

P-配合物对异戊二烯负离子聚合中 3,4 结构影响的研究*

李天一 陈波 吴尚翰 束民泽 管涌** 郑安呐**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室

超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 在四氢呋喃(THF)与环己烷的混合溶剂中,以正丁基锂(n -BuLi)为引发剂,选取 P 配合物(P-complex)为调节剂,实现了异戊二烯(Ip)的负离子可控聚合,得到了高 3,4 结构率的聚异戊二烯(PI)(78.76%)。采用 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物的结构进行了表征和分析,证实了由 n -BuLi 引发的负离子聚合,单体插入离子对之间参与聚合的速率及聚合结构取决于正负离子对之间的尺度,该尺度与单体插入所需求的尺度相当时,插入聚合速率最快,最容易。对 Ip 而言,单体插入离子对之间聚合形成 3,4-PI 时需求的尺度最小。P-complex 由于其同时含有与 Li^+ 同源的锂原子以及空间位阻较大的苯、萘、蒽等基团,可通过改变活性种正负离子对之间的通道尺度,有效地促进 3,4 聚合反应,抑制 1,2 和 1,4 聚合反应,因而有效提高了 PI 3,4 结构率,使得 Ip 的聚合变得可控。相反,升高温度可以增加正负离子对之间的尺度,使得 3,4 聚合结构含量减少,1,4 聚合结构含量增加,但温度越高,反式含量越多。

关键词 负离子聚合, 异戊二烯, 聚合机理, 微观结构

自 1956 年 Szwarc^[1]第一次明确提出负离子聚合是无终止和无链转移反应的活性聚合论断以来,负离子聚合领域取得了长足的发展,成为合成嵌段,星形,梳形^[2,3]和一系列具有高分子量和特殊结构聚合物^[4~7]的重要合成方法。同时,也是合成橡胶最重要的聚合方法之一。通过改变聚合条件,可以明显改变合成橡胶的结构,以满足不同的应用需求。例如,提高聚异戊二烯(PI)中 3,4 结构的比例,则橡胶的电性能、耐水性及耐油性能都可得以提高,其阻水性与阻气性能可接近丁基橡胶,抗湿滑性显著提高,滚动阻力却下降了,生热性等却基本无变化,因而是理想的高性能轮胎的胶料^[8,9]。由于 Ip 在负离子聚合时会同时产生 4 种不同结构,因此对其结构的控制尤为重要。

在非负离子聚合方法合成聚异戊二烯领域,葛建宁^[10]等采用异辛酸铁,三异丁基铝和偶氮二异丁腈在 50℃环己烷溶液中聚合 Ip,其 3,4 结构率仅有 50%;徐召来^[11]等采用正辛醇改性五氯化钼催化体系在不同温度下引发 Ip 聚合反应,其 3,4 结构率也仅有 55%~61%;于涛^[12]等采用钛酸酯/三乙基铝和三乙酰基丙酮铁/三异丁基铝催

化体系聚合时又会产生很严重的凝胶,凝胶质量分数达 16.2%,而单体转化率却只有 14%。采用负离子聚合合成法也有报道。王玉荣等以正丁基锂(n -BuLi)为引发剂,四氢呋喃(THF)与四甲基乙二胺为添加剂,混合环己烷为溶剂合成 PI,得到了 PI 微观结构与聚合条件的关系。金关泰^[13]等以 THF 为溶剂, n -BuLi 为引发剂,利用膨胀计对 Ip 负离子聚合的动力学进行了研究,得到增长反应速率与单体浓度及引发剂浓度均呈一级关系的结果。文献报道^[14]的 Ip 负离子聚合反应,PI 的 3,4 结构率不高于 60%,并且引发体系复杂,难以工业化。近些年来在 Ip 共聚合方面,William^[15]等采用可控自由基聚合和乳液聚合的方法制得了含羟基单体与 Ip 的共聚物;于君^[16]等研究了富勒烯对于聚苯乙烯- b -聚异戊二烯的偶联作用;贺爱华^[17]等使用负载钛系催化剂合成了高顺式反丁二烯- b -异戊二烯嵌段共聚物;Hien^[18]等制备并表征了聚异戊二烯- b -聚苯乙烯- b -聚(3-乙基噻吩)三嵌段共聚物,这些研究为 PI 结构的控制打下了良好的基础。与此同时 Renee^[19]等在聚合反应中添加链转移剂制得遥爪 PI;Fanny 等^[20]和

* 2013-12-31 收稿,2014-02-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 50933002)、国家重点基础研究发展计划(863 计划,项目号 2012AA040306)和上海市重点学科和重点实验室项目(项目号 B502,08DZ2230500)资助项目。

** 通讯联系人,E-mail:yguan@ecust.edu.cn; zan@ecust.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13474

朱寒等^[21]使用稀土催化剂得到高顺式 PI,并研究了反应动力学.这些成果使得人们对于 PI 的功能化和微观结构控制的理解更进了一步.然而迄今为止,如何控制负离子聚合形成的结构,乃至不同单体的竞聚率如何决定的,尚鲜见明确的理论.

