, 聚异丁烯, 活化能

异丁烯(IB)由于其化学结构特点,通常只能进行阳离子聚合,常用的引发体系含有作为共引发剂的 Lewis 酸,如 BX₃、AlX₃、TiX₄、SnX₄、FeX₃ (X 为卤素)等,以及可提供阳离子源的引发剂,如质子酸、水、卤代烃、叔醇、叔酯、叔醚、叔烷基过氧化物等. BF₃ 共引发 IB 进行阳离子聚合时,反应速度极快,反应过程很难控制,德国 BASF 公司用它以其特有的工艺技术和设备生产出不同分子量系列的 PIB 产品.

在以 Lewis 酸共引发的 IB 阳离子聚合中,容易发生活性链向单体的链转移反应,对控制聚合和合成高分子量 PIB 极为不利.导致活性链发生链转移副反应的因素很多,主要包括聚合反应温度(T_p)、体系中性杂质含量、单体浓度等.

T_p 对 IB 阳离子聚合有明显影响, T_p 越低,可以减少一些副反应发生的几率^[1].对于 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷/TiCl₄/2,6-二叔丁基吡啶体系,在己烷/氯甲烷混合溶剂中,在 -80 ~ -25℃ 下的 IB 阳离子聚合温度对聚合反应不可逆终止的影响进行过探讨^[2].

体系中的极性杂质 H₂O 也是影响 IB 阳离子聚合反应特征的重要因素.在实际的工业生产与实验室条件下,均难以完全去除反应体系装置或化学试剂中的微量水,其浓度 [H₂O] 一般为 10^{-4} ~ 10^{-3} mol/L,离 H₂O 对聚合反应不产生影响的浓度([H₂O] ≤ 10^{-9} mol/L)相差甚远,事实上,反应体系中微量 H₂O 对聚合的影响客观存在. H₂O 在 Lewis 酸共引发 IB 阳离子聚合中的影响极为明显和复杂,首先,它本身就是引发剂,可与 Lewis 酸络合形成活性中心,但产生不可控引发反应,这就是传统的阳离子聚合;其次,它还可促进活性链向单体发生链转移反应或活性链的终止反应.显然,水在 IB 阳离子聚合中的负面作用,是阻碍实现可控/活性聚合的重要因素.在以 BCl₃ 或 TiCl₄ 共引发的活性阳离子聚合中^[1-6],一般是用较大的、高活性的、化学结构特别的引发剂(叔醇、叔酯、叔醚、叔烷基过氧化物)或添加昂贵的质子捕获剂来抑制或消除体系中微量 H₂O 对 IB 聚合反应的不利影响.定量研究微量 H₂O 对 IB 阳离子聚合影响的很少^[7].

* 2001-09-14 收稿, 2001-10-31 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 29974003); ** 通讯联系人

为了深入了解和掌握 IB 阳离子聚合反应的特点,本文提出与目前 IB 活性阳离子聚合不同的研究路线,不是外加特殊结构引发剂或质子捕获剂来抑制微量水的作用,而是考察微量水的作用规律,对其加以利用.我们以 MeOH/H₂O/BF₃/IB/CH₂Cl₂ 阳离子聚合反应体系为研究对象,同时考察影响 IB 阳离子聚合的两个重要因素,即体系中的[H₂O]和聚合反应温度 T_p ,研究在不同[H₂O]条件下 T_p 对聚合产率、产物分子量及分子量分布的影响规律,并求出相应条件下 T_p 对分子量影响规律的数学方程式,计算出不同[H₂O]体系中的聚合度活化能 E_p ,研究水对聚合反应影响的内在原因,并将[H₂O]和 T_p 两个因素对 IB 阳离子聚合的影响规律加以综合、深入和定量,为探讨聚合反应机理、合成高分子量 PIB 提供实验基础.

