

丁二烯-八甲基环四硅氧烷的嵌段共聚合研究

I. 嵌段共聚物合成及 D_4 开环动力学*

庞 永 新

(华南理工大学高分子材料科学与工程系 广州 510641)

林 尚 安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以 α -甲基萘钾为引发剂,按顺序加入丁二烯、八甲基环四硅氧烷(D_4)在 THF 中进行负离子嵌段共聚,制备了聚丁二烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物. 讨论了聚合条件对嵌段共聚合过程的影响. 考察了聚丁二烯活性链引发 D_4 进行嵌段共聚的反应动力学,求得在 THF 中30℃时 D_4 开环链增长的表现速率为 $10 \text{ kg/mol}\cdot\text{h}$ 、表现活化能为 28.3 kJ/mol .

关键词 丁二烯,八甲基环四硅氧烷,嵌段共聚合,开环聚合动力学

利用活性聚合物来制备含聚二甲基硅氧的嵌段共聚物,报道最多的是使用活性聚苯乙烯^[1,2]. 本研究用活性聚丁二烯负离子引发八甲基环四硅氧烷(D_4)进行开环共聚,合成了聚丁二烯-聚二甲基氧烷嵌段共聚物 [Poly (Bd-b-DMS)]. 这种嵌段共聚物仅有 Hergenrother 在其专利中作过一次报道^[3], 且是通过氯端基齐聚二甲基硅氧烷与聚丁二烯活性链反应制备的. 就聚合而言,这两种嵌段的链增长机理完全不同,而 D_4 的开环聚合是平衡聚合过程. 聚丁二烯末端活性链能否引发 D_4 开环聚合,以及在此条件下 D_4 开环聚合有何特点,这是以往研究嵌段共聚时未曾深入探讨的问题. 本文着重讨论了 Poly(Bd-b-DMS) 的合成条件、聚合特点及 D_4 的开环聚合动力学行为.

1 实验部分

1.1 原料

丁二烯 (Bd): 聚合级,岳阳化工总厂产品. 八甲基环四硅氧烷 (D_4): 工业品,日本信越化学公司产品. 四氢呋喃 (THF): 化学纯,上海警予化工厂进品分装. α -甲基萘: 化学纯,上海化学试剂一厂产品. 金属钾: 纯度 98%,北京八里庄制药厂进品分装. 氩气: 纯度 99.99%,广州气体厂产品.

所有单体、试剂使用前都经过严格的除水除氧处理.

1.2 引发剂制备

精制过的 THF、金属钾(或锂)和 α -甲基萘按配比加入棕色小瓶中,在 0℃ 反应 24 h,即得 α -甲基萘钾 (MN-K) (或 α -甲基萘锂, MN-Li) 引发剂. 冰箱中保存. 使

* 1992-07-01 收稿;国家教委博士点基金资助项目

用前用标准盐酸水溶液滴定其碱当量。

1.3 嵌段共聚合

聚合瓶在 400℃ 下经反复抽真空充氩处理。将 THF 和丁二烯闪蒸到聚合瓶中配成 10 wt% 溶液。于 -10℃ 下加入 MN-K 引发丁二烯聚合。约 1 h 后将体系升温到设定温度,取样少许作分析用,随即加入 D₄ 进行嵌段共聚。24 h 后加三甲基氯硅烷终止聚合。用乙醇沉出,甲苯溶解,复加含抗氧剂 2246[2,2'-甲撑双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)]的乙醇沉出,40℃ 真空干燥得白色嵌段共聚产物。

测定 D₄ 转化率时,自加入 D₄ 后每隔一定时间取出少量共聚合溶液,用三甲基氯硅烷终止,在真空烘箱中干燥到恒重。由所得共聚产物重量计算 D₄ 的转化率。

2 结果与讨论

2.1 Poly (Bd-b-DMS) 合成

2.1.1 引发剂选择 有机锂引发剂易于引发丁二烯聚合,但却必须在有强络合剂存在时才能使 D₄ 开环聚合^[4]。为了弄清能否用有机锂作制备 Poly(Bd-b-DMS) 的引发剂,我们考察了正丁基锂 (*n*-BuLi) 或 MN-Li 引发聚合 D₄ 时几种络合剂的促进作用。选用的聚合溶剂有 THF、二氧六环 (DOX)、甲苯 (TOL)、苯、环己烷 (CH) 以及这两类溶