本文通过控制负离子聚合过程中活性种正负离子对之间通道的尺度对 PI 的结构进行控制.以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂,THF 为溶剂和极性调节剂,引入一类含有苯、萘、蒽等具有较大空间位阻的有机锂化合物 P 配合物(P-complex)^[22]作为结构调节剂,可以抑制离子对之间的插入通道,实现了 I_p 的负离子可控聚合,并提出了一个正负离子对之间的通道尺度左右负离子聚合的概念.

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化处理

I_p ,聚合级,中国石化上海石油化工股份有限公司,使用前经 CaH_2 回流搅拌 24 h,在高纯氩保护下,40 ℃ 蒸馏 2 次,加入 4 Å 分子筛低温密封保存. THF,分析纯,上海天莲精细化工有限公司,在高纯 Ar 保护下,加入钠丝 66 ℃ 回流 24 h,常压蒸馏取中间馏分,加入钠丝低温密封保存. 环己烷,分析纯,江苏永华精细化学品有限公司,在高纯氩保护下,加入钠丝约 80 ℃ 回流 24 h,常压蒸馏取中间馏分,加入钠丝低温密封保存. $n\text{-BuLi}$ 正己烷溶液:百灵威科技有限公司, $c = 2.4 \text{ mol/L}$,未经处理直接使用. DPE,分析纯,ACROS ORCAINICS 公司,未经处理直接使用. P-complex,为苯酚锂、萘酚锂、蒽酚锂等一类有机锂化合物,本文采用苯酚锂,自制,参见文献[22]. 无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,未经处理直接使用. 氩气,纯度为 99.99999%,使用前流经 4 Å 分子筛柱子除水.

1.2 聚合实验

聚合反应所有试剂经除水处理后,测定其水分含量均低于 8 μg/g. 以三口烧瓶作为聚合反应器进行聚合. 烧瓶依次进行抽真空,烘烤至出现焰色反应,充高纯氩气,如此反复操作 3 次,尽可能除去装置内的水分. 然后在烧瓶内依次加入 32 mL 的环己烷,8 mL I_p 和一定量的 THF,并在水浴中预热 30 min 至所需温度($\pm 0.5 \text{ K}$),加入 0.6 mL $n\text{-BuLi}$,开始计时并反应至设定时间,迅速加入无水乙醇终止聚合. 产物在室温下于通风橱中干燥 3 天,再放入真空烘箱室温干燥,反复充换气

多次,直至恒重,称重计算转化率. 由于采用非极性溶剂环己烷, I_p 的聚合速度相对较慢,在水浴中溶液聚合可以很好地控制温度. 合成路线如图 1 所示(I_p 聚合以 3,4 结构为例).

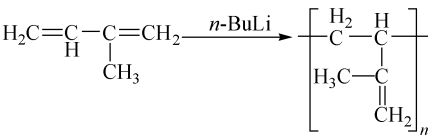


Fig. 1 Scheme of synthesis routes of PI

1.3 测试与表征

1.3.1 水分含量测定

采用瑞士万通有限公司的 831KF 库伦电解水分测定仪检测各试剂的水分. 检测范围, $1 \times 10^{-5} \sim 0.2 \text{ g}$,测量精度, $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ g}$,水分含量测 3 次取平均值.

1.3.2 核磁氢谱

$^1\text{H-NMR}$ 采用德国 Bruker AVANCE400 型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅烷为内标物进行分析.

PI 核磁氢谱图中,如图 2 所示, $\delta = 5.7$ 的峰归属于 $\text{I}_\text{p}1,2$ -加成双键上次甲基氢($\text{s}, -\text{CH}=\text{}$)的化学位移; $\delta = 5.13$ 的峰归属于 $\text{I}_\text{p}1,4$ -加成双键上次甲基氢($\text{s}, =\text{CH}-$)的化学位移, $\delta = 5.0$ 的峰归属于 $\text{I}_\text{p}1,2$ -加成双键上亚甲基氢($\text{s}, =\text{CH}_2$)的化学位移; $\delta = 4.68$ 和 $\delta = 4.76$ 的峰归属于 3,4-加成双键上亚甲基氢($\text{d}, =\text{CH}_2$)的化学位移, $\delta = 1.68$ 的峰归属于与 cis-1,4 加成双键相连的甲基氢($\text{d}, =\text{C}-\text{CH}_3$)的化学位移, $\delta = 1.60$ 的峰归属于与 trans-1,4 加成双键相连的甲基氢($\text{d}, =\text{C}-\text{CH}_3$)的化学位移和与 3,4-加成双键相连的甲基氢($\text{d}, =\text{C}-\text{CH}_3$)的化学位移.

