

稀土催化制备窄分子量分布高顺式聚异戊二烯 及聚合反应动力学*

朱 寒 白志欣 赵姜维 零 萍 吴一弦**

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 由稀土羧酸钕盐(Nd)、三异丁基铝(Al)、含氯活化剂(CE)及醇(OH)组成的均相稀土羧酸盐催化体系,用于异戊二烯(Ip)定向聚合,其中含氯活化剂(CE)为氯代烃(CE_1)或氯代羧酸酯(CE_2)。研究了CE和OH的化学结构及Al用量对Ip聚合及聚异戊二烯(PIp)微观结构、分子量及分子量分布的影响,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Ip配位聚合反应过程及聚合反应动力学,采用FTIR/GPC/NMR及DSC等测试手段表征PIp的微观结构、分子量及其分布、序列分布及热性能。实验结果表明,在稀土催化异戊二烯聚合反应中,少量的 CE_2 和OH有助于提高催化活性、降低分子量分布和提高顺式含量。聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系,表观增长活化能(E_a)为69.5 kJ/mol。通过调节催化剂组分配比及聚合工艺条件,可制备出顺-1,4结构含量可达98%以上、窄分子量分布($M_w/M_n = 1.6 \sim 2.4$)的高顺式聚异戊二烯。

关键词 稀土催化剂, 聚异戊二烯, 定向聚合, 全反射傅立叶红外光谱

高顺式聚异戊二烯(简称异戊橡胶)的结构和性能与天然橡胶近似,是一种具有优异综合性能的通用合成橡胶,主要用于制造轮胎。用于合成异戊橡胶的引发/催化体系有锂系、钛系和稀土(钕)系,但锂系异戊橡胶的顺-1,4含量仅为92%左右,不能用于制造轮胎。在稀土催化合成异戊橡胶过程中,挂胶少、产品凝胶含量低,但溶液黏度大,且通常顺-1,4含量仅为96%左右,低于天然橡胶的顺-1,4含量(>98%),导致其结晶性能及抗张强度不及天然橡胶^[1~13]。

对于聚丁二烯或聚异戊二烯,其顺-1,4结构含量和分子量分布对物理机械性能和动态力学性能均有明显影响。当顺-1,4结构含量>96%时,顺-1,4结构含量每增加1%,可使双烯烃橡胶的性能显著提高,如拉伸强度可提高6 kg/cm²^[14~16]。聚合物的1,4-构型含量高及分子量分布窄,均有利于提高其磨耗性能,适合于制造高耐磨性胎面胶。此外,聚合物分子质量分布窄,有利于构建理想的硫化交联网络和减少链自由末端浓度,从而有利于降低轿车轮胎的滚动阻力。因此,近年来,合成高顺-1,4结构($\geq 96\%$)及窄分子量分布($M_w/M_n < 3.0$)的稀土异戊橡胶已成为学

术界和工业界的研究发展趋势。

采用羧酸钕/烷基铝/氯化物(如烷基氯化铝或氯代烷烃)体系催化异戊二烯聚合,聚异戊二烯的顺-1,4结构含量通常低于96%^[17]。降低聚合温度,可以小幅度提高顺式含量。在-45~40℃下,由稀土羧酸盐或稀土磷/膦酸盐/三烷基铝或氢化烷基铝/氯化物/共轭双烯烃体系催化异戊二烯聚合,聚异戊二烯的顺-1,4结构含量提高至96%以上,分子量分布较窄($M_w/M_n = 2.1 \sim 2.9$)^[18~20]。稀土金属的配体及其结构或助催化剂,对异戊二烯定向聚合也有明显影响。采用Nd(OiPr)₃/改性甲基烷氧铝(MMAO)/含氯化物(AlEt₂Cl、*t*-BuCl或Me₃SiCl)或Nd(OiPr)₃/[HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻/Al(*i*-Bu)₃体系,聚异戊二烯产物的顺-1,4结构含量低于94%,且MMAO用量高^[21,22]。采用NdCl₃·3(2-乙基己醇)/Et₃Al催化体系,聚异戊二烯产物的顺-1,4含量约为96%^[23]。由[NCN]⁻配位的钳型稀土配合物/烷基铝/有机硼盐体系在-20~80℃下催化异戊二烯聚合,可得到顺-1,4结构含量大于96%的异戊橡胶^[24~26];低温下(-20℃或0℃)采用茂稀

* 2011-09-07 收稿,2011-11-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903003)和国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号 2011CB606002)资助;** 通讯联系人,E-mail:wuyx@mail.buct.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11292

土金属催化剂体系催化异戊二烯聚合,可得到具有极高顺-1,4 结构含量 ($> 99\%$) 及窄分子量分布 (M_w/M_n 约 2.1) 的异戊橡胶^[27],但是,这些钳型稀土配合物和茂稀土金属催化剂,结构复杂,制备工艺过程也复杂,且有机硼盐价格昂贵。

本研究组曾研究开发了基于稀土羧酸盐、有机铝化合物及氯代烃(如三氯甲烷、三氯乙烷或 1,4-二(2-氯-丙基)苯)和/或氯代羧酸酯(如三氯乙酸乙酯、二氯乙酸乙酯或氯乙酸乙酯)组成的催化剂体系,用于共轭二烯烃(丁二烯、与戊二烯)聚合及其与苯乙烯嵌段共聚,具有高催化活性和高定向性的特点,可制备高顺式 ($> 95\%$) 及分子量分布可调的共轭二烯烃聚合物、高顺式 ($> 96\%$) 丁苯嵌段共聚物^[28-30]。近期报道^[31],采用酸性磷酸酯铈/氢化二异丁基铝/三氯甲烷/三氯乙酸乙酯体系催化丁二烯与异戊二烯共聚合,可制得高顺式 ($> 95\%$) 丁二烯/异戊二烯共聚橡胶,进一步证实了本研究组已公开的发明专利的技术特点。此外,本研究组还发现,通过添加少量醇类化合物,可进一步提高催化定向性,提高顺式含量和降低分子量分布,可制备出顺-1,4 结构含量达 98% 以上的窄分子量分布 ($M_w/M_n = 1.6 \sim 2.7$) 异戊橡胶以及 2 种结构单元的顺-1,4 结构含量均大于 99% 的丁二烯/异戊二烯无规共聚弹性体^[32-34]。

