

原位淬灭法制备高活性聚异丁烯综述

李慧芳^{1,2}, 贾军纪², 黄安平², 朱博超²

(1. 兰州交通大学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 简述了高活性聚异丁烯(HRPIB)的性能与应用, 详细比较了原位淬灭法制备高活性聚异丁烯应用的有位阻的碱性淬灭剂和醚类淬灭剂的优缺点, 并重点介绍了原位淬灭法制备高活性聚异丁烯的发展历程, 最后对其发展前景进行了预测。

关键词: 高活性聚异丁烯; 淬灭剂; 原位淬灭; α -双键

中图分类号: TQ333.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0036-04

Progress of *in situ* quenching methods for high reactive polyisobutylene

LI Hui-fang^{1,2}, JIA Jun-ji², HUANG An-Ping², ZHU Bo-chao²

(1. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The performance, application and preparation methods of high reactive polyisobutylene (HRPIB) are briefly described. The advantages and disadvantages of the hindered base quenchers and ethers quenchers for *in situ* quenching preparation of a highly active polyisobutylene are compared in detail. *In situ* quenching of the development process is highlighted. Its development prospects are also proposed.

Key words: high reactive polyisobutylene; quenching agent; *in situ* quenching; α -olefin

高活性聚异丁烯(HRPIB)是数均分子量在500~5 000 g/mol之间, 链末端 α -双键摩尔分数>60%的聚异丁烯^[1]。HRPIB是一种无色、无味、无毒的浅黄色黏稠液体, 耐热、耐氧、耐化学品、耐紫外线、耐酸、碱等性能良好^[2]。其体积电阻率高, 膨胀系数小, 电绝缘性优良, 裂解无残炭; 其密度在0.83~0.91 g/cm³; 可溶于有机溶剂, 如乙醚、氯代烃、甲乙酮等^[3]。

HRPIB的性质决定了其用途。鉴于其优越的低温分散性和高温清净性, 因此常常被用来生产油品无灰分散剂, 如润滑油黏度指数改进剂、石蜡和橡胶改进剂、电绝缘材料、填隙密封材料、缓慢释放含氮化肥、油田压裂液的降阻剂、钢丝绳用油、口香糖基胶、防水炸药、火箭推进剂组分、医药和化妆品的保湿剂等^[4-10]。以HRPIB为原料生产的无灰分散剂属于低氯无灰类分散剂, 不仅具有燃烧后无灰、无蓝色烟雾, 而且因氯含量低, 燃烧时也不会生成二噁英, 属于环保类产品。此外, 此类无灰分散剂外观色泽较浅、浊度低, 与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)等添加剂有很好的配伍性^[11]。并且HRPIB具有较高的反应活性, 不用促进剂就可直接引入适当的基团, 得到一系列性能优异的衍生物, 是合成润滑油添加剂优选的原料。

目前, 已经有很多企业及研究院参与到HRPIB的合成研究中^[12-14]。其中中国石油吉林石化公司

研究院以BF₃为主催化剂合成了末端双键摩尔分数为80%的HRPIB^[15], 中石油大庆石化分公司研究院、北京化工大学也做了合成HRPIB的研究^[16]。北京化工大学将超重力技术与阳离子聚合技术结合, 首次在旋转填充床中制备了HRPIB^[17]。Kennedy等^[18]首次用原位淬灭法合成了HRPIB。随着科技的不断进步, 原位淬灭法也得到了一定发展。目前已经可以利用原位淬灭法合成链末端 α -双键摩尔分数高达100%的HRPI。

1 原位淬灭法

1.1 原位淬灭法介绍

原位淬灭法是准活性聚异丁烯(Quasiliving Polyisobutylene)与淬灭剂在Lewis酸作用下反应生成高含量链末端 α -双键聚异丁烯的方法。准活性聚异丁烯是指在链末端含有叔-氯化物官能团的聚异丁烯^[19]。原位淬灭法中的Lewis酸为TiCl₄。当用BF₃作为主催化剂时, 聚异丁烯链末端 α -烯基摩尔分数为70%~90%, 用此催化体系生成的聚异丁烯衍生物只有1个活性末端, 不能用工业的方法生产双官能团(遥爪)链末端 α -双键聚异丁烯^[20]。在使用TiCl₄作为主催化剂时, 链末端在保持基态和激发态平衡的情况下不断增长, 在这样的条件下链末端会产生叔-氯化物官能团, 在一定的条件下, 可以生产双官能团及多官能团聚异丁烯衍生物。因