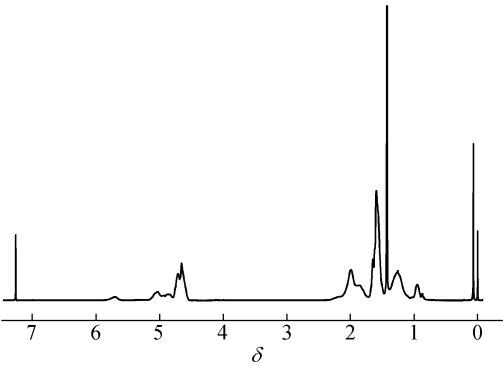


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PI

2 结果与讨论

2.1 极性调节剂和 P-配合物对于异戊二烯微观结构的影响

环己烷是一种非极性溶剂,以环己烷为溶剂对 Ip 进行负离子聚合时,其生成的聚合产物主要为 1,4-PI,含有少量 1,2-PI 和 3,4-PI. 在先前实验中,袁协尧^[23]等做了非极性条件下,*n*-BuLi 引发 Ip 的聚合研究,给出了采用负离子聚合新理论应用于 PI 结构控制的论据. 本文进一步引入 THF 以及 P-complex,研究它们对于 Ip 负离子聚合过程中形成 3,4 结构方面的作用.

图 3 为极性调节剂 THF 与引发剂 *n*-BuLi 的摩尔比(以下简称为:THF/*n*-BuLi)对 PI 3,4 结构率的影响,此时结构调节剂 P-complex 与引发剂 *n*-BuLi 的摩尔比(以下简称为 P-complex/*n*-BuLi)始终固定为 1:1. 从图 3 中可以看出,添加了极性调节剂 THF 后,PI 3,4 结构率大大提高,这正与先前的报道类似^[13~15]. 然而,其后有一个小幅下降并趋于平缓. 该变化趋势与迄今为止一直令人困惑的 THF 对苯乙烯聚合速率的变化非常相似^[24],从而显示了 THF 对单一双键负离子加成的影响规律. THF 作为极性调节剂,由于其氧原子的供电作用,使其围绕 Li^+ 离子,因而能够在一定程度上封堵 PI 活性链正负离子对之间的通道,更利于插入尺度要求较小的 3,4 结构的插入. 1,2-PI,由于甲基空间位阻的缘故,更不利于生成. 在离子对之间的通道距离被充分封堵的基础上,进一步增加 THF 含量,使体系趋于均一化,反而削弱了原先 THF 与 Li^+ 的作用,从而使通道距离又有所增大并趋于平稳,使得 PI 3,4 结构率在

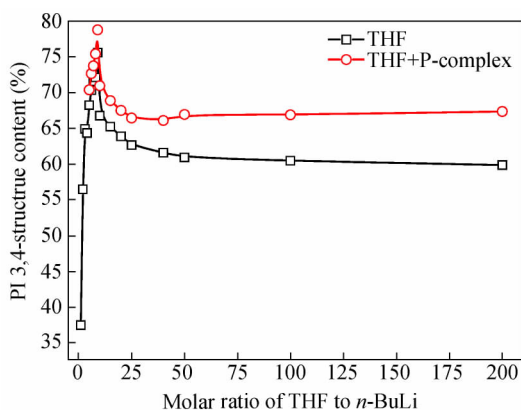


Fig. 3 Relationship between 3,4-structure of PI and added THF

小幅下降后趋于平缓.

此外,在完全相同的条件下添加 P-complex, PI 3,4 结构率有了进一步的提高. 可见由于 P-complex 与 Li^+ 更强的相互作用^[22,23],取 THF 而代之. 又由于 P-complex 有更大的空间位阻,从而进一步挤压了 PI 活性种正负离子对之间通道的尺度,使得通道更适合 Ip 3,4 结构的插入,从而提高了 PI 的 3,4 结构率.

P-complex 是由一个具有苯环结构的供电基团与一个锂原子组成,这个锂原子与活性种中锂离子是同质的,⁷Li-NMR 证实其与活性种正负离子对之间形成如图 4 所示的结构^[23]. P-complex 控制 Ip 负离子聚合主要表现在以下两个方面:(1) 2 种 Li 处于同一个化学环境,表明 P-complex 与 *n*-BuLi 紧密结合在一起,使得 Ip 的聚合反应产生了选择性;(2) P-complex 具有较大的空间位阻,与 Ip 活性种正负离子对作用时,P-complex 配合物可以很好地封堵活性种离子对之间通道,使得通道尺度更适合 3,4 结构插入.