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化

异丁烯(IB):聚合级,纯度为 99.9%,北京燕山石化公司橡胶厂,用前在 -50℃ 下将气体冷却成液体,采用液态计量加料.三氟化硼(BF₃):纯度 99.99%,光明化工研究设计院.二氯甲烷(CH₂Cl₂):AR,北京精益化学试剂厂,在高纯氮气保护下加氢化钙回流数小时后,使用前蒸馏.甲醇和乙醇:AR,北京益利精细化学品有限公司.氢氧化钠(NaOH):AR,北京益利精细化学品有限公司.

1.2 聚合反应

IB 阳离子聚合反应的整个操作过程都是在氮气气氛保护下进行.聚合反应所用的所有配制瓶、加料管、反应瓶等都经过抽真空、高温烘烤、充氮处理,反复三次.低温下,按一定量配制 IB 与 CH₂Cl₂ 的混合溶液([IB] = 2.9 mol/L) 500 mL,混合均匀后,静置 10 min.分别将 20 mL 的上述混合溶液加入聚合反应瓶中,在预定聚合反应温度(T_p 分别设定为 -100℃、-90℃、-80℃、-70℃、-60℃和 -50℃)下恒温 30 min 后,分别加入 1.0×10^{-4} mol 的 MeOH/BF₃ 引发体系,开始聚合.反应 5 min 后,加入 3 mL 含 1 wt% NaOH 的乙醇/水(V/V = 1/1)混合溶液终止聚合.聚合产物经脱除溶剂及未反应的 IB 后,经多次水洗纯化后,40℃ 下真空干燥至恒重.

在精制的 CH₂Cl₂ 中外加少量蒸馏水达到实

验设计的水含量,并实际测定其中的水浓度.不同水含量的溶剂与单体配合,即可获得聚合反应体系中不同水含量的实验系列,再根据上述方法分别进行聚合反应.

1.3 测试与产物表征

采用 WA-1A 型水分测定仪(石油化工科学研究院江苏电分析仪器厂)测定体系中微量水的含量,称重法测定聚异丁烯(PIB)重量,并依下式计算转化率:

$$\text{Conv}(\%) = \frac{\text{PIB 重量(g)}}{\text{加入的 IB 重量(g)}} \times 100\%$$

采用美国 Waters 公司 717-2410-996 型 GPC 仪测定聚合物 PIB 数均分子量与分子量分布,以四氢呋喃为流动相,PS 作为标准样曲线,在 25℃,流速为 1.0 mL/min 下进行测定;在 20℃ 下,以异辛烷为溶剂,粘度法测定聚合物的粘均分子量.

2 结果与讨论

2.1 不同[H₂O]下, T_p 对聚合转化率的影响

图 1 展现聚合体系中[H₂O]分别为 1.5×10^{-3} mol/L、 2.2×10^{-3} mol/L 和 3.5×10^{-3} mol/L 时, T_p 对 IB 阳离子聚合反应转化率的影响规律.由图 1 可见,不同水含量条件下, T_p 对转化率影响的趋势相似,从 -100℃ 开始,转化率随 T_p 升高而增加,到 -80℃ ~ -70℃ 达到最高值,之后发生转折,随 T_p 继续升高,转化率逐渐下降.在低于 -80℃ 下,实验中可观察到聚合反应速度极快,生成的非极性聚合物 PIB 在极性溶剂 CH₂Cl₂ 中的溶解性差而析出,部分活性中心在聚合反应初期即可能被生成的聚合物所包埋,失去进一步引发聚合的机会,导致聚合转化率较低;随着 T_p 升高,溶剂极性有所降低,反应速率有所减慢,聚合物在 CH₂Cl₂ 中的溶解性得到改善,有利于提高引发效率,提高聚合转化率.但在 Lewis 酸共引发的 IB 阳离子聚合中,活性中心的形成与稳定是通过络合反应来调节,低温有利于络合反应,促进活性中心的生成,而温度升高则可能使活性中心失活,同时还可能产生一些不可逆的化学反应^[8],生成无活性的反应产物,因此,在本聚合反应体系中,当 T_p 高于 -70℃ 时,部分活性中心遭到破坏,活性中心数目减少,导致聚合转化率下降.

