

· 研究简报 ·

双金属引发体系苯乙烯活性聚合活性种的 交互缔合动力学*

范 赤 应圣康**

(华东理工大学活性聚合实验室 上海 2000237)

刘 青

(北京燕山石油化工公司研究院 北京 102500)

关键词 双金属引发体系, 交互缔合, 动力学, 苯乙烯, 活性聚合

自从发现烷氧基钾(ROK)/烷基锂(RLi)双金属引发体系对丁二烯-苯乙烯阴离子共聚具有高效竞聚率调节作用以来^[1], 相关的机理研究一直十分活跃^[2~6]. 在这类双金属引发体系中, 由于含有 K、Li 两种反离子, 因此可能存在钾活性种(PK)和锂活性种(PLi)的交互缔合体. 但迄今有关不同反离子活性种形成交互缔合体的研究报道较少.

本工作利用 2-甲基-2-己醇钾对苯乙烯均聚反应速度具有较大影响这一特性, 对低 K/Li 情况下可溶性醇钾/*n*-BuLi 双金属引发体系苯乙烯均聚动力学进行了研究. 建立了以交互缔合体为基础的反应动力学模型. 求得了 PK 的增长速度常数和双金属交互缔合体解缔合平衡常数与锂活性种缔合体解缔合平衡常数构成的常数组.

1 实验

1.1 原料 环己烷、苯乙烯, 工业聚合级产品. *n*-BuLi, 北京燕山石油化工公司研究院锂系部中试产品; 2-甲基-2-己醇钾, 在 N₂ 保护下由浓度为 0.1 mol/L 的 2-甲基-2-己醇环己烷溶液与过量 10% 的金属钾于 81℃ 反应 6h 制得.

1.2 聚合 在 N₂ 保护下, 依次将环己烷、苯乙烯加入 5L 反应釜. 升温至引发温度进行破杂. 加入 *n*-BuLi 和 2-甲基-2-己醇钾. 控制反应温度为 50 ± 0.5℃.

1.3 分析 在不同反应时间从聚合釜取样至无水乙醇中终止并凝聚. 用上海分析仪器总厂生产的 UV-760 型紫外-可见分光光度计于 281.75nm 和 290.85nm 处测定凝聚液吸光度. 采用双波长定量法计算苯乙烯单体浓度^[7].

2 结果

2.1 低 K/Li 下苯乙烯均聚动力学研究 对不同 *n*-BuLi 浓度下 K/Li 对苯乙烯均聚反应速度的影响进行了研究(图 1). $[St]_i$ 和 $[St]_1$ 分别为第 1 第 *i* 取样点对应的苯乙烯单体浓度, 转化率为 $1 - [St]_i/[St]_1$ 表示. 可见, K/Li 的较小变化对苯乙烯均聚速度具有较大影响, 使得低 K/Li 下反应动力学研究具有较高的可靠性. 图 1 同时给出了对转化率进行一级动力学处理的结果, $-\ln([St]_i/[St]_1)$ 与反应时间呈线性关系.

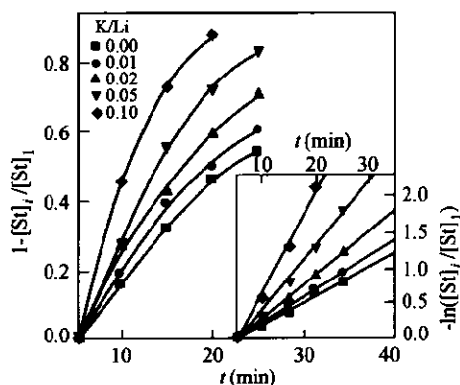


Fig. 1 $1 - [St]_i/[St]_1$ and $-\ln([St]_i/[St]_1)$ as functions of time

$T = 50^\circ\text{C}$; $[St]_0 = 8\text{g}/100\text{mL}$; $[n\text{-BuLi}] = 3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$

在 *n*-BuLi 浓度分别为 6×10^{-4} 、 1.2×10^{-3} 、 $2.4 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 等条件下也得到类似的线性关系(略图).

将各条件下的表观速度常数 k_{ap} 对钾浓度 $[ROK]$ 作图(图 2). 可见, k_{ap} 与 $[ROK]$ 呈线性关系, 并且直线斜率随 *n*-BuLi 浓度的增大而减小.

为解释这一结果,对动力学模型进行如下讨论.

