

遥爪型端双氯基聚1,2-丁二烯的合成

李天虎 金关泰

摘 要

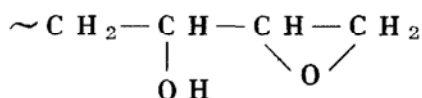
本文主要叙述以萘锂为引发剂, 抽余油为溶剂, 丁二烯为单体, 三聚氯氰(CNCl)₃为终止剂, 合成遥爪型端双氯基聚1,2-丁二烯的研究; 与此同时, 还探讨了(CNCl)₃作为偶联剂的实验结果。此外, 对合成的高聚物分子结构, 采用紫外、红外、元素分析及GPC等进行了详细的论证工作。

一、引 言

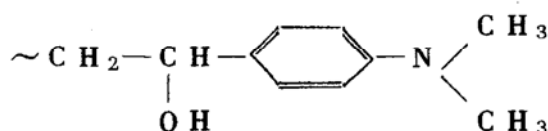
液体橡胶最早出现于四十年代末期, 五十年代又出现了带活性官能团的液体聚合物^[1]。以后随着火箭导弹技术和粘合剂的发展, 国外对此领域的研究显得日趋重视。所谓“遥爪型预聚物”(telechelic prepolymers)是指聚合物两端各带一个活性官能团的低分子量产物, 是液体橡胶中最重要的一类^[2]。从工业生产角度来看, 目前主要是指端羟基聚丁二烯(简称丁羟胶)和端羧基聚丁二烯(简称丁羧胶)两大类而言。因为它们不仅性能较好, 而且原料丁二烯也较便宜^[3]。至于其他种类的遥爪型预聚物, 则一般以理论研究为主。

遥爪型预聚物主要用自由基和阴离子聚合两种方法合成^[4]。后者虽工艺要求较严, 成本相对较高, 但优点也较多: 不仅可以进行“化学计量”聚合, 借以严格控制预聚物的分子量、分子量分布, 同时可以调节聚合物的微观结构和保证平均官能度 \bar{f} 等于2^[5]。此外, 根据聚合物链末端活性基团C-Li键的特点, 可选用各种不同的合适终止剂与之反应, 以获得相应的不同端基遥爪型预聚物, 从而达到“量体裁衣”即所谓“高分子的分子设计”的目的^[6]。

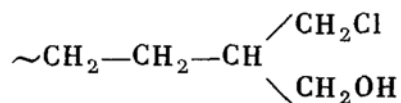
目前的遥爪型预聚物, 主要是高分子链两端为各带一个相同的活性基团, 如一OH、一SH、一COOH、一Br等的低聚物, 其分子量一般在5000以下。在同一高分子链两端带不同基团的预聚物, 至今似乎未见报导; 至于两端各带两个不同的活性基团的产物, 文献已有数例。如使活性聚丁二烯与缩水甘油醛进行终止反应, 酸化后的产物不仅含环氧基, 还含有端仲羟基^[7]:



用对-二甲基氨基苯甲醛, 可将活性聚丁二烯转化为既含羟基又含端叔氨基的遥爪型聚丁二烯^[8]:



如果以环氧氯丙烷为终止剂，酸化后则可得在分子链两端同时各带一个羟基及一个氯原子的遥爪型产物^[9]：



本文的内容，与上述所有遥爪型预聚物不同，而是以三聚氯氰为终止剂，获得了两端各带两个氯原子的端双氯基聚1,2-丁二烯，其平均官能度 \bar{f} 为4，如控制 $(\text{CNCl})_3$ 用量，则后者可作为偶联剂，产物除两端各含双氯原子外，主链中根据 $(\text{CNCl})_3$ 用量的不同，尚可含不同程度的氯原子个数，即“多爪”型预聚物，其 $\bar{f} > 4$ 。由于萘锂引发剂是在极性溶剂THF中制备，所以预聚物的微观结构以1,2-结构为主。

