

http://pmse.scu.edu.cn

“硫-烯”点击技术用于低活性聚异丁烯油的制备及在黏度标准物质中的应用

翟丛丛¹, 张坤¹, 刘霞¹, 韩吉庆¹, 林帅¹, 王昱贺¹, 孙中豪¹, 王威¹
马佳晨², 宗传永²

(1. 山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031; 2. 济南大学 智能材料与工程研究院, 山东 济南 250024)

摘要:低分子量聚异丁烯(LMPIB)材料由于具有优异的热稳定性、耐化学品和耐候性,在制备黏度标准物质应用中较好的前景。目前,市场上 LMPIB 由于含有 α -烯烃、 β -烯烃等活性成分,易发生氧化、交联等反应,导致其黏度变化较大,难以满足黏度标准物质均匀性、稳定性的性能要求,限制了其在标准物质领域中的应用。为得到性能稳定的 LMPIB 聚合物,通过“硫-烯”点击技术制备得到了改性 LMPIB 聚合物,并成功用于黏度标准物质的制备。将得到的改性 LMPIB 通过核磁、红外表征确定了其分子结构及结构中的烯烃含量,将改性 LMPIB 用于黏度标准物质的制备,通过流变仪测试了其流体牛顿性及黏度随时间的变化,确定得到了性能稳定的牛顿型改性 LMPIB 流体,为制备黏度标准物质提供了新思路。

关键词:低分子量聚异丁烯;“硫-烯”点击;黏度标准物质;牛顿型流体

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2026)03-0116-07

黏度标准物质指的是一类在一定条件下具有足够均匀、稳定特性值且可进行溯源的物质及材料,大多数为液体油状物质,主要应用于测量仪器、装置的校准,确保测量结果的准确性和可靠性,在国防军工、石油行业、化工生产、生物医药及航空航天等领域具有广泛的应用^[1-3]。随着研究的不断深入,目前用作研制生产黏度标准物质的材料主要有矿物油、硅油、聚异丁烯等^[4,5]。其中,与硅油、矿物油等相比,低分子量聚异丁烯(LMPIB,一般相对分子质量小于 5000)结构为 C—H 链,具有无毒、透明、无异味及耐化学稳定性及耐候性较好、在高温裂解时无残炭等副产物等特点,在食品添加剂、化妆品、标准物质、生物医疗、化学稳定剂、结构改性、新材料等领域有广泛的应用^[6-8]。实际上, LMPIB 在生产过程中有链转移及链终止等副反应发生,因此,目前市

场上购买得到的 LMPIB 链结构中含有不同比例的不饱和双键,有的在末端,有的在侧链。化工上根据 LMPIB 末端双键的存在及含量的不同,将 LMPIB 分成普通型 LMPIB 及反应型 LMPIB。据报道,末端普通型 LMPIB 聚合物结构中 α -烯烃含量较少,一般低于 15%,在侧链或其他位置主要为少量的 β -烯烃及内烯等;末端反应型 LMPIB α -烯烃含量较高,一般末端处的含量在 70%以上,主要用于化学改性等领域,目前购买得到的反应型 LMPIB 结构中 α -烯烃含量约在 80%以上,具体可根据客户需求进行调整^[9,10]。 LMPIB 结构中双键的存在大大降低了其耐氧化稳定性,在储存中双键的进一步反应会导致 LMPIB 的黏度发生变化,显著降低黏度标准物质的储存稳定性,限制了 LMPIB 在黏度标准物质领域的应用。目前国内关于 LMPIB 低活性的研究与应用报道较少,因

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0030

收稿日期: 2025-02-13

基金项目: 装发项目(JZX7J202502JL002500); 山东省博士后创新项目(SDCX-ZG-202302017)

