

H₂O/TiCl₄/ED 体系引发异丁烯控制 正离子聚合中的影响因素研究*

邱迎昕 吴一弦** 崔 宇 叶晓林 武冠英

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 在亲核试剂(ED)如吡啶(Py)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)或三乙胺(TEA)存在下,由引发剂 H₂O 和共引发剂 TiCl₄ 组成引发体系,在二氯甲烷/正己烷混合溶剂中进行异丁烯(IB) 正离子聚合,考察了溶剂极性、聚合温度及异丁烯浓度对聚合反应转化率、产物分子量和分子量分布的影响. 试验结果表明,随聚合体系溶剂极性增大,聚合速率加快,相近转化率时聚合产物的分子量分布变窄. 随着聚合温度降低,聚合速率明显提高,聚合物的分子量增加,活化能为负值,活性链端发生链转移或链终止等副反应的几率减小,当聚合温度为 -60℃ 时,可以抑制活性链端的 β -H 脱除反应和链转移副反应,并得到大分子链末端全部为叔氯基团的聚异丁烯(PIB). 当 [IB]₀ ≤ 2.5 mol/L 时,随 [IB]₀ 增加,聚合转化率有所增加,聚合产物的 GPC 谱图均为单峰分布,分子量增大,而分子量分布基本保持不变,对于加入 Py 的聚合体系,分子量分布指数在 1.33 ~ 1.45 范围内,对于加入 TEA 的聚合体系,分子量分布指数在 1.47 ~ 1.60 范围内,并求出在加入 Py 和 TEA 的聚合体系中活性链向单体的链转移常数 C_M 分别为 5.5×10^{-4} 和 6.6×10^{-4} .

关键词 异丁烯, 正离子聚合, 亲核试剂, 聚异丁烯

在传统异丁烯正离子聚合中,通常采用微量水为引发剂,与共引发剂 Lewis 酸(如 AlCl₃、TiCl₄、BCl₃ 等)配合组成引发体系引发异丁烯聚合,碳正离子活性中心的反应活性高,聚合速率极快,瞬间完成聚合反应,致使反应过程难以控制,聚合产物的分子量、分子量分布以及端基结构都难以控制. 1982 年, Kennedy 等^[1-3] 采用枯基氯为引发剂,与共引发剂 TiCl₄ 配合,通过单体逐渐加入方法,避免了活性链向单体的链转移反应,实现了 IB 拟活性正离子聚合,聚合产物的分子量与理论分子量接近,分子量分布小于 2.0. 1984 年, Kennedy 等^[4,5] 又采用叔烷基有机酯/BCl₃ 引发体系首次实现了 IB 活性正离子聚合,数均分子量 (M_n) 与单体转化率呈线性关系,并达到理论值,分子量分布窄. 以枯基醚或枯基醇等为引发剂, BCl₃ 或 TiCl₄ 为共引发剂也可以进行异丁烯活性正离子聚合^[6-9]. 1988 年, Puskas 等^[10] 报道了在分别采用二枯基氯(DCC)/BCl₃, 二枯基醇/BCl₃, 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/TiCl₄ 为引发体系进行 IB 活性正离子聚合中,通过引入少量强给电子体或亲核

试剂(ED),如二甲亚砜, *N,N*-二甲基乙酰胺, 可以提高引发效率,降低聚合速率,降低聚合产物的分子量和使分子量分布明显变窄 ($M_w/M_n \sim 1.1$). 本研究组多年以来一直从事乙烯基单体正离子聚合反应的研究,特别是近些年来探讨以微量水为引发剂的异丁烯或苯乙烯的正离子聚合及其动力学研究^[11-13],基本可以达到抑制链转移副反应,并可获得窄分子量分布 ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$) 的叔氯官能基团聚异丁烯. 本文将探讨在亲核试剂吡啶、*N,N*-二甲基乙酰胺或三乙胺存在下,由 H₂O/TiCl₄ 体系引发异丁烯(IB) 在二氯甲烷/正己烷混合溶剂中进行正离子聚合时溶剂极性、聚合温度及单体浓度对聚合反应转化率、产物分子量和分子量分布以及对实现控制聚合的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化

异丁烯(IB, 聚合级),北京燕化石油化工有限公司 四氯化钛(TiCl₄),纯度为 99.9%,北京益利精细化学品有限公司 二氯甲烷(CH₂Cl₂, AR)和正己

* 2006-01-10 收稿, 2006-02-24 修稿 国家自然科学基金(基金号 20474006)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-04-0124)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

烷(Hex, AR)(北京益利精细化学品有限公司)在高纯氮气保护下加氢化钙回流数小时,使用前蒸馏.吡啶(Py)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)和三乙胺(TEA), (AR)在高纯氮气保护下加氢化钙蒸馏待用.氢氧化钠, AR, 北京益利精细化学品有限公司.乙醇, AR, 北京益利精细化学品有限公司.