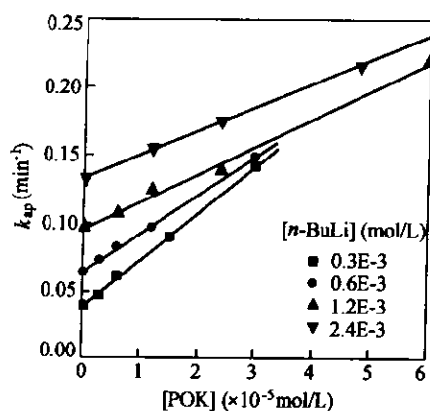


Fig. 2 k_{ap} as a function of $[POK]$

$T = 50^\circ\text{C}$, $[St]_0 = 8\text{g}/100\text{mL}$

2.2 通常缔合体反应动力学模型 根据通常缔合体反应动力学模型,活性种包括单量体 PK、PLi 和缔合体 $(PK)_2$ 、 $(PLi)_2$ ^[5], 并存在如下动态平衡:



因缔合体对增长反应的贡献可以忽略^[8], 反应表现速度常数可表示为:

$$k_{ap} = k_{Li}[PLi] + k_K[PK] \quad (3)$$

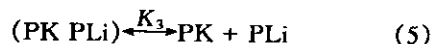
其中 k_{Li} 、 k_K 和 $[PLi]$ 、 $[PK]$ 分别为单量体 PLi、PK 的增长反应速度常数和浓度. 由于 $[PK] + 2[(PK)_2] = [ROK]$, 所以由式(1)、(2)、(3)可得:

$$k_{ap} = k_{Li}[PLi] + k_K \left(\frac{(K_2/4)^2 + K_2[ROK]/2}{(K_2/4)} \right) \quad (4)$$

由于在低 K/Li 下 $k_{Li}[PLi]$ 近似为常数, 因此 k_{ap} 与 $[ROK]$ 成 0.5 次关系. 当 $(K_2/4)^2 \gg K_2[ROK]/2$ 时, 式(4)呈近似线性关系. 但这种情况下 $[ROK]$ 对 k_{ap} 的影响很小. 显然这与图 2 所示的结果是不符的. 文献[8]求得了 20°C 下 K_2 为 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, 据此则 $(K_2/4)^2$ 为 $2.25 \times 10^{-8} (\text{mol/L})^2$, 而 $K_2[ROK]/2$ 为 $0 \sim 1.8 \times 10^{-8} (\text{mol/L})^2$, 可见两者差异不足以使式(4)呈近似线性关系. 如果假设温度上升为 50°C 时 K_2 增加达 2 个数量级, 则式(4)确呈近似线性关系. 但由于此时 $[PK] \approx K_2[ROK]/4$, 为 $0 \sim 9 \times 10^{-7} \text{mol/L}$, 因而可估算出 $k_K = 1.1 \sim 2.2 \times 10^5 (\text{mol/L})^{-1} \text{min}^{-1}$, 显然该值过大难于得到满意解释. 此外,

上述假设无法解释图 2 中直线斜率随 $[n\text{-BuLi}]$ 改变而变化的现象. 综上所述, 用普通缔合体反应动力学模型不能解释低 K/Li 下双金属引发体系苯乙烯均聚反应的动力学特征.

2.3 交互缔合体动力学模型 鉴于在低 K/Li 下, PK 与 PLi 形成交互缔合体的可能性, 假设 PK 以交互缔合体形式存在. 由于 PK 和 PLi 的自身缔合体缔合数均为 2, 因此交互缔合体应为 $(PK \text{ PLi})$:



由式(1)、(3)、(5)得:

$$k_{ap} = k_{Li}[PLi] + k_K[ROK]K_3/(K_3 + [PLi]) \quad (6)$$

根据式(6), k_{ap} 与 $[ROK]$ 成线性关系, 且直线斜率随 $[n\text{-BuLi}]$ 的增大而减小, 与图 2 所示结果相符. 由此可见, 在低 K/Li 情况下, 用交互缔合体模型对双金属引发体系苯乙烯均聚动力学进行描述较为准确.

2.4 动力学常数的求取 设图 2 各直线斜率为 B, 因 $[PLi] \approx (K_1[n\text{-BuLi}]/2)^{0.5}$, 结合式(6)可得:

$$1/B = 1/k_K + [n\text{-BuLi}]^{0.5}(K_1/2)^{0.5}/(k_K K_3) \quad (7)$$

将 $1/B$ 对 $[n\text{-BuLi}]^{0.5}$ 作图(图 3), 由式(7)和图 3 中直线截距和斜率可求得 50°C 下动力学常数:

$$k_K = 7.1 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1} \text{min}^{-1} \quad (8)$$

$$(K_1/2)^{0.5}/K_3 = 67 (\text{mol/L})^{-0.5}$$

文献[8]报道了 RK 引发苯乙烯均聚的增长速度常数为 $2.3 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1} \text{min}^{-1}$, 考虑到其聚合温度为 20°C , 因此与上述结果有一定可比性. 文献[8]还提供了 PK 和 PLi 的解缔合平衡常数分别为 $6 \times 10^{-4} (\text{mol/L})^{-1}$ (20°C) 和 $1.6 \times$

