

TiCl₄ 共引发异丁烯正离子聚合合成反应活性聚异丁烯*

林 涛 吴一弦** 叶晓林 张来宝 黄后谷 武冠英

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

摘 要 由 H₂O/TiCl₄/甲醇或乙醚体系引发异丁烯在二氯甲烷与己烷混合溶剂中进行正离子聚合,探讨甲醇用量、聚合时间等因素对正离子聚合以及产物分子量、分子量分布和末端基结构的影响,并在此基础上探讨 TiCl₄ 共引发混合 C₄ 馏分中异丁烯选择性正离子聚合以制备活性聚异丁烯的可行性.结果表明,含氧试剂对聚合反应起到明显的调节作用,可适当稳定碳正离子活性中心,降低链增长速率,降低聚合产物的分子量($M_n = 1600 \sim 4600$),使分子量分布明显变窄($M_w/M_n = 1.35 \sim 2.05$),并可调节大分子链末端基结构及其含量.降低聚合体系中微量单体浓度以及适当延长聚合反应时间,均有利于提高聚异丁烯大分子链末端 α -双键结构含量.通过 TiCl₄ 共引发异丁烯正离子聚合制备出末端 α -双键含量可以达到 70% 以上的低分子量高反应活性聚异丁烯.此外,该引发体系还可引发混合 C₄ 馏分原料中异丁烯进行高选择性正离子聚合,得到 $M_n = 2000$ 、 $M_w/M_n = 2.59$ 、端基 α -双键含量为 38.9% 的聚异丁烯.

关键词 碳正离子聚合, 反应活性聚异丁烯, 异丁烯, 引发体系

低分子量聚异丁烯(LMPIB)无毒、无色、无味,具有优异的热稳定性、耐化学品和耐候性等,且裂解无残炭,从而被广泛地应用于润滑油添加剂、电绝缘材料、燃料添加剂、粘合剂、腻子胶以及其它高聚物共混改性等领域^[1,2].异丁烯(IB)由于自身化学结构的特点,通常只能进行正离子聚合.采用纯异丁烯或含有异丁烯组分的混合 C₄ 馏分为原料,以 AlCl₃、AlR_mCl_{3-m} 或 TiCl₄ 共引发 IB 聚合,通常所得产物 LMPIB 中端基 α -双键含量低于 15%,这类聚异丁烯(PIB)被称为普通聚异丁烯^[2,3].端基 α -双键含量大于 70% 的聚异丁烯,被称为高反应活性聚异丁烯(HRPIB),主要用于直接热加工工艺制备高质量润滑油无灰分散剂和汽油清净剂,避免了以往采用普通 PIB 通过氯化法制备无灰分散剂所带来的生产设备严重腐蚀、产品残氯含量高等一系列生产工艺复杂与产品质量较差等问题.着力于研究开发 HRPIB 一直是国际石油化工企业界和学术界的发展方向.通常采用仲醇、叔醚或者两者的混合物与 BF₃ 组成引发体系、含锆的非均相引发体系和含锡化合物引发体系来制备反应性聚异丁烯^[4~10].1994 年,BASF 公司已建一套 6×10^4 吨/年装置,生产新牌号

(Glissopal(r))的低分子量无卤高反应活性聚异丁烯,近几年国内外都在积极发展 HRPIB^[11].以 BF₃ 与仲醇或/和叔醚组成引发体系,可合成出了端基 α -双键含量大于 80% 的 HRPIB,但价格昂贵的 BF₃ 对设备强烈的腐蚀性将会增加设备投资和生产成本.TiCl₄ 价格低廉,使用方便.然而在以往的大量研究中,以叔烷基氯化物、叔酯、叔醚、叔醇等为引发剂,与 BCl₃ 或 TiCl₄ 共引发剂配伍,是实现异丁烯活性正离子聚合的重要体系^[12~18].在这样的活性正离子聚合体系中,通常只能得到末端基为叔氯('Cl-)官能团的聚异丁烯.以 TiCl₄ 共引发体系直接来制备反应活性聚异丁烯的研究尚鲜见有报道.

