

# 丁二烯阴离子聚合动力学及 活性种的研究\*

刘 炼 顾明初 应圣康

(大连工学院,大连) (华东化工学院,上海)

## 摘 要

本文对于 n-BuLi/2G 引发的丁二烯阴离子聚合动力学数据及产物微观结构进行了解析。建立了动力学模型,提出了聚合反应机理。求得了单量体、一络合体和二络合体的增长速度常数和诸活性种之间的平衡常数以及它们对形成乙烯基结构的贡献。

**关键词** 阴离子聚合、丁二烯、动力学

具有实际应用价值的阴离子聚合是以正丁基锂为引发剂、在非极性溶剂中进行的双烯烃聚合或共聚合。聚合体系中加入少量的给电子试剂能提高反应速度和调节产物的微观结构<sup>[1-3]</sup>。二乙二醇二甲醚(2G)是给电子能力强的试剂。动力学研究曾作过初步报道<sup>[4]</sup>。本文对 n-BuLi/2G 引发丁二烯聚合体系进行了动力学及活性种的研究,以掌握该体系的聚合反应规律。

## 实 验 方 法

实验在全密封高真空( $10^{-6}$ mmHg)条件下进行。物料处理和操作均按 Morton 法<sup>[7]</sup>,但改进了膨胀计下部反应器。反应器分两部:一置引发剂,另一盛单体、环己烷和 2G 混合液,其间用玻璃封口隔开。反应器在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  恒温水浴中预热到聚合温度,然后用搅拌子将隔板打破。用测高仪量膨胀计液面高度 H。聚丁二烯的微观结构用 27-C 型红外谱仪测得。

## 结 果 和 讨 论

### 1. 动力学行为

聚合温度为  $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,  $[\text{n-BuLi}]_0$  为  $6.2 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ , 2G/Li 在 0—160 间变化,测得聚合速度与单体浓度是一级关系(图 1)。因此,聚合速度可写成:

$$-d[M]/dt = k_p[\text{Li}]^* [M] = k_{sp} [M] \quad (1)$$

式中  $[\text{Li}]$  表示  $[\text{n-BuLi}]$ ,  $k_p$  和  $k_{sp}$  分别表示增长速度常数和假一级反应速度常数。

\* 1985年2月6日收到;本文曾于1984年10月中日双边高分子科学与化学会上(北京)展讲。

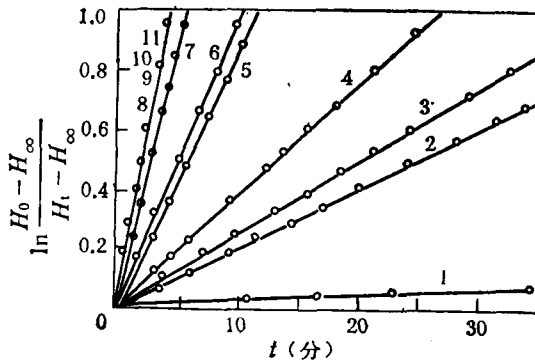


图 1 -  $\int d \ln[M]$  与  $t$  关系

2G/Li: 1(0); 2(0.484); 3(0.669); 4(0.963); 5(4.57); 6(4.93);  
7(9.80); 8(21.32); 9(47.4); 10(100.4); 11(160)

$k_{sp}$  随 2G/Li 的变化见图2。在  $[Li]_0$  相同情况下,  $k_{sp}$  随 2G/Li 增加的变化规律是开始增加较快(0—5), 然后减慢(5—45), 最后基本不变。

控制 2G/Li 不变, 改变  $[Li]_0$ , 测定不同温度下的聚合反应速度。用  $\ln k_{sp}$  对  $\ln [Li]_0$  作图 3, 求得 2G/Li = 1 时, 30°、40° 和 50°C 时反应级数  $\alpha$  值为 0.92, 0.87 和 0.85。

