

苯端基聚异丁烯的合成

—— 1.1-二苯基乙烯对聚异丁烯阳离子端基的封端反应*

曹宪一 王 强 朱 晖 武冠英

(北京化工大学高分子材料研究所 北京 100029)

关键词 异丁烯, 阳离子聚合, 封端反应

为了合成遥爪聚异丁烯, 需对异丁烯(IB)聚合的终止方式进行控制, 但目前通过 IB 的活性阳离子聚合一般只能得到叔氯端基^[1,2]。通过控制终止方式, 即以各种亲核试剂终止 PIB 阳离子, 以期得到预期官能团的尝试, 均告失败^[3]。控制 IB 聚合终止方式的难点在于: ①一般加入的终止剂(封端剂)均为亲核试剂(如醇类、胺类), 这些亲核试剂往往首先与 TiCl_4 等 Lewis 酸反应(或络合), 破坏 Lewis 酸(或使 Lewis 失活); ②由 IB 形成的阳离子极不稳定, 具有反应活性的阳离子相对浓度极低。因此若能找到一种试剂, 本身不与 Lewis 酸反应, 但可与 PIB 阳离子反应, 而且新生成的阳离子较为稳定, 则可望解决终止方式的控制问题。在阴离子聚合合成嵌段共聚物方法中, 常用 1.1-二苯基乙烯(DPE)作为聚合物(如 PS)阴离子的戴帽剂, 以使新生成的、具有较大位阻的阴离子在引发丙烯酸酯类单体聚合时, 避免副反应。在阳离子聚合研究领域, DPE 主要用于研究引发机理的模型反应中^[4], 其它应用还很少报道。本项工作即尝试以 DPE 为封端剂(或带帽剂), 利用其自身不聚合, 且不与共引发剂反应的特点, 若 DPE 可以同 PIB 阳离子反应, 则可以将某种官能团引入 PIB 的末端; 另一方面新生成的阳离子由于含有两个苯基, 较为稳定, 则可能便于进行其他终止方式的控制^[5]。本文主要报道 DPE 对 PIB 阳离子封端反应的特点与机理。

CH_2Cl_2 及正己烷均在 CaH_2 存在下回流干燥。异丁烯(含量大于 99.9%)气体通过 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 的烷烃溶液干燥后冷凝。吡啶(Py)经 KOH 干燥后蒸馏。 TiCl_4 为分析纯试剂。2-氯-2-苯基-丙烷(枯基氯)由 α -甲基苯乙烯与 HCl 反应得到^[6]。DPE 按文献^[7]方法合成。

IB 的活性聚合以枯基氯为引发剂(I)、 TiCl_4 为共引发剂、Py 为给电子试剂、 CH_2Cl_2 与己烷的混合物为溶剂。反应瓶在煤气灯烘烤下抽空、充 N_2 三次, 然后依次加入溶剂、IB、I、Py, 最后加入 TiCl_4 。-80℃ 聚合 30min 后, 加入 DPE 反应 5min, 以少量含 H_2O 的 Py 终止反应。

反应产物经稀 HCl、水洗涤后, 自然挥发溶剂。粗产物经己烷/丙酮体系重沉淀纯化, 真空烘箱 60℃ 干燥至恒重。用 Bruker AC-80 型核磁仪(80MHz)测定纯化产物的

* 1995-09-16 收稿, 1996-01-30 修稿; 国家自然科学基金、国家教委出国留学人员基金资助项目

^1H -NMR 谱, 表征封端效率, CDCl_3 为溶剂, 用 Waters 150 型凝胶色谱仪(GPC) 测定聚合物的分子量, 四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯为基准。

实验表明, PIB 阳离子确实可与 DPE 在低温下快速反应。当 IB 在 -80°C 聚合完全, 加入 DPE 后, 反应体系不到 0.5 min, 即从无色转变为稳定持久的二苯烷基阳离子所特有的深红色。终止反应, 红色消失。从封端后终止产物的 NMR 谱图(图 1), 及对低分子模型化合物的研究^[8], 表明该产物为单端含特殊双键的非对称遥爪 PIB, 其中双键碳上质子的吸收峰位于 $\delta=6.14$ 。并且该反应只能得到含这种端基的 PIB, 而得不到一般 IB 活性阳离子聚合的产物—含叔氯端基的 PIB。这可能是因为反应终止后首先生成的一 $\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}$ 极不稳定, 很容易脱 HCl 形成双键。