1.2 聚合反应

异丁烯正离子聚合反应在高纯氮气保护下,在 100 mL 的聚合瓶中进行.通过试剂的精制严格控制水含量,并可加入含有一定量水的 CH_2Cl_2 来调节反应体系的微量水浓度.将 CH_2Cl_2 、Hex 先后加入到 1000 mL 的混料瓶中混合均匀,在低温下预冷后加入纯 IB 液体搅拌 30 min 使其混合均匀.在氮气保护下将单体溶液分别加入到聚合瓶中,再加入适量的亲核试剂.在聚合温度下恒温 30 min 后,加入一定量的 TiCl_4 溶液($[\text{TiCl}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2.0 \text{ mol/L}$)引发聚合,反应到规定时间后,加入 2 mL 含 1 wt% NaOH 的乙醇/水溶液($V/V = 50/50$)终止反应.产物经脱除溶剂后,进行多次水洗后再用乙醇洗涤,并在 40°C 下真空干燥至恒重,经称重后计算其转化率.

1.3 分析与表征

采用 SF-6 型微量水分测定仪(山东淄博淄分仪器有限公司),以库仑电量滴定法测定溶剂和反应体系中微量水的含量.采用美国 Waters 公司 515-2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚异丁烯产物的数均分子量(M_n)及其分子量分布(MWD, M_w/M_n),以四氢呋喃作为流动相流速为 1.0 mL/min ,聚苯乙烯作为标准校正曲线, 25°C 下进行测定.采用 Bruker 公司 AV600 MHz 的 $^1\text{H-NMR}$ 在 30°C 下表征聚异丁烯分子链端基结构, CDCl_3 为溶剂,以四甲基硅烷为标准参照物.

2 结果与讨论

2.1 溶剂极性对 IB 正离子聚合反应的影响

CH_2Cl_2 和正己烷(Hex)是 IB 正离子聚合反应中常用的溶剂.对于溶剂的极性, Imanishi^[14] 曾对 -78°C 下 Hex/ CH_2Cl_2 不同混合体系的介电常数进行了研究,发现 Hex/ CH_2Cl_2 体积比为 75/25 (V/V)、50/50 (V/V) 和 25/75 (V/V) 的混合溶剂,其介电常数为 3.95, 6.53 和 10.65.为此,可以通过不同的溶剂配比来调节溶剂体系的极性.当聚合温度为 -60°C 时,选择 Hex/ CH_2Cl_2 体积比分别为

60/40、50/50、40/60 和 30/70 (V/V) 的 4 种混合溶剂为聚合介质,考察溶剂极性对 IB 正离子聚合反应以及产物分子量与分子量分布的影响.在分别添加 DMA 和 Py 的聚合体系中,不同溶剂极性下的单体转化率与聚合时间的关系见图 1 所示.可以看出,随着溶剂极性增加,在相同聚合时间内单体转化率增加,聚合反应速率明显加快.

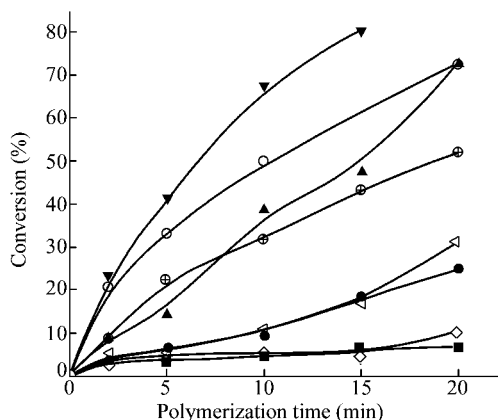


Fig. 1 The conversion-time curves for IB polymerization with different solvent polarity in the presence of DMA or Py
 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.52 \text{ mmol/L}$, $[\text{IB}] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.046 \text{ mol/L}$, $[\text{Py}] = 1.45 \text{ mmol/L}$, $[\text{DMA}] = 1.82 \text{ mmol/L}$, $T_p = -60^\circ\text{C}$
 ■ DMA, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 60/40$; ● DMA, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 50/50$;
 ▲ DMA, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 40/60$; ▼ DMA, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 30/70$;
 ◇ Py, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 60/40$; △ Py, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 50/50$;
 ⊕ Py, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 40/60$; ○ Py, Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 30/70$

在确定其他反应条件不变的情况下,由 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间(t_p)的关系图(见图 2)可以得出,在不同溶剂配比下, $\ln[M]_0/[M]$ 与 t_p 均呈线性关系并通过原点,说明了聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系.由线性关系的斜率可求出不同溶剂配比下异丁烯正离子聚合反应的表现增长速率常数 k_p^A 值.