通讯联系人: 马佳晨, 主要从事功能高分子材料合成研究, E-mail: ism_mjc@ujn.edu.cn

此,如何高效消除 α -烯炔结构成为LMPIB在黏度标准物质应用中亟需解决的难题。

近年来,点击反应在实际应用中具有操作简单、选择性及产率高、副产物少、对环境要求低等优势,在水凝胶、膜、交联网络和生物功能材料的制备等领域有广泛的应用^[11-13]。根据反应类型的不同,学者将点击反应划分为铜基催化型叠氮-炔环反应(CuAAC,主要以重金属催化为主)、Diels-Alder有机反应和硫-烯点击反应3种类型,学者们对每种反应机理及应用等都进行了深入的研究,发现CuAAC在反应过程中由于用到重金属,可能会使某些材料失活,在应用中存在可能的毒性,Diels-Alder反应具有较好的反应效率,但在过程中对反应单体有较高的要求,对单体的选择有一定限度等因素限制了其应用与发展。相比之下,硫基具有较高的活性,在催化剂作用下极易与双键发生反应,硫-烯点击化学作为一种“绿色”的反应技术受到研究者的广泛关注^[14-16]。将巯基乙酸与偶氮苯基马来酰亚胺进行点击反应得到具有光响应的偶氮基表面活性剂,可应用于智能泡沫等领域^[17]。利用硫醇-丙烯酸酯点击反应可将羧基碳纳米管(CNT)/聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)导电涂层通过化学键接到基材上,得到耐用且信号高度稳定的压力传感器^[18]。

为解决LMPIB双键不稳定的问题,受硫-烯点击反应技术的启发,本文以巯基烷烃作为封端剂,通过与聚异丁烯的点击反应,实现了聚异丁烯端烯炔的高效消除,显著改善了LMPIB的稳定性和黏度,以满足LMPIB用于标准物质的性能要求。通过¹H-NMR和FT-IR表征了改性LMPIB的结构,系统研究了改性LMPIB改性前后双键含量的变化,结果表明,改性LMPIB双键基本消失。此外,流变学表征结果表明,改性LMPIB为牛顿流体,符合黏度标准物质的要求,热失重分析(TGA)进一步验证,改性LMPIB具有更好的热稳定性。采用毛细管黏度计测试储存不同时间的改性LMPIB的黏度,确定改性LMPIB储存12个月后黏度变化率低于0.2%,可作为黏度标准物质的候选物。综上所述,改性LMPIB具有优异的热稳定性,且符合黏度标准物质的要求,可用于制备高温黏度标准物质,具有较大的市场应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

低分子聚异丁烯:相对分子质量分别为400, 900, 1300等,工业级,韩国大林;安息香双甲醚(DMPA)、巯基烷烃(巯基丙烷、巯基丁烷、巯基辛烷):分析纯,阿拉丁化学试剂有限责任公司;四氢呋喃(THF):分析纯,国药化学试剂有限公司;氘代氯仿(d -CHCl₃):色谱纯,麦克林试剂有限责任公司;无水乙醇:分析纯,天津富宇化工化工有限公司。

核磁共振谱仪(NMR):Avance III 400 MHz型,瑞士布鲁克拜厄斯宾公司;傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪:Nicolet is 50型,美国赛默飞世尔有限公司;低温冷却液循环泵:DLSB-20/80型,长城科工贸有限公司;热重分析仪(TGA):STA 449 F5型,德国耐驰仪器制造有限公司;流变仪:MCR 702 MultiDrive型,安东帕(上海)商贸有限公司。

1.2 实验过程

改性LMPIB油的制备通过一步法完成。首先在100 mL单口烧瓶中加入0.2 mol相对分子质量为400的LMPIB400、0.22 mol含不同链长巯基的烷烃和0.02 mol光催化剂安息香双甲醚,用量筒量取溶剂四氢呋喃(占整个体系体积的50%)顺着单口烧瓶内壁缓缓加入,将单口烧瓶固定在冰水浴(温度低于10℃)中30 min后抽真空,在氮气保护下紫外光照18 h后停止反应,继续搅拌,撤去灯光后烧瓶中为无色透明液体。其次,进行后处理,将反应结束的单口烧瓶进行旋蒸,除去大部分溶剂,然后采用无水乙醇对产物进行多次洗涤,静置后溶液分层,下层为油状透明液体,收集下层,将其置于烧杯中,在55℃进行真空干燥,大约10 h后得到改性LMPIB油(油状)^[17]。其中,LMPIB400为购买的聚异丁烯油,LMPIB400₁为巯基丙烷改性的低活性油,LMPIB400₂为巯基丁烷改性的低活性油,LMPIB400₃为巯基辛烷改性的低活性油。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构分析:将购买的低分子量聚异丁烯及产物配成氘代溶液,通过¹H-NMR进行分析,对产物采用ATR模式进行红外官能团表征(波长范围为400~4000 cm⁻¹),确定聚合物分子结构。