本文研究由羧酸铈(Nd)、三异丁基铝(Al)、活化剂(CE)及醇(OH)组成的均相稀土催化体系用于异戊二烯(Ip)定向聚合,其中活化剂(CE)包括氯代烃(CE_1)和氯代羧酸酯(CE_2),研究 CE 和 OH 的化学结构及 Al 用量对 Ip 聚合及聚异戊二烯(Pip)微观结构、分子量及分子量分布的影响,进一步采用原位全反射傅立叶红外光谱(*in situ* ATR-FTIR)技术在线研究稀土催化 Ip 配位聚合反应过程及其动力学特征。

1 实验部分

1.1 原料

羧酸铈(Nd),本研究组自制;三异丁基铝(Al),浓度为 0.74 mol/L,中国石化股份有限公司北京燕山分公司合成橡胶厂;异戊二烯(Ip,聚合级)和己烷(HEX),中国石化股份有限公司北京燕山分公司合成橡胶厂,加入氢化钙回流 48 h 后蒸馏,备用;氯乙酸叔丁酯(TBC)和三氯乙酸乙酯(ETCA),AR,Alfa Aesar(天津)化学有限公司;

三氯甲烷(Cl)和三氯乙烷(MCl),AR,北京化工厂,加入氢化钙回流 48 h 后蒸馏,备用;乙醇(EtOH)和异丙醇(IPA),AR,北京化工厂;氢氧化钠,AR,北京益利精细化学品公司;1,4-二(2-氯-丙基)苯(DCC),自制。

1.2 实验方法

聚合反应装置经反复抽真空、烘烤、充氮后,加入 Ip/HEX 溶液,按比例加入一定量的催化剂,在设定温度下或无热源的条件下启动 Ip 进行聚合反应,聚合到规定时间后,向聚合体系中加入含有质量分数为 1% 的氢氧化钠的乙醇/水(体积比为 1/1)的混合溶液以终止反应,并且加入少量(占聚合物质量分数为 0.5%)的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,聚合产物经脱除溶剂及未反应的单体后,经过多次水洗涤和纯化后,45℃ 下真空干燥至恒重。分别采用 ATR FTIR 法及称重法测定单体聚合转化率。

1.3 分析与测试

1.3.1 FTIR 表征

聚合物的微观结构采用红外光谱法(FTIR)进行测定,将 Pip 配成溶液,在 KBr 片上涂膜后,采用 Nicolet 6700 FTIR 仪器采集红外谱图($400 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$),扫描次数为 64,分辨率为 4 cm^{-1} ,在 $836, 890\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰分别对应于 Ip 链节的顺-1,4、3,4 结构,可计算各微观结构含量^[35]。

1.3.2 实时监测 ATR-FTIR

Nicolet 6700 FTIR 红外光谱仪配置了 Axiom DMD-270X-LT 金刚石 ATR 探头(见图 1)^[36]。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单体溶液中,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 $600 \sim$

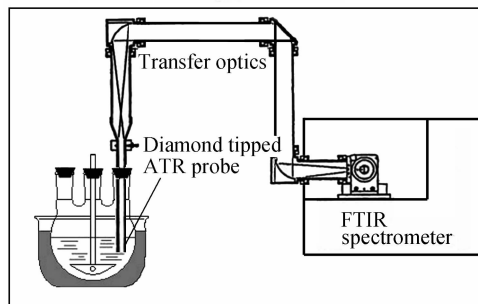


Fig. 1 Experimental set-up for *in situ* monitoring isoprene polymerization process

1800 cm^{-1} .

1.3.3 GPC 表征

采用美国 Waters 公司 1515 型 GPC 分析仪, 配备有 2414 示差折光检测器及 2487 双通道紫外可见检测器、Waters Styragel HT3、HT4、HT5 及 HT6 4 根凝胶色谱柱, 来测定聚合物的分子量及其分布. 四氢呋喃为流动相, 温度为 30℃, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯标样制订校正曲线.

1.3.4 ^{13}C -NMR 表征

用氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 将聚合物样品溶解于 5 mm (o. d.) 核磁测试管中, 使用德国 Bruker AV600 MHz 的核磁共振谱仪在 25℃ 下分别进行 ^{13}C -NMR 测试. 以四甲基硅烷 (TMS) 作为内标. 测试条件为扫描延迟时间 $D1 = 2 \text{ s}$; 采样时间 $AQ = 0.54 \text{ s}$; 倾角 $\text{fp} = \pi/4$; 变换点 SI

$= 32.8 \text{ K}$; 采样次数 $Ns = 22 \text{ K}$.

1.3.5 DSC 表征

采用美国 TA 公司的 Q200 示差扫描量热仪对聚合物进行测试, 测试温度范围为 $-120 \sim 40^\circ\text{C}$, 升温速度为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 醇对异戊二烯聚合的影响

由羧酸钕 (Nd)/三异丁基铝 (Al)/含氯活化剂 (CE) 体系催化异戊二烯于己烷中聚合, 其中 CE_1 包括三氯甲烷 (Cl) 和三氯乙烷 (MCl), CE_2 包括三氯乙酸乙酯 (ETCA) 或氯乙酸叔丁酯 (TBC), 引入少量的醇类化合物 (OH), 如乙醇 (EtOH)、丙醇 (PA)、己醇 (HA) 或异丙醇 (IPA), 对异戊二烯聚合的影响结果如表 1 所示.

