

原位 ATR-FTIR 法研究丁二烯配位聚合反应动力学*

赵姜维 朱 寒 吴一弦** 简 睿 杨万泰 武冠英

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

摘 要 将原位全反射傅立叶红外光谱(*in situ* ATR-FTIR)技术应用于研究稀土催化丁二烯配位聚合反应过程,探讨了采集 FTIR 谱图的背景、用于定量计算的特征峰的选择与确定、单体浓度和所确定的特征峰强度的关系及丁二烯溶液聚合反应动力学。在聚合过程中不同时间取样得到聚合物样品,采用 GPC、FTIR、POM 和 DSC 分别对这些样品进行分子量及其分布、微观结构及其含量、玻璃化温度及结晶特性的分析与表征。结果表明,选用溶剂正己烷为背景,采集的 FTIR 谱图($600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$)中仅出现丁二烯的 3 个特征峰 1592 、 1010 和 904 cm^{-1} ,且基线更为平滑,计算误差小。在丁二烯浓度为 $0.46 \sim 3.88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,丁二烯的这 3 个特征峰的强度均与丁二烯浓度成正比,其中 904 cm^{-1} 处的特征峰强,可选作定量计算的特征峰。聚合反应速率对单体浓度呈现一级动力学关系,表观增长活化能为 $56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。聚丁二烯产物的分子量随单体转化率呈线性增加,其 GPC 谱图表明所得聚合物的分子量呈单峰分布,分布指数(M_w/M_n)在 2.5 左右。聚丁二烯产物中顺-1,4 结构含量大于 98%,其玻璃化转变温度约为 -109°C ,可产生较明显的结晶现象。

关键词 全反射傅立叶红外光谱, 原位, 丁二烯, 配位聚合

运用原位全反射傅立叶红外光谱(*in situ* ATR-FTIR)在线技术研究聚合动力学和聚合机理,可以实时监测和反映聚合过程及其进行的程度,并得到很多的数据点,方便、快捷、准确。有关原位全反射红外光谱用于研究聚合反应的报道主要有异丁烯、异戊二烯或苯乙烯的正离子聚合^[1-6]、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、环己烯或环氧乙烷的负离子聚合^[2,7-10]、苯乙烯或 *N*-异丙基丙烯酰胺的自由基聚合^[11,12]。研究结果表明,*in situ* ATR-FTIR 可用于研究聚合反应过程,聚合反应机理和动力学及测定竞聚率。然而,有关原位全反射红外光谱在线技术用于研究共轭二烯烃(如丁二烯)的配位聚合过程鲜见报道。

在原位红外技术研究聚合反应过程中,有两个方面必须关注:一是特征峰的选择,要考虑足够的特征峰强度、溶剂峰和聚合产物吸收峰的干扰等因素,如当采用苯^[2]为溶剂时,可选择 4457 cm^{-1} 处的强吸收峰作为计算丁二烯聚合转化率的特征峰,而当采用环己烷^[8]为溶剂时,可选择丁二烯中 C—H 伸缩振动($\text{CH}_2=$)在 6127 cm^{-1} 处的吸收峰作为计算转化率的特征峰;二是单体

的浓度与其特征峰强度的线性关系。对于异丁烯^[2,5],采用 ATR-FTIR 法证明其浓度在 $0 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, 1655 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) 处吸收峰的面积和强度都与单体浓度呈线性关系;对于苯乙烯^[2],在苯乙烯浓度为 $0 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) 和 1495 cm^{-1} (乙烯基苯环)处的峰强度和峰面积均与单体浓度成正比。

本文运用原位全反射红外光谱在线技术研究稀土催化剂作用下丁二烯在正己烷中进行溶液聚合的反应过程,探讨了采用 ATR-FTIR 法监测聚合反应过程和采用特征峰强度进行定量计算的可行性,研究丁二烯聚合反应动力学,求出表观增长速率常数和增长活化能,并在聚合过程中不同时间取样得到聚合物样品,进一步对这些样品进行分子量及其分布、微观结构及其含量、玻璃化温度及结晶特性进行分析与表征。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丁二烯(Bd),聚合级,北京燕山石化公司产品,直接使用。正己烷(HEX),北京燕山石化公司

* 2009-02-20 收稿,2009-04-14 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA03Z552)、国家自然科学基金(基金号 20204001, 50903003)、中国石化股份公司项目、教育部长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0706)资助;**通讯联系人,E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

产品,经氢化钙回流后,用前蒸馏.羧酸钼,实验室合成.三异丁基铝和防老剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(简称 264),北京燕山石化公司产品,直接使用.乙醇和盐酸,分析纯,北京化工厂产品,直接使用.