1.3.2 流变学分析:对改性LMPIB进行流变学分

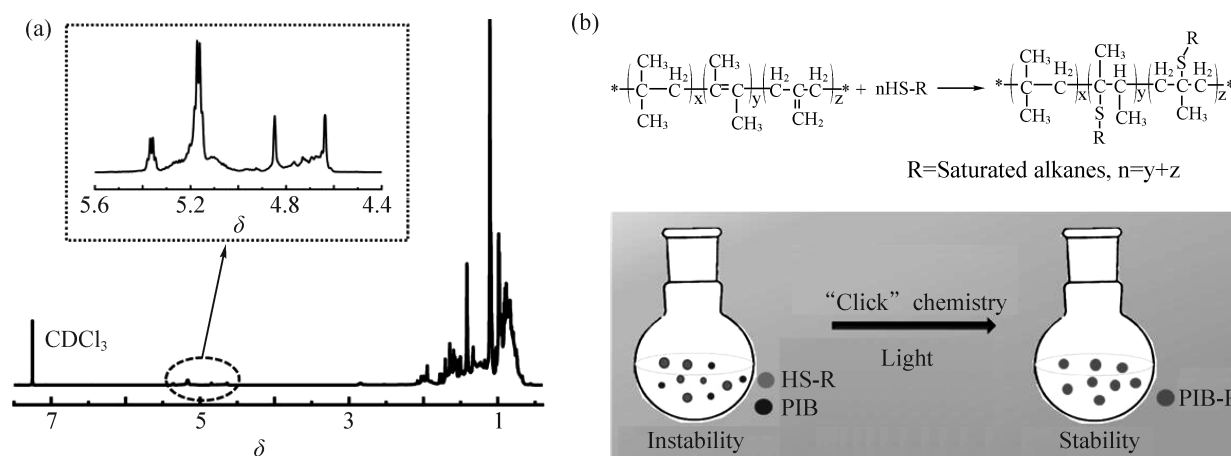


Fig. 1 (a) $^1\text{H-NMR}$ of commercial LMPIB400 and (b) the preparation of modified LMPIB by click reaction

析。取一定量的改性 LMPIB 均匀的放在测试台上,避免气泡的产生,测试时设置剪切速率为 $1 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 。

1.3.3 黏度测试:改性前后 LMPIB 的黏度采用毛细管黏度计进行测试。取 $3 \sim 5 \text{ mL}$ 液体放入黏度计中,观察流体运动时间,按照式(1)计算流体的运动黏度,测试原理为重力法^[19]。

$$v = Ct \quad (1)$$

式中: v ——液体的运动黏度, mm^2/s ; C ——黏度计常数, mm^2/s^2 ; t ——标准规定下一定体积油液流经毛细管过程中所需要的时间, s 。

2 结果与讨论

2.1 改性前 LMPIB 结构表征

Fig.1(a)列出了购买的普通型 LMPIB 的核磁共振光谱,以低分子量的 LMPIB400 作为研究对象,用氘代氯仿作为核磁分析的溶剂,得到 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。经过详细分析发现, $\delta 7.26$ 处的吸收峰是溶剂氘代氯仿的吸收峰, $\delta 0.5 \sim 2.0$ 处的多重峰为 LMPIB400 结构中饱和烷烃甲基及亚甲基的化学位移,而 $\delta 4.64$ 及 $\delta 4.85$ (Fig.1 (a) 内嵌) 处的吸收峰主要为 LMPIB400 链结构中没有通过异构化重排效应发生去质子化而分析的 α 烯烃,化学位移在 $\delta 5.15$ 和 $\delta 5.38$ 处的吸收峰 (Fig.1 (a) 内嵌) 主要对应 LMPIB400 没有通过异构化重排反应发生去质子化效应而分析得到的油液结构中 β 烯烃 (Fig.1(a) 及内嵌)^[20,21]。LMPIB400 链结构中存在 α 结构烯烃及 β