Table 1 Effect of alcohol on polymerization of isoprene with Nd/Al/CE/OH catalyst system

Run No.	OH	[OH]/ [Nd]	[CE]/[Nd]					Al/Nd	Nd/Ip × 10 ⁻⁴	T _p (°C)	t _p (h)	Conv. (%)	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n	Microstructure (%)	
			CE ₁			CE ₂									Cis-1,4	Cis-3,4
			Cl	MCl	DCC	ETCA	TBC									
IR-1	—	0	0.03	5.9	—	—	—	16.9	15.0	50	19	87.0	5.8	2.9	95.3	4.7
IR-2	EtOH	3.9	13.0	—	—	0.5	—	14.0	5.0	10	5	92.9	1.3	1.7	96.4	3.6
IR-3	EtOH	0.44	15.2	—	—	0.4	—	36.0	5.0	11	22	87.1	7.9	2.1	96.9	3.1
IR-4	EtOH	0.30	10.0	—	—	—	—	10.0	4.0	−80 ^a	14	31.8	7.3	2.1	97.4	2.6
IR-5	EtOH	0.25	9.0	—	—	—	—	14.0	5.0	50	5	95.0	4.2	2.3	96.0	4.0
IR-6	EtOH	0.44	15.0	—	—	—	—	8.0	5.0	−24	96	55.0	6.9	1.6	98.2	1.8
IR-7	PA	0.28	8.8	—	—	—	0.2	25.0	5.0	0	14	81.0	8.6	2.4	97.5	2.5
IR-8	IPA	0.30	10.0	—	—	—	—	10.4	4.0	35	4	95.6	3.7	2.0	96.4	3.6
IR-9	EtOH	0.20	6.4	—	—	—	—	14.0	5.0	20	5	71.5	2.0	1.9	96.4	3.6
IR-10	EtOH	0.60	14.4	—	0.6	—	—	18.0	5.0	−14	120	67.4	5.4	2.1	98.4	1.6

^a Polymerization initiation temperature is -80°C without external heating source.

由表 1 可见, (1) 当聚合反应体系中没有加入醇和 CE_2 时, 聚合产物 (IR-1) 的顺-1,4 结构含量为 95.3%, 分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.9; (2) 与不加醇的聚合情况相比, 当引入少量 EtOH 或 IPA, 有利于提高催化剂活性和异戊二烯聚合转化率, 降低催化剂用量, 即使在降低聚合温度和 Al 用量的情况下 (IR-2, IR-5, IR-8), 仍可进一步提高催化剂活性, 提高单体聚合转化率, 甚至在 -80°C 条件下仍可启动聚合反应 (IR-4); (3) 少量醇的存在, 导致 PIp 的分子量分布明显变窄, 即使在很高转化率 (约 95%) 下, 分子量分布指数 (M_w/M_n) ≤ 2.3 ; (4) 引入少量醇, 还可以进一步提高 PIp 顺-1,4 微观结构含量, 达到 97.5% 以上; (5) 聚合反应温度对 PIp 微观结构含量影响不明显, 但低温聚合更有利于提高顺-1,4 微观结构

含量; (6) 在实验范围内, 醇的结构对异戊二烯聚合反应产物的微观结构含量影响不大, 如相近催化剂条件下的 IR-5 和 IR-8. 这些可能是由于一方面通过醇参与络合, 降低稀土离子的正电性, 有利于烷基化反应及促进活性中心的形成和引发反应, 从而提高引发速率; 另一方面, 醇分子中的烷基增加了异戊二烯单体插入增长的空间位阻效应, 从而提高异戊二烯单体配位和插入的立体选择性, 提高顺式含量, 同时降低链增长速率. 当链引发速率大于链增长速率时, 有利于明显降低分子量分布. 因此, 通过在催化剂体系中引入少量烷基醇, 可进一步提高聚异戊二烯的顺式-1,4 微观结构含量和使分子量分布变窄.

2.2 活化剂 CE_2 对异戊二烯聚合的影响

在确定 Nd、Al、含氯活化剂 CE_1 及 EtOH 的

前提下,研究 CE_2 ,如三氯乙酸乙酯(ETCA)或氯乙酸叔丁酯(TBC)对 Ip 聚合及产物分子量、分子

量分布及微观结构的影响,实验结果如表 2 所示.

Table 2 Effect of CE_2 on polymerization of isoprene with Nd/Al/CE/OH catalyst system

Run No.	[Cl]/[Nd]	[CE_2]/[Nd]		[Al]/[Nd]	[EtOH]/[Nd]	T_p (°C)	t_p (h)	Conv. (%)	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	Microstructure (%)	
		ETCA	TBC								Cis-1,4	Cis-3,4
IR-11	15.0	—	—	18.1	0.32	25	6	41.5	3.3	2.1	96.2	3.8
IR-12	15.2	0.4	—	36.0	0.44	11	5	87.1	7.9	2.1	96.9	3.1
IR-13	13.0	0.5	—	14.0	3.9	10	5	92.9	1.3	1.7	96.4	3.6
IR-14	8.8	—	0.2	25.0	0.28	0	5	81.0	8.6	2.4	97.5	2.5

Polymerization conditions: $\text{Nd}/\text{IP} = 5 \times 10^{-4}$, $[\text{IP}] = 1.25 \text{ mol/L}$

由表 2 可见(1)在聚合反应体系中适量醇存在的情况下,当催化剂中不含 CE_2 时,单体聚合转化率为 41.5%,聚异戊二烯的 Cis-1,4 结构含量为 96.2%,分子量分布窄(M_w/M_n 为 2.1);(2)当催化剂体系中引入少量 ETCA 为活化剂 CE_2 时,催化活性明显提高,异戊二烯聚合转化率可提高至 87% 以上,这是由于 CE_2 中酯基或苯基的存在活化了碳氯键,提供参与活性中心形成所需的活泼氯原子,从而提高了催化活性;(2)少量 CE_2 的引入,可以进一步降低活化剂 Cl 的用量,并提高 Cis-1,4 结构含量,这可能是由于 CE_1 与 CE_2 的协同作用,增加活性中心配位的含氯化合物的空间位阻效应,从而影响单体配位方式及插入的立体选择性所致;(3) CE_2 对聚异戊二烯分子量分布指的影响较小.