二、实验部分

1. 原料来源及处理方法

本试验所用的原料有：金属锂、丁二烯、抽余油、四氢呋喃、萘、高纯氮和 $(\text{CNCl})_3$ 。其中 $(\text{CNCl})_3$ 是晨光化工研究院的工业产品，经萘锂引发剂处理后使用。其他原料的来源及处理方法见文献^[10]。

2. 实验方法

1. 引发剂的制备及浓度测定

本实验所用的引发剂是萘锂复合物，其制备方法可参见文献^[10]。

2. 聚1,2-丁二烯的合成

本实验以萘锂为引发剂、抽余油为溶剂来制备聚1,2-丁二烯，其详细内容参见文献^[10]。

3. 遥爪型端双氯基聚1,2-丁二烯的合成

将 $(\text{CNCl})_3$ 溶于THF中，配制成~40%的溶液，然后把活性聚1,2-丁二烯溶液吹入此溶液中，根据所设计的分子结构来调节反应温度和 $(\text{CNCl})_3$ 溶液用量。所得产物经沉淀、洗涤、干燥后备用。

3. 分析鉴定

1. 气相渗透仪：用来测定聚合产物分子量；

2. 红外光谱仪：用来测定遥爪型端双氯基聚1,2-丁二烯的微观结构；

3. 凝胶渗透色谱仪：用来测定聚合产物的分子量和分子量分布；

(上述三种仪器及测定方法可参见文献^[10])。

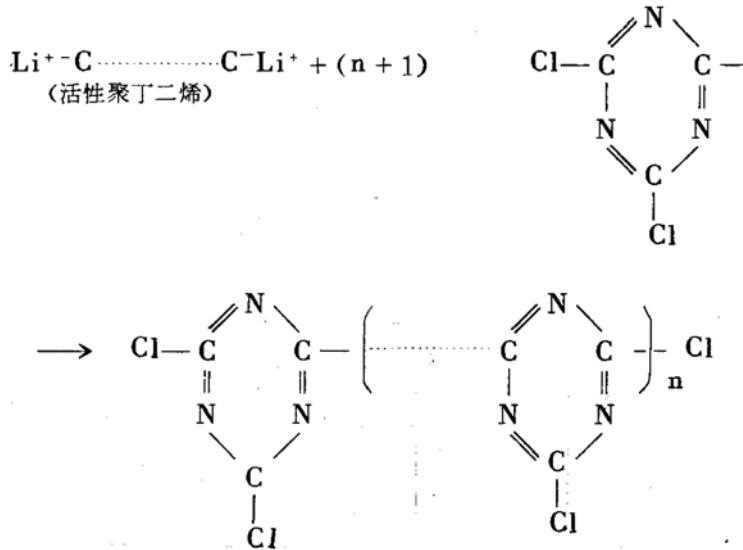
4. 紫外光谱仪：用来测定遥爪型预聚物的微观结构。型号为Specord UV VIS，东德产品；溶剂为环己烷；浓度为1mg/ml。

5. 聚合产物中氮含量的测定——采用凯达尔法^[11]。首先将聚合终止或偶联产物置于凯氏烧瓶中，加入浓硫酸煮沸使之分解，分解产物 NH_3 用水蒸汽蒸出，并用硼酸溶液吸收，然后以标准盐酸滴定生成的硼酸铵溶液，根据所消耗的盐酸体积计算氮含量。

6. 聚合产物中氯含量的测定——采用汞液滴定法^[11]。将聚合物在氧气中燃烧，其分解产物被过氧化氢和氢氧化钾混合溶液吸收，其中的氯则定量地转化为氯离子。在 $\text{pH} \cong 3.5$ 时，以二苯基卡巴腓作指示剂，用硝酸汞标准溶液滴至此溶液呈红紫色时即为终点，根据当量关系计算氯含量。

三、结果和讨论

我们加(CNCl)₃于活性聚丁二烯溶液中,出发点是作终止剂使用的,结果制备出了下列多种含氯的高1,2-结构的聚丁二烯产物:



当 $n = 1$ 时, (CNCl)₃作为活性聚丁二烯两端的终止剂,结果得到遥爪型端双氯基产物;当 $n \geq 2$ 时, (CNCl)₃作为偶联剂,可获得除两端外,主链上尚含有一个以上的氯原子的产物,此反应实际上是(CNCl)₃和活性链间的交替缩聚。上述产物中除生成 $n = 1$ 和 $n \geq 2$ 的产物外,还可能产生交联结构,这相当于(CNCl)₃与活性链之间的体型缩聚。

1. 结构鉴定

1. 紫外光谱

图1是(CNCl)₃终止产物的紫外谱图。文献(12)对于小分子噁环以环己烷为溶剂时所出现的吸收带和本实验合成的(CNCl)₃终止产物所出现的吸收带列于表1中。

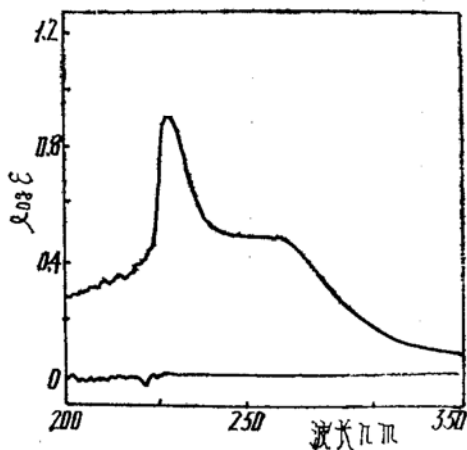


图 1

表 1 噁环的紫外谱带数据

化合物	波 长	λ_{\max} , nm	λ_{\max} nm
		222	272
(CNCl) ₃ 终止产物		225	263

显然,由于(CNCl)₃终止的聚1,2-丁二烯端基结构与噁环不完全相同,前者有助色基团氯原子存在,使得谱带有所移动。

2. 红外光谱

图 2 和图 3 分别为聚 1,2-丁二烯和 $(\text{CNCl})_3$ 终止的聚 1,2-丁二烯的光谱图。两图相比, 后者还分别在 840 、 1490 、 1540 、 1700cm^{-1} 处出现了四条谱带。文献(13)指出: $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩

振动出现在 $1640\sim 1690\text{cm}^{-1}$, 烷基取代三嗪 $\left(\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} -\right)$ 的面外振动出现在 $1350\sim$

1460cm^{-1} , 三嗪环的面外振动出现在 $800\sim 820\text{cm}^{-1}$ 。由于氯取代和大分子链取代作用的结果, 致使这些谱带分别出现在上述区域(参见表 2)。

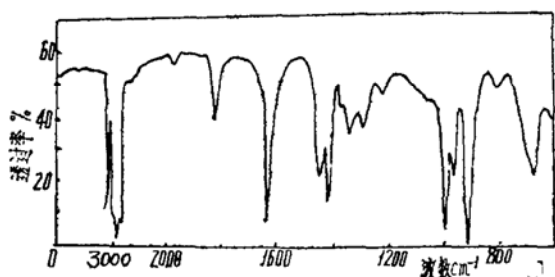


图 2 聚 1,2-丁二烯的红外谱图

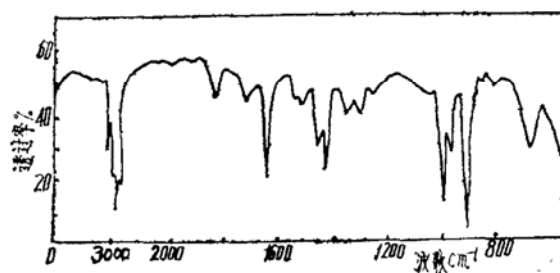


图 3 $(\text{CNCl})_3$ 终止的聚 1,2-丁二烯光谱图

表 2 嗪环的红外谱带数据

化合物	波数 cm^{-1}	基团	C = N			
			$\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} -$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$
** $\text{H}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} -\text{H}$ H			1690—1640	1560—1520	1480—1350	820—800
*** $\sim\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} -\text{Cl}$ Cl			1700	1540	1490	1490

