

α -甲基苯乙烯与丁二烯在环己烷中阴离子共聚合研究 ——共聚合反应动力学及机理*

郭少华 周克俭 高英 应圣康

(华东化工学院材料科学研究所, 上海)

摘 要

以正丁基锂为引发剂, 四氢呋喃为极性添加剂, 环己烷为溶剂, 研究了 α -甲基苯乙烯与丁二烯的共聚合反应动力学规律, 求得了两种单体通过不同聚合活性种增长反应及解聚反应的速度常数, 提出了多活性种存在下伴有解聚的共聚合反应机理。

关键词 丁二烯、 α -甲基苯乙烯、阴离子、共聚合、动力学

1944年 Mayo 和 Lewis^[1] 在研究自由基二元共聚合的基础上, 建立了 Mayo-Lewis 共聚合组成方程。1970年 Wittmer^[2] 建立了伴有解聚的自由基二元共聚合组成方程。近年的研究表明, 多活性种存在下的阴离子二元共聚合, 若无解聚反应存在, 表观上也能满足 Mayo-Lewis 方程。

常温下, 非极性溶剂中阴离子聚合是一个典型的多活性种共存的平衡聚合^[4,5]。因此, 研究 α -甲基苯乙烯与丁二烯阴离子共聚合可探讨多活性种共聚合下伴有解聚的共聚合反应规律。本报研究了在正丁基锂浓度 $[\text{BuLi}]$ 基本恒定的条件下, 共聚合速度及两种单体的消耗速度与四氢呋喃浓度 $[\text{THF}]$ 的关系, 求得了一系列的反应速度常数, 探讨了共聚合反应机理。

实 验 部 分

1. 原料

丁二烯为上海高桥化工厂聚合级试剂, 通过 BuLi 环己烷溶液鼓泡进行干燥。四氢呋喃为上海试剂一厂分析纯试剂, 经氢化钙干燥一周后, 用金属钠丝回流 48 小时, 在氩气保护下蒸出。其它原料及精制方法见文献[4]。

2. 聚合

聚合反应在一有电磁搅拌和夹套冷却装置中进行。加料前, 反应装置在真空下用小火烘烤干燥。依次定量加入 α -甲基苯乙烯、四氢呋喃、环己烷及丁二烯。在 $40 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 下恒温 30 分钟后加入 BuLi 引发。通过超级恒温槽使聚合体系温度控制在 $40 \pm 0.05^\circ\text{C}$, 在氮气保护下计时取样, 用乙醇作终止剂, 沉淀、过滤后样品在 40°C 真空烘箱中干燥至恒

* 1986年12月15日收到; 国家自然科学基金资助项目。

重。用重量法分析单体转化率。

3. 共聚物组成分析

共聚物中 α -甲基苯乙烯含量用紫外光谱法分析。仪器型号: 719 型; 参比: 环己烷。以 α -甲基苯乙烯均聚作标样, 标准曲线如图 1 所示。

结 果 与 讨 论

1. 共聚合动力学分析

在引发剂浓度基本恒定的条件下, α -甲基苯乙烯与丁二烯的共聚反应速度随 [THF] 的增加而加快, 如图 2 所示。这一规律与类似条件下丁二烯-苯乙烯共聚规律一致^[3]。

通过不同转化率下共聚物组成分析, 得到两种单体分转化率与反应时间的关系, 见图 3 和图 4。

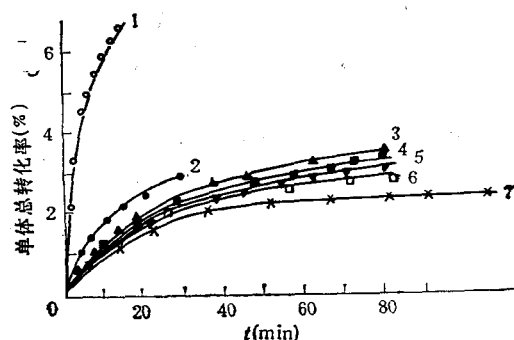


图 2 单体总转化率随反应时间的变化 (40°C)