由图 1 还可以看出,体系中[H₂O]明显影响 T_p 对聚合转化率改变的程度.当[H₂O]较低时,

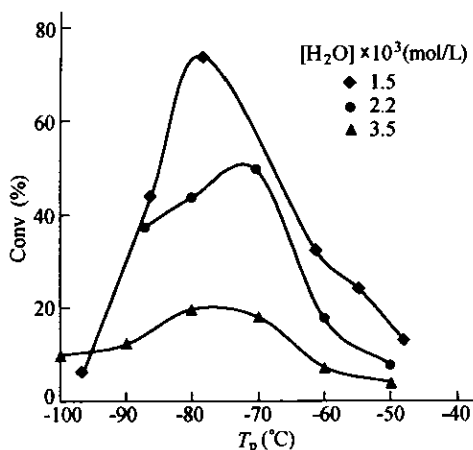


Fig. 1 The relationship between conversion and polymerization temperature at different concentrations of water

T_p 对转化率影响极为明显,最高与最低转化率相差约 60%;当 $[H_2O]$ 较高时, T_p 的影响幅度小,最高与最低转化率相差不过 10%. 在相同 T_p 下, $[H_2O]$ 低的聚合反应体系,聚合转化率高,而 $[H_2O]$ 高的聚合反应体系,聚合转化率低,说明了 $[H_2O]$ 对 IB 阳离子聚合反应的影响在一定程度上占主导地位,反应体系中水含量高,可阻碍聚合反应的进行,应严格控制.

2.2 不同 $[H_2O]$ 下, T_p 对聚合产物分子量的影响

图 2 显示 IB 聚合体系中 $[H_2O]$ 分别为 1.5×10^{-3} mol/L、 2.2×10^{-3} mol/L、 3.5×10^{-3} mol/L、和 4.6×10^{-3} mol/L 时, T_p 对聚合产物分子量的影响规律,分子量随着 T_p 升高均呈现不同程度的下降. 在 $T_p \leq -70^\circ\text{C}$ 条件下, $[H_2O]$ 明显影响着 T_p 对分子量改变的程度, $[H_2O]$ 越低,分子量越高,分子量对 T_p 的依赖性更为明显. 但是,在 $T_p = -70 \sim -50^\circ\text{C}$ 时, $[H_2O]$ 和 T_p 对分子量的影响均不甚明显,且分子量相近,这可能是由于此时容易发生一系列随机的副反应,包括活性中心的失活、活性链的转移和终止反应等. 因此,在较低 T_p 条件下, $[H_2O]$ 和 T_p 都是影响产物分子量的重要因素,随着 T_p 提高, H_2O 对聚合反应的影响逐渐明显,分子量趋于相似;在较高 T_p 条件下, H_2O 对聚合反应的不利影响更为突出. 在低水含量和低温下,聚合物的分子量可以达到 4×10^6 .

2.3 T_p 和 $[H_2O]$ 对聚合产物分子量分布 (MWD) 的影响

在聚合反应体系中 $[H_2O]$ 为 3.5×10^{-3} mol/L

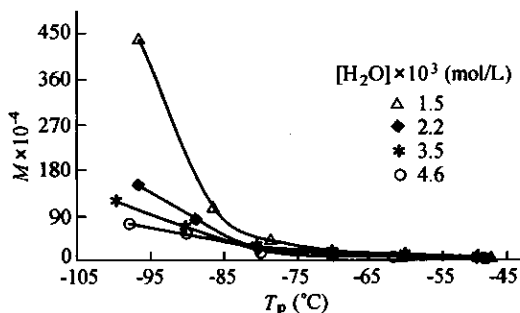


Fig. 2 Effect of polymerization temperature on molecular weight of PIB at different concentrations of water

时,不同 T_p 下得到聚合物 PIB 的 GPC 谱图和相应的分子量分布指数如图 3 所示. 当 T_p 为 -100°C 时, PIB 的 GPC 谱图为单峰;当 $T_p = -90^\circ\text{C}$ 时, GPC 谱图中主峰位置基本不变,但在低分子量部分产生一肩峰,可能是体系中副反应所致;当 $T_p = -80^\circ\text{C}$ 时,此肩峰更加明显,并与主峰融为一体,使峰宽增大,导致分子量分布变宽,这反映出 T_p 升高可导致副反应发生几率增多的实验结果.