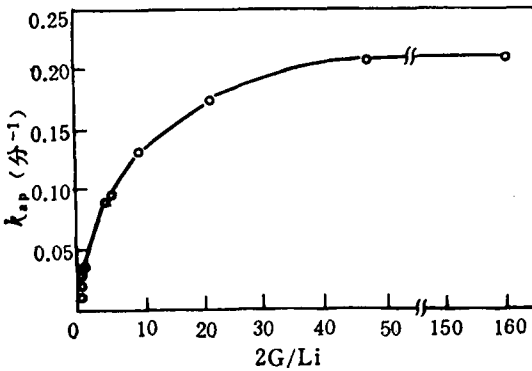


图 2  $k_{sp}$  与 2G/Li 依赖关系

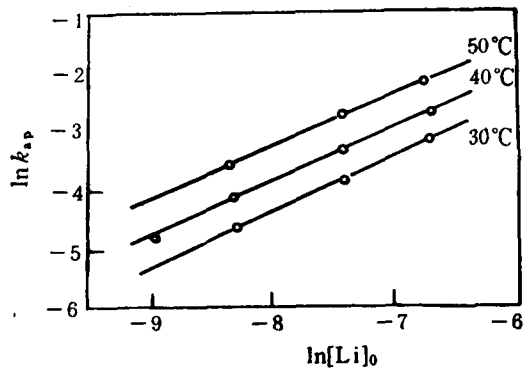


图 3  $\ln k_{sp}$  与  $\ln [Li]_0$  的关系

本研究体系是多活性种体系<sup>[9,10]</sup>, 故(1)式应写成

$$-d[M]/dt = \sum k_j [Li]_j [M] \quad (2)$$

式中  $[Li]_j$  表示  $j$  活性种的浓度,  $k_j$  是它的绝对增长速度常数。由此可见, 式(1)中的  $k_{sp}$  仅是一个表现值。

在  $[BuLi]$  和 2G/Li 固定的条件下, 把不同温度下测得的  $k_{sp}$  代入 Arrhenius 式, 可求得增长反应的表现活化能  $\Delta E_{sp}$  (表 1)。表 1 表明, 2G/Li 相同时, 随  $[Li]_0$  增加,  $\Delta E_{sp}$  略为下降; 而  $[Li]_0$  相同时,  $\Delta E_{sp}$  随 2G/Li 增加而变小。

## 2. 影响聚丁二烯微观结构的因素

产物的微观结构与 2G/Li (摩尔比) 的关系如图 4。

2G 分子含三个氧原子故容易与活性端  $PLi$  形成络合活性种<sup>[8]</sup>。2G/Li 相同 (等于

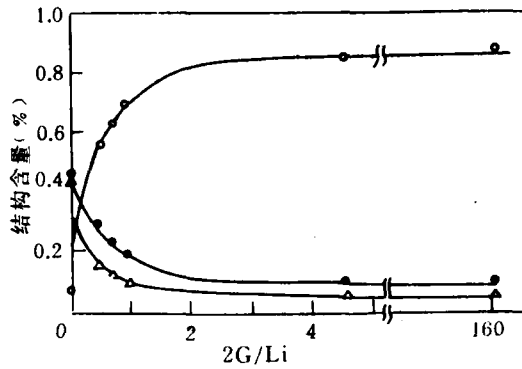


图 4 聚丁二烯微观结构与 2G/Li 关系

$[Li]_0 = 6.2 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ; ○, △, ◻ 分别为乙烯基, 顺-1,4, 反-1,4 结构

表 1 表观活化能值

$[Li]_0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	6.20	12.0	6.2	2.5	6.2	6.2
2G/Li	0	1.0	1.0	1.0	4.9	23
$\Delta E_p$	19.5	9.3	9.9	10.2	7.1	7.4

表 2  $[Li]_0$  对聚丁二烯微观结构的影响 ( $2G/Li = 1$ )

T(°C)	$[Li]_0(\text{M/l})$			$6.2 \times 10^{-4}$			$2.5 \times 10^{-4}$			$1.2 \times 10^{-4}$		
	t	v	c	t	v	c	t	v	c	t	v	c
50	20.6	66.7	12.7	24.1	61.9	14.0	29.9	52.1	18.0			
40	16.0	73.1	10.9	18.1	71.2	10.7	23.6	63.9	12.5	25.5	61.4	13.0
30	10.9	82.0	7.1	12.6	80.6	7.0	18.0	72.6	9.4			

\* t 反-1,4; v 顺-1,4; c 乙烯基.