结构烯烃等活性基团,极易发生聚合反应,两者成为导致 LMPIB 作为黏度标准物质应用的不稳定因素,大大限制了 LMPIB 在黏度标准物质市场的应用。为提高 LMPIB 的稳定性,减少 LMPIB 结构中 α 烯烃和 β 烯烃的含量,通过硫-烯点击反应得到稳定的改性 LMPIB 油 (Fig.1(b))。

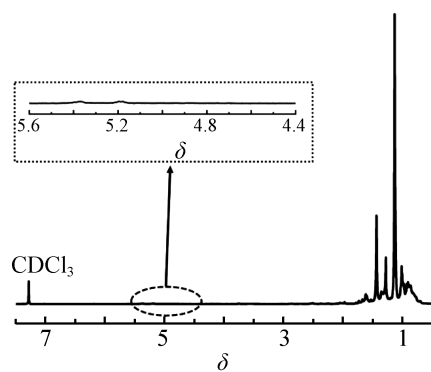


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ of modified LMPIB400₃

巯基辛烷与 LMPIB400 发生硫-烯点击反应 (Fig.1(b)) 得到改性 LMPIB400₃ (Tab.1),核磁谱图如图 Fig.2 所示。在图中,化学位移在 $\delta 7.25$ 处的吸收峰为溶剂氘代氯仿,进一步结合聚异丁烯结构分析发现, $\delta 0.6 \sim 1.9$ 处的多重峰为改性 LMPIB400₃ 结构中饱和烷烃的甲基、亚甲基及巯基辛烷结构中烷烃的化学位移。此外,在图中可以看出,化学位移在 $\delta 4.4 \sim 5.6$ 处几乎没有峰产生 (Fig.2 内嵌),说明商业化 LMPIB400 结构中的 α 烯烃和 β 烯烃成功与巯基

发生了点击反应,得到了性能稳定的饱和烷烃(改性 LMPIB400₃),可作为黏度标准物质的候选物。

Fig.3 为改性 LMPIB400₃ 的红外吸收谱图,根据图中峰的位置分析可以看出,出现在 2965 cm⁻¹, 2925 cm⁻¹ 和 2856 cm⁻¹ 处的吸收峰主要为改性 LMPIB400₃ 结构中的甲基、亚甲基等 C—H 键的强伸缩振动峰,根据峰强得到低活性聚异丁烯结构中存在较多的甲基、亚甲基等官能团,出现在 1468 cm⁻¹ 和 1365 cm⁻¹ 等处较小强度的峰主要为结构中甲基、亚甲基等 C—H 键的弯曲振动峰。此外,在巯基辛烷改性后的 PIB400₃ 结构中,在 728 cm⁻¹ 处出现了 C—S 键的吸收峰,说明巯基辛烷与 LMPIB400 成功发生反应得到了稳定性较好的改性 LMPIB400₃。

