

## 异丁烯的活性阳离子聚合反应\*

李 梅\*\* 曹宪一

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘 要** 作者采用 2,4,4-三甲基-2-氯戊烷(TMPCl)/TiCl<sub>4</sub> 引发剂体系,在电子给体存在下,对异丁烯(IB)的活性阳离子聚合进行了研究.在 TMPCl/TiCl<sub>4</sub>/IB 二氯甲烷/己烷(40/60 V/V)/-80℃ 聚合系统中,以 N,N-二甲基苯胺、吡啶及三乙胺为电子给体,对聚合反应速率及产物分子量分布的影响进行了研究.发现当 N,N-二甲基苯胺或三乙胺的浓度稍高于质子性杂质的浓度时,即能实现异丁烯的活性聚合,得到分子量分布较窄的聚合物.电子给体的主要作用是质子捕捉剂,抑制痕量水的引发,而且对阳离子具有稳定作用.

**关键词** 异丁烯,阳离子聚合,活性聚合,电子给体

异丁烯(IB)阳离子活性聚合反应由于其在工业应用上的潜在价值而受到广泛重视.用于 IB 阳离子聚合的引发体系很多,如叔氯、叔酯、叔醚、叔醇四类引发剂和四氯化钛、三氯化硼、四氯化锡、氯化烷基铝等共引发剂<sup>[1~4]</sup>.但由于 IB 阳离子聚合反应活性中心是碳阳离子,活性很高,易于发生链转移等副反应而难以实现活性聚合.

八十年代中期,Kennedy 及 Faust 等<sup>[5~8]</sup>先后采用叔丁酯或醚加 BCl<sub>3</sub> 或 BF<sub>3</sub> 实现了 IB 活性聚合,发现产物分子量随转化率的增长趋势与理论分子量线相吻合,且产物分子量分布达 1.1.其主要途径是通过在原引发体系中添加电子给体(EDs)如二甲基乙酰胺(DMA)<sup>[1]</sup>、吡啶(Py)<sup>[9]</sup>、2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)<sup>[10]</sup>和二甲基亚砷(DMSO)<sup>[11]</sup>等.一般认为 EDs 的主要作用一是捕捉由水等杂质引发反应而形成的质子<sup>[10]</sup>;二是通过与碳阳离子活性中心缔合形成更稳定的活性中心<sup>[11]</sup>避免链转移反应,从而实现 IB 活性聚合,但有关 N,N-二甲基苯胺(DMAB)及三乙胺(Et<sub>3</sub>N)作为 EDs 的研究鲜见报道.

本文采用 2,4,4-三甲基-2-氯戊烷(TMPCl)引发剂,TiCl<sub>4</sub> 作为共引发剂,研究 IB 阳离子聚合反应,对 DMAB 及 Et<sub>3</sub>N 作为 EDs,与 Py 的效果进行了比较,发现当 DMAB 和 Et<sub>3</sub>N 的浓度稍高于质子性杂质的浓度时,即能实现异丁烯的活性聚合.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

TMPCl 按文献[12,13]方法合成.二氯甲烷经 CaCl<sub>2</sub> 干燥,于 CaH<sub>2</sub> 存在下回流后蒸出.正己烷经浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗后,再用 5% 的 NaOH 溶液洗涤,然后用去离子水洗两次,无水氯化钙干燥数天,经 CaH<sub>2</sub> 干燥后,使用前蒸馏. Py、Et<sub>3</sub>N 和 DMAB 用 KOH 干燥,放置过夜,然后减压蒸馏二次.

\* 1998-07-23 收稿,1998-10-24 修稿;\*\* 通讯联系人现地址:沈阳化工学院高分子教研室 邮编 110021

## 1.2 聚合操作

聚合反应是在经反复抽烤、充氮玻璃反应瓶中进行, 加入溶剂、引发剂、EDs 后, 冷却至  $-80^{\circ}\text{C}$ , 再加入单体及共引发剂. 单体加入分一次加入法 (AMI) 和逐批加入法 (IMA), 每次加料均需充分摇均, 反应至一定时间用预冷的甲醇终止.

## 1.3 聚合物分子量的测定

采用 Waters 150 GPC 色谱仪测定, SHODEX A803 + 805 凝胶柱, 聚异丁烯为标准, 溶剂 THF, 流速  $1.0\text{ mL/min}$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 EDs 对聚合产物分子量分布的影响

对在一定转化率分离得到的聚合物的分子量分布进行测定, 发现随着 EDs 浓度的增加, 产物分子量分布明显变窄, 可达 1.08, 如图 1 所示. 说明加入 EDs 可有效地控制副反应, 如杂质水的引发和链转移反应的进行.