$[\alpha\text{-Ms}]_0 = 6.85(\text{mol/l})$; $[\text{Bd}]_0 = 0.50(\text{mol/l})$;
 $[\text{BuLi}]_0 \times 10^3(\text{mol/l})$: 1, 8.25; 2, 2.15; 3, 1.09; 4, 2.27; 5, 1.00; 6, 2.82; 7, 8.60 [THF]
 (mol/l) 依次为 0.801, 0.400, 0.242, 0.121, 0.098, 0.060, 0.030。

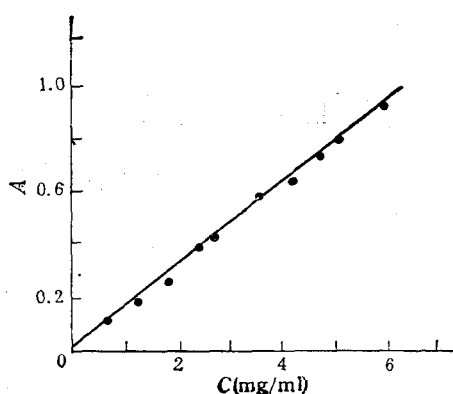


图 1 聚 α -甲基苯乙烯环己烷溶液的吸光强度与浓度的关系 ($\lambda_{\text{max}} 262 \text{ nm}$)

从图 3 可见, α -甲基苯乙烯转化率随共聚反应时间变化可明显分为三个阶段: 第一阶段, 曲线斜率随时间的增加而降低; 第二阶段, 曲线斜率随时间的增加而上升; 第三阶段, 曲线斜率不随时间的增加而变化。在第二阶段, α -甲基苯乙烯的浓度虽略有下降, 但其消耗速度却大幅度上升, 引起这一现象的原因是在此间两种单体浓度的比值 $[\alpha\text{-Ms}]/[\text{Bd}]$ 随时间的增大而大幅度增加。如图 5 所示, α -甲基苯乙烯的消耗速度 $-d\ln[\alpha\text{-Ms}]/dt$ 与 $[\alpha\text{-Ms}]/[\text{Bd}]$ 成正比。

第三阶段 X_a 与 t 呈线性关系时直线

表 1 X_a 与 t 呈线性关系时直线的斜率

编 号	$[\text{BuLi}]_0$ (mol/l)	[THF] (mol/l)	斜率 ρ $\times 10^3$	$\frac{A_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0}$	$\frac{\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0}$
1	8.25×10^{-3}	0.801	1.60	0.410	1.48
2	2.15×10^{-3}	0.400	0.35	0.343	1.24
3	1.09×10^{-3}	0.242	0.14	0.271	0.974
4	2.27×10^{-3}	0.121	0.17	0.158	0.569
5	1.00×10^{-3}	0.098	0.062	0.131	0.471
6	2.82×10^{-3}	0.060	0.092	0.072	0.259
7	8.60×10^{-3}	0.030	—*	—	—