本文研究了以微量水为引发剂,TiCl₄ 为共引发剂,在含氧试剂(甲醇、乙醚)作用下进行异丁烯正离子聚合,探讨含氧试剂用量、微量水浓度、溶剂极性、聚合时间等反应条件对异丁烯聚合反应以及产物分子量、分子量分布和末端基结构的影响,并在此基础上探讨 TiCl₄ 共引发 C₄ 馏分中 IB 选择性正离子聚合合成活性聚异丁烯的可能性,这对于将来混合 C₄ 的高附加值化工利用也有指导意义.

* 2007-04-18 收稿,2007-05-24 修稿.国家自然科学基金(基金号 0474006)资助项目、教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-04-0124)和北京市教委高分子化学与物理学科建设重点项目(项目号 KK100100433、XK10010054)资助;** 通讯联系人,E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

异丁烯(IB),北京燕山石化公司(聚合级,纯度 99.9%) 混合 C_4 馏分其组成(以 wt% 表示)为异丁烷 3.52、正丁烷 10.27、反丁烯 7.35、正丁烯 27.55、异丁烯 43.75、1,3-丁二烯 0.27、C5 0.27;二氯甲烷(CH_2Cl_2)和正己烷(Hex),北京益利精细化学有限公司(AR),使用前在高纯氮气保护下加氢化钙回流 48 h 后蒸馏;四氯化钛($TiCl_4$),北京市朝阳区化工四厂(CP),使用时在高纯氮气保护下配置;甲醇和无水乙醇,北京化工厂(AR)。

1.2 聚合反应

异丁烯正离子聚合反应的整个操作过程都在高纯 N_2 保护下进行。聚合反应所用的所有容量瓶、加料管、反应瓶等都经过抽真空、高温烘烤、充高纯 N_2 保护,重复 3 次以上。在 $-30^\circ C$ 下,配制 IB 与溶剂(CH_2Cl_2 与 Hex)的混合溶液 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,并按一定比例加入含氧试剂,并在预定的聚合温度($-30^\circ C$ 或 $-40^\circ C$)下恒温 30 min 以上,随后加入所需要量的 $TiCl_4$ 引发异丁烯正离子聚合。反应一段时间之后,加入 3 mL 含 1 wt% NaOH 的乙醇溶液终止聚合。聚合产物经脱除溶剂及未反应的 IB、多次水洗纯化后于 $30^\circ C$ 下真空干燥至恒重。

1.3 测试及产物表征

采用 SF-6 型微量水分测定仪测定体系中微量水的含量,称重法测定 PIB 收率。采用美国 Waters 公司 515-2410 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 $25^\circ C$ 下,流速为 1.0 mL/min 进行测定。

PIB 末端基结构及其含量测定是在 $25^\circ C$ 下,将 5 ~ 10 mg PIB 溶于氘代氯仿($CDCl_3$, 0.5 mL, TMS 0.03%)中利用德国 Bruker 公司 AV-300 MHz 核磁共振波谱仪进行测定,根据端基结构中质子特征峰的峰面积积分值进行定量计算。实验得到聚合物的末端基结构主要有 3 种,即 α -双键($PIB-C(CH_3)=CH_2$, $\delta_H = 4.64, 4.85$), β -双键($PIB-CH=C(CH_3)_2$, $\delta_H = 5.15$)和叔氯端基($PIB-CH_2-C(CH_3)_2-Cl$, $\delta_H = 1.69$),各末端基所占的百分比分别按下式计算:

$$\begin{aligned}\alpha\text{-olefin}(\%) &= \frac{(A_{4.64} + A_{4.85})/2}{(A_{4.64} + A_{4.85})/2 + A_{5.15} + A_{1.69}/6} \times 100\% \\ \beta\text{-olefin}(\%) &= \frac{A_{5.14}}{(A_{4.64} + A_{4.85})/2 + A_{5.15} + A_{1.69}/6} \times 100\% \\ Cl(\%) &= \frac{A_{1.69}/6}{(A_{4.64} + A_{4.85})/2 + A_{5.15} + A_{1.69}/6} \times 100\%\end{aligned}$$

