

研究简报

# 遥爪聚异丁烯的合成

吴一弦\* 张文芝 武冠英 李立新

(北京化工学院高分子材料研究所, 北京 100029)

关键词 阳离子聚合 异丁烯 三氯化硼 遥爪聚合物 引发剂

## 1 引 言

遥爪聚异丁烯的制备主要有2种方法, 即聚合物降解法和链引发转移剂法(Inifer)。通过Inifer技术, 可以得到末端带有叔氯的遥爪聚异丁烯<sup>[1]</sup>, 再由氯端基经有机反应转化为带有不同官能团的遥爪聚异丁烯, 如C=C—<sup>[2]</sup>、羟基<sup>[3,4]</sup>、羧基<sup>[4]</sup>和苯基<sup>[5]</sup>等。

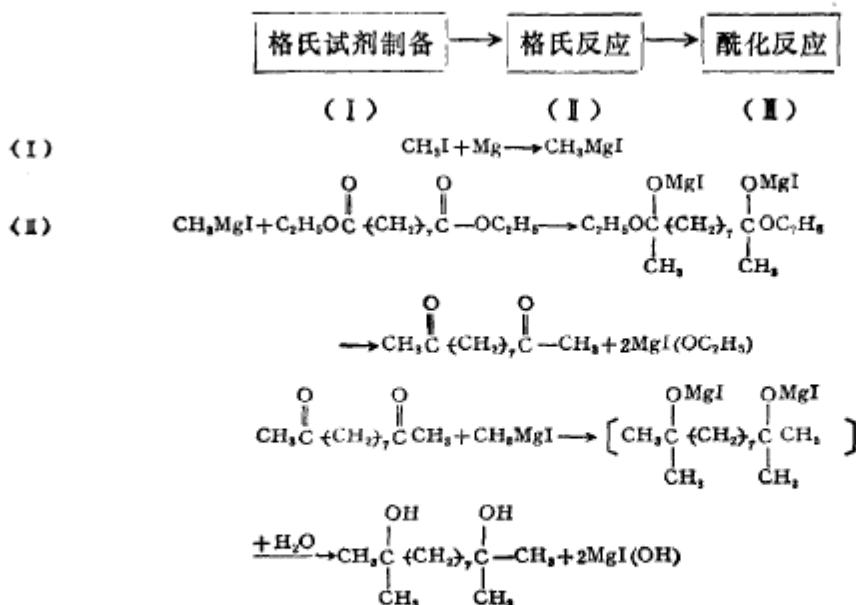
Kennedy等<sup>[6,7]</sup>研究表明, 采用双端或三端引发剂, 可得官能度 $F_n = 2$ 或 $3 \pm 0.1$ 的遥爪聚异丁烯。武冠英等<sup>[8]</sup>研究探讨了合成端氨基遥爪聚异丁烯过程中的环化反应和链转移反应。

本文选用双端直链烷烃叔酯为引发剂, 三氯化硼为共引发剂, 于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中合成线性叔氯遥爪聚异丁烯。

## 2 实验部分

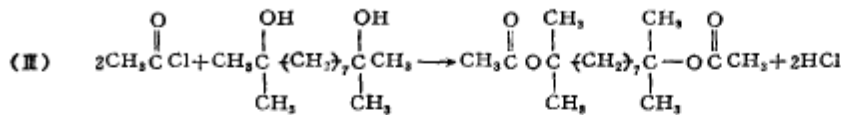
### 2.1 试剂及处理

#### 2.1.1 引发剂的制备 合成路线为



1991-06-29收到初稿, 1991-12-27收到修改稿。

\* 通讯联系人。



2.1.2 三氯化硼 纯度大于99.98%，Koch-Light Laboratories Ltd., Haverhill Suffolk England。

2.1.3 二氯甲烷 A. R., 北京化工厂。经4 Å分子筛浸泡数月，在高纯N<sub>2</sub>保护下，用三异丁基铝回流12h，用前蒸馏。

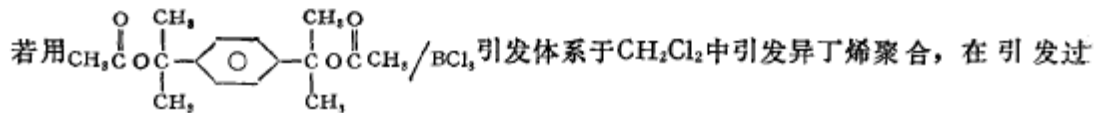
2.1.4 异丁烯 聚合级，含量99.92%，北京燕山石化公司橡胶厂。气体依次通过填充CaCl<sub>2</sub>、CaO、KOH、分子筛的干燥塔后冷凝备用。