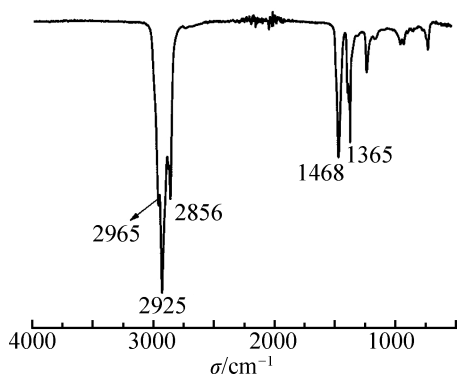


Fig. 3 FT-IR spectrum of modified LMPIB400₃

2.2 改性 LMPIB400 流变性及其 LMPIB400₃ 热稳定性分析

牛顿性是黏度标准物质的一个重要特性,流体是否符合牛顿性是决定流体能否作为黏度标准物质

候选物的关键。将改性 LMPIB400 通过流变仪测试其牛顿性^[22]。流体在不同温度(20 ℃, 100 ℃, 150 ℃和 200 ℃)的流变结果如 Fig.4 所示,其中 Fig.4(a) 是巯基丙烷改性得到的流体 LMPIB400₁, Fig.4(b) 是巯基丁烷改性得到的流体 LMPIB400₂, Fig.4(c) 是巯基辛烷改性得到的流体 LMPIB400₃。从图中可以看出,随着温度升高,改性 LMPIB400 的黏度逐渐变小,这种现象的原因分析如下,在温度升高过程中,油分子接收到能量,分子间的运动会加大,彼此想挣脱束缚,运动导致分子间距离变大,油分子之间的相互摩擦减小,从而导致油的黏度下降;进一步升高温度(约 100 ℃),由于在前期升温过程中,油分子彼此间已有一定的距离,继续升高温度使得分子之间增加距离的现象不明显,从而使得分子运动受到摩擦力影响变小,因此,油黏度随着温度升高下降的趋势减弱;同理,将体系的温度降低,油分子吸收能量减少,运动的趋势下降,分子之间的距离缩小,彼此运动间的摩擦力变大,导致排斥力增大,随着温度的持续降低,摩擦力相应增大,油的黏度在低温时增大^[23,24]。由于巯基丁烷比巯基丙烷多 1 个亚甲基,测得的 LMPIB400₂ 黏度在相同温度时略大于 LMPIB400₁, 3 种改性流体在相同温度时测得的黏度大小依次为 LMPIB400₃ > LMPIB400₂ > LMPIB400₁。保持油温度不变,对硫烯点击反应得到的改性 LMPIB400 进行牛顿型流体分析。从 Fig.4 中看出,得到的油黏度在剪切速率改变时基本维持不变,即改性 LMPIB400 黏度-剪切速率曲线为一条与横坐标平行的直线,说明该物质具备牛顿型流体的特点,符合制备黏度标准物质的要求,因此,可作为黏度标准

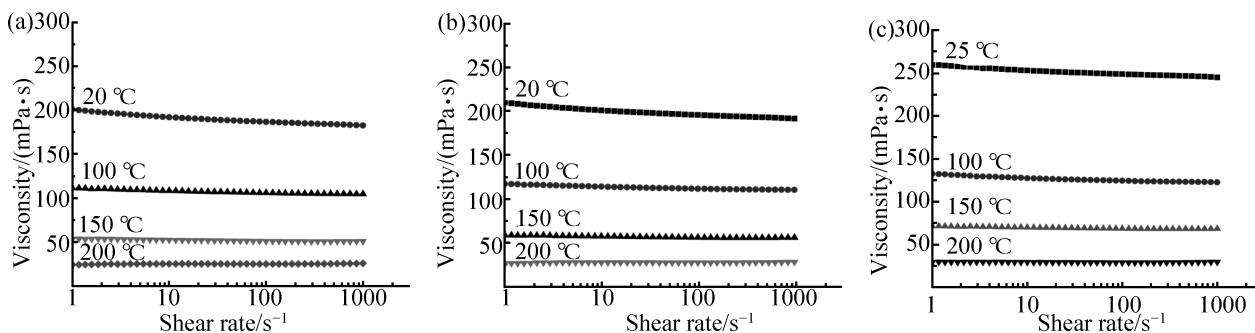


Fig. 4 Newtonian test analysis of modified LMPIB400 ((a): LMPIB400₁; (b): LMPIB400₂; (c): LMPIB400₃) with different temperature

物质的候选物。

随着市场需求的变化,黏度标准物质朝着耐高低温方向发展,耐高温成为黏度标物候选材料的 1 个非常重要的性能要求。将巯烯点击反应获得的改性 LMPIB400₃ 通过热稳定性分析^[25] 表征油的热稳定性。由 Fig.5 热失重谱图可以看出,液体在 200 °C 以下几乎无热分解发生,说明改性 LMPIB400₃ 能耐 200 °C 的高温。当温度达到 250 °C 时,仅有 10% 的质量损失,可能是液体结构中的 C—S 键发生了分解。继续升温至 280 °C,质量发生较大的损失,说明改性 LMPIB400₃ 结构中 C—C 键等有较多的分解,在 320~400 °C 之间,改性 LMPIB400₃ 分解比较完全。综上所述,改性 LMPIB400₃ 具有较高的热稳定性,可作为高温黏度标准物质候选物。