2.3 Al 用量对异戊二烯聚合的影响

烷基铝在稀土催化剂及聚合反应中起着极其重要的作用,主要包括(1)烷基化作用,即形成烷基稀土(Ln-R);(2)参与活性中心的形成,即与稀土烷基化物组成稳定的活性中心;(3)链转移剂作用;(4)消除介质中的杂质,如水^[37]. 为此,采用 Nd/Al/CE/OH 体系催化异戊二烯在己烷中进行溶液聚合,Al/Nd 摩尔比值对单体聚合转化率及聚合产物的顺-1,4 结构含量、分子量及分子量分布的影响结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出(1)当 Al/Nd 摩尔比值由 9 增至 12 时,单体聚合转化率呈明显的上升趋势,在 Al/Nd 摩尔比为 12 时转化率达到 80% 以上,顺-1,4 结构含量在 98% 以上;(2)随着 Al/Nd 摩尔比值继续由 15 增加至 24,转化率基本保持在 95% 左右,顺-1,4 结构含量稍有降低,在 98% ~ 97.5% 之间变化;(3)在实验范围内,随着 Al 用量增加,催化活性中心数目增加,链转移反应几率也会增加,因而导致聚合产物的分子量逐渐下降,当 Al 用量过多时,将导致

分子量分布略有变宽的趋势. 因此,采用 Nd/Al/CE/OH 催化体系,当 Al/Nd 摩尔比值 ≤ 12 时,可以制备出顺-1,4 结构含量在 98% 以上的窄分子量分布(M_w/M_n 约 2.0)的聚异戊二烯.

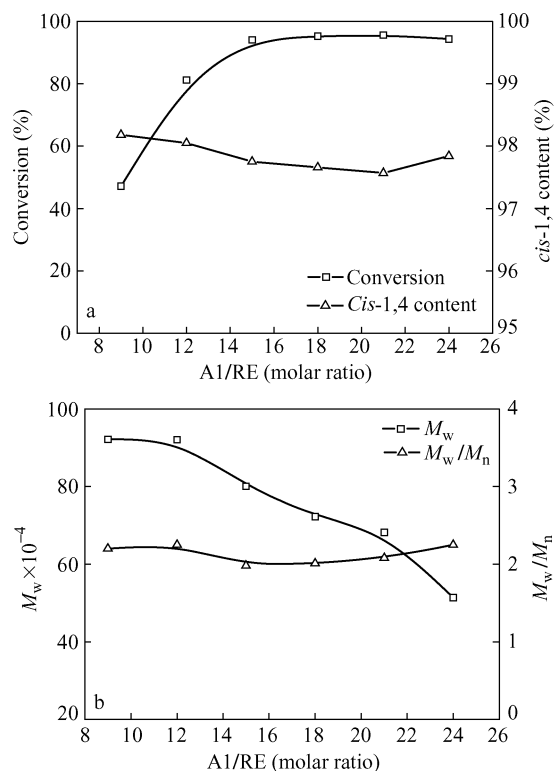


Fig. 2 (a) Effect of Al/Nd on conversion and cis-1,4 content of PIp; (b) Effect of Al/Nd on molecular weight and molecular weight distribution of PIp

Conditions: $\text{Nd}/\text{IP} = 8 \times 10^{-4}$, $\text{Cl}/\text{Nd} = 10$, $\text{EtOH}/\text{Nd} = 0.33$, $[\text{IP}] = 1.25 \text{ mol/L}$

2.4 ATR-FTIR 在线研究异戊二烯配位聚合反应动力学

将 ATR 金刚石探头插入不同浓度的 Ip/HEX 溶液中,以己烷(HEX)为背景,在 600 ~ 1800 cm^{-1} 的范围,记录了 Ip/HEX 溶液的 FTIR 谱图

(分辨率为 4 cm^{-1} , 采集 32 次), 典型的 FTIR 谱图见如图 3 所示. 由图 3 可见, 在 1599 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 Ip 共轭 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 在 989 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 Ip 中乙烯基中 2 个反式构型氢原子的面外变形振动 ($\omega_{\text{C-H}}$), 在 904 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 Ip 中乙烯基中同一个碳原子上 2 个氢原子的面外变形振动 ($\omega_{\text{C-H}}$), 在 890 cm^{-1} 处的吸收峰归属为亚乙烯基中 2 个氢原子的面外变形振动 ($\omega_{\text{C-H}}$). 根据特征峰归属及吸收峰强度, 可选择在 890 cm^{-1} 处的特征峰强度数据考察反应体系中 Ip 的浓度. 只有在 Ip 浓度与特征峰强度成正比的情况下, 才能将所采集的 FTIR 特征峰 (890 cm^{-1}) 的强度数据用于定量考察 Ip 浓度, 也就是考察 Ip 在 HEX 中聚合反应进行程度, 并用于直接计算单体在聚合过程中的转化率. 图 4 显示了 Ip 在 890 cm^{-1} 处的特征峰强度与 Ip 浓度 ($0.08 \sim 10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的关系. 由图 4 可见, 当 Ip 浓度在 $0.08 \sim 4.73\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内时, 在 890 cm^{-1} 处的特征吸收峰强度与 Ip 浓度呈现很好的线性关系, 当 $[\text{Ip}] \geq 5.62\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 特征峰强度与单体浓度的关系偏离线性关系.