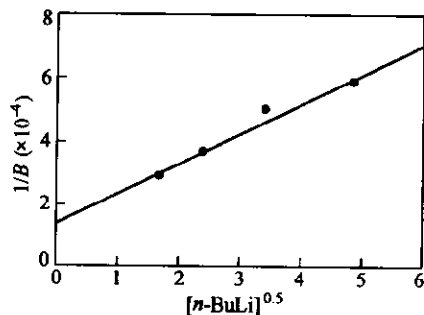


Fig. 3 $1/B$ as a function of $[n\text{-BuLi}]^{0.5}$

The conditions are same as Fig. 2.

$10^{-6}(\text{mol/L})^{-1}(30^{\circ}\text{C})$. 若将 PLi 的解缔合平衡常数代入式(9)可求出交互缔合体的解缔合平衡常数 K_3 为 $1.3 \times 10^{-5}(\text{mol/L})^{-1}$. 一般温度升高

解缔合平衡常数增大, 因此该值并不是 K_3 的精确求解, 但从 K_1 、 K_2 、 K_3 的数量级关系来看, 实验求得的常数组值具有合理性.

REFERENCES

- 1 Wofford C F, Hsieh H L. *J Polymer Sci Part A-1*, 1969, 7: 461~469
- 2 Bu Lehong (卜乐宏), Ying Shengkang (应圣康). *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 1499~1505
- 3 Bu Lehong (卜乐宏), Ying Shengkang (应圣康). *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 1507~1511
- 4 Chen Weijie (陈伟洁), Ying Shengkang (应圣康). *J of Dalian University of Technology (大连工学院学报)*, Suppl 1, 1981, 20: 36~42
- 5 Yu Fengnian (余丰年), Ying Shengkang (应圣康). *J of Dalian University of Technology (大连工学院学报)*, Suppl 1, 1981, 20: 43~51
- 6 Fan Chi (范赤), Liu Qing (刘青), Zhao Liyun (赵丽云). *CN Pat*, C08F, 1209440A. 1999-03-03
- 7 Chen Guozhen (陈国珍), Huang Xian Zhi (黄贤智), Liu Wenyuan (刘文远), Zheng Zhuji (郑朱梓), Wang Zunben (王尊本). *Ultra-Violet and Visible Spectrophotometric methods (紫外-可见分光光度法)*. Beijing (北京): Atomic Energy Press (原子能出版社), 1983. 176~183
- 8 Bywater S. *Prog Polymer Sci*, 1994, 19: 287~316

CROSS-ASSOCIATION DYNAMICS OF LIVING SPECIES OF BIMETALLIC INITIATING SYSTEM IN LIVING POLYMERIZATION OF STYRENE

FAN Chi, YING Shengkang

(*Lab of Living Polymerization, East China University of Sciences and Technology, Shanghai 200237*)

LIU Qing

(*Research Institute of Beijing Yanshang Petrochemical Group Co. & Ltd, Beijing 102500*)

Abstract The dynamics of living polymerization of styrene was studied with alkyllithium/potassium alkoxide as bimetallic initiator and cyclohexane as solvent. It was found that the apparent propagation rate constants (k_{ap}) increased greatly with little increasing of K/Li ratios and in linear relationships with the concentrations of potassium alkoxide ($[POK]$) when K/Li ratios were lower than 0.1. And the slopes of k_{ap} - $[ROK]$ lines increased with the decreasing of alkyllithium concentrations. This dynamics feature can not be explained quantitatively by the ordinary association dynamics model which ignored the cross-association between the propagation species with different metallic ion. In this paper, a new dynamics model on cross-association concept was established and the dynamics feature of living polymerization of styrene can be interpreted satisfactorily. The propagation rate constant of potassium species (k_k) and the constant group, $(K_1/2)^{0.5}/K_3$, of dissociation constants of cross-association species (K_3) and lithium species (K_1) were derived by curve fitting and led to values of $7.1 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1} \text{min}^{-1}$ and $67 (\text{mol/L})^{-0.5}$ respectively at a polymerization temperature of 50°C .

Key words Bimetallic initiator, Cross-association, Dynamics, Styrene, Living polymerization