

以乙基鋰为催化剂的丁二烯阴离子 聚合动力学*

謝洪泉 金炳兴** 单新忠

(中国科学院应用化学研究所)

以烷基鋰催化聚合异戊二烯或苯乙烯的动力学的研究工作近来发表得較多。但关于以烷基鋰催化聚合丁二烯的动力学則頗少报导。Morton 等^[1]曾指出,丁二烯在庚烷中以丁基鋰聚合时,聚合速度对单体浓度为一级关系,对催化剂为1/2级关系,活化能为21.3千卡/克分子。但他们的工作缺乏引发速度方面的数据。Спирин 及 Медведев 等^[2]则指出,丁二烯在甲苯中以乙基鋰聚合时,活性中心以締合态存在,在甲苯与乙醚、三乙胺或四氫呋喃等混合溶剂中聚合速度提高,活化能降低。在我們进行工作的同时,見到 Спирин 及 Медведев 等^[3]报导用光譜法研究丁二烯及异戊二烯以乙基鋰聚合时的引发速度。他們还指出,丁二烯在甲苯及庚烷中聚合时聚合速度对烷基鋰浓度为1/5—1/6级关系。我們鉴于丁二烯用烷基鋰聚合所得产物具有良好的橡胶性質,因此研究了丁二烯以烷基鋰聚合的工作。本文用膨胀計法研究丁二烯在苯中以乙基鋰聚合时的速度,利用气体体积色譜法研究其引发速度,通过沉淀分級法研究产物的分子量分布。此外还研究了少量給电子試剂的加入对引发速度及增长速度的影响。

实验在純氮保护下于充分干燥的仪器中进行。乙基鋰自溴乙烷及金属鋰制得,純度在95%以上。单体、溶剂及給电子試剂均經純制及干燥。詳細步驟見前报^[4]。聚合在膨胀計中进行,温度控制为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。聚合速度根据聚合液体积收縮算得。重复試驗得到的速度常数誤差在10%以內。引发速度系在图1所示的仪器中測得。根据不同時間聚合液水解后释出乙烷的量来求得未引发的乙基鋰量。用二氧化碳为載气,将水解产生的乙烷收集于量气管中(通过失水苹果酸酐柱以除去丁二烯),再用气体体积色譜法分析其中乙烷含量。用沉淀分級法(以甲苯为溶剂,甲醇为沉淀剂)測

