

DCC/ AlCl_3 体系引发异丁烯正离子聚合*

刘 迅 吴一弦** 张成龙 张 蓓 李 艳 徐 旭 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 研究以对-二枯基氯(DCC)/ AlCl_3 体系引发异丁烯在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V) 混合溶剂中进行正离子聚合,探讨了 DCC 用量、给电子试剂,如三苯胺(TPA)、2,6-二甲基吡啶(DMPy)对异丁烯正离子聚合转化率、产物分子量及其分布的影响.结果表明,在无给电子试剂存在时,DCC 和体系中微量水均可与 AlCl_3 产生络合竞争引起相继的引发竞争,聚合产物 GPC 谱图呈双峰分布,分子量分布宽,需要大量的引发剂 DCC(DCC/ H_2O = 5.3)来减少体系中微量水的不可控引发.在少量上述给电子试剂存在下,可提高 DCC 的引发效率,减少向单体链转移反应,提高聚合产物的分子量和使分子量分布呈较窄的单峰分布,即使在较低 DCC 用量下也可基本抑制体系中微量水的不可控引发,达到 DCC 定量引发,并得到分子量分布相对较窄($M_w/M_n \approx 2.3$)的聚异丁烯产物.

关键词 异丁烯, 正离子聚合, 聚异丁烯, 引发

在异丁烯活性/可控正离子聚合研究中,通常采用引发剂/共引发剂/强给电子体或/和质子捕捉剂组成的引发体系.其中引发剂为有机叔酯、叔醚、叔氯等化合物^[1~3],如乙酸枯基酯、枯基甲醚、对-二枯基氯(DCC)、2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)等;共引发剂为 TiCl_4 和 BCl_3 ;强给电子体为 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基亚砷(DMSO)、三乙胺(TEA)、吡啶(Py)等^[3~6];质子捕捉剂为 2,6-二叔丁基吡啶(DtBP).对于以 DCC 为引发剂的异丁烯正离子聚合,若以 BCl_3 为共引发剂,DCC 具有引发剂和链转移剂双重作用(inifer 试剂),得到双端叔氯端基遥爪聚异丁烯^[7].若以 TiCl_4 为共引发剂时,在体系中加入适当强给电子试剂(ED),可实现异丁烯活性/可控正离子聚合^[8~10],加入第二种单体后,可进一步合成三嵌段共聚物^[11,12].但是 BCl_3 或 TiCl_4 作为共引发剂时,用量较大,聚合反应后处理中难以除去共引发剂.

AlCl_3 活性高,是工业生产中常用的共引发剂,用量较少. AlCl_3 或烷基氯化铝共引发异丁烯活性/可控正离子聚合的研究报道极少.Zsuga 等^[13]以光气作为引发剂和溶剂,以 AlCl_3 作共引发剂,实现了异丁烯活性正离子聚合,并认为活性中心为溶剂隔开离子对.Bahadur 等^[14]以 TMPCl 为引发剂和 Me_2AlCl 为共引发剂,实现异丁烯在

正己烷/二氯甲烷(60/40, V/V)混合溶剂中 -80°C 下进行活性正离子聚合,聚合产物分子量与转化率呈线性关系,得到 $M_n = 1.0 \times 10^5$ 、分子量分布指数约为 1.3 的聚合产物,若继续加入单体可进一步进行链增长反应.

本文以高活性双官能团试剂 DCC 为引发剂和 AlCl_3 为共引发剂组成引发体系,通过增加 DCC 用量和引入含氮给电子试剂,考察对异丁烯正离子聚合反应以及产物微观结构参数的影响,以期提高 DCC 的引发效率、减少或抑制体系中微量水不可控引发,从而获得所期望的 DCC/ AlCl_3 体系引发异丁烯控制正离子聚合.

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%,北京燕山石化公司产品. AlCl_3 ,纯度 99%,比利时 Acros 有机化学品公司.三苯胺(TPA),纯度 99%,比利时 Acros 有机化学品公司.2,6-二甲基吡啶(DMPy),纯度 99%,比利时 Acros 有机化学品公司.对-二枯基氯,自制.正己烷(Hex)和二氯甲烷(CH_2Cl_2),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后,使用前蒸馏.无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),AR,北京益利精细化学

* 2006-01-24 收稿,2006-03-02 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

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 3 次. 低温下, 按一定量配制 IB 与 Hex/CH₂Cl₂ (V/V = 60:40) 混合溶剂的单体溶液, 混合均匀后, 静置 10 min. 分别将 20 mL 上述单体溶液加入聚合反应瓶中, 在预定聚合反应温度下恒温 30 min 后, 加入一定量 DCC/AlCl₃ 溶液开始聚合. 反应 30 min 后, 加入 2 mL 含 1 wt% NaOH 的乙醇/水 (V/V = 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.

