

钼体系聚 1,2-丁二烯分子量及其分布*

倪少儒 唐学明
(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文用粘度法和 GPC 法研究了 $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 催化体系合成的聚 1,2-丁二烯的分子量及其分布,发现该体系聚合物分子量分布非常窄,且与聚合温度呈直线关系;利用外推法估计,在 -18°C 左右该体系有可能引发活性聚合。聚合温度为 $30-70^\circ\text{C}$ 时,聚合物分子量分布宽度指数为 1.5—2.0。本文还研究了调节聚合物分子量及其分布的方法,发现烯丙基卤可以大幅度调节聚合物分子量,对分子量分布也有一定的调节作用,其中烯丙基碘的效果最好。

钼催化体系是合成 1,2-聚丁二烯常用的一种催化剂。关于其聚合方面的研究,已有许多工作^[1,2]。本文用粘度法和凝胶透渗色谱 (GPC) 法测定了 $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系合成的聚 1,2-丁二烯的分子量及其分布,并对调节分子量及其分布的方法进行了探讨。

实 验 部 分

原料 烯丙基氯、烯丙基溴、烯丙基碘、六氯丙烯、苯甲酸烯丙酯、二苯醚、三氟乙酸、氯化亚砷、溴仿、四溴乙烯、碘等均为分析纯。

催化剂及聚合物合成 见前报^[3]。

聚合物分子量及其分布测定 聚合物特性粘数用乌氏粘度计于 30°C 甲苯中测定,重均分子量按下式计算^[4]:

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{甲苯}} = 1.81 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.734}$$

分子量分布按文献 [4] 方法测定。

结 果 与 讨 论

1. 影响聚合物分子量的因素

(1) 主催化剂用量 $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系催化合成的聚丁二烯的分子量与主催化剂用量的关系示于图 1。由图可见,随着 Mo/Bd (Mo/丁二烯摩尔比,下同)比的减小,聚合物分子量急剧增大; Mo/Bd 比为 2.4×10^{-4} 时,重均分子量即超过 100 万。

* 1981 年 9 月 25 日收到。

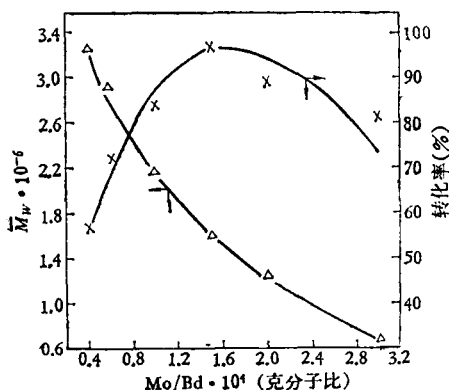


图1 聚合物分子量与主催化剂用量的关系

聚合条件 溶剂: 加氢汽油; 丁二烯
浓度: 14 克/100 毫升; 聚合温度: 50°C;
聚合时间: 9 小时, Al/Bd = 1.28×10^{-3} .

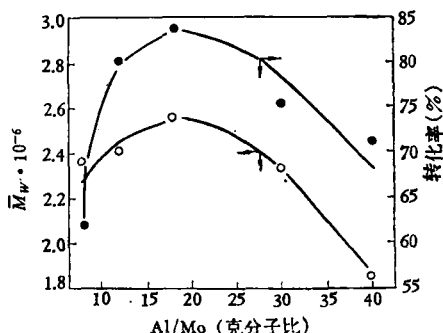


图2 聚合物分子量与烷基铝用量的关系

聚合条件同图 1, Mo/Bd = 1×10^{-4} .

(2) 助催化剂用量 图 2 表明聚合物分子量与助催化剂烷基铝用量的关系。在一般的 Ziegler-Natta 型催化体系中, 烷基铝具有链转移作用, 聚合物分子量在烷基铝用量较小时却是随其用量的增加而增大; 烷基铝用量较大时才随其用量的增加而降低。这可能与钼体系中烷基铝的链转移作用较弱有关。

(3) 聚合温度 在 Ziegler-Natta 型催化剂体系中, 温度对聚合物分子量的影响是很大的。一般规律是温度升高, 聚合物分子量下降。但在钼体系中, 聚合温度对聚合物分子量的影响也有其特点。如图 3 所示, 聚合物分子量在温度较低时随温度的升高不是降低而是增大, 温度较高时才随温度的升高而降低。这表明在钼体系中, 链转移是比较困难的, 需要在较高的温度下才能进行。