1.2 聚合反应和仪器

Nicolet 6700 FTIR 红外光谱,配置了 Axiom DMD-270X-LT 金刚石 ATR 探头(见图 1).用高纯氮气吹扫,聚合反应在 N_2 保护下进行.将金刚石 ATR 探头直接插入聚合反应溶液中,聚合反应方法见本研究室以前的工作^[13,14].在加入一定量催化剂的同时,采用 Nicolet OMNIC Series 软件每隔 16 s 进行一次 FTIR 谱图采集,扫描次数为 16,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $600\sim1800\text{ cm}^{-1}$.

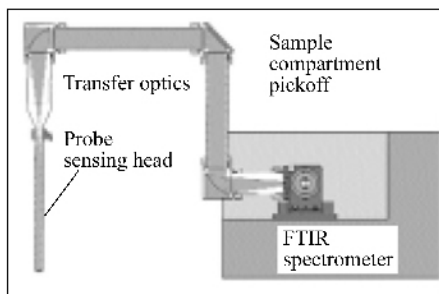


Fig. 1 The diamond tipped ATR immersion probe

1.3 聚合物表征

聚合物用甲苯配成浓度(c)为 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液,采用德国 SHOTT 公司 AVS370 自动黏度仪在 $(30\pm0.02)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测定纯溶剂和样品的流动时间(t_0 和 t),按一点法测定特性黏度($[\eta]$)和聚合物的黏均分子量(M_v):

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)]^{0.5}/c \quad (1)$$

$$[\eta] = 3.05 \times 10^{-5} M_v^{0.725} \quad (2)$$

其中 $\eta_r = t/t_0$, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$

聚合物用四氢呋喃配成 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液,采用美国 Waters 公司 515~2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚合物的数均分子量(M_n)及其分子量分布(MWD, M_w/M_n).GPC 测试采用 3 根色谱柱(HT3,HT5,HT6E)串联,以四氢呋喃作为流动相,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,以窄分子量分布的聚苯乙烯标样作为标准校正曲线.

聚合物的微观结构采用普通红外光谱法进行测定,将聚丁二烯产物配成 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的二氯甲烷溶液,在 KBr 片上涂成薄膜后,采用 Nicolet 6700 FTIR 仪器采集红外谱图($400\sim2000$

cm^{-1}),扫描次数为 64,分辨率为 4 cm^{-1} ,并计算各微观结构含量^[15].采用 TA Q200 型差示扫描量热仪在氦气气氛中进行聚合产物的 DSC 表征,升降温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.采用重庆光电 XSZ-HS3 型偏光显微镜进行观察聚合物薄膜的结晶现象.

2 结果和讨论

2.1 背景的选择

以空气为背景,采用 ATR 探头在 $600\sim1800\text{ cm}^{-1}$ 的范围内记录了己烷的 FTIR 谱图,如图 2 中谱线(a)所示.其中 725 cm^{-1} 处的特征峰归属为 C—C 平面摇摆振动(ρ_{C-C}), 1378 和 1461 cm^{-1} 两处特征峰分别归属为 C—H 对称变形振动($\delta_{s,C-H}$)和不对称变形振动($\delta_{as,C-H}$).在以空气为背景的丁二烯/己烷溶液的红外谱图(见图 2 中谱线 b)中,除了上述己烷的吸收振动峰外, 1592 、 1010 和 904 cm^{-1} 分别归属为丁二烯中共轭 C=C 伸缩振动($\nu_{C=C}$)、乙烯基中两个反式构型氢原子的面外变形振动(ω_{C-H})和乙烯基中同一个碳原子上两个氢原子的面外变形振动(ω_{C-H}).当以己烷为背景扫描丁二烯/己烷溶液时,得到的 FTIR 谱图(见图 2 中谱线 c)仅出现丁二烯的上述 3 个特征峰,且谱图基线更为平滑.因此,在跟踪聚合反应过程进行实时采集 FTIR 图谱时,确定以己烷为背景更为合适.