此,在原位淬灭时,一般采用 TiCl_4 催化体系。

1.2 常用淬灭剂

1.2.1 有位阻的碱性淬灭剂

目前,报道了的碱性淬灭剂主要有^[21] 2,5-二甲基吡咯(25 DMP)、2,6-二甲基吡啶(26Lut)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)、1,2,2,6,6-五甲基哌啶(PMP)、2,3,4,5-四甲基吡咯、1,2,5-三甲基吡咯和2,4-二甲基吡咯等。25 DMP是第一个被发现的有位阻的碱性淬灭剂。

Bae等^[22]指出当异丁烯进行阳离子聚合时,除非淬灭剂没有位阻,淬灭剂才有办法接触到碳正离子,否则由于化合物位阻大则无法与 TiCl_4 络合,高浓度的游离碱在链末端就会引起消除。如图1,二叔丁基吡啶(DTBP)有很大的空间位阻,所以它既不会与 Lewis 酸形成配合物,也不会与碳正离子接触,因此它是一种极端情况的代表。相反,26Lut几乎没有空间位阻,可以与 Lewis 完全络合,因此它是另一种极端的代表。PMP与TMP的空间位阻相当,它们就可以很好地参与反应。

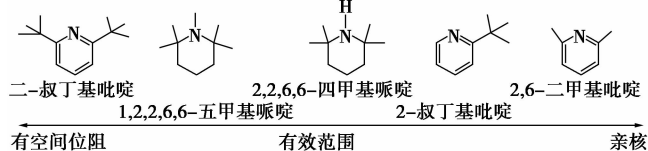


图1 含氮淬灭剂的有效范围

准活性聚异丁烯和有位阻的碱性淬灭剂(25 DMP和26 Lut)通过原位淬灭法可以制备出HRPIB^[23]。然而,这些淬灭剂,尤其是25 DMP,在链末端浓度较高的情况下效率不是很好,因为聚异

丁烯碳正离子会和 α -双键产品反应产生耦合聚异丁烯。它们还会与 TiCl_4 形成不溶性配合物,在反应器中引起物理混合问题。

1.2.2 醚类淬灭剂

此类淬灭剂主要包括硫醚、乙醚、甲硅烷醚。硫醚结构对聚异丁烯末端成分有一定影响^[24]。随着硫化物取代基变大, α -双键末端产量增加;影响末端 α -双键含量高低的硫化物取代基顺序为:正烷基 < 异丙基 < 叔丁基。对于正烷基来说,叔氯化物末端的比例随着烷基基团从甲基到正丁基增长而升高。体积较大的硫化物,如二叔丁基硫醚(DtBS)和二异丙醚,是生产 α -双键最有效的淬灭剂。即使在链末端摩尔浓度为0.10 mol/L的情况下,两者都能生产出摩尔分数为100%的 α -双键^[25]。另外,随着温度升高, α -双键的产量增大,但这种效果只有二异丙基醚才比较明显。文献[26]提到二叔丁基硫醚不论终止温度是多少,它都可以制备出摩尔分数为100%的HRPIB,并且用灵敏度为300 MHz 1H的NMR检测不出任何其他末端基团。乙氧基三甲硅烷(EtOTMS)是硅醚的代表,在链末端摩尔浓度为0.039 mol/L时,可以生产出摩尔分数为98%的 α -双键和摩尔分数为2%的 β -双键,且不存在其他的端基类型。甲基烯丙基三甲硅烷(MATMS)在链末端摩尔浓度为0.039 mol/L时,能生产出摩尔分数为100%的 α -双键,当链末端摩尔浓度为0.1 mol/L时,只能产生摩尔分数为93.5%的 α -双键,当链末端摩尔浓度为0.077 mol/L时,只能生产出97%的 α -双键。硫醚淬灭剂制备末端 α -烯炔聚异丁烯机理如图2所示。

(上接第35页)

[20] Ma X J, Cao S L, Lin L, *et al.* Hydrothermal pretreatment of bamboo and cellulose degradation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148: 408-413.

[21] Banerjee S, Sen R, Mudliar S, *et al.* Alkaline peroxide assisted wet air oxidation pretreatment approach to enhance enzymatic convertibility of rice husk[J]. *Biotechnol Prog*, 2011, 27(3): 691-697.

[22] Lucas M, Hanson S K, Wagner G L, *et al.* Evidence for room temperature delignification of wood using hydrogen peroxide and manganese acetate as a catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 174-180.

[23] Wan C, Li Y. Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Biotechnol Adv*, 2012, 30(6): 1447-1457.

