

研究简报

丁基锂引发的活性宽分布聚双烯烃的合成*

王 佛 松

(中国科学院长春应用化学研究所)

周建清 袁萃明 朱昕然 胡孝东 颜德岳

(同济大学化学系)

用烷基锂引发的丁二烯“活性”聚合,通常只能得到分子量分布较窄的聚合物^[1]。这类聚合物的门尼粘度较高,不易加工,且易冷流。为了解决这些问题,一般是合成分子量分布较宽且有一定支化的聚合物^[2]。但在以往的合成宽分布聚合物的方法中,大多只能得到非“活性”聚双烯烃,因而无法进行“活性”高分子的一些典型反应,如嵌段、接枝及偶联反应。这样,合成“活性”宽分子量分布的聚双烯烃,不仅有一定的实际意义,而且在理论上还可用来验证星形偶联反应动力学理论^[3,4]。本文的目的是企图通过改变引发剂的加入方式和实验条件来获得不同分子量分布的“活性”聚双烯烃。

本工作所用的单体和溶剂均按阴离子聚合要求进行精制及脱氧处理。丁基锂按文献[5]制备。体系中可能存在的微量杂质按文献方法测定^[6]。聚合是在经烘烤及多次抽空充高纯氩气处理的聚合瓶中进行;引发剂在搅拌下用自制的微量匀速进样器加至聚合瓶

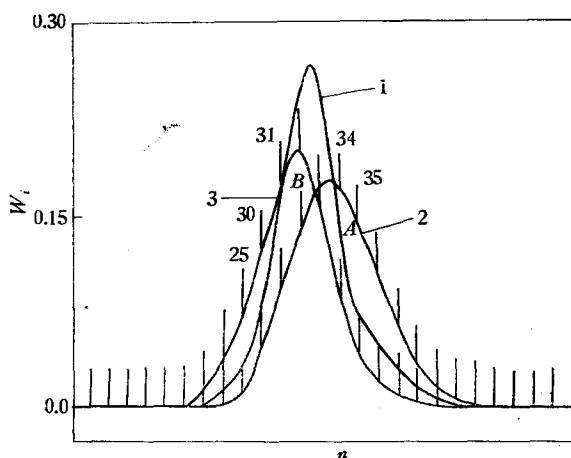


图1 引发剂加入方式及单体转化率对聚异戊二烯分子量分布的影响

1—瞬时加入引发剂 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2$), 转化率=100%; 2—连续加入引发剂 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.0$), 转化率=40%; 3—连续加入引发剂, 转化率=100%。

$[M] = 1.47M$; $[\text{sec-BuLi}] = 1.7 \times 10^{-3}M$, 己烷溶剂, 30°C 。

内,待聚合至所需转化率后,加入含防老剂 264 的乙醇溶液终止聚合反应;所得聚合物在 50℃ 真空干燥至恒重。以甲苯为溶剂,用乌氏粘度计测定聚合物的特性粘度,而聚合物的分子量分布则用国产 NJ 792 型凝胶渗透色谱仪测定。

在烷基锂引发的双烯烃聚合中,宽分子量分布的聚合物通常采用下述三种方法合成:(1)加入链转移剂;(2)使用引发速度较慢的引发剂;(3)连续加入引发剂。第一种方法虽然能非常有效地调节分子量及其分布,但不能获得“活性”聚合物;第二种方法,则加宽效果有限。我们采用第三种方法。从图 1(曲线 1 和 3)的结果可见,选用连续加入引发剂的方法,可使聚异戊二烯的分子量分布明显加宽。曲线 2 和 3 示出不同转化率下测得

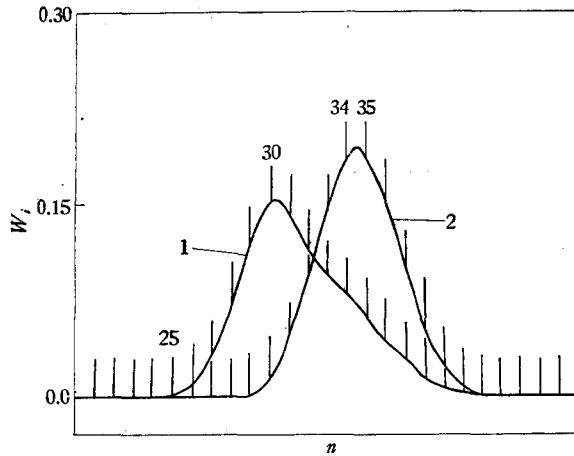


图 2 丁二烯与异戊二烯嵌段共聚前后的分子量分布图

1—聚丁二烯; 2—嵌段共聚物;其它条件同图 1。

的分子量分布曲线。结果表明,随着转化率增高,分布曲线的峰值往大分子方向移动,但峰形保持不变,说明虽然采用连续加入引发剂的方法,仍能保持丁基锂引发的“活性”聚合的特征。