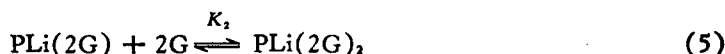
表 3  $[Li]_0$  对聚丁二烯微观结构的影响 ( $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )

$[Li]_0 \times 10^4$ (mol/l)	$[2G]_0 \times 10^4$ (mol/l)	2G/Li	微 观 结 构 (%)*		
			t	v	c
12.2	2.98	0.244	33.0	45.1	21.9
6.16	2.98	0.484	28.3	56.4	15.2
6.26	1.19	0.190	38.0	36.0	26.0
2.48	1.19	0.480	34.0	44.6	22.4
1.27	1.33	1.05	25.6	61.4	13.0

\* t 反-1,4; v 乙烯基; c 顺-1,4.

1), 不同  $[Li]_0$  下合成的聚丁二烯的结构数据列于表 2; 而  $2G/Li$  不等时,  $[Li]_0$  对微观结构的影响见表 3.

表 2 和 3 的数据表明:  $2G/Li \leq 1$  且保持不变,  $v$  随  $[Li]_0$  增加而上升;  $[2G]_0$  不变,  $v$  随  $[Li]_0$  增加而降低. 这是由于体系中存在以下诸平衡关系<sup>[9,10]</sup>:

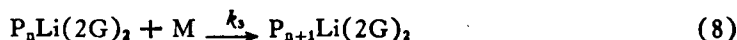
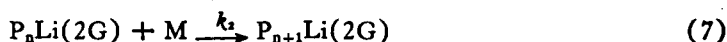


若单单体  $PLi$  主要增长  $C$ , 络合体主要增长  $V$ , 则  $v$  含量近似地取决于体系中  $[PLi(2G)]/[PLi]$  的比值, 或正比于  $K_1[2G]_e$ . 固定  $[2G]_0$ , 随  $[Li]_0$  增加,  $[PLi]$  和  $[PLi(2G)]$  都增加, 但平衡浓度  $[2G]_e$  却随之而降低, 这样可定性解释  $v$  随  $[Li]_0$  增大而下降的实验结果.

当  $2G/Li$  不变时,  $[2G]_0$  随  $[Li]_0$  增加而同步增加, 故  $[2G]_e$  也增大, 所以  $v$  含量是随  $[Li]_0$  增大而提高的.

### 3. 聚合活性种

式(3)–(5)中诸活性种, 除缔合活性种不活泼, 在有足够量的给电子试剂存在时, 可忽略其对增长反应的贡献<sup>[11]</sup>, 其他活性种都参与增长反应<sup>[9]</sup>.



由式(4)–(8), 可推导出动力学关系式:

$$(k_2 - k_1)K_1[2G]_e + (k_3 - k_1)K_1K_2[2G]_e^2 = k_1 - k_1 \quad (9)$$

其中  $k_1' = k_{sp}/[Li]_0$ , 而  $k_{sp}$  应等于  $k_1[PLi] + k_2[PLi(2G)] + k_3[PLi(2G)_2]$ . 分别将不同  $[2G]_e$  及相应的  $k_{sp}$  值代入式(9), 即可解得  $K_1, K_2$  和  $k_1, k_2, k_3$ . 要注意的是  $2G$  为强络合剂, 故  $[2G]_e$  与  $[2G]_0$  差别较大,  $[2G]_e$  可从下式用迭代法求出.

$$[2G]_e = [2G]_0 - \frac{[Li]_0\{K_1[2G]_e + 2K_1K_2[2G]_e^2\}}{1 + K_1[2G]_e + K_1K_2[2G]_e^2} \quad (10)$$

