

液体端伯氨基聚丁二烯的制备*

王建华 刘海智 杨韵娜 曹居久

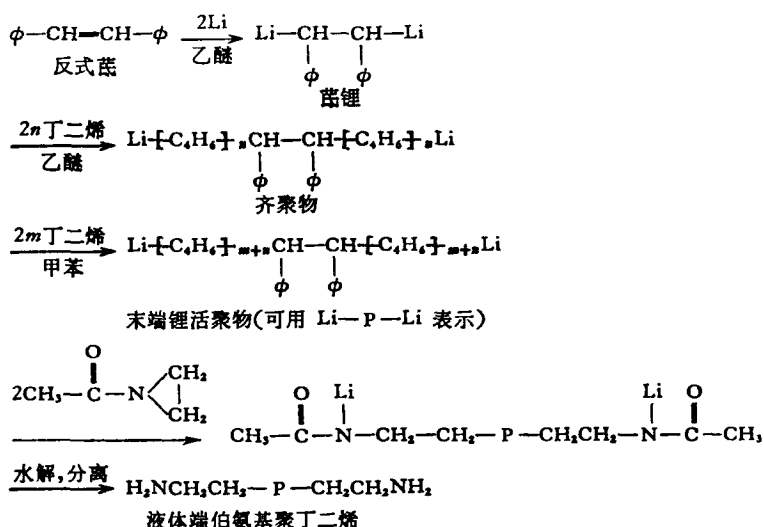
(西北大学化学系)

摘 要

在烃类溶剂中,聚丁二烯基锂用 2—3 倍当量的 N-乙酰氮丙啶处理后,继以水解、分离,从而得到液态端伯氨基聚丁二烯。产物的分子量(约为 3000)和官能度(约为 2)达到预期结果。在聚丁二烯主链中,总 1-4 单元占 90% 以上,其中顺式构型约占三分之一。

用有机碱金属化合物为引发剂的阴离子聚合法制备分子链端含有各种活性官能团的遥爪聚合物,文献已有较多报导^[1]。但链端含有伯氨基的遥爪聚合物报导很少。M. H. Louchex 等人报导他们在研制端伯氨基聚合物时,曾用过氮丙啶、N-溴邻苯二甲酰亚胺和对溴苯胺作终止剂,都归于失败。他们推荐使用对氨基苯甲酸乙酯作终止剂(于 -70℃ 进行终止反应)的路线,并制得了端基为连在苯环上的伯氨基的遥爪聚合物。我们的研究在于合成伯氨基连在脂肪链上的液体聚丁二烯,要求是:分子量在三千左右,官能度为 2,主链 1-4 结构在 70% 以上,顺式 1-4 结构在 20% 以上。我们选用苣锂^[1,3,4,5]为引发剂的阴离子聚合法,先在醚类溶剂中制齐聚物,然后把醚类溶剂换成烃类溶剂,再进行聚合^[6,7,8],用 N-乙酰氮丙啶为终止剂的方法达到了上述要求。

合成路线如下:



* 曾在中国化学会 1978 年年会上宣读,本刊于 1978 年 7 月 25 日收到。

实 验 部 分

原料与试剂

丁二烯的纯化: 丁二烯(99.6% 兰化公司产品,“聚合纯”级)经硅胶柱和分子筛(4 Å)柱干燥,收集在冷却到-15℃的装有分子筛的贮瓶中。

N-乙酰氮丙啶: 按改良 Wenker 法制得氮丙啶^[9,10],再用金属钠干燥数天。将制得的氮丙啶与无水乙醚混合,用新蒸馏过的乙酰氯在-10—-15℃进行酰化^[11,12]。在酰化过程中,氮丙啶必须过量,氮丙啶与乙酰氯的克分子比在2.5—3.5之间,一定要把乙酰氯往氮丙啶溶液中滴加*。酰化后,如有沉淀应当除去,将溶液在室温20毫米汞柱下蒸发1.5小时。所得液体应立即使用。用乙烯酮制取N-乙酰氮丙啶可得较好结果^[12]。

液体端伯氨基聚丁二烯的制备

把干燥的反式苣(m. p. 123—124℃)^[13] 44.2 克和切成小块的金属锂 6 克加到反应瓶中,迅速用高纯氮气净化。在氮气保护下,加入乙醚 800 毫升。搅拌 4—5 分钟,溶液出现红色。再于 20℃ 下反应 3 小时。过滤,测定滤液的活性锂含量^[6],并计量体积。把一定量的该溶液压到净化好的聚合瓶中,在搅拌下,把 126 毫升丁二烯和 120 毫升乙醚的混合物(丁二烯用量视聚合时所选用烃类溶剂而定。在用甲苯或环己烷为聚合溶剂时,使齐聚物的聚合度在 8—10 之间为宜)经加料漏斗,在 0℃ 左右滴加到聚合瓶中。加完后,使温度慢慢升到 20℃,继续搅拌 2.5 小时,然后加 4000 毫升甲苯,减压蒸馏除醚,到蒸出液量为总液量的 5/6 时止,此时醚可排除净尽^[7],聚合瓶剩余液量约为 1000 毫升。再补加 3000 毫升甲苯,将 755 毫升丁二烯和等体积甲苯混合,在不断搅拌下慢慢加入,此时温度不得超过 25℃。必要时冷却,待加完后,在 20℃ 继续搅拌 4 小时。把 80 克(为理论量的 2—3 倍)N-乙酰氮丙啶和等体积甲苯混合,并把聚合溶液升温到 30—35℃,在剧烈搅拌下将终止剂溶液加入。维持上述温度继续搅拌 2 小时。此时溶液呈桔红色。向聚合溶液中加入 200 毫升 10% 的氢氧化钠溶液,迴流水解。然后用水洗涤 3 次。经过硅藻土过滤,离心。减压蒸出溶剂,真空干燥,得液体端伯氨基聚丁二烯成品。