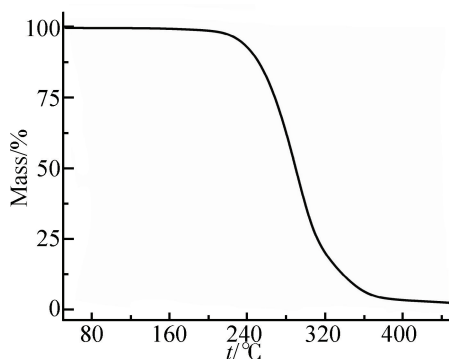


Fig. 5 TGA analysis of modified LMPIB400₃

为验证新油品候选物液体内部分子之间的摩擦力,在标准条件下通过毛细管黏度计对改性 LMPIB400₃ 进行了黏温性分析,数据如 Fig.6 所示。当油液的温度升高时,PIB400₃ 液体内部分子获得能

量,运动加剧,导致油品内部分子间的距离加大,分子之间的摩擦力变弱,油品的黏度减小,继续升温到一定条件时(约 70~80 °C),由于油分子间本身有一定距离,分子间的相互吸引能力变弱,即分子间距离增大的趋势变弱,随着温度升高,油黏度降低的趋势减弱;在油液温度下降过程,油分子获得的能量较少,彼此挣脱束缚运动的趋势较弱,分子间排斥力较大,分子间距离变小,导致油内部分子间的摩擦力增大,油的黏度加大,继续降低温度,油分子间距进一步变小,分子间的排斥力加大,测得油黏度增大。此外,根据 Fig.6 得到了改性 LMPIB400₃ 的黏温特性曲线, $y=92382.31x^{-1.8814}$,其中 R^2 为 0.9952,说明该曲线对于模拟改性 LMPIB400₃ 的黏温特性具有较高的准确性。

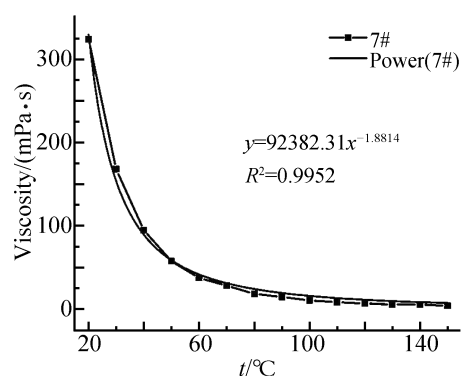


Fig. 6 Viscosity-temperature analysis of modified LMPIB400₃

2.3 改性 LMPIB400 的稳定性分析

通过毛细管黏度计对改性 LMPIB 在 20 °C (温度波动范围 ± 0.01 °C) 的黏度进行测试,结果如 Tab.1

Tab. 1 Viscosity changes of LMPIB before and after modification at 20 °C

Viscosity/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0	180 d	360 d	Change rate of viscosity after 12 months/%
LMPIB400	464.31	465.22	471.27	1.5
LMPIB400 ₁	481.43	481.84	482.44	0.21
LMPIB400 ₂	485.89	486.02	487.01	0.23
LMPIB400 ₃	497.85	498.04	499.04	0.24

note: LMPIB400 represents the purchased polyisobutylene oil; LMPIB400₁ is the low activity oil modified with mercaptopropane; LMPIB400₂ is the low activity oil modified with mercaptobutane; LMPIB400₃ is the low activity oil modified with 1-octanethiol

所示。从 Tab.1 中可以看出,通过硫基点击反应改性的 LMPIB400₁₋₃ 的黏度增加,随着硫基烷烃碳链的增加,黏度变化越大,这是由于在聚异丁烯链中增加了含硫的烷烃,烷烃链越长,流体间内摩擦力越大,黏度增加越大,也说明聚异丁烯结构中的双键与硫基烷烃发生了反应。将改性前后的 LMPIB 进行储存稳定性实验,从表中可以看出,未改性 LMPIB 的黏度变化率超过 1%,不符合黏度标准物质稳定性 < 1% 的要求^[26],而采用硫基烷烃改性的 LMPIB 储存 1 年后黏度值变化仅为 0.2% 左右,稳定性远超改性前,说明改性 LMPIB 分子结构中双键的烷基化使其更稳定,符合黏度标准物质的要求。