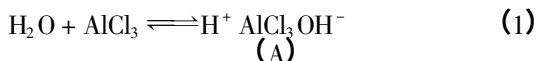
1.3 分析测试与产物表征

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. 称重法测定聚异丁烯 (PIB) 重量, 并计算单体转化率. 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, 流速为 1.0 mL/min, 25℃ 下进行测定. 采用日本 Hitachi 公司 U-3010 型紫外分光光度计测定聚合物 PIB 中苯环含量, 正己烷为溶剂, 25℃, 扫描速度为 300 nm/min. 采用 Bruker 公司 AV600 MHz 的 ¹H-NMR 在 30℃ 下表征聚异丁烯分子链结构, CDCl₃ 为溶剂, 以四甲基硅烷为标准参照物.

2 结果与讨论

2.1 H₂O/AlCl₃ 体系引发 IB 正离子聚合

在通常的实验室反应装置中一般难以完全除去体系中的微量水, 其含量一般在 10⁻⁴ ~ 10⁻³ mol/L 左右. 这微量的水与 Lewis 酸, 如 AlCl₃ 通过络合作用 (反应式 1) 后产生质子活性中心 (A), 引发异丁烯进行传统的不可控正离子聚合.

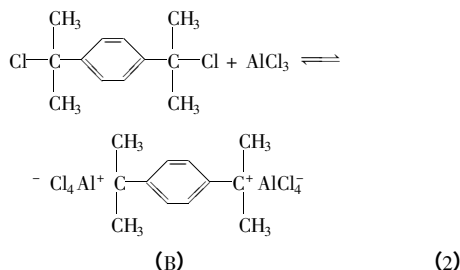


利用体系中微量水作为引发剂的传统异丁烯正离子聚合, 是不可控的非活性聚合, 引发反应速率慢, 而增长速率极快, 聚合反应几乎瞬间就已完成. 此外, 由于传统的异丁烯正离子聚合中通常伴有一定程度的向单体、溶剂、杂质等链转移反应,

产物的分子量分布较宽.

2.2 DCC/H₂O/AlCl₃ 体系引发 IB 正离子聚合

在上述聚合体系中加入高活性的引发剂 DCC, 将与反应体系中微量水产生竞争引发. DCC 与 AlCl₃ 发生络合反应 (反应式 2) 产生双端叔碳正离子活性中心 (B). 从化学结构和电子效应来看, 活性中心 (B) 与活性中心 (A) 相比更为稳定, 因此反应式 (2) 比反应式 (1) 更容易进行.



事实上, 当聚合反应体系中引入 DCC 后, 同时存在两种活性中心 (A) 和 (B), 它们将产生竞争引发, 随着引发剂用量增加, 反应式 (2) 将占优势, 活性中心 (B) 的数目将增加, 当 (B) 浓度远大于 (A) 浓度时, 活性中心 (B) 的引发将占主导, 从而减弱或抑制了活性中心 (A) 的引发, 即提高了 DCC 进行控制和定量引发的可能性.

首先, 在确定聚合体系中微量水浓度为 2.0 mmol/L 和其它条件不变的情况下, 当 [DCC] < [H₂O] 时, 考察改变 [DCC] 对异丁烯正离子聚合转化率以及产物分子量和分子量分布的影响, 实验结果如图 1 和图 2 所示.

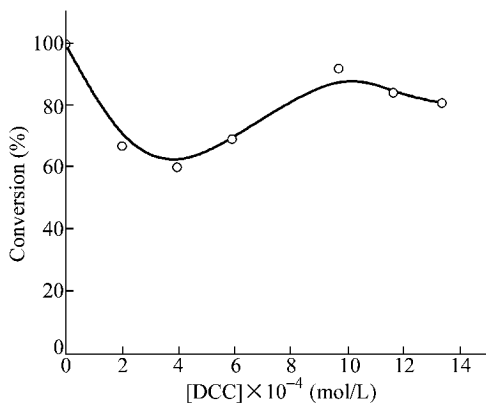


Fig. 1 Effect of DCC concentration on IB polymerization
Condition: [IB] = 1.5 mol/L, [AlCl₃] = 2.1 mmol/L; t_a = 1 h, T_p = -50℃, t_p = 30 min