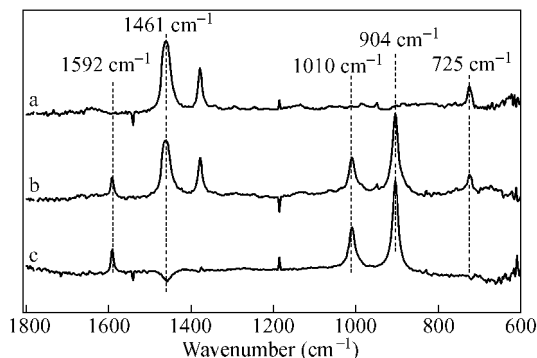


Fig. 2 FTIR spectra of hexane and Bd solution in hexane a) HEX, air as background; b) Bd/HEX, air as background; c) Bd/HEX, HEX as background; [Bd] = $1.92\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 特征峰强度与丁二烯浓度的关系

只有在丁二烯浓度与特征峰强度成正比的情况下,才能将采集得到的 FTIR 峰强度用于直接计算单体在聚合过程中的转化率.为此,在本实验

仪器和实验条件下,配置了一系列不同浓度的丁二烯/己烷溶液,在 0℃ 下,以己烷为背景,在 600 ~ 1800 cm^{-1} 范围内扫描采集谱图(分辨率为 4 cm^{-1} ,采集 32 次).丁二烯的 3 个特征峰(1592、1010 和 904 cm^{-1})的强度与丁二烯浓度的关系如图 3 和图 4 所示.由图可见,当丁二烯浓度在 0.46 ~ 3.88 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内时,3 个特征峰的强度与丁二烯浓度均呈现很好的线性关系;当丁二烯浓度大于 4.66 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,特征峰强度与单体浓度的关系已偏离线性.因此,在丁二烯浓度在 0.46 ~ 3.88 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,这 3 个特征峰的强度变化均可用于定量计算在聚合反应过程中的丁二烯转化率,其中 1592 和 1010 cm^{-1} 处的峰强度相对较弱,因此可优选 904 cm^{-1} 作为考察丁二烯在己烷中聚合反应进行程度的特征峰,且聚丁二烯在此处无吸收峰.

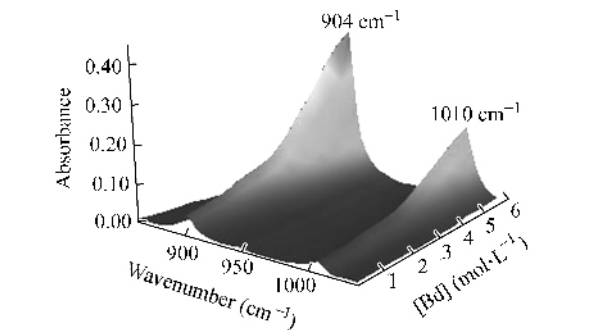


Fig. 3 *in situ* FTIR spectra obtained at various concentrations of Bd

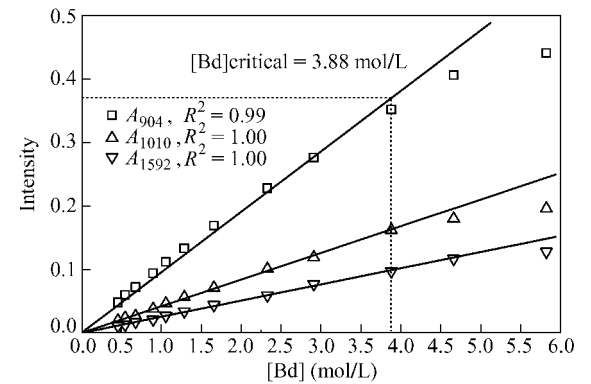


Fig. 4 The relationship between the intensity of bands (at 904, 1010 and 1592 cm^{-1}) of Bd with its concentrations

2.3 丁二烯配位聚合反应动力学的研究

在以己烷为背景、分辨率为 4 cm^{-1} 和扫描次数为 16 的条件下,以 ATR 探头插入聚合反应体系中分别跟踪记录了丁二烯在 0℃、10℃、20℃ 和

30℃ 下的聚合反应过程中的溶液的 FTIR 谱图.丁二烯溶液的初始浓度为 1.92 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,采用聚合产物称重法测得 4 组实验中单体转化率最高为 64%,此时单体浓度为 0.69 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此在聚合反应过程中,聚合体系中单体丁二烯的浓度由 1.92 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 0.69 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,正处于单体浓度在 0.46 ~ 3.88 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,从而可以采用 904 cm^{-1} 处特征峰的强度与丁二烯的浓度成正比关系来计算当时体系中对应的丁二烯浓度.图 5 给出了在线采集得到的三维 FTIR 谱图,可见随着聚合时间的延长,904 cm^{-1} 处特征峰强度逐渐下降,说明聚合反应在不断进行,单体逐渐转化为聚合物,聚合液中的丁二烯浓度随着时间的延长而不断下降.