Tab.1 Results of D₄ polymerization by MN-Li and *n*-BuLi

No	Solvent	Complex	Complex concentration (vol%)	[D ₄](vol%)	Polymer condition (°C×h)	Conversion (%)
1	—	—	—	100	60×24	0
1	THF	—	—	40—80	60×12	0
6	THF	2G	14	40	60×14	0
7	THF	12C4	3	40	60×20	25
5	DOX	—	—	40	75×20	0
5	DOX	2G	16	40	75×24	0
5	DOX	12C4	4	40	75×24	0
2	CH	—	—	10—80	60×12	0
4	CH	2G	10	10—33	75×16	0
4	CH	12C4	2	33	75×16	0
12	CH	DMF	10	50	70×12	44
9	THF/TOL	—	—	40	70×12	0
9	(60/40)	2G	14	36	70×12	0
9	THF/TOL	12C4	3	40	70×12	47
9	(60/40)	DMF	7.5	38	70×12	57
11	THF/CH	DMF	9	40	70×24	66
	(40/60)					
3	DOX/TOL	2G	14	36	60×12	0
3	(50/50)	12C4	3	40	60×12	0

剂的混合物; D₄ 的初始浓度为 20—80 vol%; 聚合温度在 30—80℃ 范围。表 1 列出了 D₄ 在不同条件下聚合的部分结果,从中可得到以下几点:

2.1.1.1 络合剂二乙二醇二甲醚 (2G), 即使其用量高达 16 vol%, 对 D₄ 开环聚合仍无

促进作用。

2.1.1.2 二甲基甲酰胺 (DMF) 能有效地促进 D_4 开环聚合, 即使在非极性溶剂中也很有效。其用量为 7.5—10 vol%。

2.1.1.3 12-冠-4 (12C4) 在 THF 及 THF 与甲苯的混合溶剂中, 可促进 D_4 开环聚合; 而在 DOX 及非极性溶剂中, 以及两者的混合溶剂中均无促进作用。12C4 用量为 2—4 vol%。

以上结果说明, 适当选择络合剂及溶剂体系, n -BuLi 或 MN-Ki 是能引发 D_4 开环聚合的。

另一方面, 在上述相应条件下, 以 MN-K 为引发剂能使 D_4 很快聚合。

2.1.2 丁二烯与 D_4 嵌段共聚

在表 1 中能使 D_4 聚合的相应条件下, 按丁二烯、 D_4 顺序加料方式进行嵌段共聚, 但聚合进行一段时间后体系分层。由上层溶液沉淀得到聚丁二烯 (PBd), 下层得到液态聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。造成分相的原因是聚丁二烯基锂引发 D_4 的活性低且 D_4 段聚合时链再分布较严重。降低聚合温度可减慢链再分布反应, 但过低的温度却不足以使 D_4 开环聚合。

Tab. 2 Weight loss of vulcanized poly(Bd-b-DMS) membranes after Soxhlet extraction with benzene for 36 h

Vulcanization condition	Weight before extraction (g)	Weight after extraction (g)	Weight loss (g)
30 °C × 30 min	0.1244	0.1177	3.8
30 °C × 30 min	0.1376	0.1324	3.8

Tab.3 Effect of block copolymerization conditions on D_4 conversion at equilibrium

No	Temperature (°C)	[LE] × 10 ³ (mol/kg)	Mk(Bd) × 10 ⁻⁴	[D_4] (wt%)	Xe (wt%)
57	30	3.6	4.6	15.7	4.3
49	28	3.4	5.0	19.0	27.4
21C	10	2.9	5.7	20.7	31.2
56	20	3.0	5.2	25.1	37.1
61	30	0.8	20.0	25.4	38.4
83	30	1.4	11.8	25.0	37.6
75	30	1.7	8.0	29.7	47.0
90	35	2.7	9.8	30.5	48.7
36C	22	2.9	6.4	43.6	57.6