当  $2G/Li < 1$  时, 体系中缔合体的浓度就不能忽略, 必须引入表示缔合体解缔程度  $d$  的修正系数, 此时, (9)、(10)两式可写成:

$$\frac{k_1 + k_2K_1[2G]_e + k_3K_1K_2[2G]_e^2}{1 + K_1[2G]_e + K_1K_2[2G]_e^2} = \frac{k_{sp}}{d[Li]_0} \quad (11)$$

$$[2G]_e = [2G]_0 - \frac{d[Li]_0\{K_1[2G]_e + 2K_1K_2[2G]_e^2\}}{1 + K_1[2G]_e + K_1K_2[2G]_e^2} \quad (12)$$

由(9)–(12)式可求得  $K_1 = 2160 \text{ l/mol}$ ,  $K_2 = 153 \text{ l/mol}$ ,  $k_1 = 0.38 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ ,  $k_2 = 1.9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ ,  $k_3 = 5.9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ .

表 4 列出不同  $2G/Li$  下的  $[2G]_e$ , 各活性种的浓度以及计算得到的  $k_{sp}$  值. 与实测值比较, 吻合程度是很好的. 表 4 还表明: 当  $2G/Li < 1$  时, 缔合体的解缔度随  $2G/Li$

增加而增大,到  $2G/Li = 1$  时,已达 80%,此时络合活性种约占活性种总量 40% 左右。红外研究  $n-BuLi$  与 TMEDA 络合反应,发现在  $TMEDA/Li = 1.0$ ,  $T = 30^\circ C$ ,  $[TMEDA] \sim 0.3 mol/l$  时,  $n-BuLi$  与 TMEDA 的络合度可达 90%<sup>[12]</sup>。本文的结果与它较接近。

表 4 不同  $2G/Li$  下的  $[2G]_0$ , 各活性种浓度与  $k_p$  值( $40^\circ C$ )

$2G/Li$	$[Li]_0 \times 10^4$ (mol/l)	$[2G]_0 \times 10^4$ (mol/l)	$[2G]_e \times 10^4$ (mol/l)	$[PLi] \times 10^4$ (mol/l)	$[PLi(2G)] \times 10^4$ (mol/l)	$[PLi(2G)_2] \times 10^4$ (mol/l)	$d$	$k_p$ (min <sup>-1</sup> )	
								计算	实验
0.448	6.156	0.2980	0.1841	2.709	1.077	0.0304	0.62	0.01937	0.01947
0.669	6.266	0.4192	0.2589	2.655	1.485	0.0590	0.67	0.02481	0.02486
0.963	6.233	0.6002	0.3669	2.646	2.097	0.1180	0.78	0.03374	0.03679
4.57	6.008	2.743	2.155	0.8571	3.895	1.256	1.0	0.09014	0.09087
4.93	6.200	3.058	2.371	0.7763	3.977	1.446	1.0	0.09761	0.0944
9.80	6.053	5.932	5.103	0.2930	3.231	2.529	1.0	0.1263	0.1318
21.3	6.355	13.55	12.51	0.0795	2.150	4.126	1.0	0.1701	0.1721
23.2	6.345	14.75	13.69	0.0685	2.025	4.252	1.0	0.1732	0.1653
47.4	6.278	29.73	28.60	0.0188	1.162	5.097	1.0	0.1932	0.2012
100.4	6.242	62.42	61.23	0.0045	0.6002	5.637	1.0	0.2060	0.2026
160.0	6.197	99.15	97.95	0.0018	0.3866	5.809	1.0	0.2096	0.2097

聚苯乙烯紧离子对的增长速度常数  $k_z$  为  $0.94 l/mol \cdot l$  ( $25^\circ C$ )<sup>[13]</sup>。考虑到苯乙烯聚合速度比丁二烯要快 3—5 倍,则该值与本文测得的单量体增长速度常数属同一数量级。

丁二烯聚合时形成  $c, t$  及  $v$  三种异构体。因此可以把增长反应总速度  $R_p$  分解为它们的分速度之和 ( $r_c, r_t$  及  $r_v$ ):

$$R_p = r_c + r_t + r_v \quad (13)$$

如果忽略缔合体对增长的贡献<sup>[11]</sup>,并把单量体、一络合体和二络合体增长  $v$  结构的贡献分别记为  $x, y$  及  $z$ , 则  $r_v$  还可继续分解成:

$$r_v = x \cdot k_1[PLi] + y \cdot k_2[PLi(2G)] + z \cdot k_3[PLi(2G)_2] \quad (14)$$

$$[v] = \frac{r_v}{R_p} = \frac{x \cdot k_1 + y \cdot k_2 \cdot K_1[2G]_e + z \cdot k_3 \cdot K_1 K_2 [2G]_e^2}{k_1 + k_2 K_1 [2G]_e + k_3 K_1 K_2 [2G]_e^2} \quad (15)$$