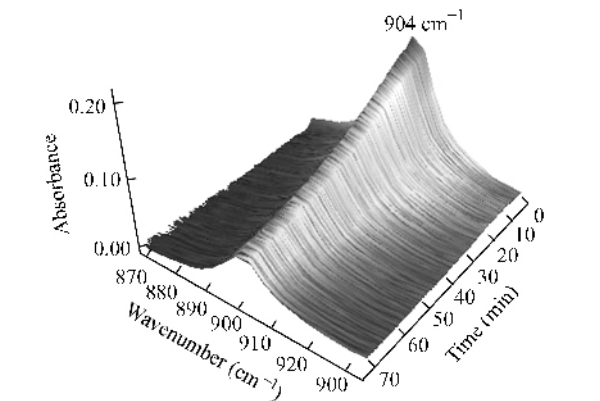


Fig. 5 *in situ* FTIR spectra of Bd during its polymerization at 20℃

由于丁二烯在 904 cm^{-1} 处特征峰的强度与丁二烯的浓度成正比关系,因此可按公式(3)来计算单体转化率(conv%):

$$\begin{aligned} \text{Conv}\% &= (1 - [\text{Bd}]_t / [\text{Bd}]_0) \times 100 \\ &= (1 - A_t / A_0) \times 100 \end{aligned} \quad (3)$$

其中, A_t 为聚合时间 t 时所采集的 ATR-FTIR 谱图中 904 cm^{-1} 处的峰强度, A_0 为初始单体溶液的 ATR-FTIR 谱图中 904 cm^{-1} 处的峰强度.

基于实时监测得到的 ATR-FTIR 谱图中 904 cm^{-1} 处的峰强度,由(3)式可得到单体转化率与时间的关系,如图 6 所示.可以看出,单体转化率随聚合反应时间延长而逐渐增加.聚合温度提高,单体转化率上升幅度增大,这说明高温下聚合反应速率较高.在线采集 FTIR 谱图的同时,还进行了同步取样实验,根据取样体积、单体浓度和干燥后聚合物重量计算的转化率,如图 6 中实心点所示,这些数据点正好落在转化率—时间的关系曲

线上. 由此可见,两种方法计算得到的转化率基本吻合,说明 904 cm⁻¹ 处吸收峰强度及其与单体浓度的线性关系可用于在线测定聚合转化率.

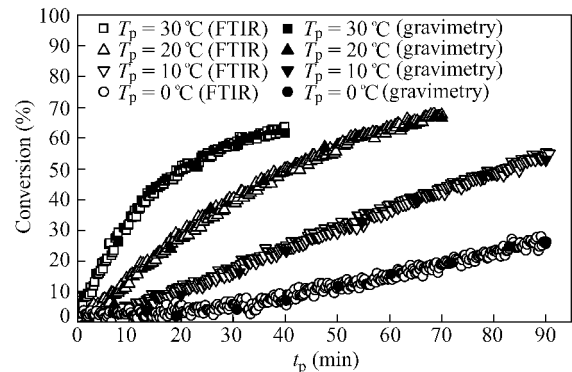


Fig. 6 Conversion-time curves based on the FTIR data and polymer yield at different polymerization temperature

图 7 给出了 $\ln [M]_0/[M]$ 与聚合时间 (t_p) 的关系图. 在不同聚合温度下, $\ln [M]_0/[M]$ 与 t_p 均呈线性关系,说明聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系. 由线性关系的斜率可求出不同聚合温度下丁二烯聚合反应的表现增长速率常数 k_p^A . 聚合温度升高, k_p^A 值增大,聚合反应加快.