[24] Dias A A, Freitas G S, Marque G S M, *et al.* Enzymatic saccharification of biologically pre-treated wheat straw with white-rot fungi[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6045-6050.

[25] Arantes V, Milagres A M F, Filley T R, *et al.* Lignocellulosic polysaccharides and lignin degradation by wood decay fungi: The relevance of nonenzymatic Fenton-based reactions[J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2011, 38(4): 541-555.

[26] Banik S, Bandyopadhyay S, Ganguly S. Bioeffects of microwave—a brief review[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(2): 155-159.

[27] Sarkar N, Ghosh S K, Bannerjee S, *et al.* Bioethanol production from agricultural wastes: An overview[J]. *Renew Energy*, 2012, 37(1): 19-27.

[28] Seema Singh, Patanjali Varanasi, Priyanka Singh, *et al.* Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on cellulose and lignin via thermochemical analysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 54: 276-283.

[29] 李昌志, 王爱琴, 张涛. 离子液体介质中纤维素资源转化研究进展[J]. *化工学报*, 2013, 64(1): 182-197.

[30] Sun W L, Ye W F, Tao W Y. Improving enzymatic hydrolysis of cellulose from rice straw using an ionic liquid [EMIM] Ac pretreatment[J]. *Energy Sources: Part A*, 2013, 35(21): 2042-2050. ■

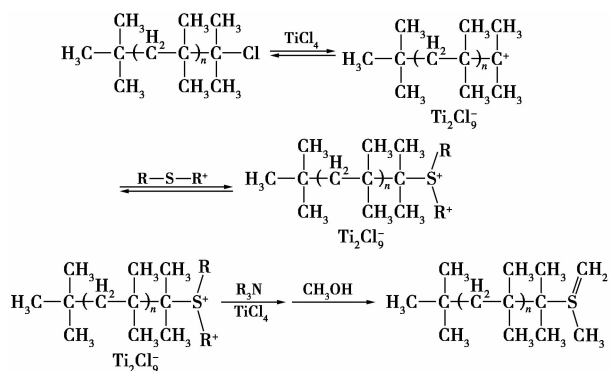


图 2 硫醚淬灭剂制备末端 α -烯炔聚异丁烯机理

硫化物淬灭方法能有效地防止耦合聚异丁烯形成,因为在适当的情况下,PIB 碳正离子从不与 α -双键产品共存。对于二-叔丁基硫醚,在链末端摩尔浓度为 0.1 mol/L 时,不需要大量过量的四氯化钛淬灭剂就能得到摩尔分数为 100% 的 HRPIB, Ummadisetty 等^[27]发表了用原位淬灭法在链末端摩尔浓度为 0.1 mol/L 时制备出了摩尔分数为 100% α -双键 HRPIB 的首篇文章。

2 原位淬灭法合成 HRPIB 简介

近年来,有很多利用原位淬灭法合成链末端 α -双键接近 100% 的单官能团和双官能团聚异丁烯衍生物(PIBs)的报道。1979 年, Kennedy 等^[18]报道了一种合成聚异丁烯的方法,这种方法在很多年来都是合成二官能团和多官能团 HRPIB 的标准路线。他们的方法有 2 个步骤,首先用引发转移的方法合成叔氯代聚异丁烯,其次通过与强碱反应对链末端进行区域脱氯加氢反应,比如在四氢呋喃溶液中加入叔丁醇钾或乙醇碱并回流 20 ~ 24 h。然而,随后发现这种方法并不能产生摩尔分数为 100% 的 α -双键,因为产物中还有摩尔分数在 5% ~ 8% 的 β -双键。

2005 年, Simison 等^[23]发表了一篇关于用原位淬灭的方法合成摩尔分数为 100% HRPIB 的文章。他们发现准活性聚异丁烯有可能和某些有位阻的碱反应,如 2,5-二甲基吡咯和 1,2,2,6,6-五甲基哌啶,产生 α -双键直接终止聚合。此方法的局限在于,在链末端浓度较高情况下会形成耦合异丁烯。随后, Storey 等^[28]发现通过淬灭活性聚异丁烯和烷氧基硅烷或二烷基醚反应也能得到类似结果,但却没有报道其淬灭机理。

2009 年, Morgan 等^[25]发现有机硫化物能很有效地生产 HRPIB 原位淬灭剂。他们发现,当把二烷

基或二芳基硫化物加入到 TiCl_4 催化的异丁烯活性聚合反应中时,二烷基或二芳基硫化物会立刻与 TiCl_4 形成配合物,且在配合物形成的过程中会与碳正离子发生反应生成相应的硫离子。随后加入碱,如胺或乙醇,最后在 Lewis 酸分解下得到 HRPIB。但是这样会引起加合物的分解,聚合产品除了主要的 α -双键外,还有其他的链末端结构,根据不同的条件有 β -双键、叔氯化物、甲基醚以及耦合聚异丁烯。

