

烯丙基溴对钼体系催化 聚合丁二烯的影响*

任守经 李磊** 唐学明

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文探讨了烯丙基溴对钼体系催化丁二烯聚合的影响。烯丙基溴降低了聚丁二烯的分子量而提高了1,2-链节和间同构型的含量。由于分子构造发生了变化,提高了聚丁二烯玻璃化转变温度和呈现出一定程度的结晶。加烯丙基溴体系的聚丁二烯的屈服强度比不加溴的大,两者对 $[\eta]$ 作图,出现二条平行的直线。分子量对生胶挤出破裂的影响比分子量分布的大。硫化胶的力学机械性能比较好。

在络合催化烯烃或双烯烃的聚合反应中,加入适宜的添加剂,可以提高催化活性,调节聚合物的分子量或改变聚合物的微观结构。

本所曾以烯丙基衍生物调节稀土体系聚合丁二烯的分子量,但催化活性受到一定程度的影响^[1];此后又用于铁体系聚合丁二烯,见到成效^[2]。Долгопловск等^[3]在 $(\pi-C_3H_5)_2Mo$ 的催化体系中用烯丙基碘调节聚丁二烯的分子量,并使1,2-链节含量从90%提高到98%以上。

本工作考察了烯丙基溴对钼体系催化丁二烯聚合的活性、聚合物的分子量及分子量分布、1,2-链节含量、链节构型以及结晶度的影响,并对聚合物的热学和力学性质进行了初步研究。

实 验 部 分

原料

己烷系北京向阳化工厂出品,蒸馏后用活性氧化铝干燥。丁二烯系北京胜利化工厂产品,聚合级。二辛烷氧基三氯化钼、二异丁基烷氧钼、烯丙基溴(分别简称为Mo、Al、Br)均系本室自制。

聚合

聚合反应在约500毫升的聚合瓶中进行。己烷用氮气吹洗三遍以除去氧。聚合瓶经重复抽空充氮后加入己烷和丁二烯(Bd)。将此聚合瓶置于50℃的恒温水浴中,加入Br、

* 1982年4月22日收到。

** 大连工学院。

Al 和 Mo。聚合 1 小时后, 将浴温升到 60°C , 再聚合 5 小时。聚合条件: 丁二烯浓度为 14 克/100 毫升; Mo/Bd (克分子比) 为 8×10^{-5} ; Al/Mo (克分子比) 为 20; Br/Mo (克分子比) 为变量。用 2, 6, 4 防老剂酒精溶液作终止剂。

聚合物的表征

用本室自制的多球乌氏粘度计^[4]和简易 GPC 柱分别测定 $[\eta]$ 和分子量分布。1, 2-链节含量和链节构型用日本 JEOL 型 NMR 检测。玻璃化转变温度 (T_g) 和结晶度分别用本所自制线膨胀仪、扭摆仪和日本理学 2028 型 X-射线衍射测定。

聚合物的混炼和硫化

在小型开炼机 ($\phi 162 \times 32$ 毫米) 上进行混炼。混炼胶配方见表 1。混炼后放置 24 小时再回炼 1—2 分钟。硫化前用 LH-1 型橡胶硫化测定仪在 143°C 求得正硫化点为 49 分钟。

表 1 混炼胶配方

成 份	生 胶	HAF	防老D	氧化锌	硬脂酸	CZ	硫 磺
重 份	20.0	10.0	0.2	0.8	0.4	0.14	0.30

结 果 和 讨 论

1. 烯丙基溴对催化活性、 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 的影响

在单体浓度、Mo/Bd 和 Al/Mo 不变的条件下, 当 Br/Mo 为 0—6 时, 烯丙基溴对转化率、 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 的影响见图 1。由图 1 可见, 烯丙基溴在使转化率缓慢下降的同时, 聚合物的 $[\eta]$ 很快地从 6.72 下降到 1.92, 而 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 基本保持不变, 在 2.0 左右。这说明烯丙基溴具有链转移作用, 是本催化体系的良好分子量调节剂。

2. 聚合时间对转化率、 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 的影响

在 Br/Mo = 6 的条件下观察了延长聚合时间的影响 (见表 2)。从表 2 可以看出, 转化率随着时间延长明显增加, 但 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 基本不变。这更充分说明在此条件下烯丙基溴的良好链转移作用, 而催化活性的降低则可由延长聚合时间得到补偿。