式中 $A_{4.64}$, $A_{4.85}$, $A_{5.15}$, $A_{1.69}$ 分别代表端基中质子的特征化学位移所对应峰的积分值。

2 结果与讨论

2.1 异丁烯在溶剂中的正离子聚合

在 Lewis 酸(如 $TiCl_4$)共引发异丁烯(IB)正离子聚合中,微量 H_2O 本身是引发剂,可与 Lewis 酸络合形成质子活性中心,产生不可控引发反应,导致传统的慢引发快增长正离子聚合,聚合产物的分子量和分子量分布都难以控制。为了对比,首先做了空白试验,即以 $H_2O/TiCl_4$ 体系引发 IB 在 CH_2Cl_2/Hex 混合溶剂(5/5, V/V)中进行正离子聚合,结果表明,聚合速率快,并伴有严重的链转移和链终止副反应,所得到的聚异丁烯产物的分子量较高($M_n = 33100$),分子量分布很宽, M_w/M_n 达到 4.20(见图 1)。

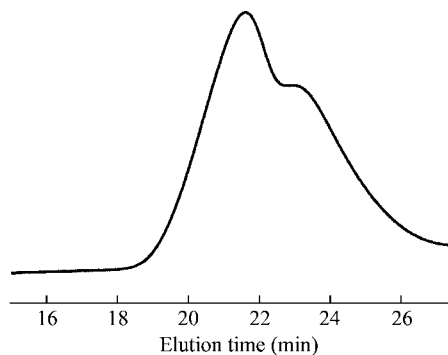


Fig. 1 The GPC trace of PIB obtained by using $H_2O/TiCl_4$ initiating system
Conditions: $[TiCl_4] = 0.11$ mol/L, $[IB] = 3.7$ mol/L, $[H_2O] = 0.60 \times 10^{-3}$ mol/L, $T_p = -30^\circ C$, $t_p = 90$ min, $CH_2Cl_2/Hex = 5/5$ (V/V)

近年来,我们研究组^[19-22]在 $TiCl_4$ 共引发异丁烯正离子聚合体系中加入亲核性较强的含氮试剂(如吡啶、三乙胺、 N,N -二甲基乙酰胺),可有效调节聚合反应,使聚合产物的分子量分布明显变窄,在 $-60^\circ C$ 下聚合得到产物的末端基结构基本

上为叔氯端基,并提出亲核性试剂在异丁烯正离子聚合中具有双重作用,(1)稳定活性中心碳正离子;(2)影响活性中心周围的微环境,即增加亲核性,阻碍亲核性单体异丁烯的插入增长.为此,下面将着重研究在较弱亲核性的含氧试剂(醇或醚)作用下的异丁烯正离子聚合以及产物 PIB 的分子量、分子量分布和末端基结构等特征.

2.1.1 MeOH 用量对 IB 聚合及产物微观结构的影响 在上述聚合体系引入 MeOH,考察其用量对异丁烯正离子聚合及产物 PIB 的分子量、分子量分布和末端基结构的影响.为了能在较宽的 MeOH 用量范围内探讨其影响,我们在确定相对较高用量 TiCl₄ ([TiCl₄] = 0.11 mol/L)存在下,进行异丁烯在 CH₂Cl₂/Hex = 5/5 (V/V)混合溶剂中聚合.

图 2 显示了 MeOH 用量对 IB 正离子聚合所得产物 PIB 收率的影响.当 [MeOH] < 0.05 mol/L 时,随着 MeOH 用量增加,PIB 收率均能保持在 90% 以上;当 [MeOH] 从 0.05 mol/L 增加到 0.15 mol/L 时,PIB 收率骤然由 90% 下降至 10% 以下;当 [MeOH] > 0.15 mol/L 时,过多的 MeOH 可破坏活性中心使之失活,聚合反应几乎不能进行.

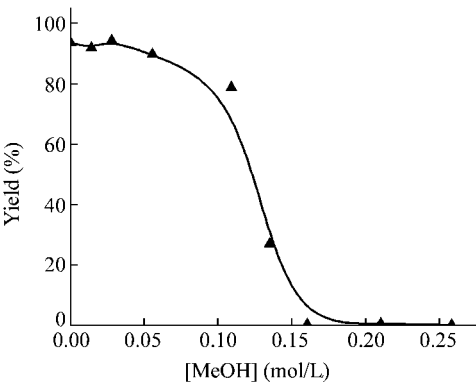


Fig. 2 The effect of MeOH concentration on yield of cationic polymerization of IB
Conditions are shown as in Fig.1.