如图 3 所示,当溶剂极性相对较低时(CH_2Cl_2 体积分数 $\leq 50\%$)溶剂极性对聚合反应速率的影响相对较小, k_p^A 值较小;当 CH_2Cl_2 体积分数 $> 50\%$ 时, k_p^A 随溶剂极性增加而明显增大.这与 Storey^[15,16] 在采用 DCC 或 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4/\text{Py}$ 体系于 -50°C 和 -80°C 下引发 IB 正离子聚合反应时 Hex/ CH_3Cl 混合溶剂配比对表现增长速率常数的影响规律一致.

图 4 至图 6 分别为以 Py 为亲核试剂时,不同混合溶剂体系中 IB 正离子聚合转化率、产物分子

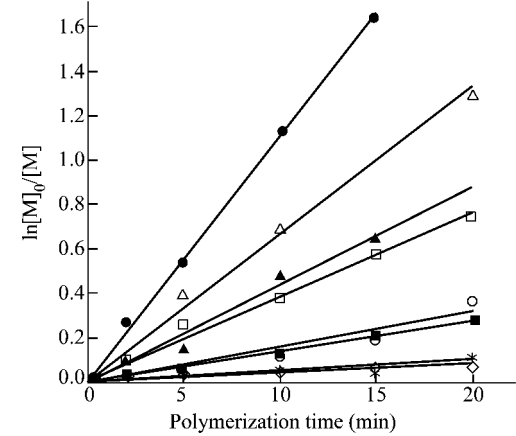


Fig. 2 First-order plots for IB polymerization with different solvent polarity in the presence of DMA and Py
◆DMA, Hex/CH₂Cl₂ = 60/40, $\gamma = 0.0041x$; ■DMA, Hex/CH₂Cl₂ = 50/50, $\gamma = 0.0134x$; ▲DMA, Hex/CH₂Cl₂ = 40/60, $\gamma = 0.0438x$; ●DMA, Hex/CH₂Cl₂ = 30/70, $\gamma = 0.1104x$; * Py, Hex/CH₂Cl₂ = 60/40, $\gamma = 0.0050x$; ○Py, Hex/CH₂Cl₂ = 50/50, $\gamma = 0.0157x$; □Py, Hex/CH₂Cl₂ = 40/60, $\gamma = 0.0379x$; △Py, Hex/CH₂Cl₂ = 30/70, $\gamma = 0.0677x$

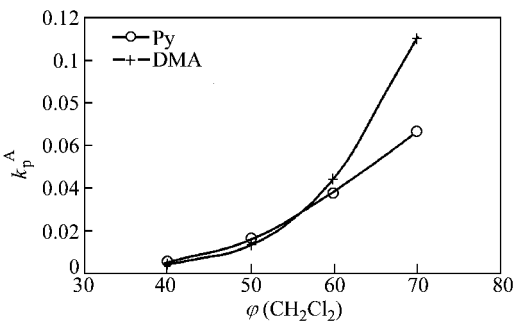


Fig. 3 The relationship between k_p^A and solvent polarity in the presence of DMA and Py

量和分子量分布的变化规律.

如图 4 所示,当溶剂极性较低时,即 Hex/CH₂Cl₂ = 50/50 (V/V),聚合反应速率很慢,在实验范围内单体转化率相对较低,聚合产物的 M_n 和峰位分子量(M_p)均随转化率提高而逐渐增加,但 GPC 谱图呈现双峰分布,说明体系中存在两种活

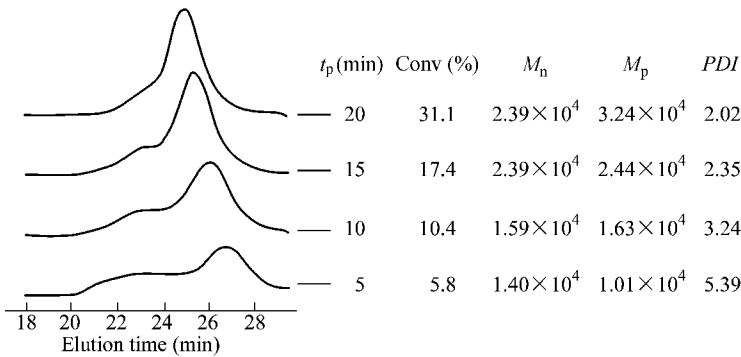


Fig. 4 GPC traces of PIB products obtained in CH₂Cl₂/Hex (50/50, V/V) solvent mixture
[H₂O] = 1.52 mmol/L, [IB] = 1.0 mol/L, [TiCl₄] = 0.046 mol/L, [Py] = 1.45 mmol/L, $T_p = -60^\circ\text{C}$

