

含氮试剂调节异丁烯阳离子聚合中 TiCl_4 的反应级数

谭永霞 吴一弦* 武冠英

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 分别研究了在 N,N -二甲基乙酰胺(DMA)、吡啶(PY)或三乙胺(TEA)等不同种类的含氮试剂(ED)存在下, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发异丁烯(IB)阳离子聚合的反应动力学,探讨了在不同 ED 条件下 TiCl_4 浓度对聚合反应的表现增长速率常数(k_p^A)的影响,从而求出了 TiCl_4 在聚合反应中的反应级数。实验结果表明,随着 TiCl_4 浓度的增加,聚合反应转化率增加,聚合速率加快,在添加给电子性强的 DMA、PY 或 TEA 时,聚合速率与 TiCl_4 浓度均呈现一级动力学关系。

关键词: 阳离子聚合;异丁烯;给电子体;动力学

中图分类号: TQ316.323

异丁烯(IB)活性/可控阳离子聚合是 20 世纪 80 年代以后发展起来的,现已成为实现大分子设计的有效手段,对于其聚合反应动力学及其机理的研究有助于更加深入理解活性/可控阳离子聚合的特点,为有效利用活性/可控阳离子聚合技术合成设计高分子提供了理论依据。在 TiCl_4 共引发的 IB 阳离子聚合反应中^[1~6],聚合速率对引发剂浓度均呈一级动力学关系;而对 TiCl_4 的反应级数还存在不同的看法,如研究结果表明^[1~4], TiCl_4 的反应级数为 2,在活性链末端 TiCl_4 以二聚体负离子 TiCl_6^- 形式存在于反离子中。但 Puskas 等人^[5]在以 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/ TiCl_4 /2,2-二叔丁基吡啶(DtBP)体系引发 IB 于己烷/氯甲烷混合溶剂中 -80℃ 下进行阳离子聚合反应中发现,当 $[\text{TiCl}_4]$ $[\text{TMPCl}]$ 时, TiCl_4 的反应级数为 1.38,接近于 1;而当 $[\text{TiCl}_4] > [\text{TMPCl}]$ 时, TiCl_4 的反应级数接近于 2。本文以微量水($[\text{H}_2\text{O}] = 2.29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)为引发剂, TiCl_4 为共引发剂,在分别添加不同种类和特性含氮试剂(ED)的情况下,于 CH_2Cl_2 溶剂中 -30℃ 下进行 IB 阳离子聚合,考察不同 TiCl_4 浓度时聚合反应表现增长速率常数(k_p^A)及聚合反应速率与 TiCl_4 浓度的关系。

1 实验部分

1.1 原料

异丁烯(IB),聚合级,北京燕山石化公司合成橡胶厂,经 CaCl_2 干燥塔后于约 -30℃ 下冷却吸收;四氯化钛(TiCl_4),CP 级,北京市朝阳区化工四厂;二氯甲烷(CH_2Cl_2),AR 级、吡啶(PY),CP 级、三乙胺(TEA),CP 级,北京益利精细化学品有限公司;二甲基亚砜(DMSO),N,N-二甲基乙酰胺(DMA),CP 级,北京化工厂。溶剂和 ED 试剂使用前均在 CaH_2 存在下回流数小时后蒸馏纯化。

1.2 聚合反应及产物表征

配制瓶及聚合反应瓶经真空抽排、烘烤后充氮,重复三次,冷却至反应温度(-30℃),将单体(IB)加入已装有 CH_2Cl_2 溶剂及 ED 的聚合瓶中摇匀,恒温约 20 min 后加入 TiCl_4 开始聚合反应,并在不同反应时间终止聚合反应。聚合产物经碱洗、水洗多次后,于 40℃ 在真空干燥至恒重,由聚合物与单体加入量之比计算转化率。

将聚合物配制成浓度为 2.5 g/L 的四氢呋喃溶液,在 25℃ 流速为 1 mL/min 条件下,用美国 Waters 150C 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定产物的分子量及分子量分布。

2 结果与讨论

2.1 不同 $[\text{TiCl}_4]$ 浓度下聚合反应时间对转化率的影响

在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 引发 IB 进行阳离子聚合反应时,

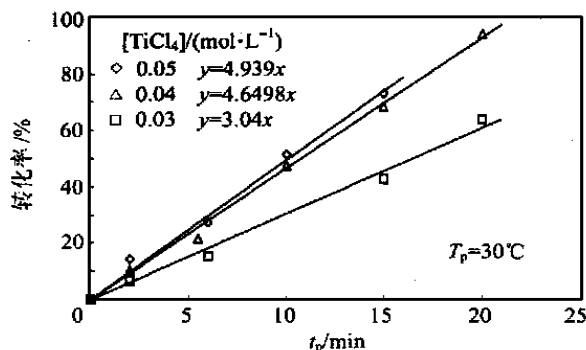
收稿日期: 2001-04-04

基金项目: 中国石化集团总公司基础研究基金资助项目(599016)