Where: [LE] stands for the concentration of living chain ends; Mk(Bd) represents the calculated $\bar{M}_n$ of PBd blocks; and Xe is the D_4 conversion at equilibrium

MN-K 能引发丁二烯及 D_4 聚合, 即使在 MN-K 不溶解的非极性溶剂中也能使丁

二烯很快聚合,但却不能使 D_4 开环增长。在含 THF 高达 12 wt% 的环己烷中 MN-K 仍不足以使 D_4 开环增长。为此,我们选用 MN-K 在 THF 中引发丁二烯和 D_4 进行嵌段共聚来制备 Poly(Bd-b-DMS)。

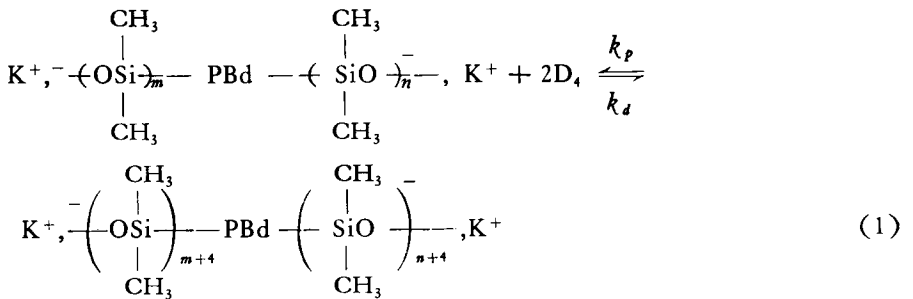
为了弄清所得产物是否是嵌段共聚物,我们将含 PDMS 22wt% 的样品铸膜,用氯化硫蒸气硫化,然后用苯抽提,结果见表 2。由于氯化硫只能使 PBd 交联而对 PDMS 无作用,可见所得产物主要是嵌段共聚物。抽提前后的红外光谱分析也证明这一点。(红外分析结果将在本文第 II 报中详细讨论)

D_4 开环聚合是一平衡过程^[5]。为此我们首先考查了嵌段共聚合条件对 D_4 转化率(X_e)影响,发现 X_e 强烈地依赖于 D_4 的初始浓度。当该值低于 16 wt% 时, X_e 接近零(见表 3)。Morton^[6] 报道 D_4 在 THF 中聚合的下限浓度为 18 vol%, Scott^[7] 预测的是 16.9 vol%, 本实验的为 16 wt%, 换算成体积百分数并扣除 PBd 重量,为 15.8vol%、另外,实验结果表明 PBd 嵌段链长、活性链端浓度对 X_e 无明显影响;温度在 10—40℃ 范围内变化,对 X_e 也没有明显影响。这是因为 D_4 聚合的活化能低,且与解聚活化能相当之故。

以上结果说明,在嵌段共聚条件下 D_4 的聚合与其均聚一样是平衡聚合过程,其平衡转化率强烈地依赖于初始浓度,而不受 PBd 链长、活性链端浓度及聚合温度的影响。

2.2 嵌段共聚时 D_4 的开环聚合动力学

D_4 的负离子聚合机理及动力学已有许多报道^[4,5,8]。而嵌段共聚时的动力学行为研究较少。嵌段共聚时 D_4 的聚合是在 PBd 链段存在下进行的。PBd 存在对 D_4 开环增长有无影响, PBd 活性大分子链引发 D_4 有何特点,都是值得探讨的问题。按一级平衡聚合机理,可推导出聚合动力学方程为:



$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - X} \right) = k_p \cdot K^{1/2} [LE]^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

Tab.4 Apparent rate constants of D_4 block copolymerization initiated by PBd living chains

No.	[LE] $\times 10^3$ (mol/kg)	[D_4] (wt%)	Mk(Bd) $\times 10^{-4}$	k_p (kg/mol·h)
58	1.3	25.6	12.0	9.6
69	1.7	26.4	10.0	10.2
72	1.5	29.9	10.0	11.0
110	2.9	25.1	5.0	9.4