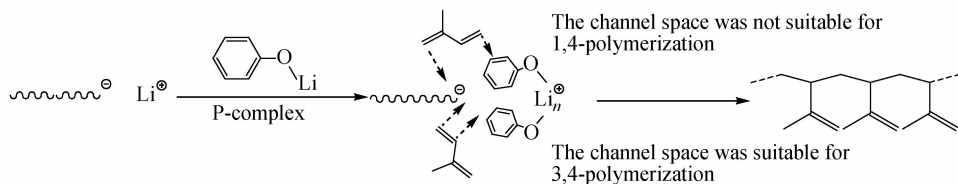


Fig. 4 Interaction mechanism of P-complex and ion pairs

2.2 温度对聚异戊二烯微观结构的影响

为了进一步探讨和验证 P-complex 的作用机理,使用 THF 作为溶剂,设定反应时间为 1 h,产物的转化率接近 100%,得到了 PI 的微观结构与温度的关系如图 5 所示.

由图 5 可见,在不同温度下添加 P-complex, PI 3,4 结构率始终高于不添加 P-complex 的. 这表明了 P-complex 在不同温度下均能够有效压缩通道尺度,增加 3,4 结构率. 与此同时,可以明显发现,随着温度的升高,PI 3,4 结构率和 1,2 结构率

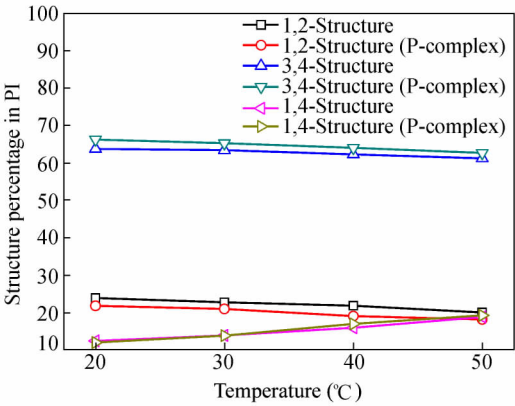


Fig. 5 Relationship between microstructure of PI and temperature

均有的下降趋势,而 1,4 结构率有上升趋势.这与先前研究的结论^[23]一致,是因为随着温度的升高,正负离子对之间通道的距离增大,更加利于插入尺度需求较大的 1,4 结构的插入,而不利插入尺度需求较小的 3,4-PI 和 1,2-PI 的生成.

此外,在所有聚合条件均固定的情况下,温度对于 PI 不同结构产率的影响,毋庸置疑地表明单体以何种结构插入正负离子对之间,取决于正负离子对之间的尺度.

以下对 1,4-PI 的结构进一步进行解析,得到顺-1,4-PI (cis-1,4-PI) 和反-1,4-PI (trans-1,4-PI) 的含量与温度的关系,结果如图 6 所示.

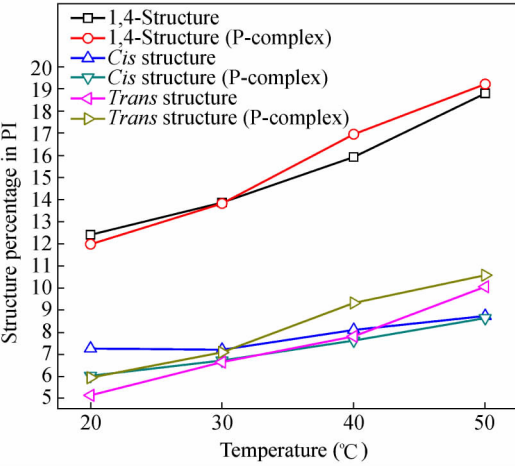


Fig. 6 Relationship between structure percentage in PI and temperature

由图 6 可见,随着温度的增加,PI 1,4 结构率有所增加,这符合之前的论断,即随着温度的增加,正负离子对之间的距离增大,有利于插入尺度要求较大的 1,4 结构的插入,1,4-PI 率随温度上升而提高,与传统报道也相似^[14].不过,随着温度升高,开始时 trans-1,4-PI 的含量还是低于

cis-1,4-PI 的,很显然这是由于在该温度区间顺式 1,4-PI 的构象占优势的原因^[14].但温度升高至 40 °C 以上时,trans-1,4-PI 的含量反而超过 cis-1,4-PI 的,这可能是由于随反应温度的升高,更加有利于生成比较稳定的反式结构的缘故.

从图 6 中还可以看出,P-complex 的加入,抑制了 cis-1,4-PI 的生成,却促进了 trans-1,4-PI 的生成,这表明 P-complex 的加入,更有利于生成比较稳定的反式结构.