2010 年, Morgan 等^[19]对准活性聚异丁烯链末端官能团化进行了研究,此过程以烷氧基苯作为淬灭剂。简单的烷基酚,如茴香醚和异丙基苯,通过原位法可以生产出酚类聚异丁烯。 TiCl_4 与烷氧基苯在低温下能使 α -双键和 β -双键聚异丁烯混合物快速烷基化。此外, Morgan 等发现在聚异丁烯-二异丙基硫醚中加入 2,6-二叔丁基吡咯能得到 α -双键接近 100% 的 HRPIB。

2011 年, Morgan 等^[29]研究了有位阻的碱性淬灭剂制备 HRPIB 的动力学机理。发现制备 HRPIB 时, TiCl_4 与 2,5-二取代-N-H 吡咯的相互作用与其他有位阻的碱性胺类淬灭剂完全不同。具有强碱性,空间位阻较大的叔胺和仲胺与反应物一般按简单的 1:1 络合;然而,2,5-二取代吡咯或 2,3,4,5-四氯吡咯会与 TiCl_4 发生反应形成三氯化钛(η 5-吡咯基)配位配合物。 η 5-吡配合物能从聚异丁烯碳正离子链末端提取 β -质子,从而有效地生产 HRPIB,在淬灭剂/ TiCl_4 比率较低的情况下,能比其他有空间位阻的胺基更快速生产出 HRPIB。并用实例阐述了硫化物原位淬灭准活性聚异丁烯的机理,发现 α -双键摩尔分数的多少主要取决于对硫化物和反应条件的选择;此类淬灭剂可以产生摩尔分数接近甚至包括 100% 的 HRPIB。

2013 年, Ummadisetty 等^[26]通过对 HRPIB 不同生产方法的研究发现,体积较大的硫化物和醚是效益最好的一类淬灭剂,他们的工作原理是通过把聚异丁烯链末端定量地转化成相应的化合物,然后在适当的条件下,加合物被分解产生 α -双键。醚的结构是获得摩尔分数为 100% α -双键的重要因素。二-仲丁基和二异丙基醚是所研究的醚类中最有效的淬灭剂。有位阻的碱性淬灭剂在高链末端浓度的效果比较差。在性能和经济方面,二叔丁基硫醚无疑是最好的淬灭剂;由于二异丙基醚具有没有气味的优点,所以它是一个很好的备选品。

3 结语

合成 HRPIB 的催化体系一般采用 Lewis 酸作为

主催化剂。常用的 Lewis 酸有 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 FeCl_3 等。工业上生产 HRPIB 大多使用 BF_3 作为主催化剂。 TiCl_4 作为主催化剂通过原位淬灭法可以制备出连末端 α -双键非常高的 HRPIB, 甚至能制备出 α -双键摩尔分数达到 100% 的 HRPIB, 具有其他 Lewis 酸无法企及的优势。可是由于试剂费用以及反应体系的稀释和低温要求, 限制了原位淬灭法在实际工业生产中的应用, 因此在未来一段时间, 原位淬灭法合成 HRPIB 仍将停留在实验室研究阶段。