3. 混合高聚物的 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$

为了得到分子量分布由窄到宽的胶样, 我们将 Br/Mo = 0、0.5、2.0、3.0 的胶液分

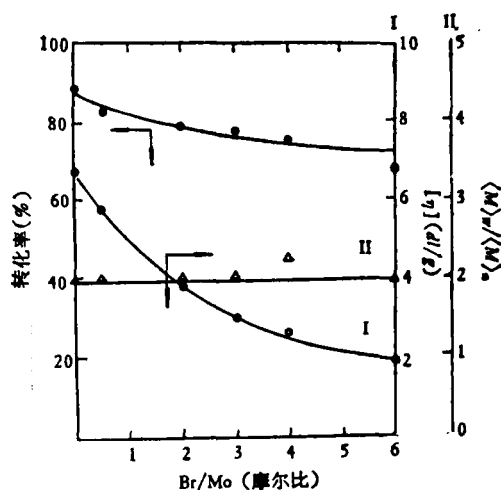


图 1 Br/Mo 对转化率、 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 的影响

表 2 聚合时间的影响

聚合时间 (h)	转 化 率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$
6	65	1.9	2.0
10	80	2.0	2.0

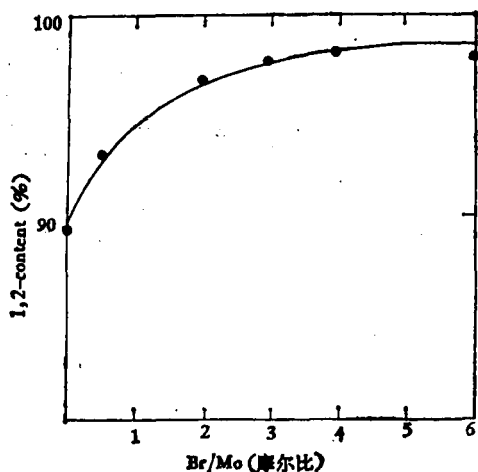
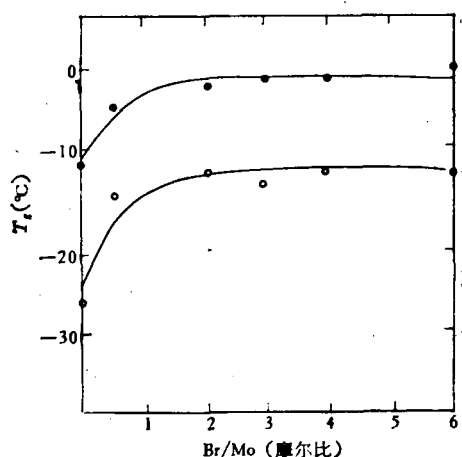
别和含胶量大致相等的 $\text{Br}/\text{Mo} = 6$ 的胶液相混合, 结果见表 3。显然, 混合高聚物的 $[\eta]$ 接近于两个单独高聚物的 $[\eta]$ 的平均值, 而分子量分布则由窄变宽了。这与我们预期的相符合。

表 3 混合高聚物的 $[\eta]$ 和 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$

Br/Mo (克分子比)	0+6	0.5+6	2+6	3+6
$[\eta]$ (实测, dl/g)	4.5	4.0	3.0	2.5
$[\eta]$ (计算, dl/g)	4.3	3.6	2.8	2.4
$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$	4.0	3.8	2.9	2.7

4. Br/Mo 对 1, 2-链节含量和 T_g 的影响

在催化体系中加入不同量的烯丙基溴得到的高聚物的 1, 2-链节含量和玻璃化转变温度见图 2、图 3。由图 2 看出, 烯丙基溴使 1, 2-链节含量从 90% 提高到 98% 左右。 T_g 的高低与分子链的柔顺性有关, 而 1, 2-聚丁二烯分子链的柔顺性则取决于 1, 2-链节的含量。1, 2-链节含量的增加势必导致分子链的僵硬性增加, 从而玻璃化转变温度亦随着上升。图 3 明显地反映了这种相关联的变化。