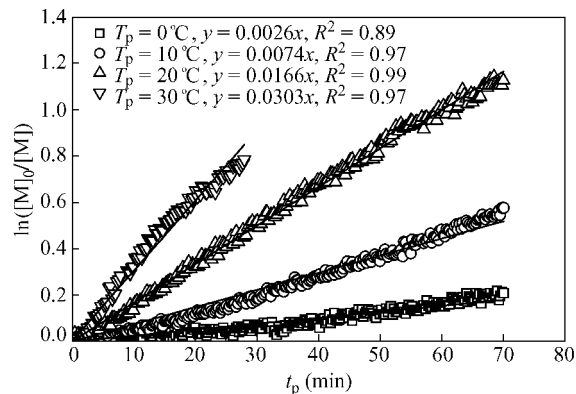


Fig. 7 First-order plots of butadiene polymerization at various temperatures

根据 Arrhenius 公式 $\ln k_p^A = A - E_a/RT_p$, 其中 T_p 为聚合温度, R 为常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), E_a 为表现增长活化能. 以 $\ln k_p^A$ 对 $1/T$ 作图 (见图 8), 由线性斜率求出 E_a 为 $56.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4 稀土催化丁二烯配位聚合产物的表征

将在线实验同步取出的样品进行测试表征, 图 9 显示稀土催化丁二烯聚合所得聚丁二烯的 GPC 谱图. 由图可见,聚合产物的 GPC 谱图呈现较对称、较窄的单峰分子量分布,分布指数

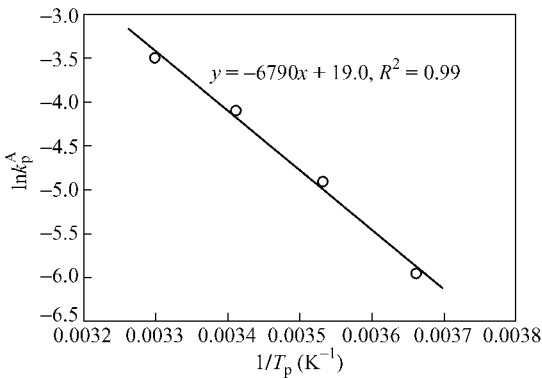


Fig. 8 The Arrhenius plot of $\ln k_p^A$ versus $1/T_p$

(MWD, M_w/M_n) 在 2.3 ~ 2.8 之间. 聚合温度升高,产物的分子量降低. 图 10 给出了 10 °C 和 20 °C 下制得的聚丁二烯的黏均分子量和单体转化率的关系. 聚合物分子量随单体转化率呈线性增加的关系,说明聚合物大分子增长活性链端在聚合过程中保持活性,具有较长寿命的特点,随着聚合反应的进行,活性链在不断地增长.

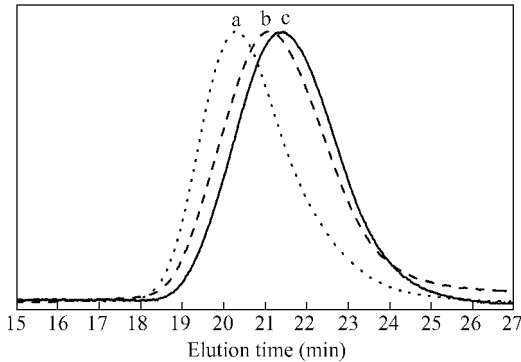


Fig. 9 GPC curves of polybutadiene products obtained at different temperatures

a) $T_p = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 70\text{ min}$, conv = 26%, $M_n = 3.41 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.67$; b) $T_p = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 90\text{ min}$, conv = 53%, $M_n = 2.18 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.75$; c) $T_p = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_p = 70\text{ min}$, conv = 67%, $M_n = 2.00 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.31$

丁二烯聚合产物中可以存在 3 种微观结构, 顺-1,4 结构、反-1,4 结构和 1,2-结构. 图 11 给出了典型的稀土催化聚丁二烯产物的红外谱图,在 1653 cm⁻¹ 处吸收峰归属为聚丁二烯双键的伸缩振动,在 738 cm⁻¹ 处对应于顺-1,4 结构的特性吸收峰较强,而在 967 和 911 cm⁻¹ 处分别对应于反-1,4 结构和 1,2-结构的特征吸收峰很弱. 定量计算结果表明,所制备的钹系聚丁二烯大分子链上顺-1,4 结构含量为 98.0% ~ 99.2%,反-1,4 结构

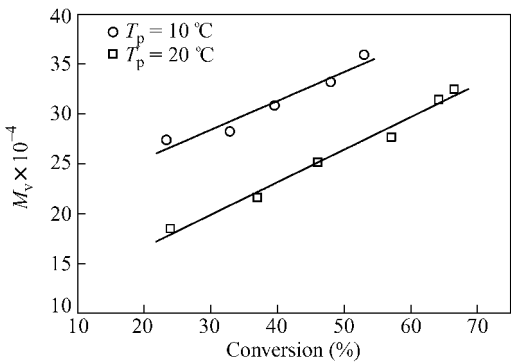


Fig. 10 The relationship between viscosity-average molecular weight and polymerization conversion