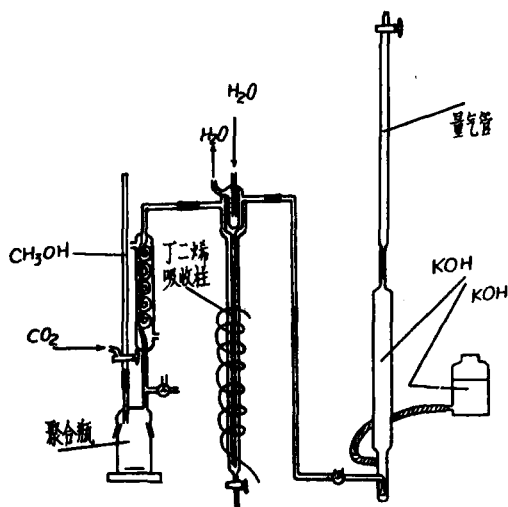


图1 引发速度测定装置

得产物的分子量分布。

实验結果指出,聚合速度对单体浓度为一级关系(见图2)。图中 ΔV 表示聚合液不再

* 1964年2月10日收到。

** 西北工业大学学生。

收縮時总的收縮體積, Δv 表示某一聚合時間內收縮的體積。由圖可見, 聚合基本上無誘

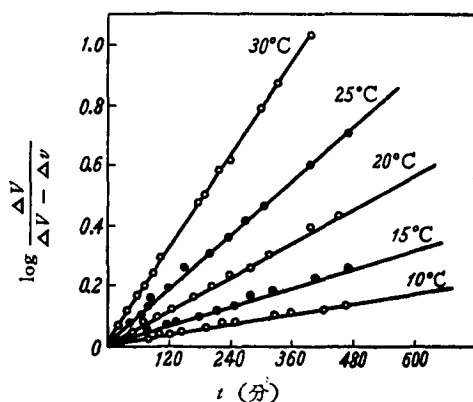


圖2 丁二烯聚合動力學曲線
 $[C_4H_6] = 2.88M$; $[C_2H_5Li] = 0.0088M$ 。

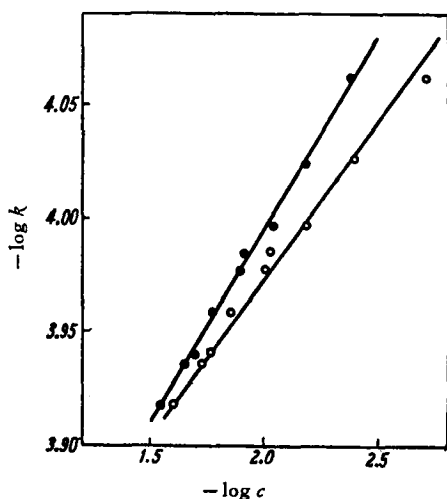


圖3 聚合速度常數與催化劑濃度之間的關係
 $30^\circ C$; $[C_4H_6] = 2.88M$ 。

導期, 這與異戊二烯及苯乙烯的情況不同。在催化劑濃度為 $0.0045-0.0215$ 克分子/升的範圍內, 反應速度常數與催化劑濃度的關係列於圖3中。圖中黑點表示根據加入乙基鋰的量算得的催化劑濃度, 白點代表根據從聚合物特性粘數求得的分子量 (M) 及聚合物重量 (W) 按 $C = W/M$ 算得的催化劑濃度。黑點連線的斜率約為 $1/6$, 白點連線的斜率約為 $1/7$ 。可見聚合速度對催化劑濃度而言為 $1/n$ 級的關係 (n 的數值與 Спирин 及 Медведев^[3] 所得的相近, 而與 Morton^[1] 的結果差別較大)。這說明活性中心在苯中可能大大締合。締合的活性中心不能與單體反應, 而只有非締合的活性中心才能引起鏈增長。

在 $10-30^\circ C$ 的溫度範圍內研究聚合速度的結果指出, 聚合速度常數與溫度的關係很好地服從 Arrhenius 公式(見圖4)。活化能為 19.0 ± 0.5 千卡/克分子, 較一般陰離子聚合的活化能為高, 推測其中一部分可能系活性中心的締合能。這一活化能的數值與 Спирин 等^[3] 在甲苯及庚烷中得到的相差不大。可見在碳氫化合物溶液中聚合的情況很類似。

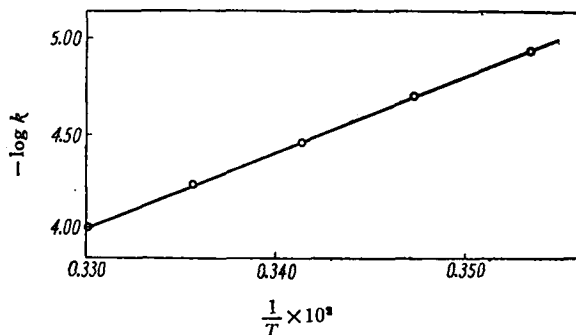


圖4 聚合速度與溫度的關係
 $[C_4H_6] = 2.88M$; $[C_2H_5Li] = 0.0088M$ 。

關於引發速度的研究方面, 除最近 Спирин 等^[3] 提出用光譜法測定(但未詳細敘述)外, 很少見諸報導。Кропачева 及 Долгопосок 等^[5] 曾用氣體燃燒法測定乙基鋰水解後放出乙烷的量來確定異戊二烯及苯乙烯的引發速度, 但該法不適用於丁二烯。本工作通過圖1的裝置及氣體體積色譜法測得聚合過程中未參與引發的乙基鋰水解後放出的乙烷。

結果列于图 5 中。可見乙基鋰引發丁二烯的速度很快。聚合轉化率达 10% 左右时, 将近 90% 的乙基鋰已参与引发, 这較之异戊二烯或苯乙烯聚合时的引发速度为快(比較 Кропачева 等^[5]的数据)。此結果与 Спирин 等^[3]用光譜法測得的相近。