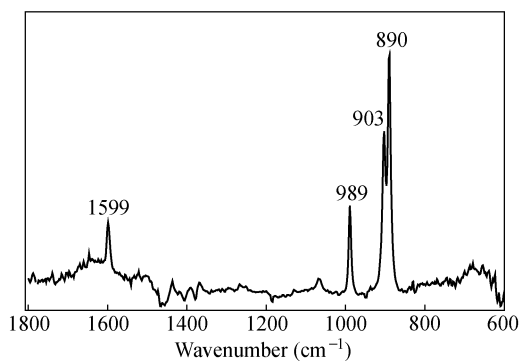


Fig. 3 FTIR spectrum of Ip solution in HEX

Conditions: $[\text{Ip}] = 2.0\text{ mol/L}$

因此, 当 $[\text{Ip}]$ 在 $0.08 \sim 4.73\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化时, 可以采用 FTIR 谱图在 890 cm^{-1} 处特征峰的强度 (A_{890}), 由式 (1) 和式 (2) 定量计算聚合反应过程中瞬时单体浓度 ($[\text{Ip}]_t$) 和瞬时单体转化率 ($C_{\text{Ip},t}$):

$$[\text{Ip}]_t = \frac{A_{890,t}}{A_{890,0}} \times [\text{Ip}]_0 \quad (1)$$

$$C_{\text{Ip},t} = \left(1 - \frac{[\text{Ip}]_t}{[\text{Ip}]_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

在氮气保护下, 将原位 ATR-FTIR 光谱仪的金刚石探头直接插入 Ip/HEX 溶液 ($[\text{Ip}]_0 = 2.0$

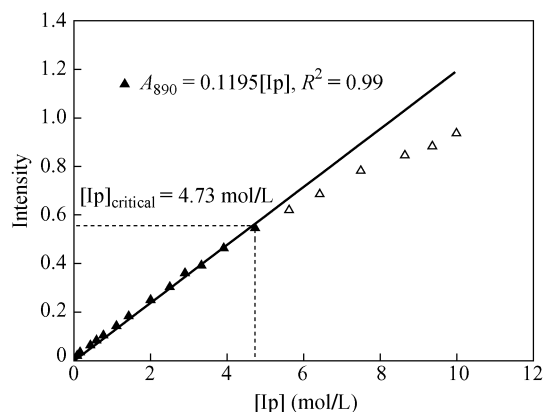


Fig. 4 Intensity as a function of concentration of Ip

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 在加入催化剂的同时, 启动在线扫描, 分别实时监测了在 0°C 、 13°C 、 20°C 和 30°C 下异戊二烯聚合反应过程, 以 HEX 为背景, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 24, 数据点间隔 24 s, 在线采集聚合过程中反应体系中异戊二烯在 890 cm^{-1} 处特征峰的强度. 图 5 显示了在 30°C 下聚合过程中不同时间下的 ATR-FTIR “瀑布”谱图. 由图 5 可见, 随着聚合时间延长, 在 890 cm^{-1} 特征吸收峰强度逐渐降低, 说明聚合反应在不断进行, 单体异戊二烯逐渐转化为聚合物, 聚合液中的 Ip 浓度随着时间的延长而不断下降.

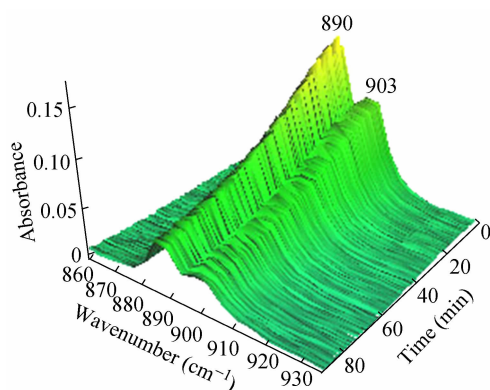


Fig. 5 Real-time FTIR waterfall plot of the signal of PIp at 890 cm^{-1} and 903 cm^{-1}

根据式 (1), 计算出不同聚合温度和时间下反应体系中未参与聚合反应的异戊二烯浓度范围为 $0.6 \sim 2.0\text{ mol/L}$, 正好落在图 4 所示的 $0.08 \sim 4.73\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 符合线性关系. 进一步根据式 (2), 计算在不同温度下异戊二烯聚合转化率与反应时间的关系, 如图 6 所示. 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来计算单体转

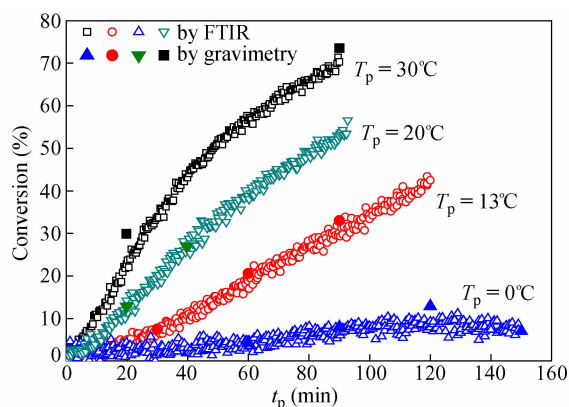


Fig. 6 Effect of polymerization time on monomer conversion at different temperatures

化率,参见如图6中相应温度条件下的实心数据点.显然,称重法测得的单体转化率的数据点与在线FTIR法所得的转化率结果基本吻合,这进一步说明了采用 890 cm^{-1} 处特征峰的强度来计算Ip聚合转化率.从图6中还可以看出(1)随着聚合时间延长,异戊二烯聚合转化率逐渐提高,提高的幅度随温度升高而更为明显;(2)聚合温度升高,在相同时间下单体聚合转化率提高.因此,上述实验结果说明了延长聚合时间和提高聚合温度均有利于提高异戊二烯聚合转化率.