2. 聚合物分子量的调节

由图 1—3 可以看出, $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系聚合物分子量较大, 并且随主催化剂用量的减少而急剧增大。另外, 本体系在主催化剂用量较多时一般没有凝胶; 而当主催化剂用量降到 Mo/Bd 比为 10^{-5} 数量级时, 有时也要产生凝胶。在这种情况下, 聚合物难于加工利用。因此需要调节聚合物分子量。上述三种聚合条件都可用来调节聚合物分子量, 但用增加主、助催化剂用量的方法来降低聚合物分子量, 一般是没有意义的, 但变动聚合温度却是一种较好的调节聚合物分子量的方法, 因为从图 3 可以看出, 提高聚合温度不仅有利于降低聚合物分子量, 同时还可以增加活性。

聚合物分子量还可以利用某些极性添加剂来调节。为了寻找较好的聚合物分子量调节剂, 我们研究了 20 多种极性添加剂对 $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系聚合物分子量的影响, 发现表 1 所列的几种添加剂都有调节聚合物分子量的作用, 其中碘、六氯丙烯、苯甲酸烯

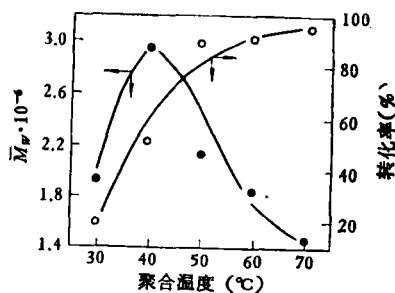


图3 聚合物分子量与聚合温度的关系

聚合条件同图 1, Mo/Bd = 1×10^{-4} ,
Al/Mo = 16

丙酯等的效果较好。但它们导致聚合物分子量下降的机制可能是不同的,如氯化亚砷、苯甲酸烯丙酯、二苯醚等在使聚合物分子量降低的同时,对活性并无多大影响;而碘、三氟乙酸等在使聚合物分子量下降的同时,活性也随之下降。