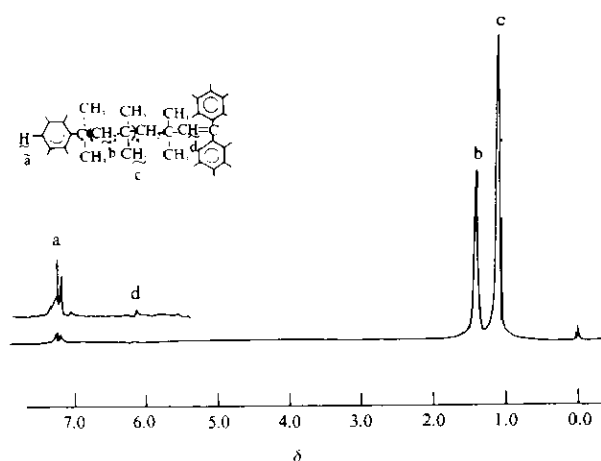


Fig.1 ^1H -NMR spectrum of PIB capped by DPE

δ : (a) 7.15 ~ 7.35; (b) 1.43; (c) 1.12; (d) 6.14

a: 7.15 ~ 7.35; b: 1.43; c: 1.12; d: 6.14

表示)。结果表明(表 1), 影响封端反应的关键因素是温度。当温度为 -30°C 时, PIB 阳离子根本不与 DPE 发生反应; 当温度为 -50°C 时, 部分 PIB 阳离子可与 DPE 反应; 只有当温度低至 -80°C 时, PIB 才能与 DPE 定量反应。在所采用的实验条件范围内, 溶剂极性变化, DPE 与引发剂(I)的相对量对封端效率均无明显影响。从以上结果可以得到下述结论, 只要温度足够低, 即使 DPE 与引发剂仅等摩尔, 就可以实现封端的官能度 $F_n=1(\pm 0.1)$ 。文献报道^[3]DPE 在阳离子聚合条件下自身不能聚合, 但容易二聚, 在本实验中, 即使 DPE 过量, 每一聚合物链也只能同一个 DPE 分子反应。

$$F_n = (B_{\text{OPE}} - B_0) / B_0 \times 2 \quad (1)$$

B_0 : 封端反应前 PIB 中苯基质子的相对含量; B_{OPE} : 封端反应后 PIB 中苯基质子的相对含量

低温有利于封端反应, 可能因为该反应是一可逆的平衡反应。如果该反应为平衡反应, 则对封端反应体系(加入终止剂之前)适当改变温度, 然后终止, 所得官能度应有所变化。为此进行了下述实验。将 IB 在 -90°C 下聚合完全后得到的活性体系, 分装在不同的反应瓶中, 在不同的温度加入 DPE 反应, 并改变最后终止反应的温度, 结果如表 2 所示。可以看出, 在 -35°C 加入 DPE 进行封端反应, 并在 -35°C 终止, 所得产物的

关于溶剂极性、DPE 与引发剂的相对量及温度对封端反应的影响。

由于当混合溶剂(CH_2Cl_2 / 己烷)中 CH_2Cl_2 含量较高时, 不利于 PIB 在低温条件下的溶解, 而另一方面, 己烷含量较高时, IB 聚合所得产物的分子量分布较宽, 所以实验中只对两种溶剂条件感兴趣, 即 CH_2Cl_2 / 己烷为: 40 / 60 及 60 / 40(v / v)。为了定量表征封端效率, 只研究 PIB 分子量较低的条件。通过测定封端反应前与反应后产物的 NMR 谱, 分析苯基的相对含量, 按式(1)计算, 可以得到封端效率(以官能度 F_n

Tab.1 The efficiency of DPE capping at different conditions^a

No	T (°C)	CH ₂ Cl ₂ / Hex (v / v)	[DPE] / [I]	F_n	$M_n \times 10^{-3}$
1	-30 ^b	40 / 60	2	0	3.9
2		60 / 40	2	0	3.9
3	-50 ^c	40 / 60	1	0.6	1.4
4		40 / 60	4	0.4	2.5
5		60 / 40	1	0.6	1.4
6		60 / 40	4	0.5	2.5
7	-80 ^c	40 / 60	1	1.1	3.8
8		40 / 60	2	1.0	3.7
9		60 / 40	1	0.9	3.8
10		60 / 40	2	1.1	3.7