* 未出现第三阶段。

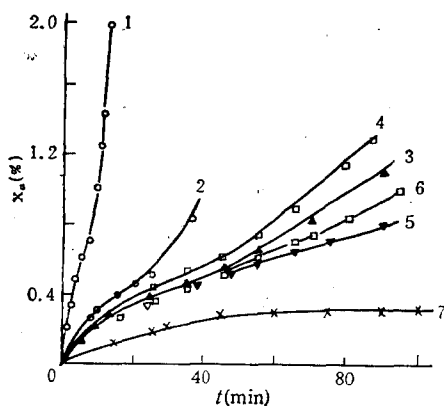


图3 α -甲基苯乙烯分转化率与反应时间的关系
条件同图2

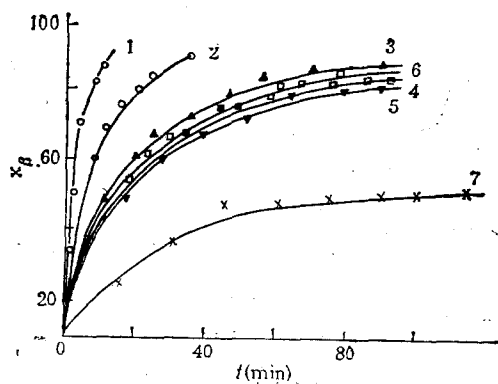


图4 丁二烯转化率与反应时间的关系
条件同图2

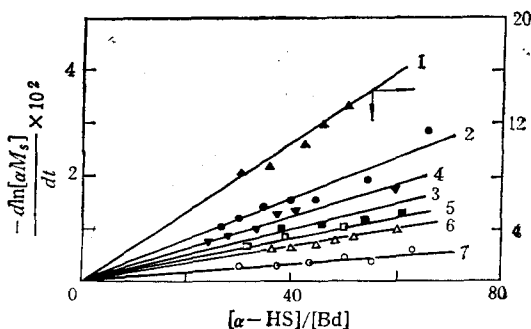


图5 在图3 曲线斜率上升阶段
 α -甲基苯乙烯的消耗速度与 $[\alpha\text{-Ms}]/[\text{Bd}]$ (摩尔比) 的关系
条件同图2.

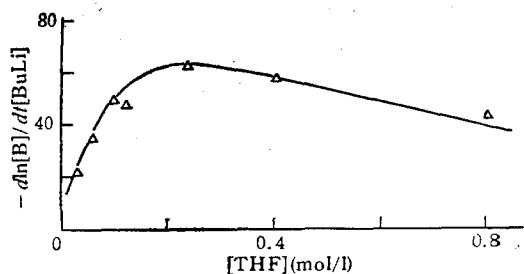


图6 $-\frac{d\ln[B]}{dt} \cdot [\text{BuLi}]_0$ 与 $[\text{THF}]$ 的关系

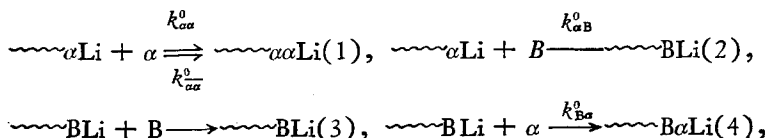
的斜率 ρ 如表 1 所示.

对丁二烯单体, 当其转化率小于 50% 左右时, 消耗速度与单体浓度呈一级动力学关系, 一级反应速度常数 $-\frac{d\ln[\text{Bd}]}{dt} [\text{BuLi}]$ 与 $[\text{THF}]$ 的关系如图 6 所示.

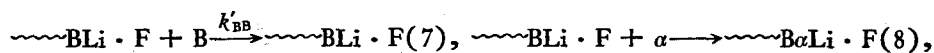
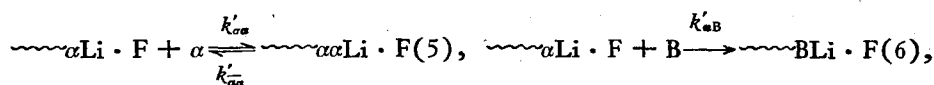
2. 共聚合反应机理

当末端及前末端均为 α -甲基苯乙烯单体单元时, 活性链可能发生解聚, 而仅末端为 α -甲基苯乙烯, 前末端为丁二烯单体单元时, 活性链不发生解聚^[6]. 以及 B 与 α 分别代表丁二烯和 α -甲基苯乙烯. 在较高 $[\text{THF}]/[\text{BuLi}]$ 比条件下, 缔合体的浓度可忽略不计^[3], 以单单体 ($\sim\text{BLi}$, $\sim\alpha\text{Li}$)、络合体 ($\sim\text{BLi} \cdot \text{F}$, $\sim\alpha\text{Li} \cdot \text{F}$) 及二络合体 ($\sim\text{BLi} \cdot 2\text{F}$, $\sim\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F}$) 共同参与的共聚反应历程可描述为:

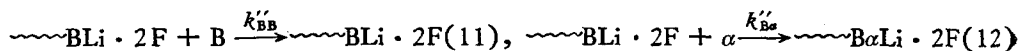
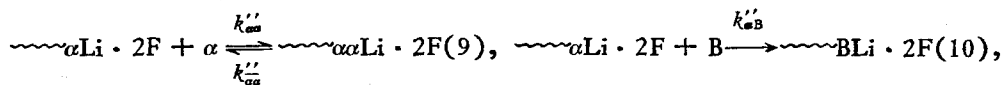
单量体



一络合体

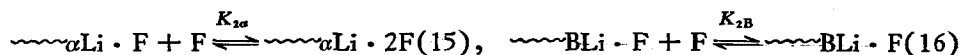
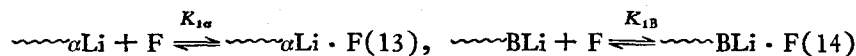


二络合体



式中,例如 $k_{\alpha\text{B}}^0$ 表示单单体 $\sim\alpha\text{Li}$ 与 B 的反应速度常数, $k_{\alpha\alpha}^0$ 表示末端及前末端均为 α 单体单元的单单体 $\sim\alpha\alpha\text{Li}$ 的解聚反应速度常数,余者类推。

活性种之间的平衡关系为:



式中, K_{α} 表示单单体 $\sim\alpha\text{Li}$ 与一络合体 $\sim\alpha\text{Li} \cdot \text{F}$ 之间的平衡常数,余者类推。

根据(13)–(16)式可得:

$$\begin{aligned} [\alpha\text{Li} \cdot \text{F}] &= K_{1\alpha}[\alpha\text{Li}][\text{F}], & [\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F}] &= K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\alpha\text{Li}][\text{F}]^2 \\ [\text{BLi} \cdot \text{F}] &= K_{1\text{B}}[\text{BLi}][\text{F}], & [\text{BLi} \cdot 2\text{F}] &= K_{1\text{B}}K_{2\text{B}}[\text{BLi}][\text{F}]^2 \end{aligned} \quad (17)$$

根据(1)–(12)式和(17)式得 α 的消失速度及 B 的消失速度分别为:

$$-\frac{d[\alpha]}{dt} = A_1[\alpha\text{Li}][\alpha] + B_1[\text{BLi}][\alpha] - \bar{A}_1[\alpha\alpha\text{Li}] \quad (18)$$

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = A_2[\text{BLi}][\text{B}] + B_2[\alpha\text{Li}][\text{B}] \quad (19)$$

其中,

$$A_1 = k_{\alpha\alpha}^0 + k'_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[\text{F}] + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2$$

$$\bar{A}_1 = k_{\alpha\alpha}^0 + k'_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}[\text{F}] + k''_{\alpha\alpha}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2$$

$$B_1 = k_{\text{B}\alpha}^0 + k'_{\text{B}\alpha}K_{1\text{B}}[\text{F}] + k''_{\text{B}\alpha}K_{1\text{B}}K_{2\text{B}}[\text{F}]^2$$

$$A_2 = k_{\text{B}\text{B}}^0 + k'_{\text{B}\text{B}}K_{1\text{B}}[\text{F}] + k''_{\text{B}\text{B}}K_{1\text{B}}K_{2\text{B}}[\text{F}]^2$$

$$B_2 = k_{\alpha\text{B}}^0 + k'_{\alpha\text{B}}K_{1\alpha}[\text{F}] + k''_{\alpha\text{B}}K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2$$

当丁二烯转化率大时,(18)式近似地可化为:

$$-\frac{d[\alpha]}{dt} = A_1[\alpha\text{Li}][\alpha] - \bar{A}_1[\alpha\text{Li}] \quad (20)$$

由于 α -甲基苯乙烯的转化率 $\ll 1$ (见图 3, $X_{\alpha} < 0.02$), 在共聚反应后期, X_{α} 与 t 呈线性关系,如图 3 所示,直线斜率为:

$$\rho = (A_1[\alpha\text{Li}][\alpha]_0 - \bar{A}_1[\alpha\text{Li}]) / [\alpha]_0 \quad (21)$$