图 1 显示了 DCC 浓度对 IB 正离子聚合转化率的影响. 由图可见, 转化率随 DCC 浓度增加呈现先逐渐减小后又逐渐增大的规律, 这是 H₂O 和

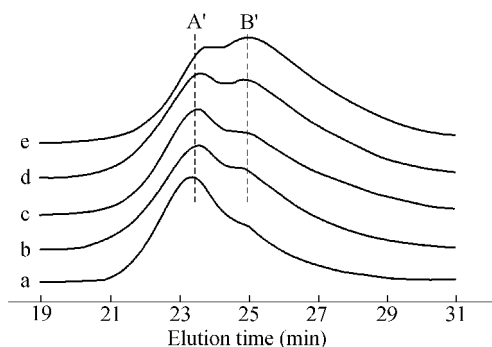


Fig. 2 GPC traces of PIBs obtained at different DCC concentrations

a) $[\text{DCC}] = 0 \text{ mmol/L}$, $M_n = 4.38 \times 10^4$, $M_p = 1.26 \times 10^5$, $\text{MWD} = 2.28$; b) $[\text{DCC}] = 0.398 \text{ mmol/L}$, $M_n = 2.76 \times 10^4$, $M_p = 1.13 \times 10^5$, $\text{MWD} = 4.43$; c) $[\text{DCC}] = 0.593 \text{ mmol/L}$, $M_n = 2.16 \times 10^4$, $M_p = 1.11 \times 10^5$, $\text{MWD} = 4.45$; d) $[\text{DCC}] = 0.972 \text{ mmol/L}$, $M_n = 2.14 \times 10^4$, $M_p = 9.94 \times 10^4$, $\text{MWD} = 4.46$; e) $[\text{DCC}] = 1.34 \text{ mmol/L}$, $M_n = 1.72 \times 10^4$, $M_p = 4.57 \times 10^4$, $\text{MWD} = 4.03$

DCC 与 AlCl_3 发生络合竞争与相继引发聚合的结果.随着 DCC 用量增加,DCC 与 AlCl_3 络合反应几率增加,平衡式(2)向右移动, H_2O 与 AlCl_3 络合生成活性中心的几率减少,导致活性中心(B)数目增加和活性中心(A)数目相对减少.活性中心(A)引发 IB 聚合反应速率相对较快.因此,当(A)占主导时,随着其数目逐渐减少,聚合转化率呈现下降趋势;当 $[\text{DCC}] > 0.4 \text{ mmol/L}$ 时,活性中心(B)数目逐渐增加到一定值后,活性中心(A)数目更少,活性中心(A)对聚合速率的影响程度减少,因此转化率随 $[\text{DCC}]$ 增加而又逐渐提高.

图 2 显示不同 $[\text{DCC}]$ 下得到聚异丁烯的 GPC 谱图.可以看出,(1)由 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 引发得到的聚合物分子量高,峰位 A' 分子量为 1.26×10^5 ,对应于活性中心(A)的引发聚合的结果,又由于存在明显的链转移和链终止反应,导致分子量分布宽.(2)当聚合体系中引入少量高活性引发剂 DCC 后,聚合产物的 GPC 谱图上在低分子量部分出现新峰 B',对应于活性中心(B)引发聚合的结果,从而呈现双峰分子量分布.随 DCC 用量增大,B' 峰逐渐增强,A' 峰则相对逐渐减弱,双峰峰形发生偏移.当 $[\text{DCC}] = 1.34 \text{ mmol/L}$ 时,峰 B' 高于峰 A',说明活性中心(B)引发得到聚合物组分含量已超过活性中心(A)引发得到聚合物组分含量,但 GPC 谱图上仍存在双峰分布.这说明当 $[\text{DCC}] < [\text{H}_2\text{O}]$ 时,DCC 难以抑制体系中微量水的不可控引发.为了更有效地减少所不期望的微量水的引发,提高

DCC 引发效率,需要进一步提高 DCC 用量.