假设聚合速率与单体浓度呈一级动力学关系,则有式(3):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p^A t \quad (3)$$

其中 k_p^A 为表观增长速率常数,积分后得式(4):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^A t \quad (4)$$

将上述ATR-FTIR在线测定的异戊二烯聚合过程中异戊二烯浓度随时间的变化,以 $\ln[M]_0/[M]$ 对 t 作图,可以得到通过原点的线性关系,如图7所示,说明在不同的聚合温度下,Ip聚合反应速率与单体浓度均成一级动力学关系.从图7中直线的斜率可以求得不同温度下的表观增长速率常数 k_p^A .

通常,聚合反应速率与温度的关系符合Arrhenius公式:

$$\ln k_p^A = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其中 A 为频率因子, T 为聚合温度, R 为理想气体普适常数($8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), E_a 为表观增长活化能.

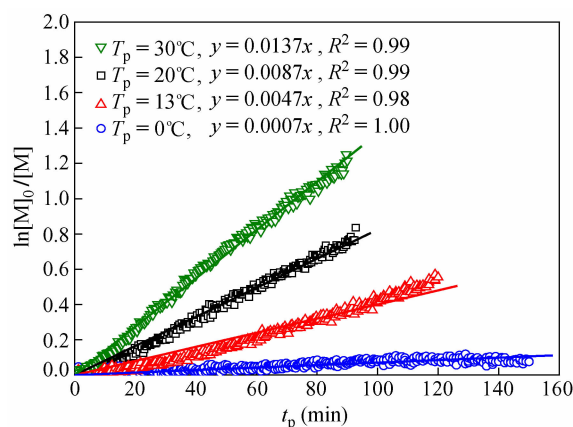


Fig. 7 Relationship between $\ln[M]_0/[M]$ and t_p

根据式(5),以 $\ln k_p^A$ 与 $1/T$ 作图,如图8所示,可以得到 $\ln k_p^A$ 与 $1/T$ 的线性关系,由直线斜率求得表观增长活化能(E_a)为 69.5 kJ/mol .

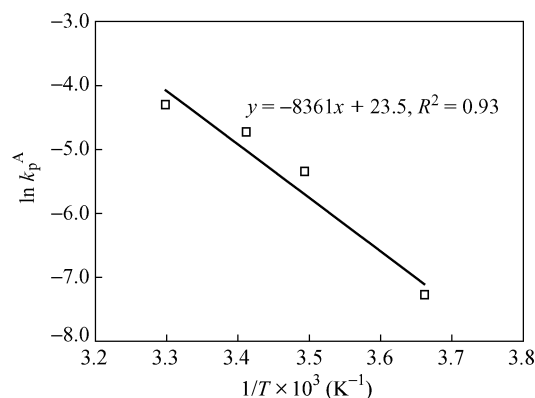


Fig. 8 Relationship between $\ln k_p^A$ and $1/T$

2.5 聚异戊二烯的结构表征及其与天然橡胶的对比

2.5.1 FTIR 表征

分别将上述稀土催化异戊二烯聚合所得聚异戊二烯(PIp)与天然橡胶(NR)进行FTIR测试,典型的FTIR谱图示于图9.可以看出,所合成的聚异戊二烯与天然橡胶的FTIR谱图相近.在 836 cm^{-1} 处对应于PIp中Ip链节顺-1,4结构的特征吸收峰很强,而在 890 cm^{-1} 处对应于PIp中Ip链节3,4-结构的特征吸收峰很弱,这表明PIp主要由顺-1,4结构的Ip单元组成,而3,4-结构含量较低.在NR的FTIR谱图中, 890 cm^{-1} 处的特征峰更弱.图9所示的聚合物中,NR的顺-1,4结构含量为99.2%,3,4-结构含量为0.8%;聚异戊二烯的顺-1,4结构含量为97.6%,3,4-结构含量为2.4%.

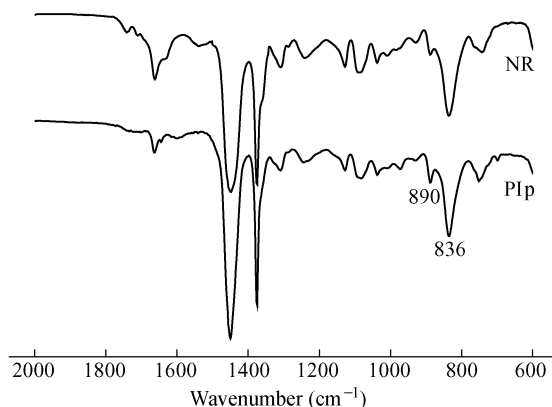


Fig. 9 Representative FTIR spectra of polyisoprene (PIp) and natural rubber (NR)

2.5.2 ^{13}C -NMR 表征

PIp 与 NR 的 ^{13}C -NMR 谱图如图 10 所示.

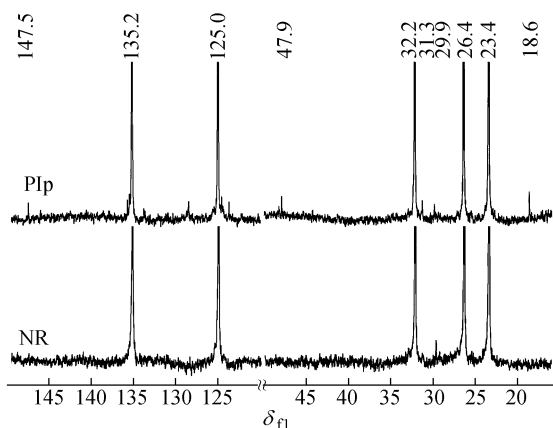


Fig. 10 Representative ^{13}C -NMR spectra of polyisoprene (PIp) and natural rubber (NR)