图 2 Br/Mo 对 1, 2-链节含量的影响图 3. Br/Mo 对玻璃化转变温度的影响

● 扭摆法 ○ 线膨胀法

5. 聚合物的链节构型和结晶度

1,2-聚丁二烯具有全同、间同、无规三种不同的构型, 分子链中不同构型的含量主要是由催化体系决定的。由于构型的组成不同, 高聚物可能是结晶的或非结晶的(无定型的)。用核磁共振测得的聚合物链节的构型组成见表 4。

表 4 1,2-聚丁二烯的链节构型的组成

Br/Mo (克分子比)	0	0	2.0	4.0
$[\eta]$ (dL/g)	3.7	5.7	3.7	2.6
间同(%)	15	15	26	26
全同(%)	45	45	29	29
无规(%)	40	40	45	45

从表 4 可以看出, 加溴后, 1,2-链节的间同构型明显地从 15% 升到 26%, 全同构型相应地降低, 无规构型变化不大。而且在实验条件下构型的组成与烯丙基溴的加入量无关。由图 4 的 X-射线衍射图谱可看出, 聚合物原来是无明显结晶的, 但是在体系中加入烯丙基溴后, 却呈现出一定程度的结晶, 且结晶程度亦不随烯丙基溴的加入量而变化。这个现象与核磁共振测定的结果相一致。所以结晶的出现可能是由于间同构型增加所引起的^[5]。综上所述, 烯丙基溴不仅能调节分子量而且还可能参与活性中心的构成, 从而改变了聚合物分子链的微观结构。

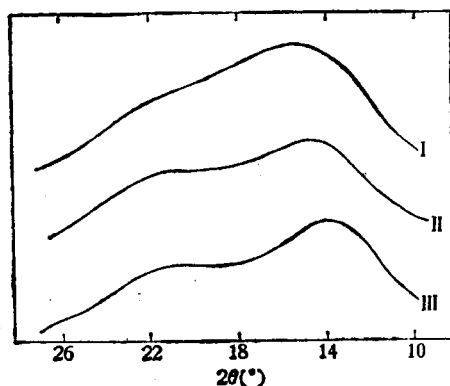


图 4 X-射线衍射图谱

I. Br/Mo = 0 II. Br/Mo = 3 III. Br/Mo = 6

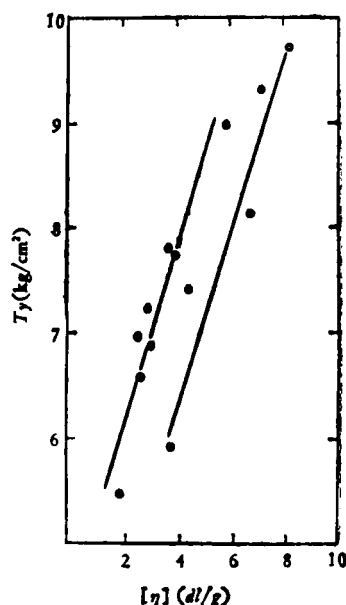


图 5 $[\eta]$ 与屈服强度的关系

● 含溴体系 ○ 不含溴体系 ◐ 混合胶

6. 1,2-聚丁二烯的生胶性能

特性粘数与屈服强度的关系 稀土顺丁橡胶的特性粘数与屈服强度成线型关系^[6]。本实验得到的 1,2-聚丁二烯的特性粘数亦与屈服强度成线型关系, 但是加溴体系的和不加溴体系的 1,2-聚丁二烯之间却有明显的差别, 即两者各自形成一条直线, 这两

条直线互相平行(图 5)。而由 $\text{Br}/\text{Mo} = 0$ 和 $\text{Br}/\text{Mo} = 6$ 混合的胶, 其特性粘数与屈服强度的关系恰在这两条直线之间(图 5 中以 $\bullet$ 表示)。显然, 在对应的 $[\eta]$ 下, 不加溴体系的 1, 2-聚丁二烯的屈服强度比加溴体系的低, 稀土顺丁橡胶的更低, 只是加溴体系的三分之一。这说明 1, 2-链节组成的分子链的强度比 1, 4-链节组成的为大, 而且间同构型增多而引起的结晶提高了屈服强度。