结 果 与 讨 论

我们的研究重点是: (1)寻找在聚合链末端引入脂肪族伯氨基并使官能度为 2 的合成方法。(2)改进聚合物的主链结构。

关于脂肪族伯氨基的引入,我们曾用过氯胺(NH₂Cl)作终止剂的路线和先制成端溴聚丁二烯再与氨基钠(NaNH₂)作用的方法,均未成功。

我们从理论上分析了使用氮丙啶为终止剂失败的原因,由于在终止反应中氮丙啶的 N—H 键比 C—N 键容易断裂,所以 N—H 首先参加链终止反应。元素分析也表明用氮丙啶终止所得聚合物没有含氮。红外光谱图上没有任何含氮基团的吸收峰出现(图 1)。因为绝大多数氮丙啶的开环反应被认为是亲核反应^[14],所以我们认为用 N-乙酰氮丙啶为终

* N-乙酰氮丙啶的制备必须维持碱性条件(即氮丙啶过量)以减少下面副反应的发生^[14]:

$$\text{CH}_3\text{—COCl} + (\text{CH}_2)_3\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CONH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$$

止剂,不但排除了 N—H 参加链终止的可能性,而且 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 的引入也有利于氮丙啶环的开环反应^[4]。所以我们采用 N-乙酰氮丙啶与端锂活聚物反应,待终止反应完成后水解,终于制得了末端连有脂肪族伯氨基的液体聚丁二烯。

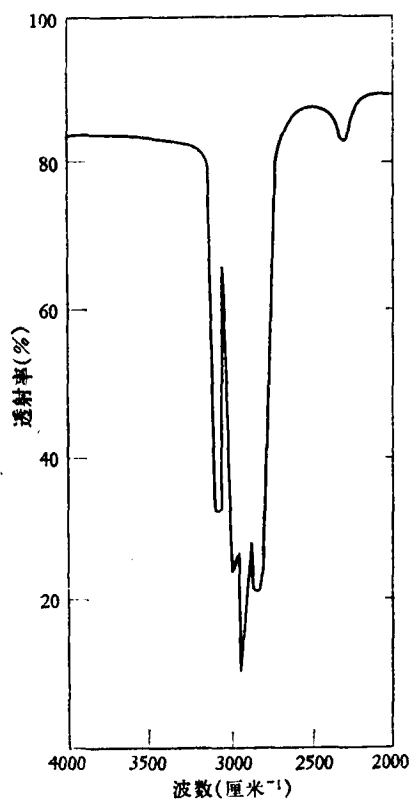


图 1

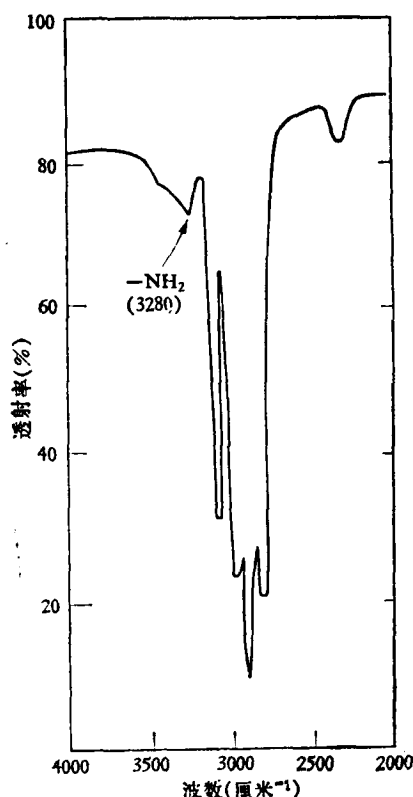


图 2

元素分析、官能团鉴定以及红外光谱证明引入了氨基。红外光谱图中有明显的一NH峰,见图 2。

分子量测定*表明,数均分子量的实测值和计算值一致(见表 1)。用秋加叶夫-切列维齐诺夫活泼氢测定法,测得氨基官能度在 1.85—2.04 之间。为了进一步验证官能度,我

表 1 实测分子量与计算分子量对照

样 号	1	5	6
计算分子量	2800	3500	3500
实测分子量*	2640	3660	3460
官能度	1.91	1.98	1.93

* 用蒸气压渗透计测定。

们用端羟基聚丁二烯的固化剂 TDI $\left(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{C} = \text{O} \right)$ 和 MAPO $\left[\left(\text{CH}_3 - \text{CH} \right)_3 \text{N} - \text{PO} \right]$