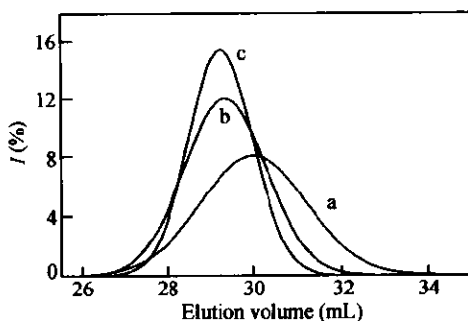


Fig. 1 GPC traces of PIB influenced by different concentrations of DMAB

$[\text{IB}] = 1.64\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TMPCl}] = 1.54 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3.08 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ , solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$  in 40/60 (V/V),  $V_0 = 25\text{ mL}$ . a)  $[\text{DMAB}] = 0$ , Conversion 79.1%,  $\bar{M}_n = 2.88 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.43$ , polymerization time 20min; b)  $[\text{DMAB}] = 1.56 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Conversion 82.9%,  $\bar{M}_n = 4.92 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.17$ , polymerization time 30min; c)  $[\text{DMAB}] = 3.08 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Conversion 82.0%,  $\bar{M}_n = 4.70 \times 10^3$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.08$ , polymerization time 30min

## 2.2 EDs 对聚合反应速率的影响

选用 Py, DMAB 和  $\text{Et}_3\text{N}$  为 EDs, 观察其对 IB 聚合反应速率的影响, 发现任何一种 EDs 均不同程度地导致聚合反应速率下降, 尤以 DMAB 和  $\text{Et}_3\text{N}$  为明显, 如图 2 所示. 这同样说明加入 EDs 可有效地控制副反应的发生, 造成宏观聚合反应速率下降, 另外聚合反应速率下降也可能由亲核性的 EDs 使碳阳离子稳定化而造成.

## 2.3 EDs 对 IB 活性聚合反应的影响

选用 DMAB 为 EDs, 采用 AMI 加料方式, 于  $-80^{\circ}\text{C}$  进行 IB 聚合反应. 发现不加 EDs 时, 产物分子量在反应后期偏离理论值直线, 说明此时副反应明显. 而在加入 DMAB 的体系中, 随 DMAB 浓度的增加, 产物分子量随转化率的增长趋势越来越接近理论值直线 (图

3). 从图 3 还可以看到, 当  $[\text{DMAB}]/[\text{TMPCl}]$  大于 1.0 时, 产物分子量随转化率呈线性增长, 与理论值直线较好地吻合, 且产物分子量分布较窄, 说明反应过程中不存在链转移反应, 且活性中心浓度维持不变。

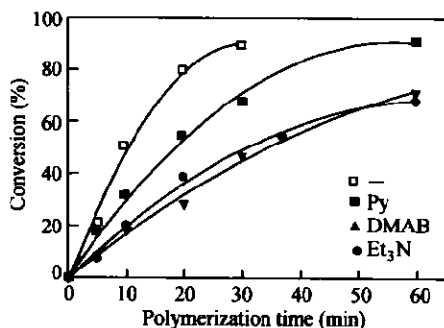


Fig. 2 Effect of EDs on the polymerization rate of IB AMI(All Monomer in) technique;  $[\text{IB}] = 1.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TMPCl}] = 1.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 4.62 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{EDs}]/[\text{TMPCl}] = 5$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$  in 40/60 (V/V),  $V_0 = 25 \text{ mL}$

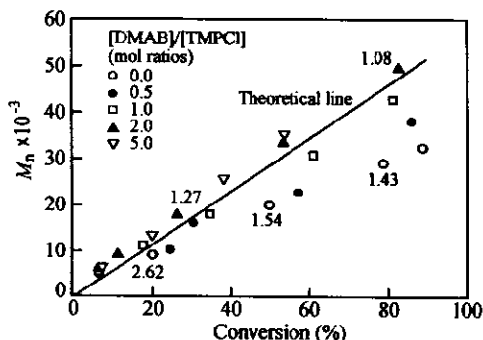


Fig. 3 Effect of DMAB on the relationship of molecular weight of the products with conversion (The numbers are the values of  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) AMI technique;  $[\text{IB}] = 1.64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TMPCl}] = 1.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$  in 40/60 (V/V)  $V_0 = 25 \text{ mL}$

不同 EDs 对聚合反应影响进行的研究显示, 在  $[\text{EDs}]/[\text{TMPCl}]$  为 5 时, 产物分子量随转化率的增长与理论值直线吻合较好, 且产物分子量分布较窄 (见图 4). 同样说明 EDs 可以促使 IB 进行活性聚合反应. 只是 Py 的效果不如 DMAB 和  $\text{Et}_3\text{N}$  好.