图 3 显示了当 $[\text{DCC}] \geq [\text{H}_2\text{O}]$ 时,不同 DCC 用量下得到聚异丁烯产物的 GPC 谱图.可以看到,随 DCC 用量增大,可以进一步减少微量水的不可控引发,GPC 谱图由双峰逐渐向由峰 B' 占主导的带有肩峰的单峰分布过渡,分子量分布逐渐变窄.当 $[\text{DCC}] = 9.26 \text{ mmol/L}$ 即 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O} = 5.3$ 时,聚合反应主要由活性中心(B)引发,但聚合产物的 GPC 谱图中仍存在肩峰 A'.因此,通过单纯增加高活性引发剂 DCC 的用量,一定程度上可以减少体系中微量水的不可控引发,难以完全抑制体系中微量水的不可控引发.然而,DCC 加入量过大将导致聚合产物分子量偏低,且成本提高.为此,我们将通过引入给电子试剂,以进一步调节 DCC/ AlCl_3 体系引发异丁烯正离子聚合.

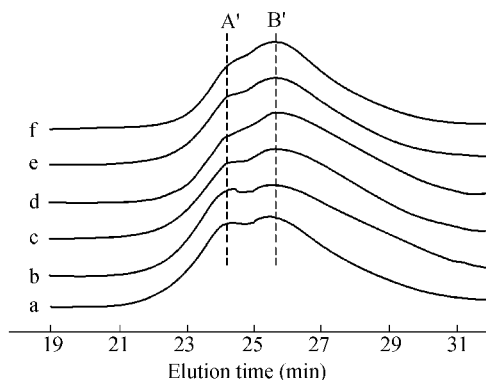


Fig. 3 GPC traces of PIBs obtained at high DCC concentrations

Condition: $[\text{AlCl}_3] = 1.60 \text{ mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1.74 \text{ mmol/L}$; Other conditions as listed in Fig. 1.

a) $[\text{DCC}] = 1.74 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 89.6$, $M_n = 1.74 \times 10^4$, $M_p = 4.16 \times 10^4$, $\text{MWD} = 4.22$; b) $[\text{DCC}] = 3.32 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 96.3$, $M_n = 1.32 \times 10^4$, $M_p = 3.92 \times 10^4$, $\text{MWD} = 4.82$; c) $[\text{DCC}] = 4.96 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 100$, $M_n = 1.47 \times 10^4$, $M_p = 3.85 \times 10^4$, $\text{MWD} = 4.16$; d) $[\text{DCC}] = 6.30 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 94.8$, $M_n = 1.34 \times 10^4$, $M_p = 3.67 \times 10^4$, $\text{MWD} = 3.72$; e) $[\text{DCC}] = 7.81 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 91.9$, $M_n = 1.78 \times 10^4$, $M_p = 4.01 \times 10^4$, $\text{MWD} = 3.43$; f) $[\text{DCC}] = 9.26 \text{ mmol/L}$, $\text{Conv}\% = 89.6$, $M_n = 1.84 \times 10^4$, $M_p = 4.03 \times 10^4$, $\text{MWD} = 3.05$

2.3 DCC/ $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3/\text{ED}$ 体系引发 IB 正离子聚合

当 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O} = 5.3$ 时,在 DCC/ $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 体系引发异丁烯正离子聚合中引入两种含氮给电子试剂 TPA 和 DMPy,分别考察加入 TPA 或 DMPy 后对聚合产物分子量分布的影响,实验结果见图 4 所示.

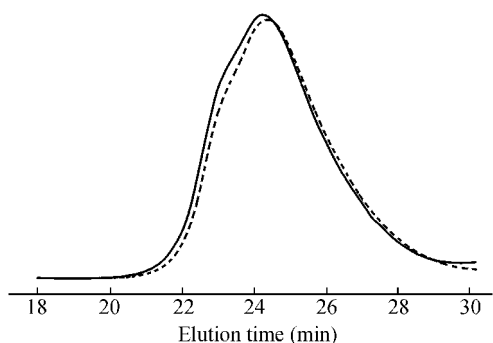


Fig. 4 GPC traces of PIBs obtained in the presence of different ED
Condition: $[AlCl_3] = 1.53 \text{ mmol/L}$, $[DCC] = 9.2 \text{ mmol/L}$; $[H_2O] = 1.6 \text{ mmol/L}$, $[DMPy] = [TPA] = 0.2 \text{ mmol/L}$; Others as listed in Fig. 1.