实验测得 α -甲基苯乙烯的平衡单体浓度为 3.60, 即:

$$[\text{M}]_{\text{e}} = \bar{A}_1 / A_1 = 3.60 \quad (22)$$

根据(21)与(22)式,可求得 $A_1[\alpha\text{Li}]$ 值和 $\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]$ 值,结果如表 1. 此时 $[\alpha\text{Li}]$ 为:

$$[\alpha\text{Li}] \approx [\text{BuLi}]_0 / (1 + K_{1\alpha}[\text{F}] + K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2) \quad (23)$$

因此,

$$\frac{A_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0} = \frac{A_1}{1 + K_{1\alpha}[\text{F}] + K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2} \quad (24)$$

$$\frac{\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]}{[\text{BuLi}]_0} = \frac{\bar{A}_1}{1 + K_{1\alpha}[\text{F}] + K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2} \quad (25)$$

将表 1 所示不同 (THF) 下的 $A_1[\alpha\text{Li}]/[\text{BuLi}]_0$ 和 $\bar{A}_1[\alpha\text{Li}]/[\text{BuLi}]_0$ 代入 (24) 和 (25) 式, 用矩阵法解线性方程组得到: $k_{\alpha\alpha}^0 = 0.032(\text{l/min} \cdot \text{mol})$ 、 $k_{\alpha\alpha}^0 = 0.222(\text{l/min})$ 、 $k'_{\alpha\alpha} = 0.179(\text{l/min} \cdot \text{mol})$ 、 $k'_{\alpha\alpha} = 0.380(\text{l/min})$ 、 $k''_{\alpha\alpha} = 0.462(\text{l/min} \cdot \text{mol})$ 、 $k''_{\alpha\alpha} = 1.71(\text{l/min})$ 、 $K_{1\alpha} = 3.0(\text{l/mol})$ 、 $K_{2\alpha} = 9.0(\text{l/mol})$ 。

丁二烯转化率小于 50% 左右时, (19) 式可简化为:

$$-d[\text{B}]/dt = A_2[\text{BLi}][\text{B}] \quad (26)$$

因此, 丁二烯的消耗速度与其浓度呈一级动力学关系。此时有:

$$-d\ln[\text{B}]/dt \cdot [\text{BuLi}]_0 = \frac{A_2}{1 + K_{1\text{B}}[\text{F}] + K_{1\text{B}}K_{2\text{B}}[\text{F}]^2} \quad (27)$$

将图 6 所示试验结果代入 (27) 式, 求得:

$$k_{\text{BB}}^0 = 11.5 \text{ l/min} \cdot \text{mol}、k'_{\text{BB}} = 287.0 \text{ l/min} \cdot \text{mol}、k''_{\text{BB}} = 15.5 \text{ l/min} \cdot \text{mol}、$$

$$K_{1\text{B}} = 1.99 \text{ l/mol}、K_{2\text{B}} = 10.25 \text{ l/mol}。$$

$$\text{令 } \bar{k}_\alpha = A_1[\alpha\text{Li}] + B_1[\text{BLi}]、\bar{k}_\alpha = \bar{A}_1[\alpha\text{Li}]、\bar{k}_\text{B} = A_2[\text{BLi}] + B_2[\alpha\text{Li}] \quad (28)$$

则 (18) 和 (19) 式可简化为

$$-d[\alpha]/dt = \bar{k}_\alpha[\alpha] - \bar{k}_\alpha, -d[\text{B}]/dt = \bar{k}_\text{B}[\text{B}] \quad (29)$$

活性种的稳态关系式为:

$$\{k_{\alpha\text{B}}^0[\alpha\text{Li}] + k'_{\alpha\text{B}}[\alpha\text{Li} \cdot \text{F}] + k''_{\alpha\text{B}}[\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F}]\}[\text{B}] \quad (30)$$

体系中所有活性种的浓度之和等于初始引发剂浓度:

$$[\text{BLi}] + [\text{BLi} \cdot \text{F}] + [\text{BLi} \cdot 2\text{F}] + [\alpha\text{Li}] + [\alpha\text{Li} \cdot \text{F}] + [\alpha\text{Li} \cdot 2\text{F}] = [\text{BuLi}]_0 \quad (31)$$