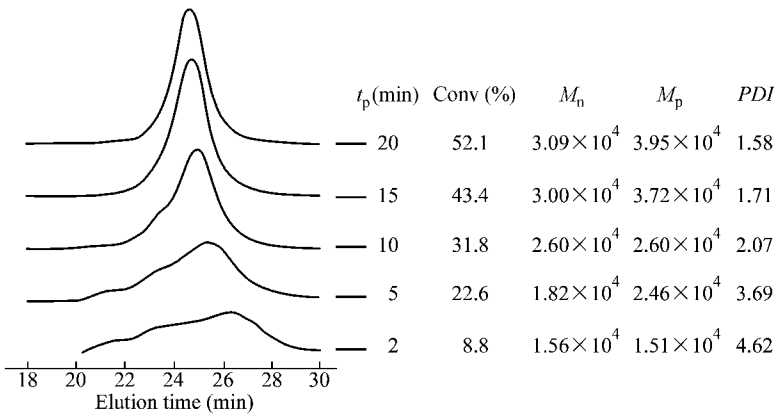


Fig. 5 GPC traces of PIB products obtained in CH₂Cl₂/Hex (60/40, V/V) solvent mixture
Conditions as shown in Fig. 4

性中心,即自由离子与离子对,分别产生高分子量的聚合物级分和较低分子量聚合物级分.随着单体转化率增加,高分子量部分的峰位置基本保持不变,而低分子量部分的峰增强并逐渐移向高分子量方向而成为主峰,因此高分子量峰逐渐被低分子量峰所融合和掩盖,使产物分子量分布逐渐变窄,同时也说明了离子对活性中心占主导.当单体转化率为 31.1%,GPC 谱图在分子量部分还有不明显的肩峰,分子量分布指数为 2.02.

当溶剂配比 $\text{Hex}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 40/60$ (V/V) 时(见图 5),聚合产物的 M_n 和 M_p 也均随单体转化率提高而增大,分子量分布逐渐变窄,当单体转化率为 43.4% 时,聚合产物的 GPC 谱图基本为单峰分布,分子量分布指数为 2.02,当单体转化率为 52.1% 时,GPC 谱图为较对称的单峰分布,分子量分布指数为 1.58.若继续增大溶剂极性,即 $\text{Hex}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 30/70$ (见图 6),在聚合初期单体转化率

为 21.1% 时,聚合物的 GPC 谱图在分子量部分存在不明显的肩峰,但随单体转化率增加和聚合反应的不断进行,高分子量肩峰基本融入基线中而不明显,分子量分布随单体转化率增加而逐步变窄,当单体转化率为 77.1%,聚合物的分子量分布指数为 1.67.与上述两种极性较低的聚合体系相比,聚合产物的 M_n 和 M_p 却分别维持在 24000 和 28000 左右,GPC 主峰并不随转化率增加而移向高分子量方向,这可能是由于聚合体系的溶剂极性较大,溶剂化作用较强,活性中心离子对较为松散,从而导致活性中心活性高,增长速率加快,同时活性中心的稳定性降低,发生链转移副反应的几率增加,使得聚合物的分子量随转化率变化幅度较小.此外,由于聚合产物是非极性的,低温下在极性较大的介质中的溶解性较差而导致部分高分子量级分析出,这也可能导致影响一部分聚合物链继续增长,从而影响分子量进一步提高.

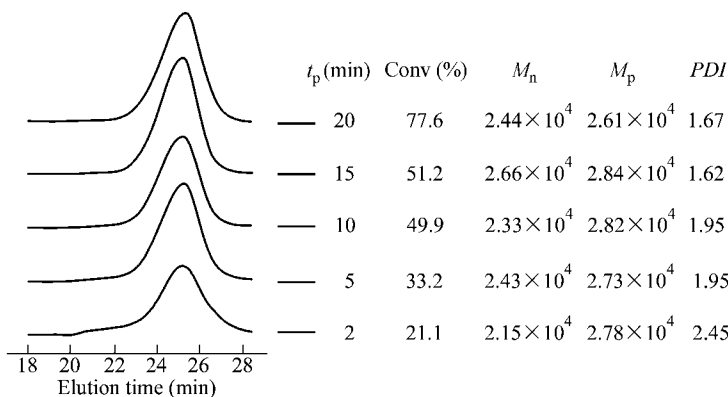


Fig. 6 GPC traces of PIB products obtained in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}(70/30, \text{V/V})$ solvent mixture
Conditions as shown in Fig. 4

由上述溶剂配比与溶剂极性对单体转化率与聚合物分子量以及分布的影响规律可以得出,溶剂极性过低,聚合反应进行得很慢,而溶剂极性过高,聚合速率快,易产生链转移副反应和出现溶解性降低等问题.因此,为了获得比较好的聚合反应过程,使活性中心既有相当的活性又有足够的稳定性,必须选择使用合适配比的溶剂.