— DMPy: $M_n = 2.19 \times 10^4$, $M_p = 4.26 \times 10^4$, $MWD = 2.49$;
- - - TPA: $M_n = 1.83 \times 10^4$, $M_p = 4.10 \times 10^4$, $MWD = 2.69$

与图 3 比较, 可以看到, 无论加入 TPA 或 DMPy, 均可有效地进一步调节异丁烯正离子聚合, 得到较窄的单峰分子量分布, 说明 TPA 或 DMPy 对抑制微量水不可控引发起到重要作用. 为此, 将在较低 DCC 浓度下进一步研究引入 TPA 或 DMPy 对 DCC/ $AlCl_3$ 体系引发异丁烯正离子聚合的影响.

在分别确定不加入 DCC 和加入 DCC 的聚合体系中, 分别引入 DMPy 和 TPA, 考察 $[DMPy]$ 和 $[TPA]$ 对 IB 正离子聚合转化率的影响, 实验结果见图 5 和图 6 所示.

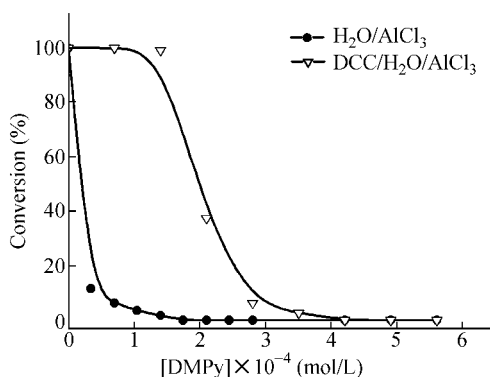


Fig. 5 Effect of $[DMPy]$ on monomer conversion
Condition: $[IB] = 1.0 \text{ mol/L}$; $[AlCl_3] = 1.75 \text{ mmol/L}$, $[DCC] = 2.1 \text{ mmol/L}$, $[H_2O] = 1.73 \text{ mmol/L}$; $T_p = -60^\circ\text{C}$, $t_p = 30 \text{ min}$

由图 4 和图 5 可见, (1) 对于不加入 DCC 的聚合体系, 即由 $H_2O/AlCl_3$ 体系引发 IB 正离子聚合, 少量的 DMPy 即能起到明显地抑制微量水引发聚合的作用, 转化率随 $[DMPy]$ 增加而迅速降低, 当

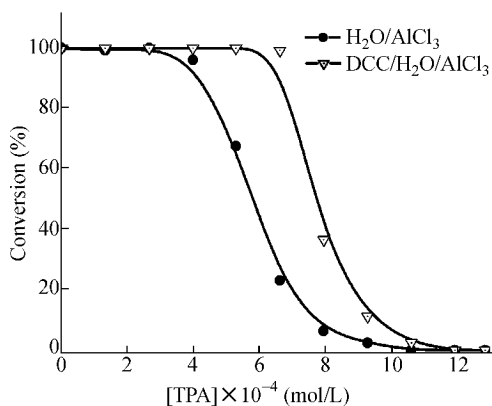
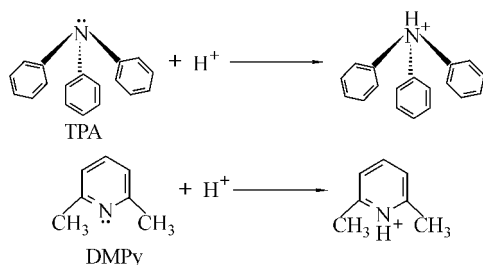


Fig. 6 Effect of $[TPA]$ on monomer conversion
Conditions: $[AlCl_3] = 2.59 \text{ mmol/L}$; $[DCC] = 1.29 \text{ mmol/L}$; $[H_2O] = 2.4 \text{ mmol/L}$; Other conditions as listed in Fig. 5.

$[DMPy] = 0.15 \text{ mmol/L}$ 时, 聚合反应基本不进行, 体系中微量水引发得以抑制. TPA 对质子引发的抑制作用不如 DMPy 明显, 但足够量的 TPA 同样可以起到抑制微量水引发的作用. 由于 TPA 和 DMPy 氮原子上存在孤对电子, 与质子络合可生成稳定的季铵盐:



因此, 在 $H_2O/AlCl_3$ 体系引发 IB 正离子聚合中, DMPy 和 TPA 主要通过和质子作用能力强, 捕捉了活性中心(A)中的质子, 从而抑制了活性中心(A)引起的聚合反应. (2) 对于加入 DCC 的聚合体系, 即由 $DCC/H_2O/AlCl_3$ 组成的引发体系, 活性中心(A)和(B)共同竞争引发, 转化率随 $[DMPy]$ 增加而逐渐下降, 聚合速率降低, 在活性中心(A)得到抑制后, 聚合反应主要由 $DCC/AlCl_3$ 产生的活性中心(B)来进行. 但是, 当 DMPy 或 TPA 过量时, 过量或游离的 DMPy 或 TPA 分子靠近活性中心正离子或与 Lewis 酸 $AlCl_3$ 发生反应, 破坏活性中心, 导致总体转化率下降, 甚至不发生聚合. 因此, DMPy 或 TPA 的用量必须适当.