图 3 显示了 IB 聚合体系中 [MeOH] 在 0.014 ~ 0.135 mol/L 范围内变化时,MeOH 用量对聚合产物分子量及分子量分布(MWD)的影响.与图 1 相比,很明显,聚合体系中引入 MeOH 后,可使聚合产物分子量明显下降,分子量分布明显变窄,呈现较为对称的单峰分布.图中虚线位置处的峰为 GPC 测试所使用的溶剂 THF 谱图曲线,表明 THF 溶剂中含有少量低分子量物质,导致在聚合物样品测试时 GPC 谱图中包含了溶剂 THF 中的低分子量级份,甚至 GPC 曲线出现拖尾现象.

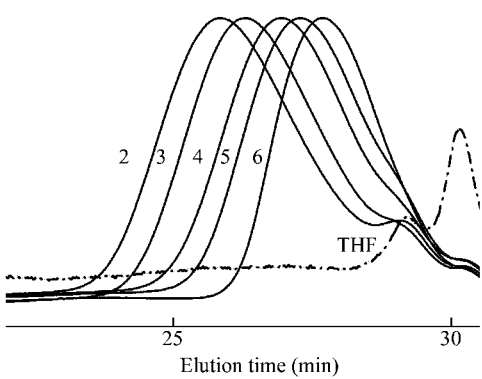


Fig. 3 GPC traces of PIB obtained at different concentrations of MeOH
2) [MeOH] = 0.14 mol/L, $M_n = 4600$, $M_w/M_n = 2.05$; 3) [MeOH] = 0.028 mol/L, $M_n = 3400$, $M_w/M_n = 1.65$; 4) [MeOH] = 0.056 mol/L, $M_n = 2400$, $M_w/M_n = 1.56$; 5) [MeOH] = 0.110 mol/L, $M_n = 1900$, $M_w/M_n = 1.49$; 6) [MeOH] = 0.135 mol/L, $M_n = 1600$, $M_w/M_n = 1.35$
Conditions are shown as in Fig.1.

此外,随着 MeOH 用量增加,聚合产物 PIB 的 GPC 谱图中主峰逐渐向低分子量方向移动,分子量下降,峰形变得更加对称,分子量分布进一步变窄可降至 1.35.由此可见,少量的 MeOH 对 IB 正离子聚合反应起到明显的调节作用,并可得到较窄子量分布的低分子量聚异丁烯产物.

典型的聚异丁烯产物的¹H-NMR 谱图见图 4 所示.根据特征峰积分面积计算,得到不同 MeOH 浓度下聚合产物的末端基结构含量,结果见表 1 所示.

Table 1 The effect of concentrations of MeOH on the end groups of PIB chains

No.	[MeOH] (mol/L)	Yield (%)	α -olefin (%)	β -olefin (%)	-Cl (%)
070116-2	0.014	91.8	62.5	20.9	16.6
070116-3	0.028	94.3	43.9	43.4	12.7
070116-4	0.056	89.8	47.0	36.2	12.8
070116-5	0.110	78.8	54.6	34.5	10.8
070116-6	0.135	27.0	50.7	25.4	23.9

在聚合体系中加入少量的 MeOH 时不仅可以有效降低分子量,使分子量分布变窄,而且可以有效地降低聚异丁烯链末端叔氯结构含量,能够得到末端 α -双键含量在 50% 左右的反应活性聚异丁烯.