2.2 聚合温度对 IB 正离子聚合反应的影响

根据上述溶剂极性对异丁烯正离子聚合反应的影响规律,在以下的研究中选择使用 $\text{Hex}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 50/50$ (V/V) 的混合溶剂体系,在分别添加 Py 和 TEA 的条件下,考察聚合温度 (-30°C 、 -40°C 、 -50°C 和 -60°C) 对聚合转化率、产物分

子量及分子量分布的影响,结果见图 7 和图 8.

实验结果表明,在相同聚合反应时间内 (30 min),单体转化率和聚合反应速率均随聚合温度 (T_p) 降低而明显提高.对于加入 TEA 的聚合体系, -30°C 时转化率为 19.1%, 而 -60°C 时转化率为 76.3%; 对于加入 Py 的聚合体系, -30°C 时转化率为 40.8%, 而 -60°C 时转化率为 100%. 聚合产物分子量随 T_p 降低而增大,分子量分布明显变窄.对于加入 TEA 的体系,聚合产物的 M_n 由 -30°C 时的 7100 增加至 -60°C 时的 3.53×10^4 ,分子量分布指数由 -30°C 时的 2.38 降低至 -60°C 时的 1.51. 此外,由 GPC 谱图来看,在 -30°C 和 -40°C 下得到聚合产物的 GPC 谱图中存在部分

高分子量聚合物级分,表明在这样温度下仍存在小部分自由离子活性中心引发聚合,而在 - 50℃ 和 - 60℃ 下所得产物的 GPC 谱图呈现较窄、对称

性较好的单峰分子量分布,可以忽略不可控引发聚合和链转移等副反应.

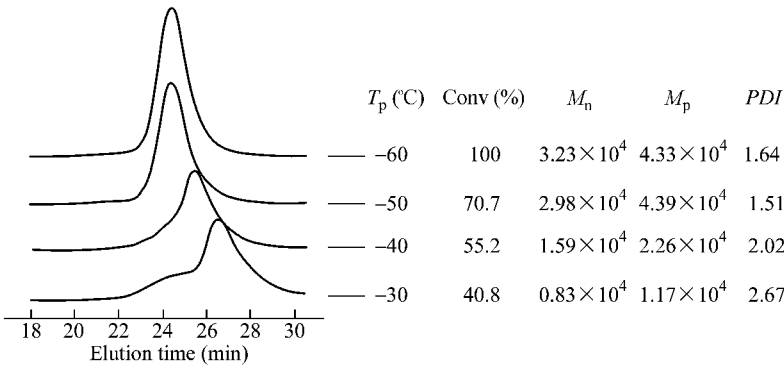


Fig. 7 The effect of polymerization temperature on conversion,MW and its distribution in the presence of Py
[IB] = 1.0 mol/L, [H₂O] = 0.684 mmol/L ; [TiCl₄] = 0.068 mol/L ; [Py] = 3.8 mmol/L ; CH₂Cl₂/Hex (50/50, V/V) ; t_p = 30 min

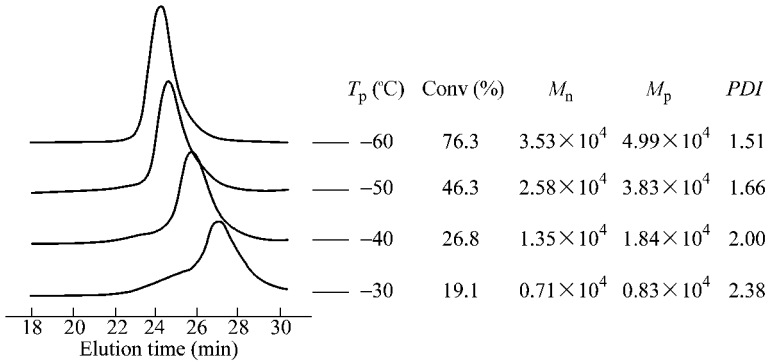
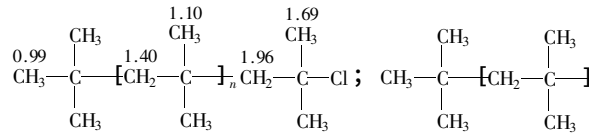


Fig. 8 The effect of polymerization temperature on conversion,MW and its distribution in the presence of TEA
[TEA] = 0.0038 mol/L ; other conditions as shown in Fig. 7