2.3 P-complex 用量对异戊二烯微观结构的影响

在先前聚异戊二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段聚合物的负离子合成中,P-complex 可以很好抑制 PMMA 嵌段聚合副反应的发生^[25].在高温本体 SBS 反应挤出聚合实验中也可有效地控制凝胶副反应的发生^[26].因而研究 P-complex 对于 PI 结构的影响很有意义,为此将反应温度设定为 40 °C,在 THF/*n*-BuLi 为 200:1 不变的条件下聚合,PI 的 3,4 结构率如图 7 所示.与图 3 中对比可以看出,THF 的用量对 3,4-PI 结构率的影响较微弱,且很快冲高回落,并于 THF/*n*-BuLi = 50:1 时即达到平衡.但在 THF/*n*-BuLi = 200:1 之后,继续添加 P-complex 后依然可以持续提高 3,4-PI 结构率,可见 P-complex 对活性种离子对的作用远大于 THF,其加入完全可以取 THF 而代之,从而使 3,4-PI 结构率的提升更为有效.

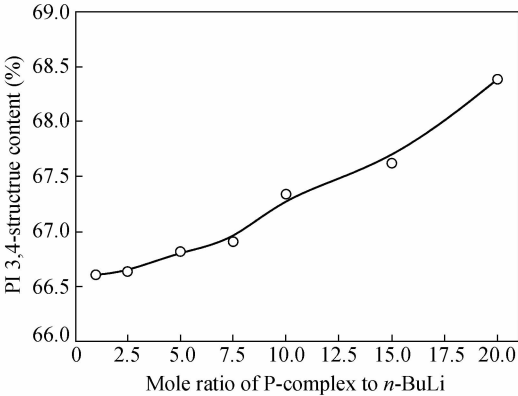


Fig. 7 Relationship between PI 3,4-structure content and added content of P-complex

2.4 引发剂用量对异戊二烯微观结构的影响

设定反应温度为 40 °C, THF/*n*-BuLi = 25:1 以及 P-complex/*n*-BuLi = 1:1 的条件下,3,4-PI 结构率与 *n*-BuLi 用量的关系如图 8 所示.

先前的研究表明,在非极性体系中引发剂 *n*-BuLi 在聚合初期是呈缔合状态的,然而其离子对

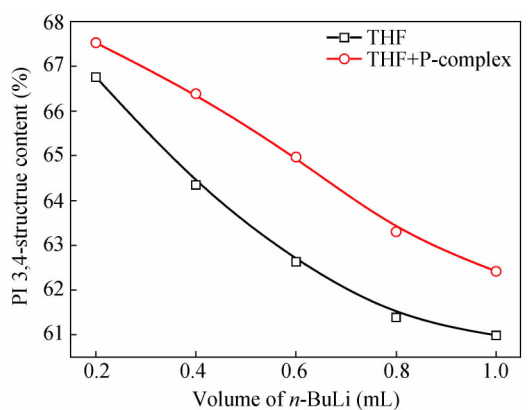


Fig. 8 Relationship between PI 3,4-structure content and added content of *n*-BuLi

间尺度是有益于 1,4-PI 结构生成而不利 3,4 结构生成的. 随着聚合的进行, 活性种逐步解缔合, 离子对间尺度增加, 1,4-PI 结构也增加, 相反 PI 3,4 结构减少. 当引发剂浓度增加时由于缔合度的增加, 离子对间尺度减少, 使 1,4-PI 结构下降, 相反使 3,4-PI 结构略有增加^[23]. 从图 8 可见同样的规律, 虽然 THF/*n*-BuLi = 25:1 保持恒定, 但随着 *n*-BuLi 的增加, THF 却以更多的摩尔数增加, 在单位体积的体系内 THF 的浓度更高, 结果致使活性种解缔合率也提高, 离子对间尺度增加, 从而致使 3,4-PI 结构减少. 但添加 P-complex 一组实验的 3,4 结构率始终高于未添加 P-complex 的一组实验. 进一步表明 P-complex 对于压缩离子对间尺度更为有效.

2.5 P-complex 对于异戊二烯聚合过程中结构的影响

以 THF 作为溶剂, P-complex/*n*-BuLi = 10:1, 反应温度分别为 30 °C 和 20 °C 条件下, 测得 Ip 聚合的时间-转化率曲线, 如图 9、图 10 所示. 其中在图 9 聚合达到 8 min 时, 聚合基本完成. 测得的不加与加 P-complex 聚合物的 M_n 以及 M_w/M_n 分别为 11900, 1.045 以及 8200, 1.047. 从而表明在本文聚合体系下, 完全符合经典的负离子活性聚合.

从图 9、图 10 中明显可以看出, 添加了 P-complex 之后, 在每一个时刻 PI 的转化率都高于不添加的对照组, 多次结果均相同. 这表明了 P-complex 的加入促进了聚合反应. 但是究竟促进了何种结构聚合物的生成, 尚有待进一步探讨.