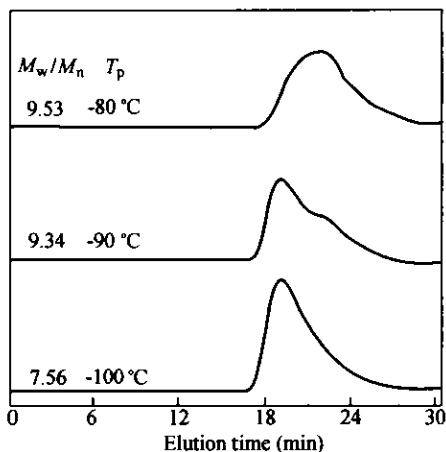


Fig. 3 GPC traces of PIB obtained at different polymerization temperature

图 4 显示在 $T_p = -100^\circ\text{C}$ 条件下,聚合反应体系中 $[H_2O]$ 分别为 1.5×10^{-3} mol/L、 2.9×10^{-3} mol/L、 3.5×10^{-3} mol/L 和 4.6×10^{-3} mol/L 时,聚合产物 PIB 的 GPC 谱图和分子量分布指数. 由图 4 可见,在 $T_p = -100^\circ\text{C}$ 的条件下,聚合产物 PIB 的 GPC 谱图均为单峰,但随着体系中 $[H_2O]$ 的增加,谱图的峰形逐渐变得不对称,峰形的拖尾现象越趋明显,相对较低分子量的聚合物逐渐增多,分

子量分布逐步变宽.这说明体系中的微量水可能促进链转移、链终止等副反应的发生.

因此,为减少或避免 IB 阳离子聚合中所不期望的副反应,必须在较低温度下和很低的水含量的条件下进行.

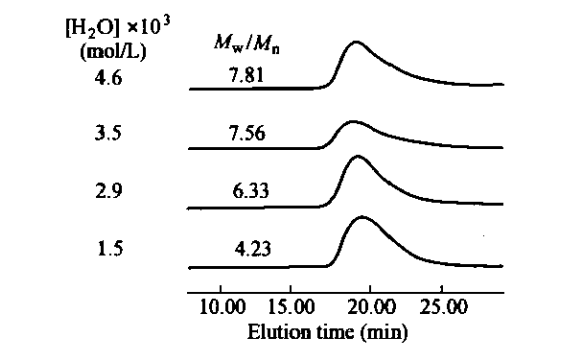


Fig. 4 GPC traces of PIB obtained at different concentrations of water in the polymerization systems

2.4 不同[H₂O]体系中的聚合度活化能

IB 阳离子聚合中产物分子量和 T_p 的关系符合 Arrhenius 公式:

$M = K \exp(-E_p/RT_p)$ 即 $\ln M = A - E_p/RT_p$
式中, M 为 PIB 的平均分子量, E_p 为增长活化能, R 为常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

根据上式可以得到不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下的 IB 聚合体系中的 $\ln M-1/T_p$ 曲线,如图 5 所示.

由图 5 可见,在 5 个不同的 $[\text{H}_2\text{O}]$ 系列的条件下, $\ln M$ 与 $1/T_p$ 均呈现线性关系,并得到相应的线性回归方程,这些数学方程表示了聚合物的分子量随反应温度变化的定量关系式.特别是,当 $[\text{H}_2\text{O}]$ 在 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内, $\ln M-1/T_p$ 关系直线几乎相平行,说明此时 T_p 对分子量的影响规律相差不大.但是,当 $[\text{H}_2\text{O}]$ 为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,直线斜率明显增大,显示 T_p 对分子量影响的程度增大,与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 较大时 T_p 对分子量的影响规律不同,暗示了低 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下的聚合反应机理与较高 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下的反应机理有所不同,说明了低 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的体系中, H_2O 影响聚合反应链增长过程的程度较小,聚合物的分子量更大程度上依赖于 T_p .