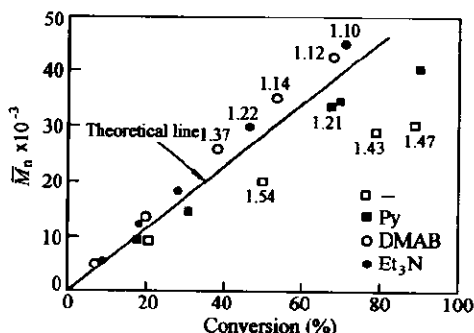


Fig. 4 Effect of different electron donors on the relationship of molecular weight of the product with conversion

(The numbers are the values of  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) AMI technique; Polymerization conditions are the same with Fig. 2

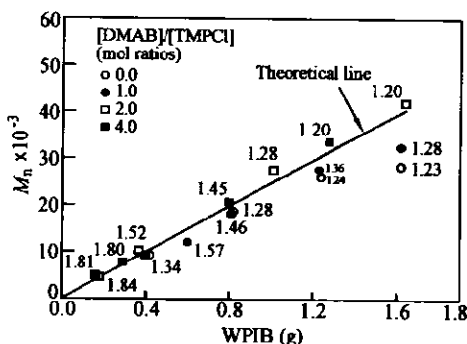


Fig. 5 Effect of the concentration of DMAB on the polymerization of IB

(The numbers are the values of  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) IMA (Incremental Monomer Addition) technique. Time between monomer additions was 30min;  $[\text{TMPCl}] = 1.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{TiCl}_4] = 3.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , solvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$  in 40/60 (V/V)  $V_0 = 25 \text{ mL}$

采用 IMA 加料方式对 IB 聚合反应进行了研究, 结果见图 5.

当  $[\text{DMBA}]/[\text{TMPCl}]$  达 2.0 时, 产物分子量随转化率的增长与理论值直线同样吻合较好, 也说明可以实现 IB 活性聚合反应.

致谢 武冠英教授在本文研究工作中给予了有益的指导.

## REFERENCES

- 1 Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1988, 20:413~419
- 2 Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1991, 29:421~426
- 3 Tsunogae Y, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1992, 27:631~636
- 4 Chen C C, Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1989, 22:463~470
- 5 Faust R, Lvan B, Kennedy J P. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1991, A28:1~13
- 6 Faust R, Nagy A, Kennedy J P. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1987, A24:595~609
- 7 Zsuga M, Kennedy J P, Kelen T. *Polym Bull*, 1988, 19:427~433
- 8 Zsuga M, Kennedy J P, Kelen T. *Polym Bull*, 1989, 21:273~280
- 9 Kennedy J P, Ivan B. *Designed Polymers by Carboncationsic Macromolecular Engineering. Theory and Practice*. New York: Hanser, 1992. 39~42
- 10 Gyor M, Wang H, Faust R. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1992, A29(8):639~653
- 11 Thomas L, Tardi M, Ploton A, Sigwalt P. *Macromolecules*, 1993, 26:4075~4083
- 12 Faust R, Kennedy J P. *Polymer Bull*, 1986, 15:317~323
- 13 Faust R. US Patent, C08F, 4910261. 1989.12.20

## LIVING CARBOCATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE IN THE PRESENCE OF N, N-DIMETHYLANILINE OR $\text{Et}_3\text{N}$ AS ELECTRON PAIR DONORS

LI Mei, CAO Xianyi

(*Institute of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

**Abstract** The living carbocationic polymerization of isobutylene (IB) has been investigated by the 2-chloro-2, 4, 4-trimethylpentane (TMPCl)/ $\text{TiCl}_4$  initiating system in the presence of N, N-dimethylaniline (DMAB) and  $\text{Et}_3\text{N}$  as electron pair donors (EDs) by use of the mixed solvent dichloromethane-hexane (40/60 V/V) at  $-80^\circ\text{C}$  under conventional laboratory conditions. It is demonstrated that living polymerization can be achieved when the concentration of electron pair donors such as DMAB or  $\text{Et}_3\text{N}$  is higher than that of trace water in the polymerization system, and that polymers with narrow molecular weight distribution can be obtained. The rate of polymerization is also reduced because of adding EDs which indicates that stabler active centers are formed.

**Key words** Isobutylene, Living polymerization, Cationic polymerization, Electron pair donors