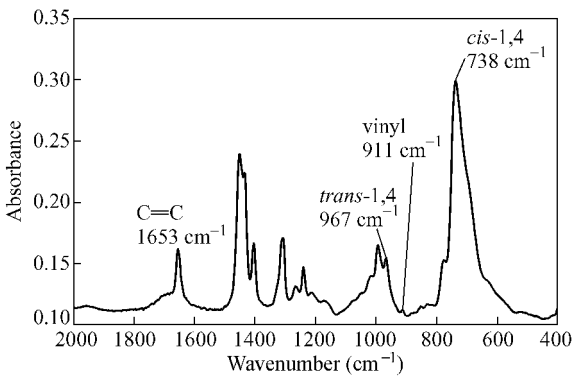


Fig. 11 The representative FTIR spectrum of polybutadiene obtained by neodymium-based catalyst

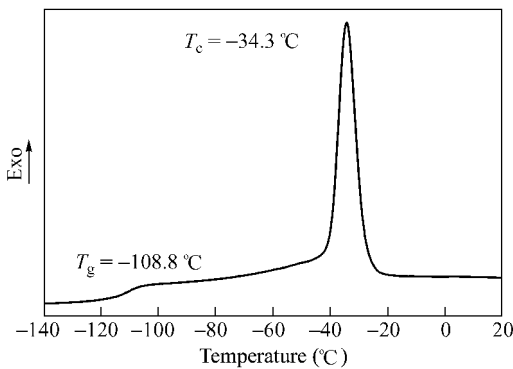


Fig. 12 The representative DSC curve of polybutadiene obtained by neodymium-based catalyst

含量为 0.5% ~ 1.8% ,1,2 结构含量为 0.3% ~ 0.4% ,因而这样高顺式结构和低 1,2 结构的聚丁二烯,具有趋近完美的线型分子链结构,有利于形成结晶,特别是在应力作用下产生明显的结晶现象,玻璃化转变温度可低至 - 108.8℃ ,在 - 34.3℃ 附近出现了明显的结晶放热峰(见图 12). 聚合物偏光显微镜照片(图 13)显示出高顺式聚丁二烯的结晶现象.

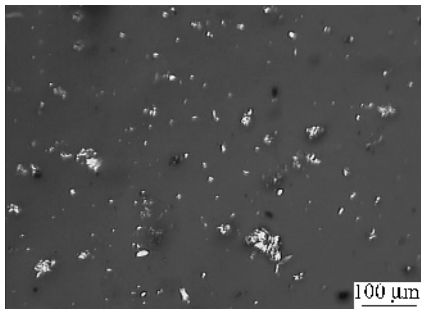


Fig. 13 The representative POM image of polybutadiene obtained by neodymium-based catalyst

3 结论

原位 ATR-FTIR 技术可以用于在线研究稀土催化丁二烯配位聚合过程中转化率及聚合反应动力学,可选择溶剂正己烷为背景采集 ATR-FTIR 谱图. 在丁二烯浓度为 0.46 ~ 3.88 mol · L⁻¹ 的范围内,丁二烯在 1592、1010 和 904 cm⁻¹ 处 3 个特征峰的强度均与丁二烯浓度成正比关系,并确定 904 cm⁻¹ 处特征峰强度用于定量计算丁二烯在聚合过程中的转化率. 丁二烯聚合反应速率对单体浓度呈现一级动力学关系,表观增长活化能为 56.5 kJ · mol⁻¹ ,说明提高聚合温度有利于加速聚合反应. 在聚合过程中,聚丁二烯的分子量随单体转化率呈线性增加,其 GPC 谱图显示单峰分子量分布,分子量分布较窄, M_w/M_n 约为 2.5. 聚丁二烯产物的微观结构中顺-1,4 结构含量大于 98% ,玻璃化转变温度约为 - 109℃ ,并产生明显的结晶现象.