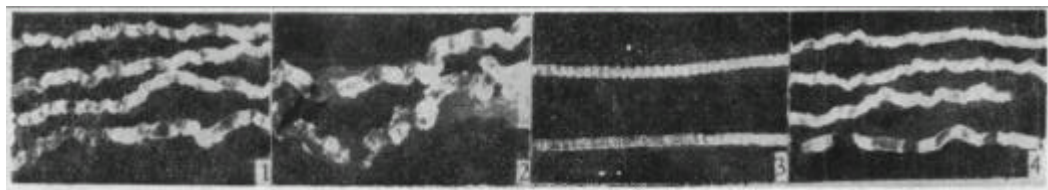


图 6 1, 2-聚丁二烯挤出物的外观比较

(1, 2): $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n \approx 2$; $[\eta]$ 从上到下分别为 1.92, 2.60, 2.91, 3.57, 5.78, 6.72; 切变速率为 1068 秒^{-1} ; (3): 1, 2-胶(上)和顺丁胶(下)的比较, 切变速率为 20 秒^{-1} ; (4): $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 从上到下分别为 2.5, 3.0, 4.0, 4.5; 切变速率为 146 秒^{-1} ; 温度 100°C ; $L/D = 5$

生胶的挤出行为 本实验考察了相同的切变速率对不同分子量和分布的 1, 2-聚丁二烯的挤出破裂情况。图 6-1 和图 6-2 是分子量不同而分子量分布相同的胶样的挤出

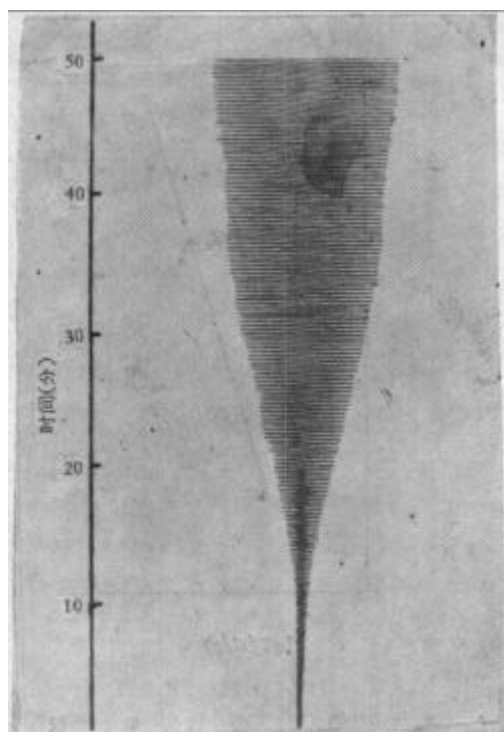


图 7 1, 2-聚丁二烯的硫化曲线
硫化温度: 143°C

结果, 由此看出, 破裂程度随着 $[\eta]$ 从 1.92 增加到 6.72 而逐渐增大。这说明分子量大, 挤出破裂严重。图 6-4 是分子量和分布指数都不相同的混合胶的挤出结果, 在 $[\eta]$ 和分布指数这两个影响挤出破裂的因素中, $[\eta]$ 仍然起主要的作用, 因此图 6-4 中第 4 个样品的分布指数虽比其余三个都大, 但是因为其母胶的 $[\eta]$ 最大, 所以破裂程度也最严重。正如续大义等的工作^[7]所提到的那样, 只要有少量的长链分子存在就会给流变行为带来严重的后果。因此为了避免聚合物的挤出破裂, 适宜的分子量和分子量分布都是必须加以考虑的因素。

本实验在相同的条件下, 比较了分子量接近的顺丁橡胶 ($[\eta] = 2.27$) 和含溴体系的 1, 2-聚丁二烯 ($[\eta] = 1.92$) 的挤出行为。由图 6-3 看出, 顺丁橡胶的 $[\eta]$ 虽比 1, 2-聚丁二烯的大, 但是其卷曲程度反而小。这个现象与顺丁橡胶和 1, 2-聚丁二烯的 M_{1+4} , 100°C 分别为 45 和 59 是一致的, 都说明了