图 2 是等量丁二烯和异戊二烯嵌段共聚前后的分子量分布图。结果清楚地表明,共聚物分子量分布曲线的峰值向大分子方向移动约 5 个级分。众所周知, sec-BuLi 的引发速度相当快,对丁二烯而言,转化率大于 2% 后体系中就不存在未反应的引发剂。因此,在上述体系中,能引发异戊二烯进行聚合的只能是聚丁二烯活性阴离子,而不可能是引发剂本身。这再一次证明连续加入引发剂的聚合也具“活性”聚合的特征。

为了更好地说明在连续加入引发剂的条件下聚合反应仍按“活性”聚合机理进行。我们对聚合反应动力学过程进行了简单分析,并将所得结果与实验数据进行了比较。若本工作研究的聚合是“活性”聚合,那么,对瞬时引发及匀速加入引发剂的过程,有

$$dI/dt = K \quad (1)$$

$$dM/dt = -k_p M (\sum N_n)^{1/3} \quad (2)$$

式中 I 表示引发剂的有效浓度, K 为引发剂的加入速度, k_p 是链增长速度常数, M 代表单体浓度,而 $\sum N_n$ 是体系中总的活性链浓度。(2) 式中的 $1/3$ 是取自 Hsieh 的结果^[2]。

因 sec-BuLi 是瞬时引发剂,所以

$$\sum_n N_n = 1 \tag{3}$$

由初始条件: $I|_{t=0} = 0$ 及 $M|_{t=0} = M_0$, 解方程式 (1) 和 (2) 可得

$$I = Kt \tag{4}$$

$$M = M_0 \exp(-3k_p K^{1/3} t^{4/3}/4) \tag{5}$$

转化率定义为

$$Y = (M_0 - M)/M_0 = 1 - (M/M_0) \tag{6}$$

$$\therefore Y_{\text{理论}} = 1 - \exp(-3k_p K^{1/3} t^{4/3}/4) \tag{7}$$

取异戊二烯在环己烷中 30℃ 聚合的链增长速度常数为 0.096^[7], 并将实验中的 K 及 t 值代入 (7) 式中,便可算得 $Y_{\text{理论}}$ 。表 1 列出三组实验结果与相应的计算值。结果表明,实验值与理论值相符,其偏差不超过实验误差范围。

图 3 列出引发剂加入速度与聚双烯烃分子量分布关系。从图 2 可见,随着引发剂加入速度降低,聚合物的分子量分布逐渐变宽。图 3 的结果还表明,在相同条件下,聚异戊二烯的分子量分布总比丁二烯的宽,这可能是由于异戊二烯的聚合速度要比丁二烯的快所造成的。

表 1 按(7)式计算的转化率与实验结果比较*

实验编号	K (克分子/升)	t (分)	$Y_{\text{实验}}(\%)$	$Y_{\text{理论}}(\%)$
203	7.0×10^{-6}	87.0	43.5	41.1
135	7.0×10^{-6}	120.0	60.1	56.8
129	6.1×10^{-6}	94.0	50.7	43.0