由图 10 可见,采用稀土催化所合成的聚异戊二烯(PIp)与天然橡胶的 ^{13}C -NMR 谱图相近,说明异戊二烯结构单元的微观结构、链接方式及序列分布是相近的,进一步证实了上述 FTIR 的表征结果.在 PIp 的 ^{13}C -NMR 谱图中,在 $\delta = 23.44, 26.40, 32.20, 125.02$ 及 135.21 处非常强的特征峰,分别对应于 $\text{CC}_5^* \text{C}$, $\text{C}_4^* \text{C}$, CC_1^* , $\text{CC}_3^* \text{C}$ 及 $\text{CC}_2^* \text{C}$ 序列结构,表明 PIp 大分子链主要是由含顺-1,4 结构的 Ip 单元相互连接.在 $\delta = 18.61, 29.85, 31.28, 47.93$ 及 147.45 处较弱的特征峰,分别对应于 $\text{CV}_5^* \text{C}$, $\text{VC}_1^* \text{CV}$, $\text{VV}_4^* \text{C}$, $\text{CV}_3^* \text{C}$ 及 $\text{CV}_2^* \text{C}$ 序列结构,表明极少量的 3,4-结构分布在 PIp 大分子链中.由于 NR 的顺-1,4 结构含量达到 99% 以上,因此,在其 ^{13}C -NMR 谱图中 $23.44, 26.39, 32.19, 125.02$ 及 135.21 处非常强的

特征峰分别对应于 $\text{CC}_5^* \text{C}$, $\text{C}_4^* \text{C}$, CC_1^* , $\text{CC}_3^* \text{C}$ 及 $\text{CC}_2^* \text{C}$ 序列结构,此外仅在 29.74 处观测到了对应于 $\text{VC}_1^* \text{CV}$ 序列结构的特征峰.上述这些特征峰与文献报道^[38]的数据相符.

2.5.3 DSC 表征

典型的 PIp 与 NR 的 DSC 曲线如图 11 所示, $T_{g,\text{NR}} = -66.1^\circ\text{C}$, $T_{g,\text{PIp}} = -65.1^\circ\text{C}$, PIp 与 NR 具有相近的 T_g ,这是由于所合成的 PIp 具有高顺-1,4 结构(98.4%)所致.

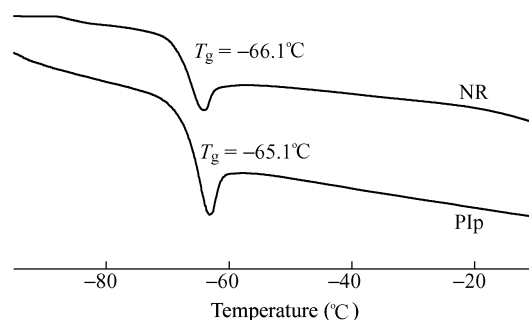


Fig. 11 DSC curves of polyisoprene (PIp) and natural rubber (NR)

3 结论

由稀土羧酸盐(Nd)、三异丁基铝(Al)、含氯活化剂(CE)及醇(OH)组成的均相稀土催化体系,可用于异戊二烯(Ip)在己烷中进行溶液聚合,具有高催化活性、高度定向性的特点.通过改变催化剂组分配比及聚合工艺条件,可制备出顺-1,4 结构含量达 98% 以上、分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.6 \sim 2.4$)的聚异戊二烯橡胶,与天然橡胶相近.少量醇的存在,可降低聚异戊二烯的分子量分布指数并进一步提高顺-1,4 微观结构含量;CE₂ 可提高催化活性及聚异戊二烯顺-1,4 结构含量;随着 Al 用量增加,催化剂活性增加,单体聚合转化率升高,顺-1,4 结构含量略微降低,分子量降低,分子量分布略有加宽趋势.原位 ATR-FTIR 技术可用于在线研究稀土催化异戊二烯配位聚合过程中的转化率及聚合反应动力学,在 890 cm^{-1} 特征峰强度可用于表征反应体系中异戊二烯即时浓度.不同聚合温度下,异戊二烯聚合反应速率对单体浓度均呈现一级动力学关系,表观增长活化能(E_a)为 69.5 kJ/mol ,说明提高聚合温度有利于加速聚合反应.