式中: X 为 t 时刻 D_4 的转化率, k_p 是表观增长速率常数, K 为二缔合活性种的二缔合-解缔平衡常数。

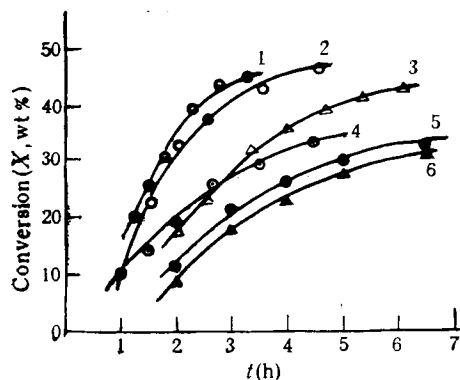


Fig.1 Plots of D_4 conversion vs. block copolymerization time (30 °C) $Mk(Bd) \times 10^{-4}$

● 6.0; ○ 8.0; △ 10.0; $[D_4] = 30$ wt%
○ 5.0, ● 10.0, ▲ 12.0; $[D_4] = 25$ wt%

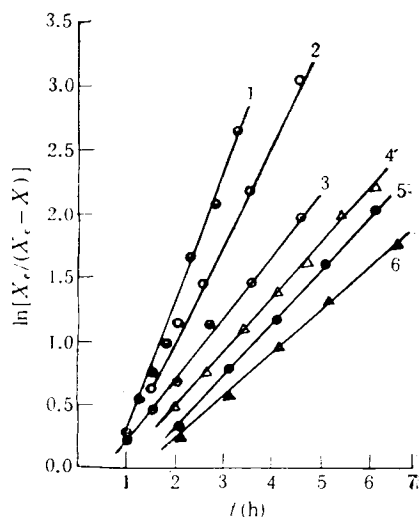


Fig.2 First-order reaction plots of D_4 polymerization by polybutadienyl-potassium with various chain lengths (30°C)

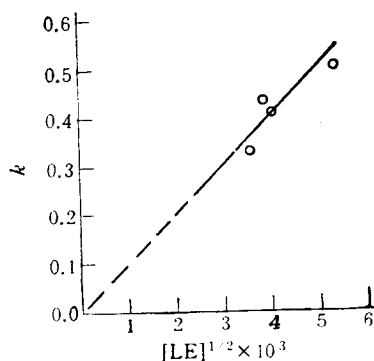


Fig.3 Dependence of D_4 polymerization rate upon $[LE]^{1/2}$
30°C, $[D_4] = 25$ wt%

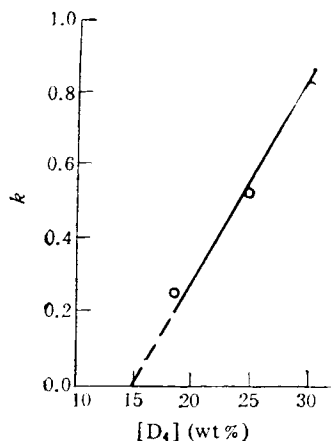


Fig.4 Dependence of D_4 polymerization rate on its concentration (30°C)

由于活性聚合 $[LE]$ 不随时间改变, 故式(2)中的 $\ln[X_e/(X_e - X)]$ 与聚合时间成线性关系。实验测到的转化率-时间关系如图 1 所示, 图 2 是图 1 按式(2)处理的结果。可见嵌段共聚时 D_4 的链增长仍为一级反应, PBd 链段对此无影响。由图 2 还可看到, 随 PBd 分子量增加, 即活性链端浓度降, D_4 聚合速率下降。聚合速率对 $[LE]$ 的平方根作图得到一直线(图 3), 说明对活性链端的反应级数为 $1/2$ 。这与 Morton^[6] 及 Shi-

nohara^[8] 的结果一致。由此可求得嵌段共聚时 D_4 链增长的表观速率常数, k_p , 结果列于表 4 中。可见 30°C 时平均表观增长速率约为 10 kg/mol·h。

图 4 显示出链增长速率随 D_4 初始浓度呈线性变化的规律, 进一步说明链增长对 D_4 浓度为一级反应。外推到速率为零时, 求得 D_4 浓度为 15.6 wt%, 与前面实验测定的 16 wt% 基本一致。