### 2.2 聚合物的合成与测试

将反应瓶抽空、烘烤、充氮，反复3次。在高纯N<sub>2</sub>保护下，向聚合瓶中依次加入CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、异丁烯和引发剂，在反应温度下加入共引发剂，反应30min，加甲醇终止反应。将聚合溶液用含1%NaOH的甲醇溶液沉淀，经2次洗涤后，将聚合物真空干燥至恒重，计算转化率。用IR、<sup>1</sup>H-NMR对产物进行表征，用GPC测定产物的分子量及分子量分布。

## 3 结果与讨论

### 3.1 引发剂的选择



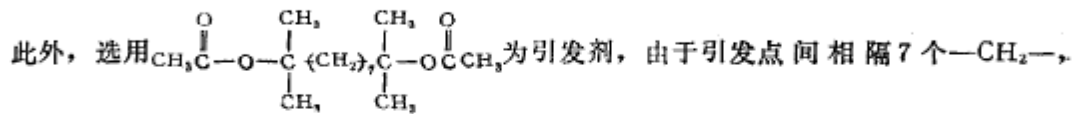
程中部分产生分子内烷基化反应即环化反应，导致所不期望的低分子茛化合物的生成



及产生新的引发活性种“H<sup>+</sup>BCl<sub>3</sub>OAc<sup>-</sup>”，由此引发生成的聚合物链的首端基是

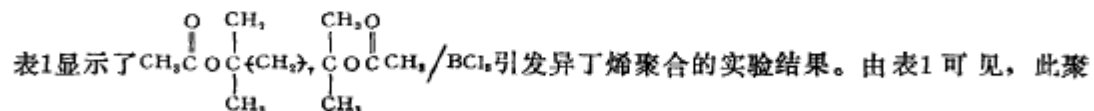
CH<sub>3</sub>—，因而得不到预期的双端氨基遥爪聚异丁烯。若用(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>代替引发剂中的—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—，

因—CH<sub>2</sub>—上的H较稳定，不易失去，故可避免环化反应。

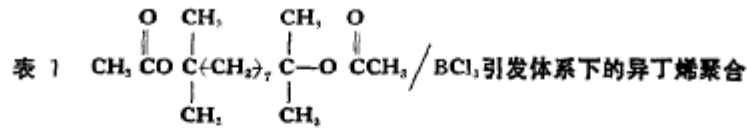


使双端引发聚合时相互影响小，有利于控制分子量及其分布。

### 3.2 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 / \text{BCl}_3$ 引发体系下的异丁烯聚合



合反应产率高，聚合物分子量较低，分子量分布较窄，且GPC谱图为较对称的单峰分布（见图1）。这与引发剂本身的结构有很大关系。为此，将表1与Kennedy等人的实验结果（表2）



序号	引发剂浓度 [I] /mmol·L <sup>-1</sup>	转化率 /%	聚合物数均分子量 $\bar{M}_n$	聚合物重均分子量 $\bar{M}_w$	聚合物分子量分布 $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n^{-1}$	分子链数分布 $\times 10^{-20}$	$I_{eff}$
1	26.0	89.5	1799	3032	1.68	6.33	115
2	52.0	94.7	1570	2547	1.62	7.80	71
3	104.0	100	1185	1888	1.59	11.40	52

条件: [IB]=0.97mol/L, [BCl<sub>3</sub>]=0.26mol/L, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 聚合温度-30℃, 聚合时间30min。