2.1.2 聚合时间对 IB 聚合及产物 PIB 末端结构的影响 表 2 列出聚合时间对产物收率、分子量链末端结构的影响.在 15 ~ 75 min 范围内,随着聚

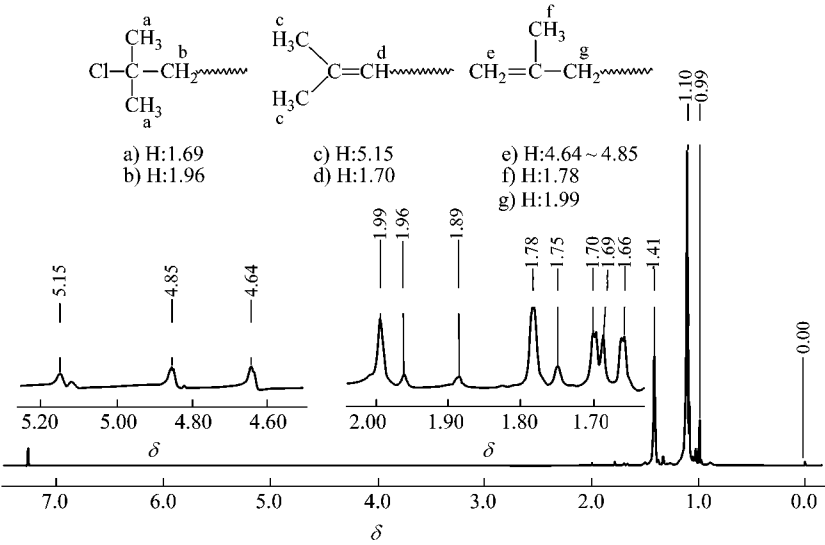


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of PIB synthesized by H₂O/TiCl₄/MeOH initiating system
Conditions : [MeOH] = 0.11 mol/L ; Others are shown as in Fig. 1.

合时间的延长,聚合转化率在 30 min 达到 95% 以上,继续延长聚合时间,转化率缓慢增加. α-双键结构比例也是随着聚合时间的延长而逐渐增大,同时氯端基结构的含量逐渐减小.但值得注意的是,随着聚合时间的延长,聚合产物 PIB 中 β-双键结构也在逐渐增加.因此,为了得到较高含量的 α-双键结构产物,可在一定程度上延长反应时间,但不宜过长,否则可能促使端基发生异构化反应.

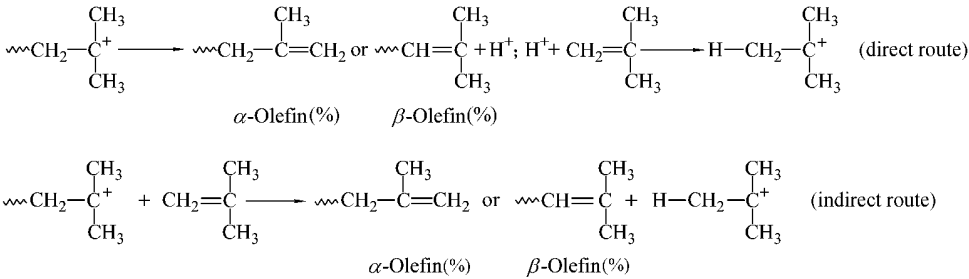
2.1.3 含氧试剂对 IB 聚合和产物微观结构的影响 在碳正离子聚合体系中,单体是活性链进行加成反应的重要对象.活性链端正离子可以与单体发生链增长反应,也可以发生向单体发生链

Table 2 The effect of polymerization time (*t_p*) on the end groups of PIB chains

<i>t_p</i> (min)	Yield (%)	α-Olefin (%)	β-Olefin (%)	-Cl (%)
15	76.1	45.9	4.9	49.2
30	95.4	59.4	8.7	31.9
45	96.2	63.8	9.2	27.0
60	96.0	58.6	11.4	30.0
75	97.0	65.6	11.3	23.1

Conditions : [TiCl₄] = 0.2 mol/L, [IB] = 2.0 mol/L, [H₂O] = 0.73 × 10⁻³ mol/L, *T_p* = -40℃, CH₂Cl₂/*n*-Hex = 5/5 (V/V)

转移反应.活性链与单体之间存在链增长反应和链转移反应的竞争.活性链向单体转移反应可分为单分子历程和双分子历程:



无论是单分子历程还是双分子历程,聚合物链末端脱除 β-H 而终止,形成末端带有不饱和双键的聚异丁烯,并形成新的碳正离子活性中心.向单体转移反应是决定分子量、分子量分布和末端基结构的主要反应.