REFERENCES

- 1 Puskas J E,Lanzendofer M G. *Macromolecules* ,1998,31 8684 ~ 8690
- 2 Puskas J E,Long T E,Storey R F. *in situ* Spectroscopy of Monomer and Polymer Synthesis. New York :Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. 37 ~ 81
- 3 Storey R F,Donnalley A B,Maggio T L. *Macromolecules*,1998,31 1523 ~ 1526
- 4 Michel A J,Puskas J E,Brister L B. *Macromolecules*,2000,33 3518 ~ 3524

- 5 Shaikh S, Puskas J E, Kaszas G. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 2004, 42: 4084 ~ 4100
- 6 Xu Xu (徐旭), Wu Yixian (吴一弦), Li Yan (李艳), Wu Guanying (武冠英). Chin Polym Bull (高分子通报), 2006, 7: 59 ~ 64
- 7 Long T E, Liu H Y, Schell B A, Teegarden D M, Uerz D S. Macromolecules, 1993, 26: 6237 ~ 6242
- 8 Rodríguez-Guadarrama L A. Eur Polym J, 2007, 43: 928 ~ 937
- 9 Williamson D T, Elman J F, Madison P H, Pasquale A J, Long T E. Macromolecules, 2001, 34: 2108 ~ 2114
- 10 Lanzendöfer M, Schmalz H, Abetz V, Müller A H E. Polym Prepr, 2001, 42: 329 ~ 330
- 11 Pasquale A J, Long T E. Macromolecules, 1999, 32: 7954 ~ 3957
- 12 Schilli C, Lanzendöfer M, Müller A H E. Macromolecules, 2002, 35: 6819 ~ 6827
- 13 Zhu H, Wu Y X, Zhao J W, Guo Q L, Huang Q G, Wu G Y. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 103 ~ 109
- 14 Zhao Jiangwei (赵姜维), Wu Yixian (吴一弦), Wang Jing (王静), Zhu Han (朱寒), Wu Guanying (武冠英), Yang Wantai (杨万泰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (3): 240 ~ 245
- 15 Shen Z Q, Song X Y, Xiao S X, Yang J P, Kan X L. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 1585 ~ 1597

KINETIC STUDIES ON COORDINATION POLYMERIZATION OF BUTADIENE VIA REAL-TIME ATR-FTIR MONITORING

ZHAO Jiangwei, ZHU Han, WU Yixian, JIAN Rui, YANG Wantai, WU Guanying

(Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Key Laboratory
of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing 100029)

Abstract FTIR spectroscopy in combination with a diamond tipped attenuated total reflectance (ATR) immersion probe was utilized to study *in situ* coordination polymerization of butadiene (Bd) in hexane (HEX) with Neodymium-based catalyst. The relationship of their intensity at signal bands of Bd and its concentration were investigated. The kinetic studies of polymerization of Bd were conducted by *in situ* ATR-FTIR. The signal band at 1592 cm^{-1} was assigned to the stretching vibration of Bd, and the signal bands at 1010 cm^{-1} and 904 cm^{-1} were assigned to the deformation vibration of Bd. The Bd/HEX solution exhibited only the above three signal bands of Bd in the FTIR spectrum, and solvent interference was negligible when HEX spectrum was chosen as the background. All the intensity at the signal bands of 1592 , 1010 and 904 cm^{-1} were found to be proportional to the Bd concentration in the range of $0.46 \sim 3.88\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The stronger signal band at 904 cm^{-1} was chosen to monitor the Bd concentration during polymerization, and the Bd conversion was calculated on the basis of the linearity dependence of Bd concentration on the corresponding peak intensity at 904 cm^{-1} . The agreement between the FTIR and conventional (gravimetric) kinetic data is excellent in all four sets of experiments. It is evident that signal band at 904 cm^{-1} can be used for the convenient real-time monitoring of Bd polymerization. The first-order plots were linear at different polymerizations and thus polymerization rate was first order with respect to monomer concentration. The polymerization rate increased with increasing polymerization temperature, and the apparent propagation activation energy was determined to be $56.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The GPC traces of polybutadiene products obtained at different polymerization temperatures exhibited relatively narrow unimodal molecular weight distribution, and polydispersity index (M_w/M_n) was around 2.5. The molecular weight of resultant polymers increased linearly with monomer conversion. The polybutadienes with high *cis*-1,4 configuration ranging from 98.0% to 99.2% and low vinyl configuration of around 0.4% could be prepared with Neodymium-based catalyst, leading to low T_g and some crystal line formation observed in DSC and POM analysis.

Keywords ATR-FTIR, Real-time monitoring, Butadiene, Coordination polymerization