参考文献

- [1] 齐泮仑, 西晓丽, 顾爱萍, 等. 高活性聚异丁烯的合成[J]. 实验炼制与化工, 2006, 37(3): 19-23.
- [2] 韩飞. 聚异丁烯(I)[J]. 甘肃石油和化工, 2008, 22(1): 8-14.
- [3] 张文学, 贾军纪, 黄安平. 高活性聚异丁烯的生产状况及最新合成方法[J]. 石油化工, 2014, 43(2): 226-230.
- [4] 陈勇. 高活性聚异丁烯[J]. 化工科技市场, 2001, 24(8): 15-17.
- [5] Vasilenko I V, Frolov A N, Kostjuk S V. Cationic polymerization of isobutylene using $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ as a coinitiator; Synthesis of highly reactive polyisobutylene[J]. Macromolecules, 2010, 43(13): 5503-5507.
- [6] Mach H, Rath P. Highly reactive polyisobutene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives[J]. Lubrication Science, 1999, 11(2): 175-185.
- [7] 黄晓东. 高活性聚异丁烯生产工艺技术的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [8] 李慧芳, 贾军纪, 黄安平, 等. 聚异丁烯的性能及应用[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 84.
- [9] Vasilenko I V, Shiman D I, Kostjuk S V. Highly reaction polyisobutylenes via $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ -coinitiated cationic polymerization of isobutylene; Effect of solvent polarity, temperature, and initiator[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(4): 750-758.
- [10] Sen M Y, Puskas J E, Dabney D E, et al. Precision synthesis and characterization of thymine-functionalized polyisobutylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(16): 3501-3506.
- [11] 陈娟, 张伟. 聚异丁烯的应用[J]. 河北化工, 2011, 34(8): 57-60.
- [12] 史侠星. 高活性聚异丁烯的技术进展和 market 分析[J]. 技术与市场, 2012, 19(7): 97.
- [13] Guo Anru, Yang Xiaojian, Wu Yixian, et al. Synthesis of highly reaction polyisobutylenes with exo-olefin terminals via controlled cationic polymerization with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3/\text{iPrOH}$ initiating system in nonpolar hydrocarbon media[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(19): 4200-4212.
- [14] Lichtenthaler M R, Higel Alexander, Hughes Sarah, et al. Univalent gallium salts of weakly coordinating Anions: Effective initiators/catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene[J]. Organometallics, 2013, 32(22): 6725-6735.
- [15] 李鹤春, 王桂英, 南春模, 等. 合成低分子量高活性聚异丁烯所用的三氯化硼络合物催化剂及其制备方法: CN, 02144631. 8 [P]. 2003-05-07.
- [16] 吴一弦, 张来宝, 周鹏. 用于制备高反应活性聚异丁烯的引发体系: CN, 101781377A [P]. 2010-07-21.
- [17] 王藏. 化工词典[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 512-513.
- [18] Kennedy J P, Chang V S C, Smith R A, et al. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agent (inifers) V. synthesis of α -tert-butyl- ω -isopropenylpolyisobutylene and α, ω -Di(isopropenyl) polyisobutylene[J]. Polymer Bulletin, 1979, 8(1): 575-580.
- [19] Morgan D L, Martinez-Castro Nemesio, Storey R F. End-Quenching of TiCl_4 -catalyzed quasiliving polyisobutylene with alkoxybenzenes for direct chain end fictionalization[J]. Macromolecules, 2010, 43(21): 8724-8740.
- [20] Morgan D L, Storey R F. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds[J]. Macromolecules, 2009, 42(18): 6844-6847.
- [21] Morgan D L, Harrison J J, Stokes C D, et al. Kinetics and mechanism of end-quenching of quasiliving polyisobuty with sterically hindered bases[J]. Macromolecules, 2011, 44(8): 2438-2443.
- [22] Bae Y C, Faust R. β -proton elimination by free bases in the living carbocationic polymerization of isobutylene[J]. Macromolecules, 1997, 30(23): 7341-7344.
- [23] Simison K L, Stokes C D, Harrison J J, et al. End-quenching of quasiliving carbocationic isobutylene polymerization with hindered bases; Quantitative formation of exo-olefin-terminated polyisobutylene[J]. Macromolecules, 2006, 39(7): 2481-2487.
- [24] Liu Qiang, Wu Yixian, Yan Pengfei, et al. Polyisobutylene with high exo-olefin content via β -H elimination in the cationic polymerization of isobutylene with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3/\text{Dialkyl ether}$ initiating system[J]. Macromolecules, 2011, 44(7): 1866-1875.
- [25] Morgan D L, Stokes C D, Meierhoefer M A, et al. Sulfonium ion adduct from quasiliving polyisobutylene and mono-or disulfides[J]. Macromolecules, 2009, 42(7): 2344-2352.
- [26] Ummadisetty Subramanyam, Morgan D L, Stokes C D, et al. In situ quenching methods toward exo-olefin-terminated polyisobutylene[J]. Macromolecular Symposia, 2013, 323(1): 6-17.
- [27] Ummadisetty Subramanyam, Storey R F. Quantitative synthesis of exo-olefin-terminated polyisobutylene; Ether quenching and evaluation of various quenching methods[J]. Macromolecules, 2013, 46(6): 2049-2059.
- [28] Storey R F, Kemp L L. Preparation of exo-olefin terminated polyolefins via quenching with alkoxy silanes or ethers; US, 8063154 [P]. 2011-11-07.
- [29] Morgan D L, Stokes C D, Storey R F. Synthesis of exo-olefin terminated polyisobutylene by sulfide/base quenching of living polyisobutylene[J]. Macromolecules, 2011, 44(20): 7901-7910. ■