3 结论

通过硫-烯点击反应将商业化聚异丁烯结构中的双键烷基化,通过核磁、红外对改性后的聚异丁烯油进行了表征分析,确定得到了低活性的改性聚异丁烯油。将改性聚异丁烯进行流变力学、热稳定性分析,通过分析确定,改性后的聚异丁烯流体为牛顿流体,符合黏度标准物质的牛顿流体条件,同时,改性后的聚异丁烯油有较好的热稳定性,考察改性后聚异丁烯油 1 年的黏度变化率发现,其符合黏度标准物质的条件,改性得到的聚异丁烯油(改性 LMPIB)在高温黏度标准物质市场具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Ge Y, Huang X X, Tang X S, *et al.* Application and development of optical-based viscosity measurement technology[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2024, 181: 108413.
- [2] Shah Z, Raja M, Khan W A, *et al.* Computational intelligence paradigm with Levenberg-marquardt networks for dynamics of Reynolds nanofluid model for Casson fluid flow[J]. *Tribology International*, 2024, 191: 109180.
- [3] Cai H, Miao G Q. Shear flow dynamics in vibrated granular materials: analysis of viscosity transitions and non-Newtonian behaviors[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2024, 178: 104891.
- [4] Alasstri S, Schneider M, *et al.* Accuracy and precision of resonant piezoelectric MEMS viscosity sensors in highly viscous bituminous materials[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 347: 113903.
- [5] 乔亚波. 标准黏度油混配及重复利用方法的探讨[J]. *石油石化节能*, 2022, 12(10): 86-90.
- [6] Qiao Y B. Discussion on mixing and reuse method of standard viscosity oil[J]. *Energy conservation in petroleum & petrochemical industry*, 2022, 12(10): 86-90.
- [7] Jaber A, Carmes T, Marchal P, *et al.* Interfacial viscoelastic moduli in a weak gel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 126-134.
- [8] Yamamoto S, Matsuda M, Lin C, *et al.* Intrinsically stretchable block copolymer composed of polyisobutene and naphthalenediimide-bithiophene-based π -conjugated polymer segments for field-effect transistors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4: 8942-8951.
- [9] Avery K, Roach M, Kiran E, *et al.* Effect of polyisobutylene on the volumetric properties and viscosity of a poly(α -olefin) base oil[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61: 11168-11180.
- [10] Berezianko I A, Vasilenko I V, Kostjuk S V. Silica gel supported ionic liquids as effective and reusable catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene in non-polar media[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13: 6625-6636.
- [11] 张春波, 杨博, 任敏巧, 等. 聚异丁烯性能的分子量依赖性[J]. *高分子学报*, 2025, 56(2): 342-349.
- [12] Zhang C B, Yang B, Ren M Q, *et al.* Molecular weight dependence of properties of polyisobutylene[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2): 342-349.
- [13] Hou X, Ke C F, Stoddart F J. Cooperative capture synthesis: yet another playground for copper-free click chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 3766-3780.
- [14] Liu Z L, Li J, Li S H. Suffix click chemistry enabled late-stage drug functionalization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 2919-2925.
- [15] Rouhanifard S H, Mellis I A, Dunagin M. Clampfish detects individual nucleic acid molecules using click chemistry-based amplification[J]. *Nature Biotechnology*, 2019, 37: 84-89.
- [16] Zhang Z H, Li T, Sheng Y Y. Enhanced sensitivity in nanopore sensing of cancer biomarkers in human blood via click chemistry[J]. *Small*, 2019, 15: 1804078.
- [17] Hoyle C E, Bowman C N. Thiol-ene click chemistry[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49: 1540-1573.
- [18] Hu W, Chen M, Wang Q, *et al.* Broadband reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals via thiol-acrylate chemistry[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 6698-6702.
- [19] Zhai C C, Azhar U, Yue W C, *et al.* Preparation and insights of smart foams with phototunable foamability based on azobenzene-