在添加 Py 的聚合体系中, - 60℃ 下聚合所得产物的¹H-NMR 谱图见图 9 所示,微量水引发产生的首端叔丁基(δ = 1.00)与末端叔氯基团(δ = 1.704)的结构含量相对应,并没有观察到 PIB 链末端 α-双键上CH₂—的共振信号(δ = 4.64,4.85)和 β-双键结构—CH—的共振信号(δ = 5.14),表明了 在 - 60℃ 下基本没有产生活性链端 β-H 脱除



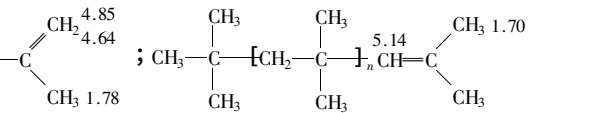
在 IB 正离子聚合中,聚合产物分子量和聚合温度(T_p)符合类似于 Arrhenius 关系:

$$M_n = K \exp(-\Delta E/RT_p)$$

即 $\ln M_n = \ln K - \Delta E/RT_p$

式中, M_n 为 PIB 的数均分子量(g/mol), K 为指前

反应以及向单体链转移等副反应. 这一试验结果与我们近期的研究结果^[13]一致,即在加入 DMA 的聚合体系中,在 - 60℃ 下聚合可得到大分子链末端全部为叔氯末端基结构的 PIB 产物,而在 - 40℃ 下聚合则得到含有 87 mol% 叔氯末端基结构和 12.9 mol% 双键末端基结构的 PIB 产物:



因子,ΔE 为活化能(kJ/mol) ; T_p 为聚合温度(K) ; R 为气体常数,8.31 kJ/mol/K.

根据上式可以得到在加入不同亲核试剂的聚合反应体系中,由 $\ln M_n$ 与 $1/T_p$ 关系得出,在 - 30 ~ - 50℃ 范围内,对于加入 Py、DMA 和 TEA 的聚

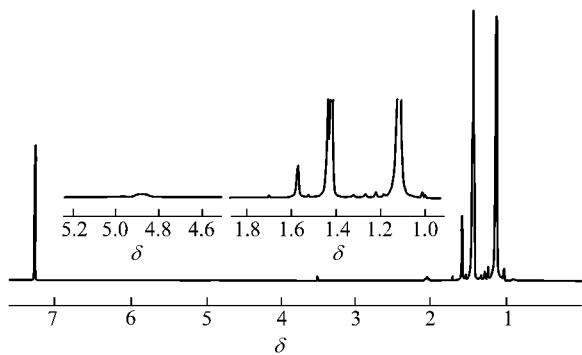


Fig. 9 ^1H -NMR spectrum of PIB product obtained in the presence of Py at -60°C
[IB] = 1.5 mol/L, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.80$ mmol/L, $[\text{TiCl}_4] = 0.08$ mol/L,
[Py] = 6.4 mmol/L, $t_p = 30$ min

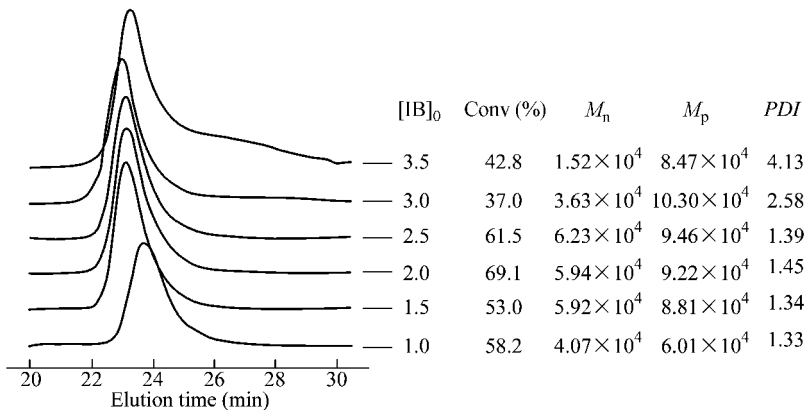


Fig. 10 The effect of monomer concentration on the polymerization of IB in the presence of Py
 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.80$ mmol/L, $[\text{TiCl}_4] = 0.08$ mol/L, [Py] = 6.4 mmol/L, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex} = 50/50$ (V/V), $T_p = -60^\circ\text{C}$, $t_p = 30$ min