图 11、图 12 分别为 20 °C 和 30 °C 温度下进行 Ip 的聚合, 以 THF 为溶剂, *n*-BuLi 为引发剂, 分别添加与不添加 P-complex, 所得到的聚合物结

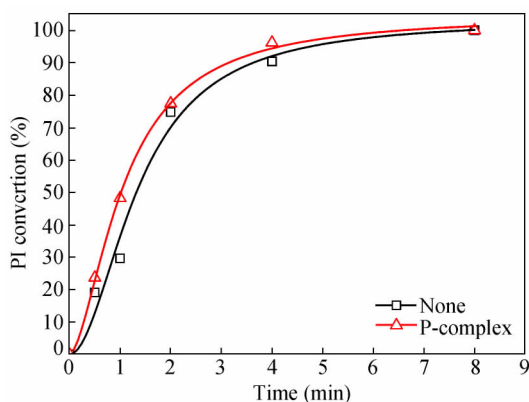


Fig. 9 Time-conversion curves of the polymerization of Ip at 30 °C

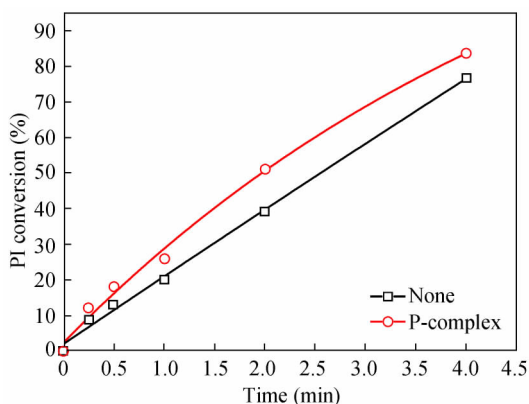


Fig. 10 Time-conversion curves of the polymerization of Ip at 20 °C

构与转化率的对应关系曲线. 可以看到图 11 与图 12 表现完全一致, 添加 P-complex 以后, 均促进了 3,4-PI 结构的生成, 而同时降低了 1,4-PI 和 1,2-PI 结构的生成. 结合图 9 和图 10 可知, 添加 P-complex 以后促进了聚合速率的提高, 其实仅仅只是加倍提高 3,4 结构的聚合速率, 相反降低了 1,4 结构和 1,2 结构的聚合速率. 进一步证实了 P-complex 可以更为有效地压缩正负离子对之间的尺度, 进而有利于插入尺度要求小的 3,4-PI 结构聚合的结论.

此外, 图 11 和图 12 在转化率 5% ~ 20% 区间均呈现一个变化明显的阶段, 然后趋于平衡. 有趣的是, 正如先前的研究发现, 转化率 5% ~ 20% 区间恰恰正好是缔合成六元结构的 *n*-BuLi 引发聚合, 形成了缔合的聚合物活性种, 并进而解缔合成二元缔合体的过程. 而且即便采用 THF 极性溶剂, 也不能令缔合成六元结构的 *n*-BuLi 完全解缔合^[27-29]. THF 与缔合的活性种作用时, 由于缔合的空间位阻作用而令 THF 难以完全阻塞正负离

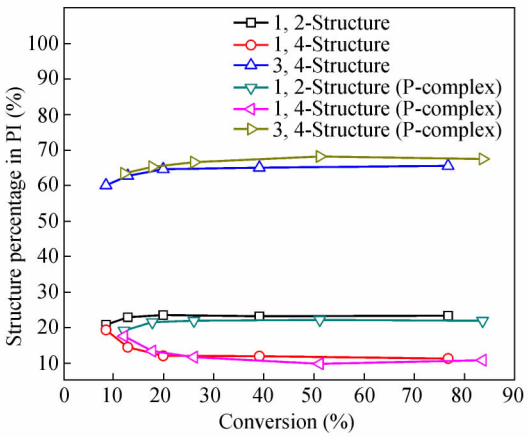


Fig. 11 Relationship between structure percentage in PI and polymerizing conversion at 20 °C with and without P-complex

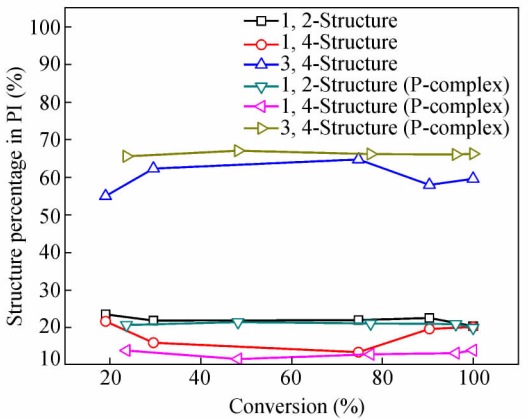


Fig. 12 Relationship between structure percentage in PI and polymerizing conversion at 30 °C with and without P-complex

子对之间的通道,以至于通道的尺度大于解离为二缔合体时的通道的尺度.故而随着反应的进行,缔合的活性种逐渐解缔合,正负离子对之间的通道也逐渐减小,从而导致 3,4-PI 的加速形成,而 1,4 和 1,2 结构迅速下降.