第一作者: 女,1972 年生,硕士生

* 通讯联系人

聚合反应速度极快,在 5 s 内转化率已达到 100%,聚合过程太快而难以控制,也给动力学研究带来极大困难。但是,在上述体系中加入 DMA,如图 1 所示,聚合反应速率大幅度降低,转化率随反应时间逐渐增加,并呈现通过原点的线性关系,而且 $[\text{TiCl}_4]$ 增加,转化率提高。这为研究聚合反应动力学及有关 TiCl_4 的反应级数提供有利的实验基础。



$[\text{IB}] = 2.7 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2.29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 溶剂 CH_2Cl_2

图 1 DMA 存在下,异丁烯阳离子聚合的时间-转化率关系曲线

Fig. 1 Time-conversion curves for the polymerization of IB in the presence of DMA

2.2 不同 TiCl_4 浓度时的表观增长速率常数

以 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{ED}/\text{IB}$ 组成聚合反应体系,在特定温度下,影响聚合速度的因素包含有各组分的浓度,聚合反应速度方程可用下式表示

$$r_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p [\text{M}]^m [\text{H}_2\text{O}] [\text{TiCl}_4] [\text{ED}] = k_p^A [\text{M}]^m \quad (1)$$

式中: r_p 为聚合反应速率; k_p 为聚合反应速率常数; $[\text{M}]$ 为单体 IB 的浓度; t 为聚合反应时间, k_p^A 为聚合反应表观增长速率常数。

假设 $m = 1$, 对上式积分得:

$$\ln([\text{M}]_0/[\text{M}]) = k_p^A t \quad (2)$$

若以 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 对 t 作图得到通过原点的直线,则可说明聚合反应速率对单体呈一级动力学关系,该直线的斜率即为聚合反应的表观增长速率常数 k_p^A 。在其它条件不变仅改变 TiCl_4 浓度的情况下,分别测定不同 TiCl_4 浓度下 IB 聚合反应在规定时间内时的转化率,求出在某一时间聚合体系中未反应的单体浓度 $[\text{M}]$,并以 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 对 t 作图,即可得到不同 TiCl_4 浓度下聚合反应的表观增长速率常数 k_p^A 。

图 2 显示在 DMA 存在时,改变 TiCl_4 浓度时所

得到的 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 与反应时间 t 的关系图。由图 2 可以看出:(1)在不同 TiCl_4 浓度下, $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 与 t 的线性关系均基本通过原点,这说明聚合反应速率与单体浓度均呈一级动力学关系;(2) TiCl_4 浓度越高,直线斜率越大,说明聚合反应速度加快,体系中需要足够的共引发剂 TiCl_4 用量来促进引发活性中心产生与相继的聚合反应。

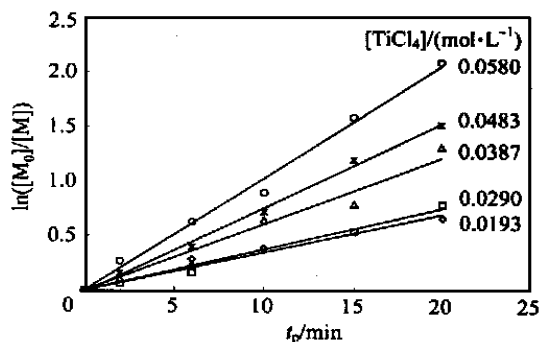


图 2 DMA 存在下,异丁烯聚合的一级动力学关系

Fig. 2 First-order plots for the polymerization of IB in the presence of DMA (Conditions shown as in Fig. 1)

根据上述同样的实验方法,分别求出在添加 PY 或 TEA 为 ED 时,不同 TiCl_4 浓度下聚合反应表观增长速率常数 k_p^A 。

在 3 种 ED 情况下不同 TiCl_4 浓度时分别得到的 k_p^A 结果见图 3 所示。

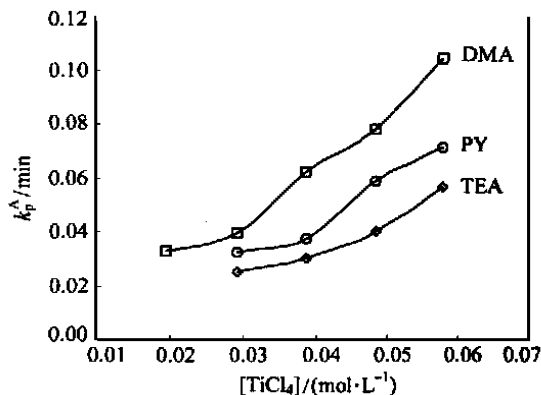


图 3 在不同 ED 存在下 k_p^A 与 TiCl_4 浓度的关系

Fig. 3 Relationship between k_p^A and TiCl_4 concentration in the presence of various ED (Conditions shown as in Fig. 1)