* 聚合条件同图 1

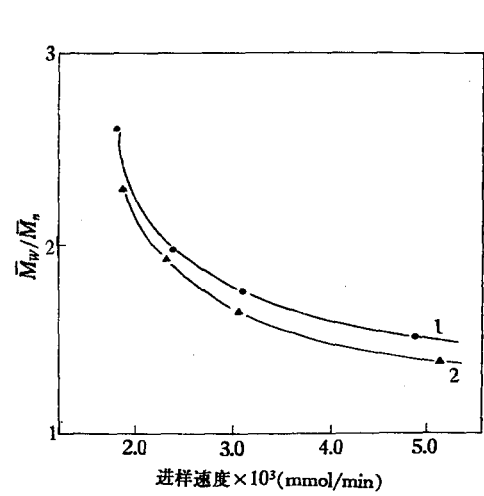


图 3 引发剂加入速度对聚合物分子量分布的影响
--- 聚异戊二烯; -▲- 聚丁二烯

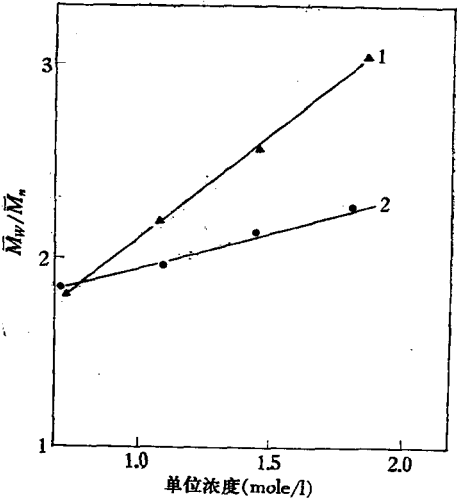


图 4 异戊二烯浓度与聚合物分子量分布的关系
聚合温度(℃): -▲- 50; --- 30.

图 4 列出单体浓度与分子量分布的关系。从图可见,随着单体浓度的增加,分子量分

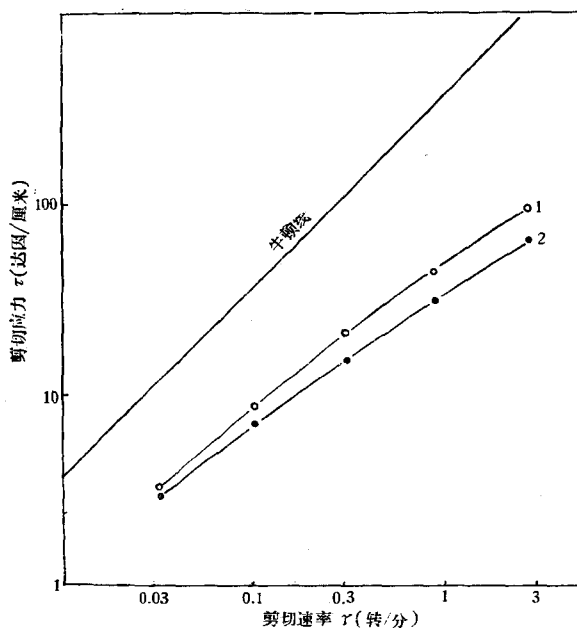


图 5 聚异戊二烯的剪切应力与切变速度的关系

1—— $[\eta] = 1.78$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.24$; 2—— $[\eta] = 1.75$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.00$

布变宽, 且这一作用随着聚合温度的增高变得更为明显。这可能与温度升高聚合速度变快有关。

表 2 Sec-BuLi 加入量对聚异戊二烯分子量分布的影响

实验编号	异戊二烯浓度 (克分子/升)	溶 剂	催化剂量 (毫克分子)	加入时间 (分)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
131	1.1 ⁰	环己烷	0.17 ⁰	85	1.95
135	1.1 ⁰	环己烷	0.24 ⁰	123	3.00
129	1.4 ⁷	己 烷	0.20 ⁰	103	3.00

表 2 列出引发剂加入量与分子量分布的关系。结果表明, 分布随引发剂加入量的增加而显著变宽。

聚合物的流变曲线表明, 分子量分布变宽, 其冷流性能得到一定的改善(图 5)。

致谢: 在实验中曾得到本所四室三组同志和程镡时、金春山、柳希春、张守信同志的热情帮助, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Morton, M. and Fetters, L. *J. Rubber Chem. Techn.*, 1975, 48, 395.
- [2] Hsieh, H. L. *Chemtech*, 1981, 621.
- [3] 颜德岳, 同济大学学报, 1981, (2), 1.
- [4] 颜德岳, 高分子通讯, 1983, (1), 56.
- [5] Gilman, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1575; *ibid.*, 1949, 71, 1499.
- [6] Zelenski, R. P., *J. Polymer Sci., Part A*, 1965, 3, 93.
- [7] Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci., Part A*, 1965, 3, 173.

SYNTHESIS OF LIVING POLYDIENES WITH BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION INITIATED BY BUTYLLITHIUM

WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ZHOU Jiancin, ZHU Xinran, YUAN Cuiming, HU Xiaodong and YAN Deyue

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai)

ABSTRACT

The "living" polydienes with broad molecular weight distribution (MWD) have been synthesized by means of the continuous addition of initiator (sec-Buli). The investigations on the dependence of molecular weight upon conversion, the kinetic analysis on polymerization and the block polymerization of butadiene and isoprene have been made in order to confirm the fact that the detectable termination and transfer reactions are absent in the polymerization with the continuous addition of initiator. It has been found that the MWD of polymer can be controlled and varied over a wide range when the technique of continuous addition of initiator used and polymerization conditions, (such as the initiator amount, its addition rate, monomer concentration and polymerization temperature) changed.