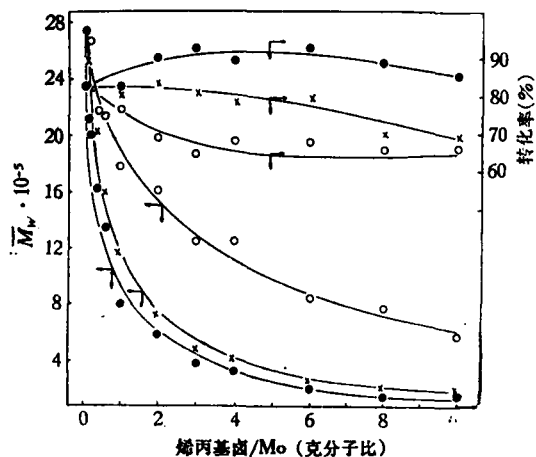


图4 烯丙基卤对聚合物分子量的影响

$Mo/Bd = 8 \times 10^{-3}$, $Al/Mo = 16$

●—●: $CH_2=CH_2-CH_2I$

×—×: $CH_2=CH_2-CH_2Br$

○—○: $CH_2=CH_2-CH_2Cl$

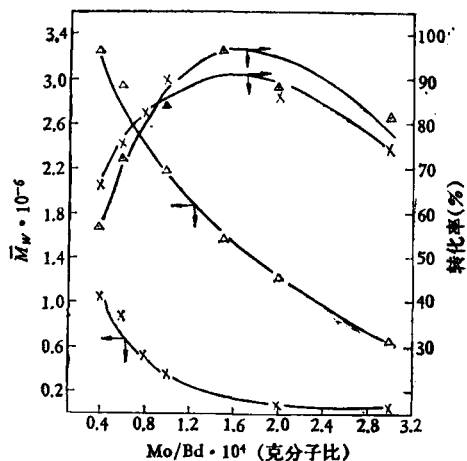


图5 烯丙基碘对聚合物分子量的影响

$Al/Bd = 1.28 \times 10^{-3}$

×—×: 烯丙基碘/Mo = 2

△—△: 烯丙基碘/Mo = 0

表1 某些极性添加剂对聚合物分子量的影响

添加剂	添加剂/Mo (摩尔比)	转化率 (%)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	添加剂	添加剂/Mo (摩尔比)	转化率 (%)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$
碘	0	81	2.66	氯化亚砷	4	79	2.30
	0.1	64	2.43		6	87	2.27
	0.2	51	2.38		8	89	2.24
	0.3	51	2.21		10	77	2.01
	0.5	38	1.68		六氯丙烯	1	69
	0.6	36	1.69	2		63	2.23
	1.0	25	1.26	4		72	2.04
三氟乙酸	4.0	6	0.66	6	63	1.91	
	1	60	2.39	8	59	1.84	
	6	45	2.29	10	50	1.75	
	8	43	2.11	苯甲酸烯丙酯	1	76	2.35
10	33	2.04	2		75	2.28	
四溴乙烯	1	67	2.19		4	74	1.97
	8	62	2.04		8	64	1.80
	10	56	2.02	10	60	1.51	
溴仿	1	66	2.48	二苯醚	1	85	2.48
	2	57	2.45		4	77	2.44
	8	57	2.34		8	80	2.34
	10	58	2.28		10	70	2.01

$Mo/Bd = 8 \times 10^{-3}$, $Al/Mo = 16$

更为有效的聚合物分子量调节剂是烯丙基卤。由图 4 和图 5 可以看出, 三种烯丙基卤都可以大幅度地调节聚合物分子量。其中烯丙基碘的效果最好, 其用量为烯丙基碘/Mo 摩尔比等于 0.1 时, 即可使聚合物分子量下降约 50 万; 烯丙基碘/Mo 摩尔比大于 10 时, 聚合物重均分子量即下降到 20 万以下。更有意义的是, 烯丙基碘在降低聚合物分子量的同时, 在一定用量范围内还可使活性增加。Тер-Минасян 等^[5]也曾报道, 烯丙基碘可以做 π -烯丙基钼单金属催化体系的活化剂, 同时也有降低聚合物分子量的作用。

表 2 列出烯丙基碘用量不同时的平均链转移次数。这些数据表明, 烯丙基碘对聚合物分子量的大幅度降低, 是强烈的链转移作用导致的。

烯丙基溴调节聚合物分子量的效果稍次于烯丙基碘, 烯丙基氯则更差一些。这个次序与三种卤素在周期表中的位置次序是一致的。

表 2 烯丙基碘用量不同时的平均链转移次数 (\bar{f})

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	1	2	3	4	6	8	10
$M_{\text{计算}} \cdot 10^{-3}$ ⁽¹⁾	136	139	152	156	149	159	139	142
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ ⁽²⁾	18.5	6.05	4.54	2.93	2.56	1.58	1.09	1.09
\bar{f} ⁽³⁾	6	22	32	52	57	100	127	129

(1) $M_{\text{计算}} = \text{Bd}/\text{Mo} \times \text{转化率} \times f^{-1} \times 54.09$, f 为催化剂利用率, $\text{MoCl}_2\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系的 f 为 4%^[6]。

(2) 数均分子量按下式计算: $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 9.15 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.8173}$ 。

(3) $\bar{f} = M_{\text{计算}}/\bar{M}_n - 1$, $\text{Mo}/\text{Bd} = 8 \times 10^{-3}$, $\text{Al}/\text{Mo} = 16$ 。

3. 分子量分布和分子量分布的调节

图 6 是不同聚合温度下所得聚合物的 GPC 谱图, 图 7 是聚合物分子量分布与温度的关系曲线。由这两个图可以看出, 本体系聚合物分子量分布很窄, 并与温度呈直线关系, 外推到分布宽度指数为 1 时, 聚合物温度为 -18°C 左右。因此在适当条件下, $\text{MoCl}_2\text{OR}-$

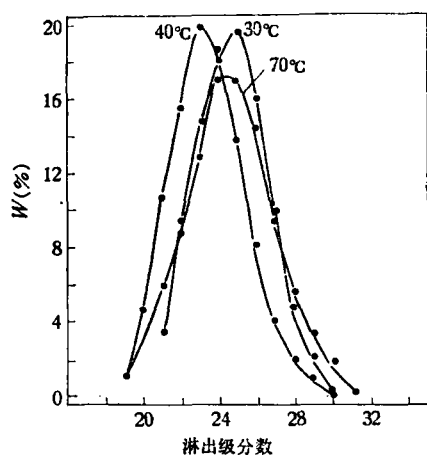


图 6 不同温度下所得聚合物的 GPC 谱图。
 $\text{Mo}/\text{Bd} = 1 \times 10^{-3}$, $\text{Al}/\text{Mo} = 16$ 。聚合条件同图 1。