根据上述方程和直线的斜率,可求出不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 条件下 IB 阳离子聚合反应的聚合度活化能 E_p 值,并得到 E_p 与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的关系图(见图 6 所示).

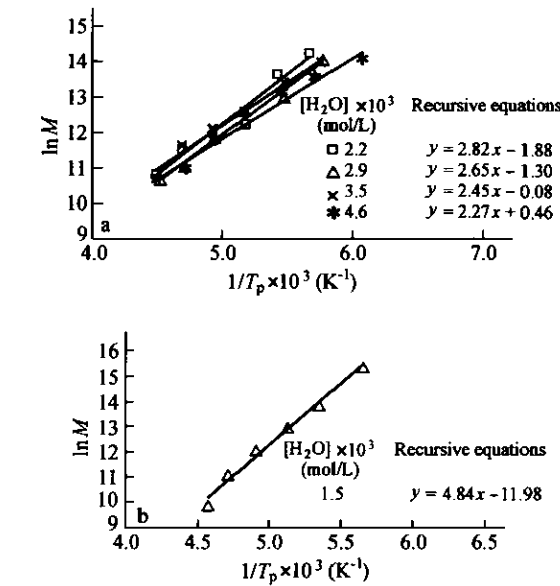


Fig. 5 The plots of $\ln M$ and $1/T_p$ and their corresponding recursive equations

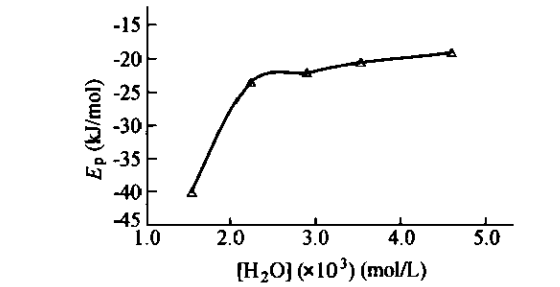


Fig. 6 The effect of concentrations of water on the active energy of propagation

由图 6 可知,在 $[\text{H}_2\text{O}]$ 为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内, IB 阳离子聚合的聚合度活化能 E_p 均为负值,并随着 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的增加, E_p 由 -40 kJ/mol 增大至 -17 kJ/mol .

E_p 为负值,说明随着 T_p 降低,聚合增长速率提高,分子量增加.另一方面,也说明阳离子活性中心比较活泼,在与亲核性单体 IB 进行链增长反应的同时,也容易发生与体系中其他亲核试剂或杂质(如 H_2O)的反应,因而导致链转移、链终止等副反应发生的几率也会增加.

E_p 随着 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增加而增大,说明体系中即使是微量的 H_2O ,其用量增加对链增长反应产生不利的作用. H_2O 分子中的氧原子的负电性较高,它有机会靠近缺电子的碳阳离子活性中心,一方面阻碍亲核单体向阳离子中心的靠近、进攻和进一

步的反应,另一方面,促进活性中心发生链转移、链终止反应,从而影响链增长反应的顺利进行,导致活化能增高.但 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增大到一定值后,这种影响趋于比较平稳,活化能增大的趋势减小.实质上,单体向碳阳离子活性中心进攻所导致的链增长反应和微量水靠近碳阳离子活性中心所导致的促进链转移或链终止反应,是处于竞争之中.降低体系中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 可降低聚合反应的 E_p ,增加单体靠近活性中心进行链增长反应的几率,有利于提高聚合产物的分子量.

综上所述,在反应体系中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 与 T_p 为 $-100^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 实验条件下, $[\text{H}_2\text{O}]$ 和 T_p 共同影响 IB 阳离子聚合的产率、聚合产物的分子量及其分子量分布, T_p 对

聚合反应及产物的分子参数的影响规律与体系中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的大小密切相关.不同水含量的情况下,IB 阳离子聚合反应的聚合度活化能 E_p 均为负值,聚合反应速率和产物的分子量均随 T_p 降低而增大.随体系中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的增加, E_p 增大, E_p 的绝对值减小, T_p 对分子量影响的程度减小.在 $[\text{H}_2\text{O}]$ 较低时, T_p 明显影响着聚合产物的分子量及分子量分布, T_p 越低,分子量越高,分子量分布越窄.体系中微量的 H_2O 对 IB 阳离子聚合反应呈现不利的作用,它促进副反应和阻碍链增长反应,随着 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增大,水的负面效应更加明显,增长活化能增大,聚合物分子量降低,分子量分布变宽.水的负面作用也随着 T_p 升高而变得明显.