* R 为烷基; ** 此组数据为文献值; *** 此组数据为本文作者的实测值。

2. 分子量和分子量分布

1. 以 $(\text{CNCl})_3$ 为终止剂

把活性聚丁二烯溶液加至 $(\text{CNCl})_3$ 溶液中, 并使 $(\text{CNCl})_3$ 用量大于活性聚丁二烯的当量, 可得到设计分子量和实测分子量相符的产物(参见表 3)。

表 3 设计 \bar{M}_n 和实测 \bar{M}_n 的比较

样品号	\bar{M}_n (设计)		\bar{M}_n (VPO)	误差, %
	聚丁二烯	(CNCI) ₃ 终止产物		
1	3000	3300	3540	6.9
2	4000	4300	4300	0

图 4 和图 5 分别为 (CNCI)₃ 终止和偶联时所得到的聚丁二烯的 GPC 谱图。两图相比, 前者出现一个峰, 而后者出现了多峰。由此可见, 调节 (CNCI)₃ 用量, 能够避免偶联反应, 达到以 (CNCI)₃ 作为终止剂的目的。

2. 以 (CNCI)₃ 作偶联剂

如果调节 (CNCI)₃ 的用量, 可以制备出 $n \geq 2$ 的产物, 其分子量与设计的聚丁二烯分子量相差很大, 分子量分布也明显加宽(参见图 5 和表 4)。

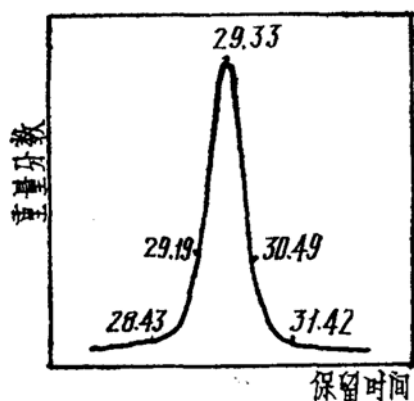


图 4 (CNCI)₃ 终止产物的 GPC 谱图

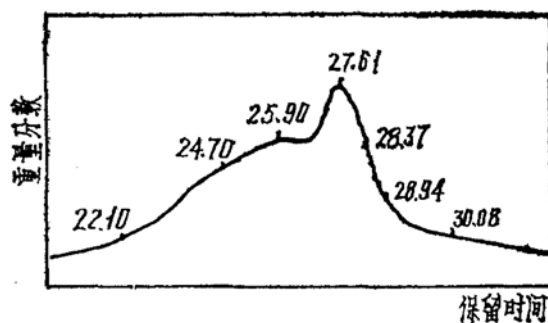


图 5 (CNCI)₃ 偶联产物的 GPC 谱图

表 4 偶联产物的分子量及分子量分布

样品号	\bar{M}_n (设计)	\bar{M}_n (GPC)	\bar{M}_w (GPC)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
3	8500	46100	120100	2.60
4	4000	80900	143200	1.77

由图 5 可见, 谱图上有两个峰, 在大分子量部分有拖尾, 小分子量部分略有凸起, 此样品的聚丁二烯部分设计分子量为 8500, 若以峰端计算, 峰 1 的分子量为 17400, 接近设计分子量的 2 倍, 即为两个聚丁二烯链的偶联产物; 峰 2 的分子量为 33300, 是设计分子量的 4 倍, 即为四个聚丁二烯活性链的偶联产物。大分子量部分的拖尾, 说明存在更多个聚丁二烯

活性链的偶联产物。由此可见，此种产物实际上是多种偶联形式的混合体系。

3. 平均官能度 \bar{f}

为了有效地控制 $(\text{CNCl})_3$ 所发生的终止、偶联和交联反应，我们做了条件试验，结果见表 5。当 $(\text{CNCl})_3$ 过量 15 倍时，发生终止反应；过量 8 倍时，生成偶联产物；过量倍数小于 3 时，则产生交联结构。