在上述研究基础上,选择比较合适的实验条

件,并适当降低单体浓度,我们分别将 CH₃OH、*i*-C₃H₇OH 和 C₂H₅OC₂H₅ 引入聚合体系后,由 TiCl₄ 共引发体系在相同的条件下引发 IB 正离子聚合,并将其聚合产物进行了¹H-NMR 表征,结果如表 3 所示.

Table 3 The end groups of PIBs obtained in the presence of methanol, propanol or ether

Additives	Yield(%)	α -Olefin(%)	β -Olefin(%)	-Cl(%)
CH ₃ OH	96.8	70.8	0.0	29.2
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	27.2	79.3	0.0	20.7
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	81.0	72.6	9.9	17.5

Conditions : [TiCl₄] = 0.2 mol/L, [IB] = 1.5 mol/L, [H₂O] = 0.72 × 10⁻³ mol/L, [Additives] = 7.2 × 10⁻³ mol/L, CH₂Cl₂/Hex = 5/5 (V/V), *T*_p = -30℃, *t*_p = 60 min

由表 3 可以看出,在较低的微量水浓度下,适当降低单体浓度,聚合产物中末端 α -双键结构含量可达 70% 以上,说明在甲醇、丙醇或乙醚存在

下,由 H₂O/TiCl₄ 体系引发异丁烯在 CH₂Cl₂/Hex (5:5, V/V)混合溶剂中进行正离子聚合,可以制备出高反应活性聚异丁烯.

2.2 H₂O/TiCl₄/MeOH 体系引发混合 C₄ 中异丁烯正离子聚合制备反应活性聚异丁烯的初步探索

在上述研究基础上,我们初步探索了采用 H₂O/TiCl₄/MeOH 为引发体系,以石油化工副产物——混合 C₄ 馏分(含有正丁烷、异丁烷、异丁烯、1-丁烯、顺/反-2-丁烯和少量丁二烯)为原料,进行异丁烯高选择性聚合,并尽可能减少其他烯烃组分参与聚合,以期制备反应活性聚异丁烯.聚合产物典型的¹H-NMR 和 GPC 谱图见图 5 和 6 所示.

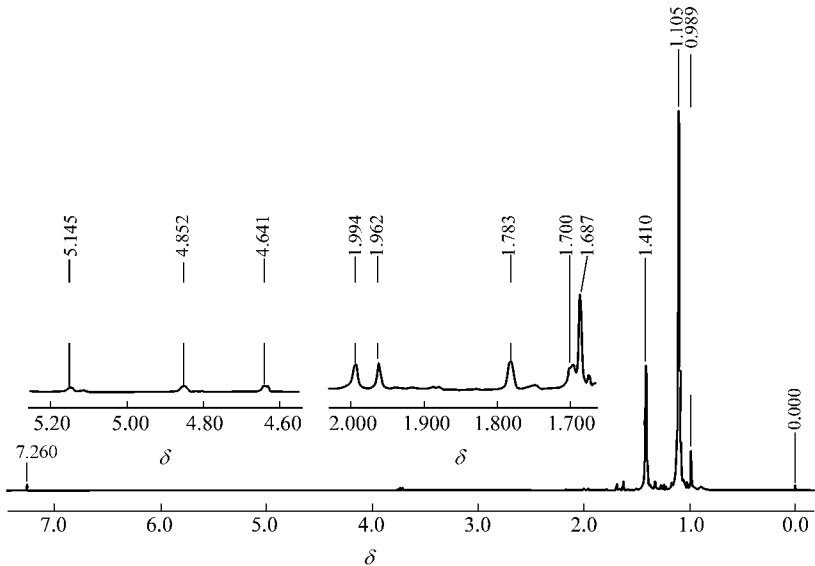
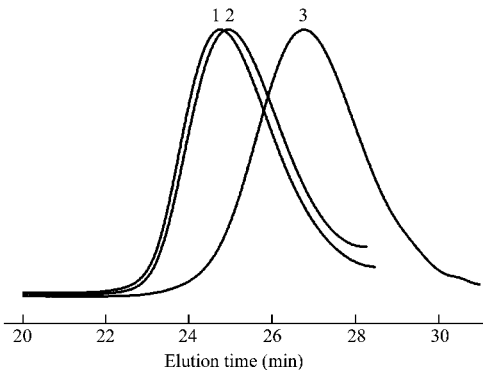