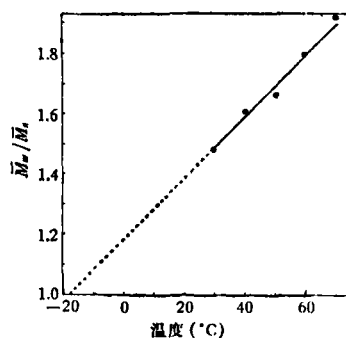


图 7 聚合物分子量分布与聚合温度的关系。聚合条件同图 1。

$i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系有可能引发丁二烯的活性聚合。目前,活性聚合一般是由阴离子催化体系引发的,而能引发活性聚合的 Ziegler-Natta 型催化体系还不多见。如果本体系引发活性聚合成功,无论理论上还是实际中都有意见。这有待于进一步研究。

$\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系聚丁二烯分子量分布也可以调节,变动聚合温度就是一种调节方法。此外,某些极性添加剂也有调节分子量分布的作用。图 8 是烯丙基碘用量不同的聚合物的 GPC 谱图,由 GPC 法测得聚合物分子量分布宽度指数列于表 3。由图 8 和表 3 都可看出,烯丙基碘用量增加使聚合物分子量分布加宽。但当烯丙基碘/Mo 摩尔比大于 1.2 后,分布宽度指数不再有多大变化。因此,烯丙基碘可以控制聚合物分子量分布。

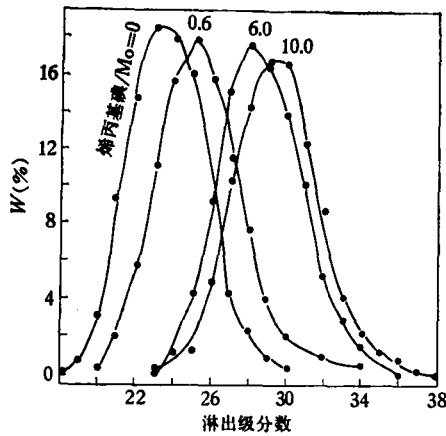


图 8 烯丙基碘用量不同的聚合物的 GPC 谱图

表 3 烯丙基碘用量不同的聚合物分子量分布宽度指数

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	0.6	1.2	3	6	10
$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	2.42	1.19	1.02	0.66	0.29	0.21
$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	1.49	0.50	0.40	0.30	0.13	0.09
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1.62	2.38	2.56	2.20	2.23	2.33

$\text{Mo/Bd} = 8 \times 10^{-1}$, $\text{Al/Mo} = 16$

参 考 文 献

- [1] Шапганова, В. Г., 合成橡胶译丛, 2, 131(1980).
- [2] 阎春珍, 唐学明, 中国科学院长春应化所集刊, 18, 24(1981).
- [3] 倪少儒, 唐学明, 合成橡胶工业, 5, 105(1982).
- [4] 何天白等, 合成橡胶工业, 5, 202(1982).
- [5] Р. И. Тер-Миясян et al., Кинетика и катализ, 17, 935 (1976).
- [6] 倪少儒等, 合成橡胶工业, 5, 202(1982).
- [7] 竹内安正, 日本化学协会誌, 52(8), 481(1979).

THE MOLECULAR WEIGHT AND ITS DISTRIBUTION OF 1,2-POLYBUTADIENE PREPARED WITH MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

Ni Shaoru and Tang Xueming

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The investigation on the molecular weight and its distribution of 1,2-polybutadiene prepared with $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ catalyst system has been performed by viscosity and GPC methods and the way for regulation of the molecular weight and distribution has been searched. 1,2-polybutadiene with $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2-2.0$ can be prepared with $\text{MoCl}_4\text{OR}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ catalyst system at $30-70^\circ\text{C}$. There is a linear relation between the \bar{M}_w/\bar{M}_n and polymerization temperature. It was found by extrapolating that this catalyst system can possibly initiate living polymerization at about -18°C . The molecular weight and its distribution can be regulated by polymerization temperature or presence of polar additive compounds. Allyl halides are very effective for this purpose and allyl iodide is the best.