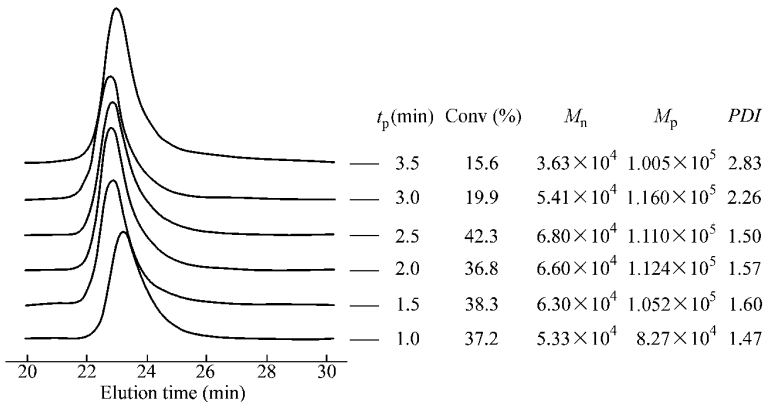


Fig. 11 The effect of monomer concentration on the polymerization of IB in the presence of TEA
Conditions shown in Fig. 10

实验结果表明,对于加入 Py 或 TEA 的聚合体系,当 $[\text{IB}]_0 \leq 2.5$ mol/L 时,在相同的聚合时间内,随单体浓度增加,聚合转化率有所增加,聚合

合体系,活化能 (ΔE) 数值相近,分别为 -28.8 kJ/mol、 -25.8 kJ/mol 和 -29.0 kJ/mol. ΔE 为负值,也说明正离子活性中心活泼,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的反应,从而导致发生链转移或链终止副反应的可能性增加.

2.3 单体浓度对异丁烯正离子聚合反应的影响
在异丁烯正离子聚合中,活性链向单体发生链转移反应是不可忽视的,是影响聚合物分子量和分子量分布的重要因素.为此,在确定 $[\text{TiCl}_4] = 0.08$ mol/L,聚合温度为 -60°C 和混合溶剂为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (50/50, V/V) 的前提下,研究单体浓度 (1.0 ~ 3.5 mol/L) 对异丁烯正离子聚合转化率、产物分子量和分子量分布的影响规律,实验结果见图 10 和图 11 所示.

产物的 GPC 谱图均为单峰分布,分子量也呈增大趋势,而分子量分布基本保持不变,对于加入 Py 和 TEA 的聚合体系,聚合物的分子量分布指数分

别在 1.33 ~ 1.45 和 1.47 ~ 1.60 范围内. 然而, 当 $[IB]_0 \geq 3.0 \text{ mol/L}$ 后, 聚合体系中非极性单体含量过多, 使得聚合体系的总体极性降低, 导致聚合转化率和产物分子量均随单体浓度增加反而下降, 分子量分布也明显变宽. 特别是, 对于加入 Py 的聚合体系, 当 $[IB]_0 = 3.5 \text{ mol/L}$ 时, 聚合产物的 GPC 谱图中在低分子量部分出现明显的托尾现象, 分子量分布指数达到 4.13, 这表明此时存在严重的链转移反应. 因此, 要获得比较理想的聚合反应以及较窄分子量分布的聚合产物, 反应体系中单体浓度不宜过高, 以减少或抑制活性链向单体链转移反应.

根据 Mayo 方程, 正离子聚合中产物的数均聚合度与单体浓度之间存在以下关系:

$$1/\overline{DP}_n = [k_t/k_p + \sum_j C_j(T_j)] \cdot (1 + [M])/C_M$$

式中 T_j 为除单体转移以外的链转移剂, C_j 为向 T_j 的链转移常数, $C_M = k_{tm}/k_p$ 为向单体链转移常数. 令 $A = k_t/k_p + \sum_j C_j(T_j)$, 当 T_j 不变时, A 为常数. 上式可表示为:

$$1/\overline{DP}_n = A/[M] + C_M$$

以 $1/\overline{DP}_n$ 对 $1/[IB]$ 作图得到线性关系, 从直线的截距可求出活性链向单体发生链转移反应的链转移常数 C_M . 对于加入 Py 和 TEA 的聚合体系, 向单体链转移常数 C_M 分别为 5.5×10^{-4} 和 6.6×10^{-4} , 这进一步说明了在 -60°C 下和一定的单体

浓度范围内, 活性链端向单体的链转移反应几率较小, 有利于控制链增长反应和产物的端基结构.