显而易见,当正负离子对之间通道的尺度小

于单体插入需求的尺度时,单体无法插入通道参与聚合.然而从上述包括温度在内各种条件改变导致 PI 不同结构产率可见,正负离子对之间通道的尺度大大超过单体插入所需求的尺度时,同样不利于单体插入通道参与聚合,尺度一定要相当.这意味着单体插入聚合时存在一个电荷转移的过程,只有两者尺度相当时,过程才可能顺利进行.

3 结论

由 *n*-BuLi 引发的负离子聚合,单体插入离子对之间参与聚合的速率及聚合结构取决于正负离子对之间的尺度,该尺度与单体插入所需求的尺度相当时,插入聚合速率最快,最容易.

单体插入离子对之间聚合形成 1,4-PI 时需求的尺度最大,因此增加正负离子对之间的尺度的因素,如升高温度、避免采用可能阻塞正负离子对间通道的极性调节剂等,均可以提高 1,4-PI 的得率.相反,单体插入离子对之间聚合形成 3,4-PI 时需求的尺度最小,因此减小正负离子对之间的尺度的因素,如降低温度、采用极性调节剂等,均可以提高 3,4-PI 的得率.

极性调节剂对于负离子聚合存在着正反两方面的作用.一方面可以促使引发剂及活性种解缔合,从而大大加速聚合反应.但另一方面,由于它们与 Li⁺ 的相互作用,使它们阻塞单体插入离子对间的通道,又起着制约聚合的作用.

P-complex 由于其同时含有与 Li⁺ 同源的锂原子以及空间位阻较大的苯、萘、蒽等基团,因而可与 Li⁺ 紧密结合在一起,甚至可以排开 THF 之类极性调节剂.又因为其较大的空间位阻,从而可以更为有效地约束着正负离子对之间通道的尺度,发挥着超越 THF 的控制负离子聚合的作用.

REFERENCES

1 Szwarc M. Nature,1956,178:1168 ~ 1169
2 Roderic P Q,Taejun Y,Youngjoon L,Jungahn K,Bumjae L. Adv Polym Sci,2000,(1):67 ~ 162
3 Pantazis D,Chalari I,Hadjichristidis N. Macromolecules,2003,(11):3783 ~ 3785
4 Touris A,Mays J W,Hadjichristidis N. Macromolecules,2011,(7):1886 ~ 1893
5 Touris A,Hadjichristidis N. Macromolecules,2011,44:1969 ~ 1976
6 Zhang J,Huang H,Guan Y,Wei D F,Hu F Z,Zheng A N,Xiao H N. J Appl Polym Sci,2010,(5):2566 ~ 2574
7 He Xiaoyan(何晓燕),Zhang Jian(张健),Huang Hui(黄辉),Wei Dafu(危大福),Zheng Anna(郑安呐). J Functional Polym(功能高分子学报),2009,(2):173 ~ 177