REFERENCES

- 1 Wang Fusong(王佛松), Pang Deren(庞德仁), Shen Zhiqian(沈之荃), Shen Qi(沈琪), Chen Qiru(陈启儒), Song Xiangyu(宋襄玉), Yang Guojie(杨国洁), Zheng Yulian(郑玉莲), Shan Xinzong(单新忠). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 83 ~ 89
- 2 Wang Fusong(王佛松), Pang Deren(庞德仁), Sha Renyu(沙人玉), Shen Zhiqian(沈之荃), Shen Qi(沈琪), Chen Wenqi(陈文启), Yang Guojie(杨国洁), Song Xiangyu(宋襄玉), Zheng Yulian(郑玉莲), Jin Yingtai(金鹰泰), Gong Zhi(龚志). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 100 ~ 112
- 3 Wang Fusong(王佛松). Science in China(中国科学), 1974, (5): 486 ~ 491
- 4 Chen Wenqi(陈文启), Song Xiangyu(宋襄玉), Zhang Yuming(张玉明). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 113 ~ 123
- 5 Wang Fusong(王佛松), Jin Shu(金恕), Gong Zhi(龚志). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 134 ~ 140
- 6 Pang Deren(庞德仁). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 70 ~ 82
- 7 Gong Zhi(龚志), Li Bolin(李柏林), Yang Guojie(杨国洁), Wang Fusong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1983, (2): 116 ~ 121
- 8 Zhu Xingjie(朱行洁), Qiao Yuqin(乔玉芹), Han Dongni(韩东霓). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1984, (3): 207 ~ 213
- 9 Yang Caiyun(杨采云), Zheng Yulian(郑玉莲), Wang Fusong(王佛松). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1991, 14(3): 183 ~ 187
- 10 Shen Z Q, Ouyang J, Wang F S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1980, 18 (12): 3345 ~ 3357
- 11 Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Adv Polym Sci, 2006, 204(11): 1 ~ 154
- 12 Gong Zhi(龚志), Guo Chunling(郭春玲), Zheng Yulian(郑玉莲), Zhao Liqun(赵立群), Wang Fusong(王佛松). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 1991, 12(1): 47 ~ 51
- 13 Li Guilian(李桂连), Dong Weimin(董为民), Jiang Liansheng(姜连升), Zhang Xuequan(张学全), Wang Fusong(王佛松). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2006, 29(3): 181 ~ 18
- 14 Wang Fusong(王佛松), Wang Yuling(王玉玲), Sha Renyu(沙人玉), Shen Zhiqian(沈之荃), Pang Deren(庞德仁), Zhang Xinhui(张新惠), Gong Zhi(龚志). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 250 ~ 254
- 15 Chen Wenqi(陈文启), Song Xiangyu(宋襄玉), Zhao Honggang(赵洪刚). Collection of Artificial Rubber Catalyzed by Rare Earth Catalyst(稀土催化合成橡胶文集). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 255 ~ 265
- 16 Pire N M T, Ferreira A A, Lira C H, Coutinho P L A. J Appl Polym Sci, 2006, 99: 88 ~ 99
- 17 Dong W M, Masuda T. Polymer, 2003, 44: 1561 ~ 1567
- 18 Michelin Rech&Tech SA. CN patent, C08F, 100523021. 2009-08-05
- 19 Laubry P. US patent, C08F, 6992157. 2006-01-31
- 20 Dong Weimin(董为民), Li Guilian(李桂连), Liu Xichun(柳希春). CN patent, C08F, 101045768. 2007-10-03
- 21 Dong W M, Masuda T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40(11): 1838 ~ 1844
- 22 Taniguchi Y, Dong W M, Katsumata T, Shiotuki M, Masuda T. Polym Bull, 2005, 54(3): 173 ~ 178
- 23 Ren C Y, Li G L, Dong W M, Jiang L S, Zhang X Q, Wang F S. Polymer, 2007, 48: 2470 ~ 2474
- 24 Cui Dongmei(崔冬梅), Gao Wei(高伟). CN patent, C08F, 101186663. 2007-11-13
- 25 Cui Dongmei(崔冬梅), Liu Dongtao(刘东涛), Gao Wei(高伟). CN patent, C08F, 101260164. 2008-04-29
- 26 Gao W, Cui D M. J Am Chem Soc, 2008, 130 (14): 4984 ~ 4991
- 27 Kaita S, Doi Y, Kaneko K. Macromolecules, 2004, 37: 5860 ~ 5862
- 28 Wu Yixian(吴一弦), Zhu Han(朱寒), Wang Jing(王静). CN patent, C08F, 100448898. 2005-03-30
- 29 Wu Yixian(吴一弦), Guo Qinglei(郭青磊), Zhu Han(朱寒). CN patent, C08F, 100482700. 2006-06-09
- 30 Wu Yixian(吴一弦), Zhu Han(朱寒), Zhao Jiangwei(赵姜维). CN patent, C08F, 101153069. 2006-09-25
- 31 Xu Duanduan(徐端端), Hu Yanming(胡雁鸣), Li Yang(李杨). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2011, 34(4): 272 ~ 276
- 32 Wu Yixian(吴一弦), Bai Zhixin(白志欣), Zhu Han(朱寒). CN patent, C08F, 101927186. 2010-12-29
- 33 Wu Yixian(吴一弦), Zhao Jiangwei(赵姜维), Zhu Han(朱寒). CN patent, C08F, 101955567. 2011-01-26
- 34 Zhao J W, Zhu H, Wu Y X. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(4): 475 ~ 482

- 35 Shen Z Q, Song X Y, Xiao S X. J Appl Polym Sci, 1983, 28(5): 1585 ~ 1597
- 36 Zhao Jiangwei(赵姜维), Zhu Han(朱寒), Wu Yixian(吴一弦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (2): 211 ~ 216
- 37 Chen Wenqi(陈文启), Wang Fosong(王佛松). Science in China B: Chemistry(中国科学:化学), 2009, 39(10): 1006 ~ 1027
- 38 Xie D M, Sun Q. Chinese J Polym Sci, 1987, 5(2): 114 ~ 119

SYNTHESIS OF POLYISOPRENE WITH HIGH *CIS*-1,4-CONTENT AND NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND POLYMERIZATION KINETICS

Han Zhu, Zhi-xin Bai, Jiang-wei Zhao, Ping Ling, Yi-xian Wu

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The stereospecific polymerization of isoprene (Ip) was carried out with a modified rare-earth catalyst system which consisting of neodymium tricarboxylate (Nd), triisobutyl aluminium (Al), chlorinating agent (CE) and alcohol (OH), in which CE includes chlorinated hydrocarbon (CE_1) and chlorinated carboxylic ester (CE_2). The effect of chemical structure of OH and CE_2 , molar ratio of Al/RE on Ip polymerization, molecular weight, molecular weight distribution and microstructure of the resulting polymers was investigated. The kinetic study on the polymerization was conducted *via in situ* characterization by Fourier transform infrared spectroscopy in combination with a diamond tipped attenuated total reflectance immersion probe (ATR-FTIR) during polymerization. Detailed characterizations including microstructure, molecular weight and its distribution, sequence and heat capacity of PIp have been carried out by FTIR, GPC, NMR and DSC. The results show that polymerization rate was first-order with respect to monomer concentration, and the apparent propagation activation energy (E_a) was determined to be $69.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ when polymerization temperature was in the range from 0°C to 30°C . The catalytic activity and content of *cis*-1,4 configuration of PIp could be improved and molecular weight distribution could be narrowed by introducing a small amount of CE_2 and OH. The monomer conversion increased and molecular weight decreased with increasing Al/RE ratios. Polyisoprene with high *cis*-1,4-content of more than 98% and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.6 \sim 2.4$) could be achieved by adjusting component ratio and polymerization conditions.

Keywords Rare earth catalyst, Polyisoprene rubber, Stereospecific polymerization, ATR-FTIR