图 7 和图 8 分别是在不加 TPA 时和加入 TPA 后由 $DCC/H_2O/AlCl_3$ 体系引发 IB 正离子聚合得到产物 PIB 的 GPC(RI/UV 双检测)谱图.

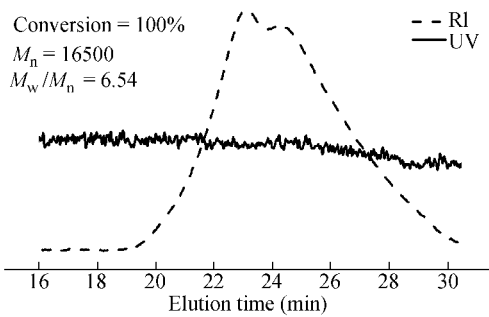


Fig. 7 GPC traces of PIB obtained in the absence of TPA (RI/UV detectors)

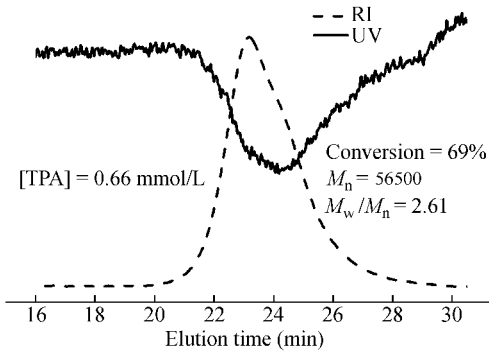


Fig. 8 GPC traces of PIB obtained in the presence of TPA (RI/UV detectors)

由图 7 可见,当不加入 TPA 时,单体转化率为 100%,GPC 谱图为双峰分布,这是由于活性中心(A)和(B)共同竞争引发聚合,分子量分布宽,分布指数达到 6.54. $[DCC] < [H_2O]$,活性中心(A)引发占主要,因此即使有一部分活性中心(B)引发后使得枯基中的苯环结构进入聚合物链中心,但含量较少而难以检测出来,UV 信号很弱.

由图 8 可见,当上述聚合体系中引入少量 TPA ($[TPA] = 0.66 \text{ mmol/L}$)时,IB 正离子聚合得以明显调节,转化率为 69%,聚合物 GPC 谱图呈现单峰分布,分子量分布明显变窄,分子量提高,RI 检测与 UV 检测的 GPC 谱图曲线相对应,说明加入少量 TPA 后,主要由 DCC/AlCl₃ 产生的活性中心(B)来引发聚合,引发剂 DCC 中的枯基结构基团进入了 PIB 大分子链的中心,浓度足够大,并可以检测出来.因此引入少量 TPA 可以抑制微量水的不可控引发,并有效提高 DCC 的引发效率.通过紫外分光光度计测定聚异丁烯产物的正己烷溶液(浓度为 1 mg/mL)中取代苯环的吸收峰,在 270 nm 处的吸收强度与 TPA 或 DMPy 浓度的关系见图 9 所示.显然,随着 TPA 或 DMPy 浓度增加,270

nm 处吸收强度逐渐增加,表明 DCC 引发效率逐渐提高.