综上所述, 溶剂极性、聚合温度和单体浓度是影响 IB 正离子聚合反应以及产物微观结构参数的重要因素, 在合适的溶剂极性、聚合温度和单体浓度条件下, 可以得到比较理想的 $H_2O/TiCl_4/ED$ 体系引发异丁烯正离子聚合反应以及较窄分子量分布的端叔氯官能团的聚异丁烯. 随着混合溶剂中 CH_2Cl_2/Hex 比例增加, 反应体系的溶剂极性增大, 溶剂化作用增强, 聚合反应速率加快, 但溶剂极性过高, 容易产生链转移副反应. 合适的溶剂极性可以调节活性中心的活性与稳定性, 来达到较好的聚合效果. 随着聚合温度降低, 单体转化率增加, 聚合反应速率增加, 聚合产物的分子量提高, 分子量分布变窄, 活性链端的副反应减少, 在 -60°C 下聚合, 基本抑制了活性链端的 β -H 脱除反应和链转移等副反应. 当单体浓度低于 2.5 mol/L 时, 聚合产物的 GPC 谱图均为单峰分布, 活性链向单体链转移反应几率较小, 对于加入 Py 的聚合体系, 分子量分布指数在 1.33 ~ 1.45 范围内, 对于加入 TEA 的聚合体系, 分子量分布指数在 1.47 ~ 1.60 范围内, 求出向单体链转移常数分别为 5.5×10^{-4} 和 6.6×10^{-4} . 但是, 当 $[IB]_0 \geq 3.0 \text{ mol/L}$ 时, 活性链向单体发生链转移反应的几率明显增加, 致使聚合产物分子量下降, 分子量分布明显变宽.

REFERENCES

- Kennedy J P, Kelen T, Tudos F. J Macromol Sci Chem, 1982-83, A18: 1189 ~ 1207
- Sawamoto M, Kennedy J P. J Macromol Sci Chem, 1982-83, A18: 1293 ~ 1300
- Puskas J E, Kaszas G, Kennedy J P, Kelen T. J Macromol Sci Chem, 1982-83, A18: 1367 ~ 1382
- Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15: 317 ~ 323
- Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1987, 25: 1847 ~ 1869
- Mishra M K, Kennedy J P. Polym Bull, 1987, 17: 7 ~ 13
- Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P. Polym Bull, 1987, 18: 123 ~ 130
- Mishra M K, Wang B, Kennedy J P. Polym Bull, 1987, 17: 307 ~ 314
- Wang B, Mishra M K, Kennedy J P. Polym Bull, 1987, 17: 213 ~ 219
- Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 20: 413 ~ 419
- Wu Yixian (吴一弦), Gu Xiaolu (顾笑路), Qiu Yingxin (邱迎昕), Fan Guoqiang (范国强), Wu Guanying (武冠英). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (4): 498 ~ 503
- Wu Y X, Tan Y X, Wu G Y. Macromolecules, 2002, 35: 3801 ~ 3805
- Qiu Y X, Wu Y X, Gu X L, Xu X, Wu G Y. J Eur Polym, 2005, 41: 349 ~ 358
- Imanishi Y, Higashimura T, Okamura S. J Polym Sci, 1965, A3: 2455

15 Storey R F, Shoemaker K A. *Polym Prepr*, 1995, 36: 304 ~ 305

16 Storey R F, Chisholm B J, Brister L B. *Macromolecules*, 1995, 28: 4055 ~ 4061

CARBOCATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE INITIATED BY $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{ED}$ SYSTEM

QIU Yingxin, WU Yixian, CUI Yu, YE Xiaolin, WU Guanying

(*Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing 100029*)

Abstract The carbocationic polymerization of isobutylene (IB) with $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ as initiating system in the presence of pyridine (Py), triethylamine (TEA) or *N,N*-dimethylacetamide (DMA) was conducted in a mixture of methylene dichloride (CH_2Cl_2) and *n*-hexane (Hex). The effects of solvent polarity, polymerization temperature and monomer concentration on the conversion, molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD, M_w/M_n) of polyisobutylene (PIB) were investigated. The polymerization rate increased greatly with an increase in solvent polarity. The polymerization rate and the molecular weight of PIB obtained increased obviously with decreasing the polymerization temperature. The corresponding active energy of propagation (ΔE) was calculated to be -28.8 kJ/mol, -25.8 kJ/mol and -29.0 kJ/mol in the presence of Py, DMA and TEA respectively. The chain transfer side-reaction decreased and molecular weight distribution of PIB products became narrow with decreasing polymerization temperature. The polymer with tert-chlorine end group were obtained at -60°C . Both the monomer conversion and molecular weight of PIB increased with isobutylene concentration ($[\text{IB}]_0 \leq 2.5$ mol/L) while molecular weight distribution kept relatively narrow and the polydispersity (M_w/M_n) is around 1.4 and 1.5 for the carbocationic polymerization of IB in the presence of Py and TEA respectively. The constant of chain transfer reaction to monomer (C_M) was calculated to be 5.5×10^{-4} and 6.6×10^{-4} for the carbocationic polymerization of IB in the presence of Py and TEA respectively. A desirable polymerization of IB with apparent absence of chain transfer reactions could be obtained by $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ initiating system in the presence of Py or DMA at -60°C under the appropriate reaction conditions.

Key words Isobutylene, Carbocationic polymerization, Nucleophile, Polyisobutylene