将 (17)、(30) 和 (31) 式代入 (18) 式得:

$$\bar{k}_\alpha = [\text{BuLi}]_0 \left\{ \frac{B_1}{\beta} + A_1 \cdot \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{[\alpha]}{[\text{B}]} \right\} \quad (32)$$

其中 $\beta = (1 + K_{1\text{B}}[\text{F}] + K_{1\text{B}}K_{2\text{B}}[\text{F}]^2) + (1 + K_{1\alpha}[\text{F}] + K_{1\alpha}K_{2\alpha}[\text{F}]^2) \cdot \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{[\alpha]}{[\text{B}]}$ 图 5 结果表明以下两点: 其一, 在 X_{α} - t 曲线 (见图 3) 斜率上升阶段, 存在: $\bar{k}_\alpha[\alpha] \gg \bar{k}_\alpha$; 其二, β 值很大, 即存在 $B_1/\beta \ll A_1 \cdot \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{[\alpha]}{[\text{B}]}$, 因此, 图 5 直线斜率 ρ 取决于:

$$\rho/[\text{BuLi}]_0 = A_1 \cdot \frac{B_1}{B_2} \quad (33)$$

根据前面求得的常数 $k_{\alpha\alpha}^0$ 、 $k'_{\alpha\alpha}$ 、 $k''_{\alpha\alpha}$ 、 $K_{1\alpha}$ 和 $K_{2\alpha}$ 可求得不同 [THF] 下的 B_1/B_2 值, 结果如表 2 所示。 B_1/B_2 值为两种交错增长反应的表现速度常数之比。 B_1/B_2 大于 1 表

明以 B 为末端的活性链的表观活性(单单体、一络合体和二络合体的总贡献)大于以 α 为末端的活性链的表观活性。由表 2 可以看出,以不同单体为末端的活性链的活性大小次序随 $[\text{THF}]$ 的变化而变化。当 $0.06 \leq [\text{THF}] \leq 0.121 \text{ mol/l}$ 时,以 B 为末端的活性链的活性大于以 α 为末端的活性链的活性,而当 $[\text{THF}] < 0.06$ 或 $[\text{THF}] > 0.121 \text{ mol/l}$ 时,以 α 为末端的活性链的活性大于以 B 为末端活性链的活性。

表 2 不同 $[\text{THF}]$ 下的 B_1/B_2 值

编 号	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{THF}](\text{mol/l})$	0.801	0.400	0.242	0.121	0.098	0.061	0.030
B_1/B_2	0.192	0.384	0.914	2.10	5.56	2.41	0.755

参 考 文 献

- [1] Mayo, F. R. and Lewis, F. M., *J. Am. Soc.*, **1944**, 66, 1594.
- [2] Wittmer, P., "Multicomponent Polymer Systems" (Adv. Chem. Series 99) *Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 140—174.
- [3] 穆 经、余丰年、应圣康,高等学校化学学报, **1984**, (6), 889.
- [4] 郭少华、应圣康,华东化工学院学报 **1986**, 12(3), 309.
- [5] 郭少华、应圣康,高等学校化学学报, **1986**, (6), 549.
- [6] Lowry, G. G., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 42, 463.

A STUDY ON ANIONIC COPOLYMERIZATION OF ALPHA-METHYLSTYRENE INITIATED BY $n\text{-BuLi}$ IN CYCLOHEXANE WITH THF AS ADDITIVE

I. Kinetics and Mechanism of Copolymerization

GUO Shaohua, ZHOU Kejian, GAO Ying and YING Shengkang

(Department of Polymer Science, East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT

The kinetics and mechanism of copolymerization of alphas-methylstyrene and butadiene, initiated by $n\text{-BuLi}$ in cyclohexane with THF as polar additive, were in detail investigated. A series of reaction rate constants of various species such as monomeric species, monoetherated species and dietherated species for the propagation and depropagation were calculated from experimental results. The complex equilibrium constants between various species were obtained, too.

Key words Butadiene, Alpha-methylstyrene, Anionic, Copolymerization, Kinetics