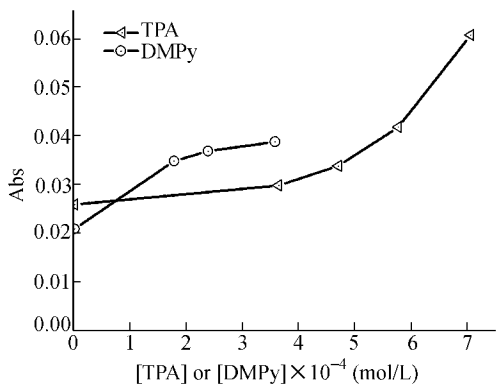


Fig. 9 UV absorption values of PIB obtained at different [TPA] or [DMPy] ($\lambda = 270 \text{ nm}$)

Polymerization conditions as listed in Fig. 5 and Fig. 6

为进一步说明上述实验结果,分别采用 $H_2O/AlCl_3$ 、DCC/ $H_2O/AlCl_3$ 和 DCC/ $H_2O/AlCl_3/TPA$ 3 种体系在 0℃ 下引发异丁烯聚合制备相对低分子量的聚异丁烯,转化率均为 100%,并对聚合产物进行了 GPC 和 ¹H-NMR 表征.图 10 显示了由 DCC/ $H_2O/AlCl_3/TPA$ 体系引发得到 PIB 产物的 ¹H-NMR 谱图.

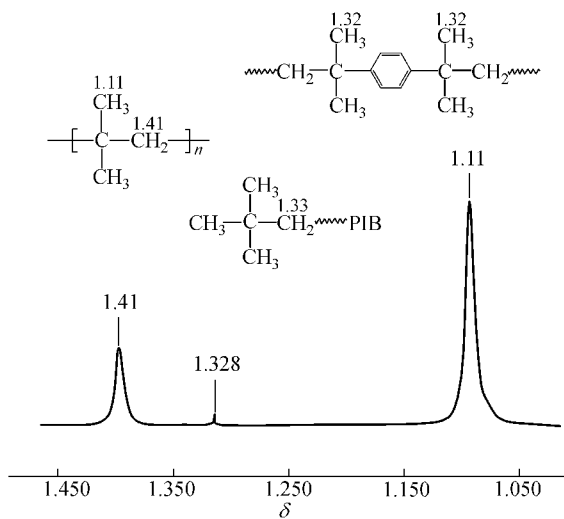


Fig. 10 ¹H-NMR spectrum of PIB obtained with DCC/ $H_2O/AlCl_3/TPA$ system

Condition : $[IB] = 0.42 \text{ mol/L}$, $[AlCl_3] = 1.26 \text{ mmol/L}$, $TPA/AlCl_3 = 0.09$, $T_p = 0^\circ\text{C}$;Other conditions as listed in Fig 5.

其中引发剂 DCC 引发聚合后进入大分子链中的枯基结构中 CH_3 上的 H 峰 δ 值在 1.32,由 H_2O 引发得到的 PIB 首端基为叔丁基,与叔丁基相连的 CH_2 上的 H 峰 δ 值在 1.33,在核磁谱图中

只观察到一个相对较宽的峰, δ 值在 1.328 处, 应归属于上述两种 H; $\delta = 1.41$ 处的峰归属于大分子链异丁烯结构单元中 CH_2 上的 H. 在聚合反应条件确定以及单体转化率达到 100% 的情况下, 以 $\delta = 1.328$ 处的峰面积与 $\delta = 1.41$ 处峰面积之比值(γ)来表述活性中心(A)和(B)的引发效率. 当采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 体系引发异丁烯聚合时, 体系中只有一种活性中心(A), 引发得到的聚合产物的数均分子量为 3200, 分子量分布指数为 2.64, γ 值为 0.031; 当采用 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 体系引发异丁烯聚合时, 聚合产物的分子量分布指数为 2.66, 且 γ 值增加至 0.035, 说明体系中存在两种活性中心(A)和(B)并产生竞争引发; 当在 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 体系引发异丁烯聚合中引入少量 TPA 时, 聚合产物的分子量分布指数降为 2.18, 且 γ 值增加至 0.046, 这说明少量 TPA 的存在, 促进了活性中心(B)引发, 有效地提高了 DCC 的引发效率.

综上所述, 当聚合反应体系中不加入 DCC

时, 体系中微量水与 AlCl_3 共同作用产生活性中心(A), 引发异丁烯进行传统的不可控正离子聚合, 聚合速率极快, 反应瞬间完成, 分子量分布宽; 当聚合体系中加入高活性引发剂 DCC 时, DCC 与微量水可与 AlCl_3 产生络合竞争, 并形成两种不同结构的活性中心(B)和(A), 两者产生竞争引发, 得到聚合产物的 GPC 谱图呈双峰分子量分布, 通过增加 DCC 用量来提高 DCC 引发和减少微量水引发, 但即使 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O} = 5.3$ 时也难以完全消除或抑制微量水引发, 且所得聚合物分子量低, 分子量分布偏宽; 当在 $\text{DCC}/\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ 体系中引入少量 DMPy 或 TPA 时, 即使在较低的 DCC 浓度下, 也可有效地减少微量水不可控引发, 提高 DCC 引发效率, 减少活性链向单体发生链转移副反应, 从而提高聚合产物分子量, 使分子量分布变窄. 通过增加引发剂 DCC 用量和/或引入适量的 DMPy 或 TPA, 可以实现 DCC/AlCl_3 的控制引发以及合成较窄分子量分布的聚异丁烯.