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of PIB obtained by H₂O/TiCl₄/MeOH/C₄ fractions system
Conditions :[TiCl₄] = 0.19 mol/L, [IB] = 3.86 mol/L, [H₂O] = 0.70 × 10⁻³ mol/L,
[MeOH] = 11.8 × 10⁻³ mol/L, *T*_p = -30℃, *t*_p = 60 min

由图 5 可见,聚合产物大分子链的基本上为异丁烯结构单元(δ = 1.11 和 1.41),为观测到单体活性较高的异丁烯结构单元,这说明 H₂O/TiCl₄/MeOH 体系对异丁烯正离子聚合具有很高的选择性,1-丁烯基本部参与聚合反应.由图 6 可见,可使聚合产物分子量降低,分子量分布为单峰分布,并在足够量 MeOH 存在下,聚合物的 *M*_n = 2000, *M*_w/*M*_n = 2.59,特别是 α -双键结构含量可达 38.9%.这对有效利用混合 C₄ 原料制备高质量的反应活性聚异丁烯奠定前期的研究基础.

综上所述,在 H₂O/TiCl₄ 体系引发异丁烯进行传统的正离子聚合体系中,加入少量甲醇或乙醚,可以对聚合反应起到明显的调节作用,稳定碳正离子活性中心,降低链增长速率,减少活性链端的



6 GPC traces of PIBs obtained at different MeOH concentrations
C₄ fractions

1) [MeOH] = 1.2 mmol/L, *M*_n = 8510, *M*_p = 16000, *M*_w/*M*_n = 1.79, α -double bonds = 35.7%; 2) [MeOH] = 2.4 mmol/L, *M*_n = 7900, *M*_p = 14100, *M*_w/*M*_n = 1.75, α -double bonds = 25.4%; 3) [MeOH] = 11.8 mmol/L, *M*_n = 2000, *M*_p = 4300, *M*_w/*M*_n = 2.59, α -double bonds = 38.9%
Conditions are shown as in Fig.5.

副反应,调节聚合产物的分子量和分子量分布, M_w/M_n 可达 1.35,并可调节大分子链末端基结构及其含量.降低聚合体系中单体浓度,均有利于提高聚异丁烯分子链末端 α -双键结构含量.适当延长聚合反应时间有利于末端 α -双键结构的形成,但为了尽量避免聚合产物末端 α -双键不发生异构化和其它副反应,聚合时间不宜过长.在合适的实验条件下,在甲醇、异丙醇或乙醚的存在下,由

$H_2O/TiCl_4$ 体系引发异丁烯进行传统的正离子聚合制备出末端 α -双键结构可以达到 70% 以上的低分子量高反应活性聚异丁烯.此外,初步探索研究表明, $H_2O/TiCl_4/MeOH$ 体系可引发混合 C_4 原料中异丁烯进行高选择性正离子聚合,并得到 $M_n = 2000, M_w/M_n = 2.59$ 的聚异丁烯,其端基 α -双键含量可达到 38.9%.系统深入的研究工作有待进一步进行.

REFERENCES

1 Cai Ping(蔡平),Sun Xuhui(孙旭晖),Guo Shuanglong(郭双龙). China Elastomerics(弹性体),2004,14(3):72~76

2 Wu Guanying(武冠英),Wu Yixian(吴一弦). Controlled Cationic Polymerization and Application(控制阳离子聚合及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 166~168

3 Cheng Yong(陈勇),Chemical Technology Market(化工科技市场),2001,8:15~17

4 Eaton B. European patent, C08f, WO 9310063. 1993-05-27

5 Kerr J M, McMahon J, Scotland J M. European patent, C08f, EP0671419. 1995-09-03

6 Rath H P. China patent, C08f, CN 1187208. 1998-08-10

7 Xi Xiaoli(西晓丽),Qi Panlun(齐泮伦),Wang Gang(王刚). China patent, C08f, CN 1353122. 2002-01-18

8 Wu Yixia(吴一弦). China patent, C08f, CN 1323841. 2001-07-30

9 Qi Panlun(齐泮伦),Xi Xiaoli(西晓丽),Cui Xihong(崔锡红),Liu Wenjun(刘文君),Tong Huafang(佟华芳). Chemical Engineer(化学工程师),1999,(3):13~16