- containing surfactants[J]. *Langmuir*, 2020, 36: 15423-15429.
- [18] Feng W Q, Jiang Y, Tang J J, *et al.* Durable and highly signal-stable pressure sensors prepared by sequential thiol-acrylate click reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152749.
- [19] 张坤, 王文双, 韩吉庆, 等. 多温度点黏度标准物质制备及定值技术[J]. *中国计量*, 2023(7): 113-119.
Zhang K, Wang W S, Han J Q, *et al.* Preparation and setting technique of multi-temperature point viscosity reference material[J]. *China Metrology*, 2023(7): 113-119.
- [20] 任纪文, 赵朕, 于兆鹏, 等. 高活性聚异丁烯的合成与结构表征[J]. *高分子通报*, 2022(8): 61-69.
Ren J W, Zhao Z, Yu Z P, *et al.* Synthesis and structural characterization of highly active polyisobutylene[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022(8): 61-69.
- [21] 刘文选, 许国强. 聚异丁烯系列产品的研制和应用[J]. *石油炼制与化工*, 1991(12): 34-39.
Liu W X, Xu G Q. Development and application of polyisobutylene series products[J]. *Petroleum Refining and Chemical Industry*, 1991(12): 34-39.
- [22] Jiang T J, Xu C, Chen D F, *et al.* Shear relaxation behavior for degraded polypropylene melt in torque rheometer[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2024, 64: 3003-3010.
- [23] 孙光湧. 热流体非牛顿性润滑分析和实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
Sun G Y. Analysis and experimental study of non-Newtonian lubrication in hot fluids[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [24] Weiber D F, Shakeel A, Mayer D, *et al.* Gel point investigation of liquid silicone rubber using rheological approaches[J]. *Polymer*, 2023, 283: 126286.
- [25] Yao J J, Fan S G, Song N N, *et al.* Extending applicability of amino-functionalized silica nanoparticle as poly-alpha-olefin additive for different metal-metal sliding pairs via secondary surface-capping by polyisobutylene succinic anhydride[J]. *Lubrication Science*, 2024, 36: 561-569.
- [26] 中华人民共和国石油化工有限公司, 石油化工科学研究院. SHT 0526-1992, 黏度标准油[S]. 北京: 中国石油化工总公司, 1992.

Synthesis of Low-Activity Polyisobutylene Oil via “Thiol-Ene” Click Technique and Its Application in Viscosity Reference Material

Congcong Zhai¹, Kun Zhang¹, Xia Liu¹, Jiqing Han¹, Shuai Lin¹, Yuhe Wang¹, Zhonghao Sun¹, Wei Wang¹
Jiachen Ma², Chuanyong Zong²

(1. Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China;

2. Institute for Smart Materials & Engineering, University of Jinan, Jinan 250024, China)

ABSTRACT: Low-molecular-weight polyisobutylene (LMPIB) has a superb prospect in the preparation of viscosity reference materials due to its superb thermal stability, chymic rebellion and weather fastness. Because of the yauld α -olefin and β -olefin of LMPIB commercially available, LMPIB is prone to oxidation and crosslinking reactions, which results in great changes in viscosity. The change of viscosity is contrary to the principle of uniformity and stability of viscosity standard substances, which limits its application in the field of standard substances. The stable modified LMPIB polymer was obtained by thiol-ene click reaction and used in the synthesis of viscosity standard substances. Firstly, the obtained modified LMPIB was tested by ¹H-NMR and FT-IR and calculated the content of olefin in the low-activity LMPIB. Finally, a stable Newtonian modified LMPIB fluid was obtained after the test of its fluid Newtonian property by rheometer and the change of viscosity over time. In other words, the modified LMPIB may be used in the application of viscosity reference material, which provides a new idea for the next preparation of viscosity reference material.

Keywords: low-molecular-weight polyisobutylene; thiol-ene click; viscosity reference material; Newtonian fluid