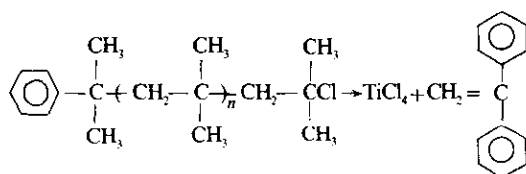
a. IB polymerization, DPE capping and termination at same temperature:

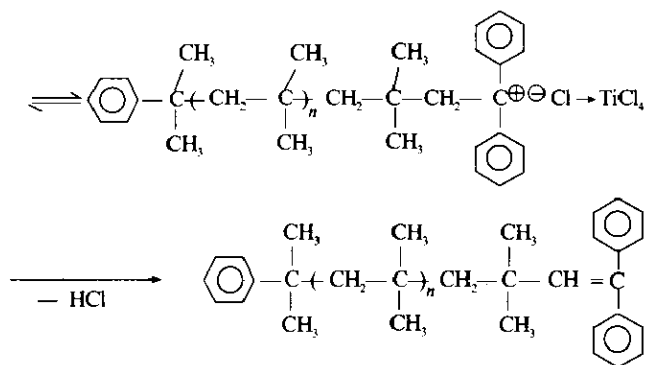
b. [I]=[Py]=0.045mol / l, c. [I]=[Py]=0.09 mol / l, [TiCl₄] / [I]=5 / 1 [IB]=1.89 mol / l, Sol.=25mlTab.2 The effect of the capping and the termination temperature on F_n

No	T_c (°C)	T_t (°C)	F_n
11	-35	-35	0.3
12	-35	-90	0.5
13	-90	-90	1.0
14	-90	-65	1.1
15	-90	-50	0.5
16	-90	-30	0.3

[I]=[Py]=0.09 mol / l, [TiCl₄]=0.49 mol / l, IB=1.4 mol / l,Sol. CH₂Cl₂ / Hex = 40 / 60(v / v)

F_n 较低; 在 -90 °C 进行封端反应, 并在 -90 °C 终止所得产物的 $F_n=1$, 这与前面的结论基本一致. 有趣的是, 将活性聚合体系在 -35 °C 恒温后, 加入 DPE 反应, 然后再将体系冷至 -90 °C 并终止反应所得到的产物, 其 F_n 较高; 而在 -90 °C 封端, -35 °C 终止所得产物的 F_n 较低. 这一结果表明, 在封端反应完成后改变温度, 仍然可以改变封端的官能度, 所以该封端反应确为一可逆的平衡反应. 综合上述结果, 封端反应可用如下反应式表示.





参 考 文 献

- [1] Kennedy J P, Ivan B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Theory and Practice*; New York: Hanser; 1992
- [2] Sawamoto M. *Prog Polym Sci*. 1991, **116**: 111
- [3] Ivan B, Kennedy J P. *Macromolecules*. 1990, **23**: 2880
- [4] Sauvet G, Vairon J P, Sigwalt P. *J Polym Sci Polym Chem*, 1978, **16**: 3047
- [5] 曹宪一, 王 强, 武冠英. *高等学校化学学报*, 1995, **16**(9): 1485
- [6] Kennedy J P, Smith R A. *J Polym Sci Polym Chem*, 1980, **18**: 1523
- [7] *Organic Synthesis. Coll.* 1956, **1**: 226
- [8] 曹宪一, 周心如, 初广成等. 1995 全国高分子学术讨论会论文集, 268

SYNTHESIS OF TELECHELIC POLYISOBUTYLENE — THE REACTION OF 1,1-DIPHENYL ETHYLENE CAPPING ON POLYISOBUTYLENE CARBOCATION

CAO Xianyi, WANG Qiang, ZHU Hui, WU Guanying

(Research Institute of Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In order to synthesize telechelic polyisobutylene, the controllable termination is usually required. This paper reported the reaction of 1,1-diphenyl ethylene (DPE) with polyisobutylene (PIB) cation. It was found that DPE can quickly react with PIB cation at low temperature and form more stable 1,1-diphenyl alkyl cation. The low temperature is favorable for capping reaction, because the reaction is then reversible. The ratio of DPE to initiator have no great influence on the reaction. The unsymmetric telechelic PIB with double bond completely at the chain end was obtained.

Key words Isobutylene, Cationic polymerization, Capping reaction