单量体主要形成  $C^{[9]}$ , 故  $x \approx 0$ 。  $2G/Li = 160$ , 单量体和一络合体的浓度趋近于 0 (表 4), 体系中几乎只存在二络合活性种,这时,实测的  $v$  为 87%, 故  $z = 0.87$ 。(15) 式可改写为:

$$y = \frac{\{k_1 + k_2 K_1 [2G]_e + k_3 K_1 K_2 [2G]_e^2\} [v] - 0.87 k_3 K_1 K_2 [2G]_e^2}{k_2 K_1 [2G]_e} \quad (16)$$

表 5 不同条件下求得的  $y$  值

$2G/Li$	0.484	0.669	0.963	4.566	21.30	47.40
$[2G]_0 \times 10^4$ (mol/l)	1.84	2.59	3.67	21.55	125	286
$y$	0.828	0.843	0.868	0.858	0.848	0.843

把不同 [2G]<sub>0</sub> 和相应条件下实测的  $[v]$  代入(16)式, 算得的  $\nu$  值见表 5,  $\nu$  平均值为 0.85。这一结果表明: 一络合体与二络合体对聚合速度的贡献虽然不同, 但对形成  $\nu$  结构的作用却基本相同。

### 参 考 文 献

- [1] 高占先、顾明初、应圣康, 合成橡胶工业, 1980, 5(4), 280.
- [2] Cheminat, A., Friedmann, G. and Brini, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17(9), 2865.
- [3] Davidjan, A., Nikolaev, N., Sgonniki, V., Belenkii, B., Nesterow, V. and Erussalimsky, B., *Makromol. Chem.*, 1976, 177(8), 2469.
- [4] Згонник, В. Н., и др, *Высокомол. Соед.*, 1971, В 13, 5 18.
- [5] Morton, M., et al., *J. Polym. Sci.*, 1963, C1, 311.
- [6] 尹秀丽、顾明初、应圣康, 合成橡胶工业, 1983, 6(3), 193.
- [7] Morton, M. et al., *Rub. Chem. Tech.*, 1975, 48(3) 359.
- [8] Antkowiak, T. A., Oberster, A. E., Halasa, A. F. and Tate, D. P., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1972, 10(5), 1319.
- [9] 赛锡高、张鸿金、应圣康, 大连工学院学报, 1981, 20 (增刊 2), 66.
- [10] 高占先、顾明初、应圣康, 高等学报化学学报, 1982, 4(4), 512.
- [11] Меленевская, Е. ю., Згонник, В. Н., и др, *Высокомол. Соед.*, 1979, В21(4), 306.
- [12] Ерусалимский, Б. Л., и др., *Процессы Ионной Полимеризации*, Глава II, Издательства "ХИМ-ИЯ", Ленинград, 1974.
- [13] Bhattacharyya, D. N., Szwarc, M., *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 624.

## STUDY ON KINETICS AND REACTIVE SPECIES IN ANIONIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE INITIATED WITH $n\text{-BuLi}/2\text{G}$

LIU Lian and GU Mingchu

(Dalian Institute of Technology, Dalian)

YING Shengkang

(East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

### ABSTRACT

In the present paper, kinetic and microstructural data obtained from the anionic polymerization of butadiene initiated with  $n\text{-BuLi}/2\text{G}$  in cyclohexane were handled. A kinetic model is then set up and a polymerization mechanism is suggested. The propagation rate constants of monomeric, monoetherate and dietherate complex and the equilibrium constants between those species were calculated and the contribution of different reactive species to the formation of vinyl group in polybutadiene was also evaluated.

**Key words** Anionic Polymerization, Butadiene, Kinetics