REFERENCES

- 1 Faust R, Ivan B, Kennedy J P. *J Macromol Sci*, 1991, A28: 1 ~ 13
- 2 Wang B, Mishra M K, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1987, 17: 205 ~ 211
- 3 Kennedy J P, Hayashi A. *J Macromol Sci, Chem*, 1991, A28: 197 ~ 207
- 4 Thomas L, Polton A, Tardi M, Sigwalt P. *Macromolecules*, 1995, 28: 2105 ~ 2111
- 5 Storey R F, Chisholm B J, Brister L B. *Macromolecules*, 1995, 28: 4055 ~ 4061
- 6 Balogh L, Faust R. *Polym Bull*, 1992, 28: 367 ~ 374
- 7 Kennedy J P, Smith R A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18: 1523 ~ 1537
- 8 Gyor M, Wang H C, Faust R. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1992, A29: 639 ~ 653
- 9 Storey R F, Lee Y. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1992, A29: 1017 ~ 1030
- 10 Storey R F, Chisholm B J. *Macromolecules*, 1993, 26: 6727 ~ 6733
- 11 Storey R F, Chisholm B J, Lee Y. *Polymer*, 1993, 34: 4330 ~ 4335
- 12 Tsunogae T, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1992, 27: 631 ~ 636
- 13 Zsuga M, Kelen T. *Polym Bull*, 1986, 16: 285 ~ 291
- 14 Bahadur M, Shaffer T D, Ashbaugh J R. *Macromolecules*, 2000, 33: 9548 ~ 9552

CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE WITH DCC/ AlCl_3 INITIATING SYSTEM

LIU Xun, WU Yixian, ZHANG Chenglong, ZHANG Pei, LI Yan, XU Xu, WU Guanying

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

Abstract The cationic polymerization of isobutylene (IB) by utilizing difunctional initiator dicumyl chloride (DCC) in conjunction with coinitiator AlCl_3 was carried out in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V) solvent mixtures in the absence or in the presence of 2,6-dimethylpyridine (DMPy) and triphenylamine (TPA) respectively. The effects of concentrations of DCC, electron donor and AlCl_3 on monomer conversion, molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of the product polyisobutylene (PIB) were investigated systematically. The small amount of water in the polymerization system in conjunction with AlCl_3 induced a conventional uncontrolled rapid polymerization of IB and led to polyisobutylene with broad molecular weight distribution. It is found that the GPC trace of resultant polymer obtained by DCC/ $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ system exhibit a bimodal distribution, which was attributed to the competition of initiation from two different active centers, *i. e.*, $\text{H}^+ \text{AlCl}_3 \text{OH}^-$ (A) and $\text{AlCl}_4^- + \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)_2 \text{C}^+ - \text{AlCl}_4$ (B). The initiation from active center (B) increased in the polymerization system with an increase in DCC concentration. A large dosage of DCC (DCC/ H_2O = 5.3) was needed to decrease the initiation from active center (A) effectively, and the polymer with low molecular weight (about 1.8×10^4) was obtained. According to the characterization results of GPC, NMR and UV, both the initiation efficiency of DCC and molecular weight of polymer increased and MWD narrowed by addition of small amount of TPA or DMPy. The mechanistic role of TPA or DMPy was to decrease the uncontrolled initiation of proton from active center (A) and the chain transfer reaction to monomer. The monomer conversion decreased, but the initiation efficiently increased, and MWD narrowed with increasing of TPA or DMPy concentration. The initiation from active center (A) could be suppressed at high DCC concentration or even at low DCC concentration in the presence of TPA or DMPy. A desirable cationic polymerization of IB would be achieved with DCC/ AlCl_3 initiation system in the presence of adequate amount of TPA or DMPy, and polyisobutylene with relatively high molecular weight and relatively narrow unimodal molecular weight distribution could be obtained.

Key words Cationic polymerization, Isobutylene, Polyisobutylene, Initiation