由图 3 可见,在 DMA、PY 或 TEA 强给电子体存在下, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 IB 阳离子聚合反应的表观增长速率常数 k_p^A 均随 TiCl_4 浓度增加而增大,变化的趋势相近。在相同 TiCl_4 浓度下,添加不同

ED 所得到的 k_p^A 的大小顺序为:

$$k_p^A(\text{DMA}) > k_p^A(\text{PY}) > k_p^A(\text{TEA})。$$

2.3 不同 ED 存在下异丁烯阳离子聚合中 TiCl_4 的反应级数

根据方程式(1)得出:

$$k_p^A = k_p[\text{H}_2\text{O}][\text{ED}][\text{TiCl}_4] = k[\text{TiCl}_4] \quad (3)$$

由(3)式两边取对数得出:

$$\ln k_p^A = \ln k + \ln[\text{TiCl}_4] \quad (4)$$

以 $\ln k_p^A$ 对 $\ln[\text{TiCl}_4]$ 作图可以得到一直线,其斜率即为 TiCl_4 浓度相对于聚合反应速率的动力学级数。

图 4 为分别添加 DMA、PY 或 TEA 时, $\ln k_p^A$ 与 $\ln[\text{TiCl}_4]$ 的关系图。图 4 说明三种不同 ED 条件下 $\ln k_p^A$ 与 $\ln[\text{TiCl}_4]$ 均存在好的线性关系,三条直线基

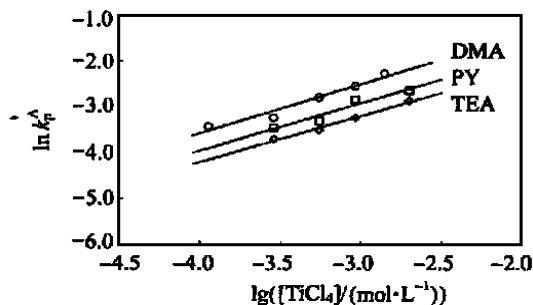


图 4 不同 ED 存在下,异丁烯聚合中 $\ln[\text{TiCl}_4]$ 与 $\ln k_p^A$ 的关系

Fig. 4 Relationships between $\ln[\text{TiCl}_4]$ and $\ln k_p^A$ in IB polymerization in the presence of different ED

本平行。由此可见,在 DMA、PY 或 TEA 为 ED 调节 IB 聚合反应中, TiCl_4 的反应级数相近。聚合反应表观增长速率与 TiCl_4 浓度的关系式及相应体系中 TiCl_4 的反应级数列于表 1。

表 1 不同 ED 存在的体系中, TiCl_4 的反应级数

Table 1 TiCl_4 reaction order in IB polymerization in the presence of different ED

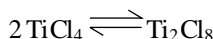
ED	DN	TiCl_4 反应级数	动力学关系式
DMA	27.8	1.067	$\ln k_p^A = 1.067 \ln[\text{TiCl}_4] + 0.6985$
PY	33.1	1.015	$\ln k_p^A = 1.015 \ln[\text{TiCl}_4] - 2.2493$
TEA	61.0	0.991	$\ln k_p^A = 0.991 \ln[\text{TiCl}_4] - 2.5378$

表 1 中的 DN 值(Donor Number)为 ED 的给予数,是衡量给电子试剂亲核性的一种经验性半定量方法, Gutmann 将 DN 定义为五氯化锑与 ED 在非配位性溶剂 1,2-二氯乙烷的稀溶液中生成 1 定 1 络合物的生成焓的负值^[7]: $\text{DN} = -H$ 。ED 的 DN 值

愈高,给电子性越强,它与电子受体(亲电试剂,如本体系中的 TiCl_4)之间的作用愈强。

由表 1 可见,采用给电子能力强($\text{DN} = 27.8 \sim 61.0$)的 3 种 ED(DMA、PY 或 TEA)来调节异丁烯阳离子聚合反应时,反应速率与 TiCl_4 浓度均呈一级动力学关系。实验结果揭示了 ED 给电子能力强,可使 TiCl_4 在聚合反应中以单量体形式参与反应。