10 Sigwart C, Gehrer E, Mueller U, Rath H P, Fischer R. European patent, C08f, WO9706189. 1997-02-20

11 Han Xiushan(韩秀山),Cong Weiran(丛蔚然). Chemical Industry Times(化工时代),2001,(2):1~5

12 Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1986, 25:1847~1869

13 Nagy A, Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15:411~416

14 Fehervari A F, Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1990, 23:525~527

15 Mishra M K, Kennedy J P. J Macromol Sci-Chem, 1987, A24:933~948

16 Mishra M K, Chen C C, Kennedy J P. Polym Bull, 1989, 22:455~462

17 Chen C C, Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P. Polym Bull, 1989, 22:463~470

18 Huang K J, Zsuga M, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 19:43~50

19 Wu Y X, Tan Y X, Wu G Y. Macromolecules, 2002, 35:3801~3805

20 Wu Y X, Wu G Y. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40:2209~2214

21 Qiu Y X, Wu Y X, Gu X L, Xu X, Wu G Y. Eur Polym J, 2005, 41:349~358

22 Wu Yixian(吴一弦),Gu Xiaolu(顾笑璐),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):498~502

SYNTHESIS OF REACTIVE POLYISOBUTYLENE BY TiCl₄- COINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE

LIN Tao, WU Yixian, YE Xiaolin, ZHANG Laibao, HUANG Qigu, WU Guanying

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

KeyLaboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing 100029)

Abstract The carbocationic polymerization of isobutylene (IB) in a mixture of methylene dichloride (CH₂Cl₂) and hexane (Hex) was conducted by using H₂O as initiator, TiCl₄ as co-initiator in the presence of a small amount of oxygen-containing additive, such as methanol (MeOH), isopropanol or ethyl ether. The effects of MeOH concentration, TiCl₄ concentration, monomer concentration, solvent polarity and polymerization time on the IB carbocationic polymerization, polyisobutylene (PIB) yield, molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD, M_w/M_n) and end-groups of PIB chains were investigated. The polymerization products were characterized by gel permeation chromatography (GPC) and ¹H-NMR spectroscopy. The carbocationic polymerization of IB in C₄ fractions including 2-butane, butane, isobutylene, 1-butene and 1,3-butadiene by using H₂O/TiCl₄/MeOH as initiating system was also investigated. MeOH did play important and effective roles in polymerization initiated by H₂O/TiCl₄ system. The relative amount of polymers formed *via* uncontrolled initiation by conventional active species decreased with increasing the concentration of MeOH. MeOH and/or its complex with TiCl₄ interacted with the growing chain end to reduce its cationicity and thus to decrease the propagation rate, decrease MW, suppress the uncontrolled chain transfer and termination reactions, and thus to narrow MWD. The desirable polymerization of IB with relatively slow polymerization rate could be obtained by H₂O/TiCl₄ initiating system in the presence of MeOH under the appropriate reaction conditions, and PIB products with low molecular weight ($M_n = 1600 \sim 4600$) and narrow unimodal molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.35 \sim 2.05$) could be obtained. It is found that MeOH also played an extra important role in increasing the content of vinylidene (α -double bonds) in polymer chain ends. The *tert*-chlorine in PIB chain end obviously decreased with increasing MeOH concentration. The content of α -double bonds increased with decreasing H₂O concentration and monomer concentration or prolonging polymerization time. The highly reactive polyisobutylene (HRPIB) with the content of α -double bonds more than 70% could be synthesized by using H₂O/TiCl₄ initiating system in the presence of MeOH, isopropanol and ether under the appropriate reaction conditions. Furthermore, the preliminary investigation on the IB polymerization in C₄ fractions shows that the molecular weight, molecular weight distribution and the content of *tert*-chlorine end groups of PIB products decreased while the content of α -double bonds at end groups increased with MeOH concentration in the polymerization system. The polymer with M_n of 2000, M_w/M_n of 2.59 and vinylidene isomer content of 38.9% could be obtained.

Key words Carbocationic polymerization, Reactive polyisobutylene, Isobutylene, Initiating system