分子链数 =  $\frac{[\text{IB}] \times V_{\text{总}} \times \text{转化率} \times 56 \times 6.02 \times 10^{23}}{(\bar{M}_n - 182)}$ ; 引发效率  $I_{eff} = \frac{[\text{IB}] \times \text{转化率} \times 56}{(\bar{M}_n - 182) \times [\text{I}]} \times 100$

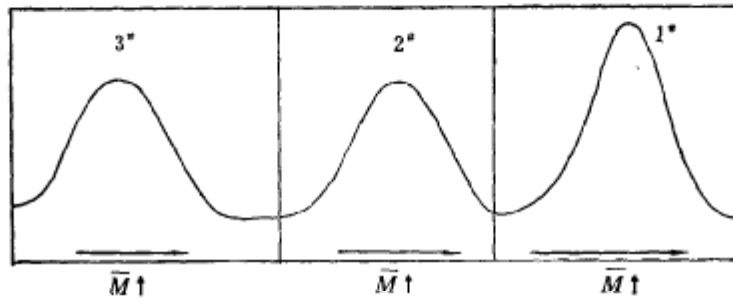
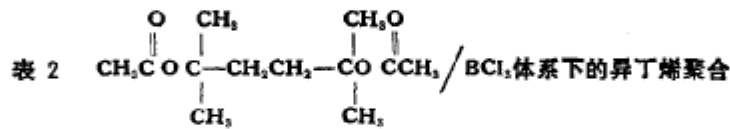


图 1 聚合物的GPC谱图 (THF溶剂, 25℃)

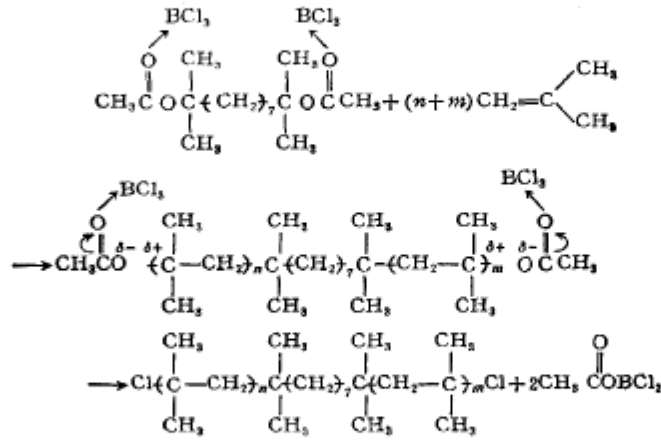
比较, 可以看出, 在其它条件基本相同时, 引发剂中(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>当n=2时的聚合物分子量比n=7时高, 分子量分布比n=7时宽, 而引发效率却比n=7时低许多。这主要是由于n小, 引发点相互影响大, 结果导致引发效率相对低, 分子量分布宽, 而引发中心有效数目少, 使得聚合物分子量相对高。当n超过一定值后, 如n=7时, 两端引发点相距较远, 相互影响小, 各自进行引发增长, 由此可以控制较窄的分子量分布。



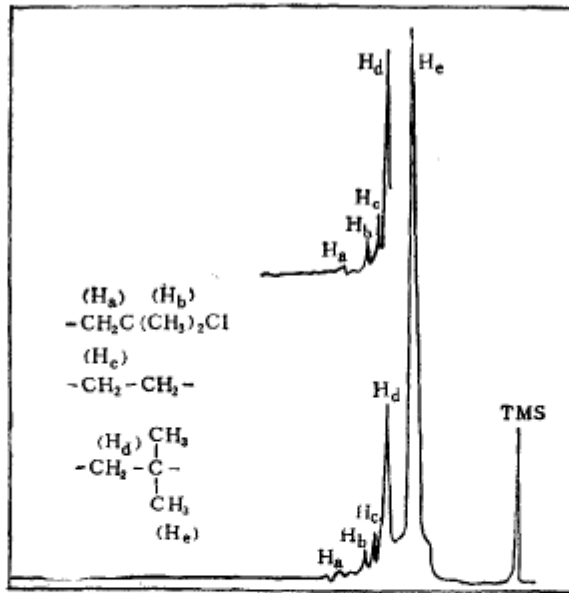
[I] /mmol·L <sup>-1</sup>	转化率 /%	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n^{-1}$	$I_{eff}$
5.6	100	21900	64300	2.9	46
28	100	11499	23500	2.1	18
56	100	7100	13200	1.8	15