作了初步固化实验,其结果与端羟基聚丁二烯接近(表 2)。

表 2 初步固化情况

样 号	官能度	胶量(克)	固化剂及用量(克)	温度(℃)	时间(天)	结 果
1	1.91	3	TDI 0.1398	65	3	较好
			MAPO 0.0581			
13	1.93	3	TDI 0.1406	70	3	较好
			MAPO 0.0620			
11	1.32	3	TDI 0.1441	70	3	未
			MAPO 0.0712			

综上所述,可以较充分的说明,用 N-乙酰氨基丙啉作终止剂能够成功的把伯氨基以氨基乙基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)的形式引到聚丁二烯链端。

有机锂化物(包括活性锂聚合物)在醚类溶剂和烃类溶剂中有不同的存在形式以及在这两类溶剂中聚合反应历程^[16,17,18],在烃类溶剂中丁二烯聚合可得到高的 1-4 结构。为了防止分子量分布变宽,我们选用苣锂为引发剂以加快引发速度,在醚中制备齐聚物,在制成齐聚物后,把醚类溶剂换成烃类溶剂进行聚合。这样可以提高聚合物主链中的 1-4 结构单元含量,并使顺式 1-4 结构含量增高(表 3)。从表中可以看出极微量醚的存在,会使 1-2 结构含量增加。关于反应温度^[18,19,20]、溶剂用量^[6,20]和锂盐的影响^[21]等,文献报导颇多,故不拟讨论。

表 3 醚量与主链结构的关系

样 号	齐聚物	除醚量*	主 链 结 构		
			1-2	顺式 1-4	反应 1-4
1	未	0	80.0	3.9	16.1
2	未	0	56.0	16.7	27.3
3	作	1/4	47.9	17.3	34.8
4	作	1/4	46.2	18.5	35.3
5	作	1/3	41.0	9.5	49.5
6	作	1/3	40.6	14.8	44.6
7	作	2/3	33.7	10.4	55.9
8	作	5/6	8.3	30.5	61.2
9**			26.6	11.8	61.6

* 指将 100 毫升引发剂醚溶液作成齐聚物,再加入 600 毫升烃类溶剂后除去总溶液量的份数。

** 国产自由基聚合法制得的端羟基聚丁二烯。

致谢 本文在写作过程中曾得到西北大学化学系陈运生付教授的审阅帮助,红外光谱承长春应化所和陕西省化工研究设计院协助。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Zelinski, R. P., et al., *U.S. Pat.*, 3, 274, 147.
- [2] Louchex, M. H., et al., *Compt. Rend.*, **252**, 2552 (1961).
- [3] Sidwick, N. V., "The chemical elements and their compounds" Vol. 1. p. 68—83 1952 Ed.

- [4] Zelinski, R. P., et al., *U.S. Pat.*, 3, 109, 871.
- [5] Cleary, J. W. *U.S. Pat.*, 3,048,568.
- [6] 日本特许公报 昭 45—1627.
- [7] Reed, Jr., S. F., *J. Polym. Sci. A-1* 10, 1187—94 (1972).
- [8] Zelinski, R. P., *U.S. Pat.*, 3,377,404.
- [9] Wenker, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2328 (1935).
- [10] Leighton, A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1540 (1947).
- [11] Браз, Г. И., Скородумов, В. А., *Ж. О. Х.*, 26 770 (1956).
- [12] Bestian, H., *Ann.* 566, 234 (1950).
- [13] 上海试剂厂, 反式茚的制备报告, 未发表.
- [14] Weissberger, A., "Heterocyclic compounds with three- and four-membered rings", Part 1, John Wiley and Sons Inc, 1964 p. 526—552.
- [15] Ham, G. E., *J. Org. Chem.* 29, 3052 (1964).
- [16] Bawn, C. E. H., et al., *Quat. Rev.* 16, 361 (1962).
- [17] Jenkins, A. D., "Progress in polymer science", 1967, Ed, Vol. 1 p. 103—24.
- [18] Essel, A., ete al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13, 1869 (1975).
- [19] Kuntz, I., et al., *J. Polym. Sci.*, 42, 299 (1960).
- [20] Hsien, H. L., *J. Polym. Sci.*, A3, 181 (1965).
- [21] Glaze, W., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4437 (1960).

PREPARATION OF LIQUID AMINO-TERMINATED POLYBUTADIENE

Wang Chien-hua, Liu Hai-chih, Yang Yun-na and Jsao Chiu-chiou

(Department of Chemistry, North-west University)

ABSTRACT

By treating α , ω -polybutadienyl dilithium with 2—3 equivalents of N-acetyl aziridine in hydrocarbon solvents and the subsequent hydrolysis and separation, the aminoethyl terminated polybutadiene was obtained. The molecular weight and functionality of the product were determined to be about 3000 and around 2 respectively as expected.

The total 1,4 units in the main chain was found to be over 90%, and the cis-form accounted to be about one third of the 1,4 units.