1, 2-聚丁二烯是较韧的。

7. 影响物理机械性能的因素

分子量是决定橡胶加工行为和硫化胶性能的主要结构参数之一, 因此是生产上必须控制的主要指标。由于本实验获得了分子量分布基本相同而特性粘度不同的胶样, 所以有可能在分子量分布基本不变的情况下, 考察分子量对加工行为和硫化胶一些性能的影响。从配炼过程中观察到, 随着 $[\eta]$ 下降辊筒行为和吃药情况逐渐好转。这表明分子量小较易加工。1,2-聚丁二烯的硫化情况见图 7。由硫化曲线看出该胶在 143°C 的硫化速度是较慢的, 49 分钟后才接近正硫化点。分子量对硫化胶性能的影响见表 5。由表 5 可见, $[\eta]$ 在 1.92—6.72 的范围内, 分子量的影响不大, 硫化胶的性能比较好, 300% 定伸强度在 $90\text{—}100\text{kg/cm}^2$ 、抗张强度为 $180\text{—}190\text{kg/cm}^2$ 、伸长率可达 500%。

表 5 硫化胶的性能

$[\eta]$ (dl/g)	6.72	5.78	5.05	3.75	2.91	2.60	1.92
$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ (克分子比)	2.0	2.0	2.2	2.0	2.1	2.6	2.0
300%定伸强度 (kg/cm^2)	80	90	90	80	100	100	110
抗张强度 (kg/cm^2)	190	170	190	180	190	200	180
伸长率 (%)	500	500	530	580	500	540	400
永久变形 (%)	18	16	16	19	15	18	20
邵氏硬度	60	64	70	70	76	78	85

据文献报道^[8], 锂聚丁二烯的分子量分布越宽, 越容易包辊和吃药。本实验考察了不同分子量分布的硫化胶的性能 (表 6), 可以看出, 其辊筒行为和吃药情况都比表 5 的好, 这是因为表 6 样品的分子量分布较宽。由表 6 还可看出, 300% 定伸强度在 100kg/cm^2 、断裂强度为 $190\text{—}200\text{kg/cm}^2$ 、伸长率可达 500%。

表 6 硫化胶的性能

$[\eta]$ (dl/g)	4.5	4.0	3.0	2.5
$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ (克分子比)	4.0	3.8	2.9	2.7
300%定伸强度 (kg/cm^2)	110	100	110	110
抗张强度 (kg/cm^2)	210	200	190	190
伸长率 (%)	520	570	490	520
永久变形 (%)	16	20	16	24
邵氏硬度	67	75	76	73

参 考 文 献

- [1] 任守经, 高秀峰, 姜连升, 高分子通讯, 1982, (6), 435.
- [2] 王凤江等, 未发表工作.
- [3] Тер-Минасян, Р. И., Паренго, О. П., Чиркона, В. Ф., Фролов, В. М., Долгоск, Б. А., *Кинетика и катализ*, 1976, 17, 935.
- [4] 徐懋, 郑亚丽, 化学通报, 1965, (8), 53.
- [5] Шалганова, В. Г., 合成橡胶译丛, 1980, (1), 136.
- [6] 任守经, 姜连升, 高秀峰, 高分子通讯, 1981, (2), 135.
- [7] 续大义等, 未发表工作.
- [8] 黄葆同, 欧阳均, “络合催化聚合合成橡胶”, 科学出版社, 1981, 149.

THE EFFECT OF ALLYL BROMIDE ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH Mo-CATALYST SYSTEM

Ren Shoujing Li Lei and Tang Xueming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The molecular weight of high 1,2-content polybutadienes obtained with Mo-catalyst system decreased with the amount of allyl bromide added. The vinyl content and the syndiotactic configuration of the polybutadienes also increased with the addition of allyl bromide. On account of the increase in both vinyl content and syndiotacticity, the glass transition temperature of the polymer is raised and the polymer becomes partially crystalline and shows a higher yield strength. With or without addition of allyl bromide, the plots of yield strength against $[\eta]$ show linear relation. The two lines are parallel to each other. The molecular weight affects the extruding properties of the polymer, whereas the molecular weight distribution exerts only a minor effect under our experimental conditions. The physicochemical properties of the vulcanized rubber are nearly equivalent to that of cis-1, 4-polybutadiene.