REFERENCES

- 1 Kennedy J P, Iván B. Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering. Theory and Practice. New York: Hanser Publishers, 1992. 59 ~ 78
- 2 Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15: 317 ~ 323
- 3 Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1992, A29(8): 639 ~ 644
- 4 Zsolt F, Young C B, Faust R. Macromolecules, 1998, 31: 439 ~ 446
- 5 Paulo C, Puskas J E, Angepat S, Macromolecules, 2000, 33: 4634
- 6 Storey R F, Donnalley A B. Macromolecules, 2000, 33: 53
- 7 Wu Yixian(吴一弦), Wu Guanying(武冠英), Liu Yuanlin(刘原林), Rao Guoying(饶国英). J Beijing Univ Chem Tech(北京化工大学学报), 1990, 17(3): 40 ~ 43
- 8 Kennedy J P, Chen F J. Polym Bull, 1986, 15: 201 ~ 208

EFFECTS OF WATER CONCENTRATION AND POLYMERIZATION TEMPERATURE ON THE CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE INITIATED BY MeOH/BF₃ SYSTEM

WU Yixian, GU Xiaolu, QIU Yinxin, FAN Guoqiang, WU Guanying

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,

The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing 100029)

Abstract The cationic polymerizations of isobutylene (IB) initiated by MeOH/BF₃ system in CH₂Cl₂ were carried out at various temperatures (T_p) from -100°C to -50°C in the presence of different concentrations of water ($[\text{H}_2\text{O}]$) from 1.5×10^{-3} mol/L to 4.6×10^{-3} mol/L in the polymerization systems. The effects of $[\text{H}_2\text{O}]$ and T_p on the conversion, molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of the product polyisobutylene (PIB) were investigated in order to make use of the trace of water which is impossible to remove from the polymerization system. The equations based on molecular weight with T_p were obtained and the corresponding active energy of degree of polymerization (E_p) were also calculated at $[\text{H}_2\text{O}]$ of 1.5×10^{-3} mol/L, 2.2×10^{-3} mol/L, 2.9×10^{-3} mol/L, 3.5×10^{-3} mol/L and 4.6×10^{-3} mol/L respectively. The results showed that both $[\text{H}_2\text{O}]$ and T_p did affect the cationic polymerization of IB and the molecular parameters of PIB. In the cases of different $[\text{H}_2\text{O}]$ of 1.5×10^{-3} mol/L, 2.2×10^{-3} mol/L and 3.5×10^{-3} mol/L, the conversions increased with T_p from -100°C to -80°C , reached the maximum around $-70^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$, and then decreased with T_p from -70°C to -50°C . It was shown that T_p affect on molecular weight more obviously at low $[\text{H}_2\text{O}]$ than that at high $[\text{H}_2\text{O}]$. Molecular weight increased and MWD narrowed with decreasing T_p and/or $[\text{H}_2\text{O}]$. On the other hand, traces of water in the polymerization systems did the disadvantageous effects on the IB cationic polymerization. All E_p was minus at different $[\text{H}_2\text{O}]$ and it increased from -40 kJ/mol to -17 kJ/mol when $[\text{H}_2\text{O}]$ increased from 1.5×10^{-3} mol/L to 4.6×10^{-3} mol/L. It indicates that the disadvantageous influences of H₂O on the polymerization processes, the molecular weight and its distribution would become more serious when $[\text{H}_2\text{O}]$ and/or T_p increased. H₂O restrained the propagation of polymer chain and accelerated the side reactions of active centers, such as chain transfer reaction and termination, which leading to low molecular weight and broad molecular weight distribution.

Key words Isobutylene, Cationic polymerization, Polyisobutylene, Active energy