条件: [IB]=1mol/L, [BCl<sub>3</sub>]=0.26mol/L, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 聚合温度-30℃, 聚合时间30min。

此外，由表1还可看出，随着引发剂用量增加，聚合产率逐渐增大，分子量逐渐减小，分子量分布维持较窄水平。这是由于当引发剂用量增加，所形成的引发中心数目增多，使得聚合物链数增多所致。但因该反应过程是慢引发快增长过程，引发中心未能同时引发增长，故随引发中心数目增多，引发效率反而下降。聚合反应用式子表示如下



将所得聚合物进行端基分析，结果如图2所示。<sup>1</sup>H-NMR谱图显示，聚合物上无双键基团，即无向单体的链转移反应。且明显存在—CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl基团 (δ<sub>CH</sub> = 1.6 × 10<sup>-6</sup>及δ<sub>CH<sub>2</sub></sub> = 1.9 × 10<sup>-6</sup>)，说明聚合物为叔氯端基遥爪聚异丁烯。此外，谱图上无其它似环化反应产物特征峰，从而可排除环化反应的可能。



化学位移δ

图 2 聚合物的<sup>1</sup>H-NMR谱图

δ<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1.9 × 10<sup>-6</sup>; δ<sub>H<sub>b</sub></sub> = 1.6 × 10<sup>-6</sup>; δ<sub>H<sub>c</sub></sub> = 1.5 × 10<sup>-6</sup>;  
 δ<sub>H<sub>d</sub></sub> = 1.4 × 10<sup>-6</sup>; δ<sub>H<sub>e</sub></sub> = 1.1 × 10<sup>-6</sup>

## 4 结 论

选用  $\text{CH}_3\text{COOC}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\text{-(CH}_2\text{)}_7\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\text{OOCCH}_3/\text{BCl}_3$  为引发体系, 在  $-30^\circ\text{C}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中进行异丁烯聚合,

转化率高, 聚合物分子量低 ( $\bar{M}_n=1185\sim 1799$ ), 分子量分布窄 ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.59\sim 1.68$ ), GPC谱图为较对称的单峰分布。此引发体系引发效率相对高, 无环化反应, 可得到叔氯端遥爪聚异丁烯。

## 参 考 文 献

- 1 Kennedy J P, Smith R A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18:1523
- 2 Kennedy J P, Chang V S C, Smith R A, et al. *Polym Bull*, 1979, 1:575
- 3 Ivan B, Kennedy J P, Chang V S C. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18:317
- 4 Nemes S, Peng K L, Wilczek L, et al. *Polym Bull*, 1990, 24:187
- 5 Kennedy J P, Guhaniyogi S C, Percec V. *Polym Bull*, 1982, 8:563
- 6 Faust R, Nagy A, Kennedy J P. *J Macromol Sci, Polym Chem Ed Chem*, 1987, A24(6):595
- 7 Faust R, Zsuga M, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1989, 21:125
- 8 Wu G Y, Cheng B, Zhao Y X. *Polym Bull*, 1988, 20:229

## SYNTHESIS OF CHLORIDE-TERMINATED TELECHELIC POLYISOBUTYLENE

Wu Yixian, Zhan Wenzhi, Wu Guanying and Li Lixin

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

**Abstract** The synthesis of  $\alpha,\omega$ -di-chloropolyisobutylene has been accomplished by cationic polymerization using 2, 10-dimethylundecane-2, 10-diacetate initiator in conjunction with  $\text{BCl}_3$  co-initiator in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solvent at  $-30^\circ\text{C}$ . The polymers with high conversions, low molecular weight ( $M_w=1185-1799$ ) and narrow molecular weight distribution ( $M_w/M_n=1.59-1.68$ ) could be obtained. Furthermore, the formation of undesirable indanyl structures during initiation could be avoided by using this aliphatic tert-diacetate initiator.

**Keywords** carbocationic polymerization, isobutylene, boronchloride, telechelic polymer, initiator