- 8 Chen Mine(陈敏娥),Huang Guiqiu(黄贵秋),Xiong Zheng(熊拯),Zhang Yanjun(张艳军). Chemical Reagents(化学试剂),2010,(4):345~348
- 9 Zhang Hexia(张合霞),Ma Ji(马骥),Yao Wei(姚薇),Huang Baochen(黄宝琛). China Elastomerics(弹性体),2008,(6):5~8
- 10 Ge Jianing(葛建宁),Li Bolin(李柏林),Dong Weimin(董为民),Zhang Xinhui(张新惠),Yu Qizhou(于琦周),RenHuijuan(任慧娟),Jiang Liansheng(姜连升),Zhang Xuequan(张学全). China Elastomerics(弹性体),2007,(1):45~47
- 11 Xu Zhaolai(徐召来),Yao Wei(姚薇),Huang Baochen(黄宝琛). China Elastomerics(弹性体),2010,(2):1~5
- 12 Yu Tao(于涛),Huang Baochen(黄宝琛),Yao Wei(姚薇),Ding Haide(丁海德). China Synthetic Rub Ind(合成橡胶工业),2004,(2):122~126
- 13 WuBin(吴滨),Cheng Yu(程钰),Jin Guantai(金关泰). J Beijing Univ of Chem Tech(北京化工大学学报),1997,(1):34~39
- 14 XueLianbao(薛联宝),Jin Guantai(金关泰). The theory and application of anionic polymerization(阴离子聚合的理论和应用). Beijing(北京):China Friendship Publishing Company(中国友谊公司),1990. 89~90
- 15 William M,Gramlich,Grayce T,Marc A H. Polym Chem,2012,3:1510~1516
- 16 Yu Jun(于君),Liang Yuhua(梁玉华),Liu Qingchun(柳庆春),Hua Jing(华静),Chen Dianbao(陈滇宝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(5):749~753
- 17 He Aihua(贺爱华),Yao Wei(姚薇),Jia Zhifeng(贾志锋),Huang Baochen(黄宝琛),Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(1):19~24
- 18 Hien Q N,Mahesh P B,Elizabeth A R,Mihaela C S. Polym Chem,2013,4:462~465
- 19 Renee M T,Robert H G. Macromolecules,2010,43:3705~3709
- 20 Fanny B,Chloe E J,Sanaa S,Marc B,Pascal R,Marc V,Polly A. Dalton Trans,2013,42:790~801
- 21 Zhu Han(朱寒),Bai Zhixin(白志欣),Zhao Jiangwei(赵姜维),Ling Ping(零萍),Wu Yixian(吴一弦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(5):571~579
- 22 Zheng A,Zhang J,Guan J,Hu F,Wei D,Wang S. US patent 8,546,503 B2. 2013-10-01
- 23 Yuan Xieyao(袁协尧),Zhang Jinyu(张晋玉),Wang Ning(王宁),Wu Yang(吴洋),Zheng Anna(郑安呐). J East China Univ Sci Tech(Natural Science Edition)(华东理工大学学报自然科学版),2012,(4):429~435
- 24 Bywater S,Worsfold D J. Canadian J Chem,1962,40:1564~1570
- 25 Wu Yang(吴洋),Chen Bo(陈波),Jin Fangfang(金芳芳),Li Tianyi(李天一),Zheng Anna(郑安呐),Guan Yong(管涌). J Functional Polym(功能高分子学报),2012,(4):62~67
- 26 Zheng Yunlong(郑云龙),Guan Yong(管涌),Jiang Li(蒋锂),Dai Wen(代文),Wei Dafu(危大福),Li Shuzhao(李书召),Zheng Anna(郑安呐). Polym Mat Sci Eng(高分子材料科学与工程),2012,28(7):95~99
- 27 Zheng Anna(郑安呐),Zheng Yunlong(郑云龙),Guan Yong(管涌),Dai Wen(代文),Li Shuzhao(李书召). J Functional Polym(功能高分子学报),2011,24(2):116~124
- 28 Zheng Anna(郑安呐),Chen Bo(陈波),Hu Dihang(胡迪航),Guan Yong(管涌),Wei Dafu(危大福),Li Shuzhao(李书召),Jin Dandan(金丹丹). Chinese J Chem,2013,31(3):393~400
- 29 Hu Dihang(胡迪航),Wu Shanghan(吴尚翰),Li Tianyi(李天一),Zheng Anna(郑安呐) Guan Yong(管涌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(4):563~569

Effect of P-complex on 3,4-Structure of Polyisoprene
during Anionic Polymerization

Tian-yi Li, Bo Chen, Shang-han Wu, Min-ze Shu, Yong Guan*, An-na Zheng*

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Polyisoprene (PI) with high 3,4-structure content (78.76%) was synthesized by anionic polymerization using *n*-BuLi as the initiator and tetrahydrofuran/cyclohexane as the mixed solvent. P-complex was also introduced into the system to improve the controllability of the polymerization. The molecular structure was characterized by ¹H-NMR. Results indicated that when *n*-BuLi was used as the initiator, the polymerization rate and molecular structure of the products were determined by the channel space between the ion pairs. When the channel space was compatible with the requirement for inserting of the monomers, the polymerization rate would be maximum. The channel space required for 3,4 polymerization of isoprene is the smallest. P-complex with same lithium atom as initiator and large steric hindrance can adjust the channel space between the cation-anion pairs. P-complex can partially block the channel space. Therefore, the introduction of a small dosage of P-complex could not only accelerate 3,4 polymerization, inhibit 1,2 and 1,4 polymerization effectively, but also increase the content of 3,4-PI. On the contrary, with the increase of the temperature, the channel space expanded, resulting in the decrease of 3,4-PI content and the increase of 1,4-PI content. The higher the temperature was, the more content of trans-1,4-PI would be.

Keywords Anionic polymerization, Isoprene, Polymerization mechanism, Microstructure

* Corresponding authors: Yong Guan, E-mail: yguan@ecust.edu.cn
An-na Zheng, E-mail: zan@ecust.edu.cn