TiCl_4 通常倾向于通过分子间缔合作用而形成二聚体:



当 ED 的给电子性较强时,ED 可与 TiCl_4 之间产生强烈的络合作用,减弱了 TiCl_4 分子间的双分子缔合作用,促使四氯化钛二聚体解缔,因而聚合反应速率与 TiCl_4 浓度呈一级动力学关系。

参 考 文 献

- [1] Gyor M, Wang H C, Faust R. Living Carbocationic Polymerization of Isobutylene With Blocked Bifunctional Initiators in the Presence of Di-tert-Butylpyridine as Proton Trap. J Macromol Sci Pure Appl: Chem, 1992, A29: 639 ~ 653
- [2] Storey R F, Choate K R. Kinetic Investigation of the Living Cationic Polymerization of Isobutylene Using a *t*-Bu-*m*-DCC/ TiCl_4 / 2,4-DMP Initiating System. Macromolecules, 1997, 30: 4799 ~ 4806
- [3] Storey R F, Chisholm B J, Brister L B. Kinetic Study of the Living Cationic Polymerization of Isobutylene Using a Dicumyl Chloride / TiCl_4 / Pyridine Initiating System. Macromolecules, 1995, 28: 4055 ~ 4061
- [4] Storey R F, Shoemaker K A. Kinetic Investigation of the Living Cationic Polymerization of Isobutylene Initiated by 2-Chloro-2,4,4-Trimethyl Pentane. Polym Prepr, 1995, 36(2): 304 ~ 305
- [5] Puskas J E, Lanzendorfer M G. Investigation of the TiCl_4 Reaction Order in Living Isobutylene Polymerizations. Macromolecules, 1998, 31: 8684 ~ 8690
- [6] Storey R F, Donnanley A B. TiCl_4 Reaction Order in Living Isobutylene Polymerization at Low $[\text{TiCl}_4]:[\text{Chain End}]$ Ratios. Macromolecules, 2000, 33: 53 ~ 59
- [7] 赖尔卡特. 有机化学中的溶剂效应. 唐培堃, 谢周, 陈之基, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1987

(下转第 43 页)

啮合区作用时的数值解法结果和实验值有相近的走向,计算结果与实验结果更加接近。

本文采用能量法计算啮合区对同向双螺杆挤出熔融过程的影响,并将其与熔融过程的非啮合区模型相结合,对解决啮合区与非啮合区间关系这一理论研究中的难点提供了一个新的思路。

参 考 文 献

[1] 郭奕崇,朱复华,闫宝瑞,等.同向双螺杆挤出熔融过程

中物料运动的多样性.北京化工大学学报,1998,25(3):44~48

[2] 徐秉业.塑性力学.北京:高等教育出版社,1988.319

[3] 蒋泳秋.塑性力学基础.北京:机械工业出版社,1981

[4] 余同希.塑性力学.北京:高等教育出版社,1989

[5] 郭奕崇,朱复华.同向双螺杆挤出熔融过程的平动模型.塑料工业,1999,27(2):36~40

[6] 郭奕崇,闫宝瑞,周志军,等.同向双螺杆挤出结晶型粒料非啮合区熔融过程模型.北京化工大学学报,1999,26(3):41~45

Disposal of the intermeshing region effect on melting procedure in co-rotating twin-screw extrusion theory study

GUO Yi-chong LI Qing-chun YAN Bao-rui

(Institute of Plastics Machinery & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The disposal of the intermeshing region effect is one of difficulties in the theory study on co-rotating twin-screw extrusion. This paper calculated this effect interms of a method called "Energy Method", and introduced the effect to the melting model on screw zone of co-rotating twin-screw extrusion procedure. It is showed that the calculated results are close to the experimental results.

Key words: twin-screw extrusion; melting procedure; intermeshing zone

(上接第 39 页)

Reaction order of TiCl_4 in cationic polymerization of isobutylene in the presence of the reagents containing nitrogen

TAN Yong-xia WU Yi-xian WU Guan-ying

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The kinetic study of the cationic polymerization of isobutylene (IB) using $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ initiating system in the presence of the reagents containing nitrogen (ED) in CH_2Cl_2 solvent was conducted at -30°C . The reaction order with respect to TiCl_4 was investigated in the polymerization of IB when different EDs, such as pyridine (PY), N,N-dimethylacetamide (DMA), or triethylamine (TEA) was added respectively. The experimental results show that the conversion and polymerization rate increase with TiCl_4 concentration. A first-order dependence on TiCl_4 concentration was observed in the presence of DMA, PY or TEA with high donorcity.

Key words: cationic polymerization; isobutylene; electron donor; kinetic