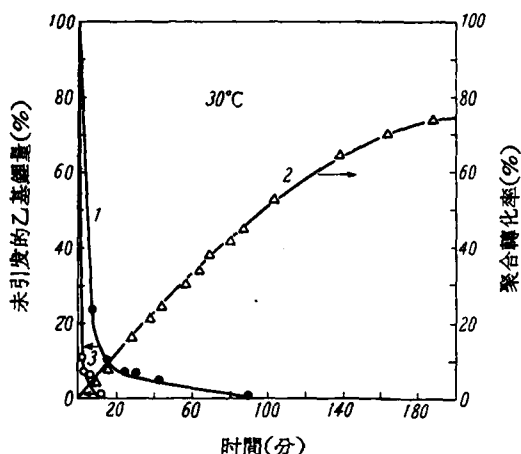


图 5 丁二烯以乙基鋰引发聚合时引发速度与增长速度的比較

- 1——乙基鋰消耗速度 $[C_4H_6] = 2.88M$,
 $[C_2H_5Li] = 0.0215M$;
 2——丁二烯聚合速度 $[C_4H_6] = 2.88M$,
 $[C_2H_5Li] = 0.0215M$;
 3——四氫呋喃存在下, 乙基鋰消耗速度,
 $THF/C_2H_5Li = 3$, $[C_4H_6] = 2.88M$,
 $[C_2H_5Li] = 0.0215M$ 。

图 6 表示用沉淀分級法測定聚合物分子量分布的結果, 根据积分曲綫及十点法求得 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.01$ 。另一試料的結果为: $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.04$ 。可見分子量分布很窄, 接近 Gauss 分布, 亦可說明在实验条件下基本上无鏈終止过程。从图 6 尚可見到分子量較低部分略帶一尾巴, 說明引发速度尚非瞬时的, 正如引发速度試驗指出, 轉化率为 10% 时尚有 10% 乙基鋰未引发, 这就形成了产物中部分分子量稍低。Бреслер 等^[6]曾用超离心机法研究以丁基鋰催化聚合丁二烯所得产物的分子量分布, 指出分子量分布既窄又对称。它們的聚合条件可能有所不同, 否則如考虑到引发速度非瞬时的, 則不可能得到这种結果。

我們还研究了少量給电子試剂对聚合速度的影响(图 7)。可見四氫呋喃大大提高聚合速度, 乙醚及三乙胺次之, 苯甲醚、乙硫醚或給 π -电子試剂——萘則对聚合速度的影

响不大。这一結果与給电子試剂的給电子能力強弱显得有关。已知四氫呋喃的給电子能力很強, 能与丁基鋰强烈絡合, 当其加入量为乙基鋰的 2 倍时, k 值已提高到 5 倍, 繼續增加四

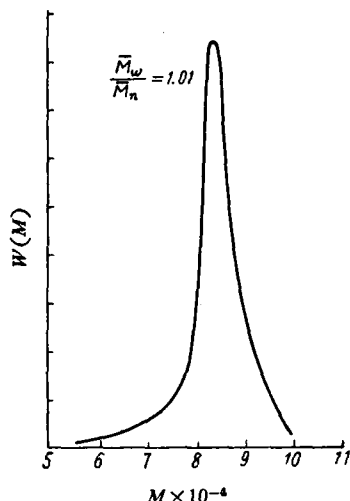
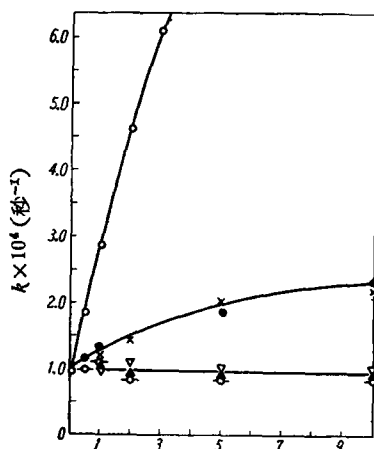


图 6 用乙基鋰聚合得到的聚丁二烯的分子量分布



給电子試剂/乙基鋰 (克分子比)

图 7 各种給电子試剂对聚合速度的影响

$[C_4H_6] = 2.88M$;