表 5 反应条件对 \bar{f} 的影响

样品号	终止温度, °C	$(\text{CNCl})_3$ 过量倍数	\bar{M}_n (设计)	\bar{M}_n (VPO)	\bar{f} (Cl)
5	40	1	3000	交联	—
6	40	3	3000	交联	—
7	0	8	3000	7500	4.12
8	0	15	3000	3540	3.83
9	0	20	4000	4300	3.95

我们知道，这种控制官能度的方法和环氧乙烷作终止剂一样，都是通过终止剂浓度过量活性中心的若干倍来实现的，但其作用机理不同。环氧乙烷过量是为了增加分子间碰撞机会，以达到反应完全；而 $(\text{CNCl})_3$ 过量，则是为了保证噁环上只有一个氯被取代，而另外两个氯不参加反应。即通过迅速的混合，以达到每个活性中心周围被大量的 $(\text{CNCl})_3$ 分子包围，使得一个活性中心只能和 $(\text{CNCl})_3$ 分子中的一个氯原子反应。

4. 取代基团氯的活性

文献(14)报道 $(\text{CNCl})_3$ 和小分子发生反应时，它的三个氯原子由于活泼程度不同，可依不同温度分段参加反应：第一个氯在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ ，第二个氯在 40°C ，第三个氯在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 。在我们的实验中，当 $(\text{CNCl})_3$ 和聚丁二烯活性链反应时，其氯的活性与上面的报道不同。事实上，聚丁二烯活性链是一个强亲核试剂， $(\text{CNCl})_3$ 又有较稳定的噁环共轭结构，当活性链取代第一个氯后，于是就接上了一个推电子基团，后者的 + I 效应有利于第二个氯的离去。同样，当第二个活性链取代氯以后，又增加了这种效应，有利于第三个氯的离去。实验结果表明，三个氯都有很大的反应活性(参阅表 6)。

表 6 不同条件下氯的反应活性

样品号	$(\text{CNCl})_3$ 过量倍数	终止反应 温度, °C	是否交联
10	1	0	是
11	1	40	是
12	3	40	是

当然，当第一个氯被取代以后，接上去的是一个很长的大分子链，会产生一定的空间位阻效应；当第二个链取代上去以后，这种效应进一步增加，其作用结果对取代反应不利。但以上实验结果表明，在此反应中，这种位阻作用不是主要的，其活性主要取决于反应物的结构和取代基团的电子效应。

四、结 论

一、在合成活性聚 1,2-丁二烯的基础上，以三聚氯氰分别作终止剂、偶联剂和交联剂进

行实验,结果表明:三聚氯氰和活性中心摩尔比为1~3时得交联产物;摩尔比为~8时得偶联产物;当摩尔比为~15时得遥爪型端双氯基产物。

二、上述相应的聚合产物通过紫外、红外、元素分析、VPO及GPC等的研究,论证了它们的分子结构,并对它们的分子量分布、平均官能度及端基氯的活性等问题进行了探讨。

参 考 文 献

- (1) French, D. M.; *Rubb. Chem. Technol.*, 42(1), 71(1969).
- (2) 小野胜弘; *化学经济*. 21(4), 50(1974).
- (3) Sheard, E. A.; *Chem. Technol.*, 3, 298(1973).
- (4) Crouch, W. W.; *Rubber Plastics Age*, 42, 276(1961).
- (5) Verdol, J. A. et al.; *Rubber Age(N.Y.)*, 98(7), 57(1966); *ibid*, 98(8), 62(1966).
- (6) 冯新德:《高分子合成化学》。科学出版社, P.364, 1981.
- (7) B.P.945, 538(1963).
- (8) U.S.P.3,109,871(1965).
- (9) 汤建均: 硕士论文. 华南工学院. 1981.
- (10) 李天虎, 金关泰: *北京化工学院学报*. 4, 32(1983).
- (11) 北京化工学院, 《有机分析试验》。P.66, 1979.
- (12) 洪山海:《光谱解析法在有机化学中的应用》。科学出版社, 1981.
- (13) 王宗明等:《实用红外光谱学》。石油工业出版社, P.248, 1981.
- (14) 李彤年: *化工技术资料*, 7—8, 68(1963).