图 5 是不同温度下共聚的一级反应动力学关系直线。可见随温度升高, D_4 聚合速率加快。按 Arrhenius 方程, 表观速率常数对温度倒数作图 (图 6), 求得链增长反应表观活化能为 28.3 kJ/mol。低于 Morton^[6] 报道的 20 kcal/mol 和 Sormani^[9] 报道的 18.1 kcal/mol。

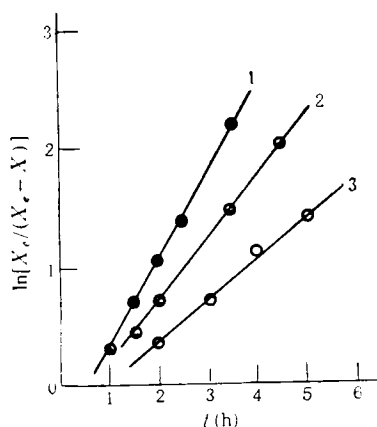


Fig.5 D_4 polymerization rates at different temperature
 $[D_4] = 30 \text{ wt}\%$, $[LE] = 2.9 \text{ mmole/kg}$ $Mk(Bd) = 5 \times 10^4$
 Temperature: ● 40°C, ◐ 30°C, ○ 20°C

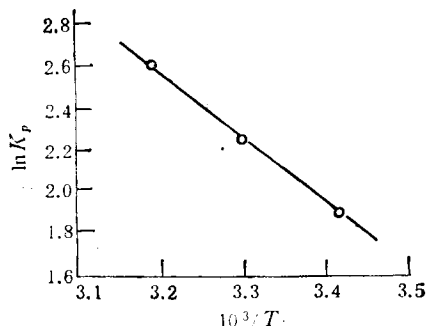


Fig.6 Arrhenius plot of k_p vs. $1/T$

以上嵌段共聚动力学研究表明, 以 PBd 活性聚合物为引发剂时 D_4 的聚合机理与用小分子引发剂时相似。链增长反应对引发剂为 1/2 级, 对 D_4 为一级; PBd 链段的存在对 D_4 的聚合机理、聚合速率、增长活化能以及平衡转化率都没有明显的影响。

参 考 文 献

- [1] Pajaj P, Varshney S K, Misra A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, **18**(1): 295
- [2] Noshay A, McGrath J E. "BLOCK COPOLYMERS, Overview and Critical Survey", Academic Press Inc, 1977
- [3] Hergenrother W L. *USP*, 1975, **3**: 928,490; *Chem Abstr*, **84**: 75408g
- [4] Boileau S. *ACS Polym Prepr*, 1984, **25**(1): 204
- [5] Holler H J, Lehnen B R. *Eur Polym J*, 1975, **11**(9): 663
- [6] Morton M, Bostick E E. *J Polym Sci, Part A*, 1964, **2**: 523
- [7] Scott D W. *J Am Chem Soc*, 1946, **68**: 2294
- [8] Shinohara M. *ACS Polym Prepr*, 1973, **14**(2): 1209
- [9] Sormani PM, McGrath J E. *ACS Polym Prepr*, 1985 **26**(1): 258

STUDIES ON THE BLOCK COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND OCTOMETHYLCYCLOTE-TRASILOXANE

I. SYNTHESIS OF THE BLOCK COPOLYMERS AND D_4 RING-OPENING KINETICS

PANG Yongxin

(*Department of Polymer Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641*)

LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Block copolymers of polybutadiene and polydimethylsiloxane, poly (Bd-b-DMS), were prepared by sequential addition of butadiene and octomethylcyclotetrasiloxane(D_4), using potassium α -methylnaphthalenide as initiator. Results show that final conversion of D_4 varies significantly with its initial concentration, but not change with the molecular weight and living chain end concentration of polybutadiene blocks; and also not with the polymerization temperature within 10—40°C. Studies were also made on the ring-opening kinetics of D_4 during block copolymerization initiated by polybutadiene living chains. It is shown that the kinetic procedure is similar to that initiated by small molecular anionic initiator. And the apparent rate constant for D_4 propagation is found to be 10 kg/mol·h in THF at 30 °C, and the corresponding apparent activation energy to be 28.3 kJ/mol.

Key words Butadiene, Octomethylcyclotetrasiloxane, Block copolymerization, Ringopening polymerization kinetics