$[C_2H_5Li] = 0.0088M$; $30^\circ C$ 。

○ 四氫呋喃 ● 乙醚 ◇ 苯甲醚 × 三乙胺
 ▲ 乙硫醚 ▽ 萘

氫呋喃, k 值仍顯著提高。Welch^[7] 在研究用丁基鋰聚合苯乙烯時則指出, 當四氫呋喃用量超過乙基鋰的 2 倍時, 聚合速度即不再增加, 因此認為烷基鋰與四氫呋喃以 1:2 的克分子比絡合。這種設想在丁二烯的情況下似乎是不適當的。四氫呋喃不僅能提高聚合速度, 也能提高引發速度 (見圖 5)。推測: 它一方面使烷基鋰 (包括活性中心) 絡合體解離, 另一方面使鋰-碳鍵極性增大, 因此提高了反應速度。乙醚及三乙胺的影響較四氫呋喃小, 當它們的加入量為乙基鋰的克分子數 10 倍時, k 值僅提高 1 倍多。乙硫醚對聚合速度的影響很小, 這與 Welch^[7] 聚合苯乙烯的結果類似。可能它與乙基鋰的絡合能力較弱。但 Долгопловск 等^[8] 曾指出, 乙硫醚參與丁基鋰聚合丁二烯時, 能改變產物的鏈結構。這一問題尚待深入研究。苯甲醚對速度的影響很小, 雖然它的介電常數與乙醚的相近, 但它的給電子能力遠小於乙醚。由此可見, 對聚合速度起作用的因素不是試劑的介電常數, 而是試劑的給電子能力。

Спирин 及 Медведев 等^[3] 曾指出, 丁二烯在苯中聚合的速度較庚烷中為大。在我們的聚合系統中加入少量給 π -電子試劑——萘對聚合速度影響很小 (圖 7)。可能是由於聚合用溶劑苯已是 π -鍵化合物, 少量萘的加入不足以呈現顯著的影響。

摘 要

本工作用膨脹計研究了乙基鋰在苯中聚合丁二烯的動力學, 指出聚合速度對单体濃度是一級關係, 對催化劑濃度是 1/6—1/7 級關係。聚合活化能為 19 千卡左右。通過氣體體積色譜法測定聚合過程中未參與引發的乙基鋰水解後放出的乙烷量以研究引發速度。結果指出, 聚合轉化率達 10% 左右時, 將近 90% 的乙基鋰已參與引發。此外, 還研究了給電子試劑對聚合速度的影響, 指出四氫呋喃能大大提高聚合速度及引發速度, 三乙胺或乙醚次之, 乙硫醚、苯甲醚或萘則影響不大。

致謝: 本文承黃葆同先生仔細審閱, 在氣體體積色譜方面承謝筱帆同志的幫助, 特此致謝。

參 考 文 獻

- [1] M. Morton, E. E. Bostick, R. Livigni, Rubber and Plastics Age **42**, 397 (1961).
- [2] Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР **139**, 899 (1961).
- [3] Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР **146**, 368 (1962).
- [4] 謝洪泉、李平生, 中國科學院應用化學研究所集刊, 第 6 集, 第 60 頁, 1962.
- [5] Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопловск, Е. М. Кузнецова, ДАН СССР **130**, 1253 (1960).
- [6] С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мосевичкий и И. Я. Поддубный, Ж. Техн. Физ. **28**, 114 (1958).
- [7] F. J. Welch, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6000 (1960).
- [8] В. А. Кропачева, Б. А. Долгопловск, Н. И. Николаев, ДАН СССР **115**, 516 (1957).

KINETIC STUDY OF ANIONIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE BY ETHYLLITHIUM

SHIEH HONG-CHUAN, CHIN PING-SHING AND SHEN SHIN-CHUNG

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Kinetics of polymerization of butadiene by ethyllithium in benzene have been studied by means of dilatometer. It has been shown that the polymerization rate is first order in monomer concentration and $1/6$ th order in ethyllithium concentration, when the concentration of ethyllithium is in the range of 0.0045—0.0215 mole/liter. Within 10—30°C, the activation energy of polymerization has been determined to be 19 ± 0.5 kcal/mole. The rate of initiation has been determined by measuring the volume of ethane evolved after hydrolyzing the ethyllithium unconsumed in polymerization. The results show that when the conversion reaches about 10%, 90% of ethyllithium is consumed in initiation. Molecular weight distribution of the product as determined by fractional precipitation is shown to be very narrow. Addition of small quantity of tetrahydrofuran greatly increases both the polymerization rate and the initiation rate. Ethyl ether or triethylamine likewise increases the polymerization rate but less strongly. Anisole, diethyl sulfide or naphthalene almost show no effect on the polymerization rate.