

研究简报

铁体系催化丁二烯聚合的研究

III. 聚丁二烯的分子量调节及性能*

刘国智 王凤江

(中国科学院长春应用化学研究所)

顺丁橡胶与丁苯橡胶在性能上的差别,在于其分子主链上缺少象苯基那样的侧基。而中乙烯基聚丁二烯的分子主链上有相当数量的乙烯基侧基,它弥补了顺丁胶的不足之处。故日益受到人们的注意^[1]。目前,已工业化的中乙烯基聚丁二烯所用的催化剂为烷基锂体系^[2],其聚合物除了1,2-结构外,其余部分反-1,4结构占多数。我们在前文^[3]曾经报道了 $\text{FeCl}_3-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -邻啡罗啉(缩写为 phen)体系催化丁二烯聚合有很高的活性,聚合物为中乙烯基聚丁二烯,除了1,2-结构外,其余部分基本上是顺-1,4结构,因而它更有可能在保持顺丁橡胶优点的基础上,改进其它性能。但是聚合物的分子量很高,难于加工应用。根据该体系催化丁二烯聚合的机理,以及卤代烃能与某些过渡金属烯丙基络合物的烯丙基发生偶合反应^[4],我们选用卤代烃作为分子量调节剂,发现卤代丙烯和氯化苄均可以大幅度调节聚合物的分子量。聚合物性能的初步表征表明它有良好的性能。

聚合反应是在10ml瓶中进行,溶剂为加氢汽油,单体浓度为1.85mol/l,催化剂按 phen、 FeCl_3 、 $(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 及分子量调节剂的顺序加入到聚合体系中。用含1%防老剂的乙醇溶液终止聚合反应。聚合物的特性粘数在甲苯中于30℃下测定,微观结构用红外光谱仪测定。橡胶在开放式滚筒上进行配炼,再用平板硫化机硫化,温度143℃,时间50min。硫化胶配方为:生胶30g,操作油1.5g,硬脂酸0.6g, ZnO 1.2g, 碳黑15g, C. Z. 0.17g, 硫磺0.3g。

1. 各种卤代烃对聚合物分子量的影响

在 $\text{FeCl}_3-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -phen 催化体系中加入氯化正丁烷、溴代正丙烷和碘甲烷等卤代烷以及三氯乙烯和氯代苯等,都不能降低聚丁二烯的分子量。而在该催化体系中加入氯丙烯、氯化苄、溴丙烯和碘丙烯,均可以大幅度降低聚合物的 $[\eta]$ 。其中氯丙烯效果最好。不加分子量调节剂聚合物的 $[\eta]$ 为1.31 m³/kg, 加入少量的氯丙烯聚丁二烯的 $[\eta]$ 明显下降(图1)。当氯丙烯/丁为1.0—2.0 × 10⁻³时,聚合物的 $[\eta]$ 可以下降到0.4 m³/kg以下,而聚合物收率保持在80%以上。氯丙烯用量较多时,聚合物收率下降,可能是多量的氯丙烯与 $(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 反应^[5]所致。氯化苄对聚合物分子量的调节作用也是十分显著的(图2)。当氯化苄/丁为1.0 × 10⁻³时聚合物的 $[\eta]$ 为0.36 m³/kg, 收率为67%。而加入溴丙

* 1983年7月2日收到。

烯和碘丙烯虽然可大幅度降低聚合物分子量,但收率也下降很多(图 3、4)。

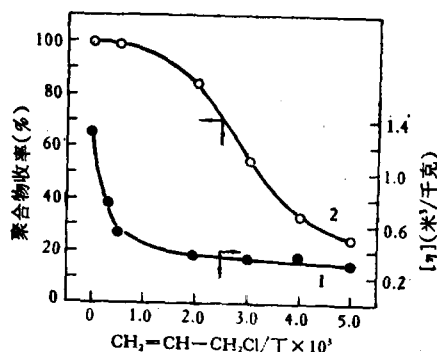


图1 氯丙烯用量对聚合物收率及特性粘数的影响
聚合条件: $\text{Fe}/\text{丁}=3.0 \times 10^{-3}$; $\text{Al}/\text{丁}=2.0 \times 10^{-3}$
 $\text{phen}/\text{丁}=7.0 \times 10^{-3}$, 30°C , 5h

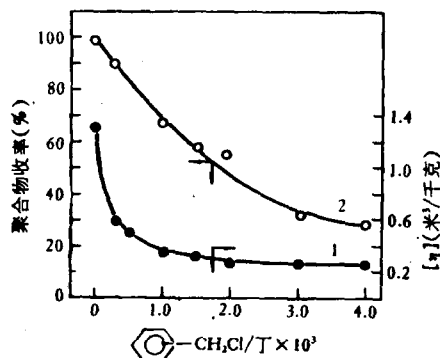


图2 氯化苄用量对聚合物收率及特性粘数的影响
聚合条件同图1

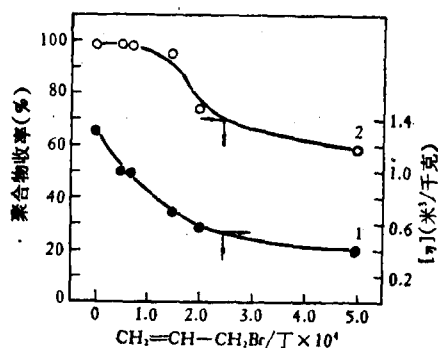


图3 溴丙烯用量对聚合物收率及特性粘数的影响
聚合条件同图1

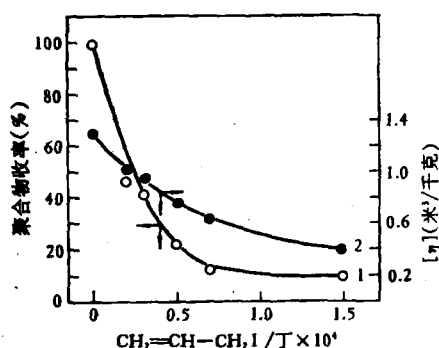


图4 碘丙烯用量对聚合物收率及特性粘数的影响
聚合条件同图1

2. 聚丁二烯的微观结构

加入氯丙烯后得到的聚合物微观结构基本不变(图 5a)。顺-1, 4 结构为 40—44%, 1, 2-结构为 50—55%, 反-1, 4 结构在 7% 以下。氯丙烯在聚合过程中不改变活性中心的结构。溴丙烯和碘丙烯(图 5b、5c)的加入显然改变聚合物的微观结构, 前者得到的聚

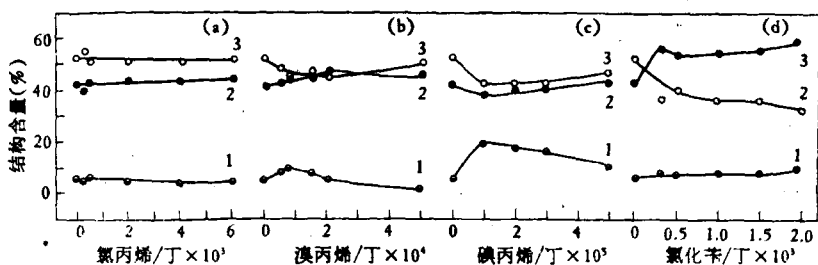
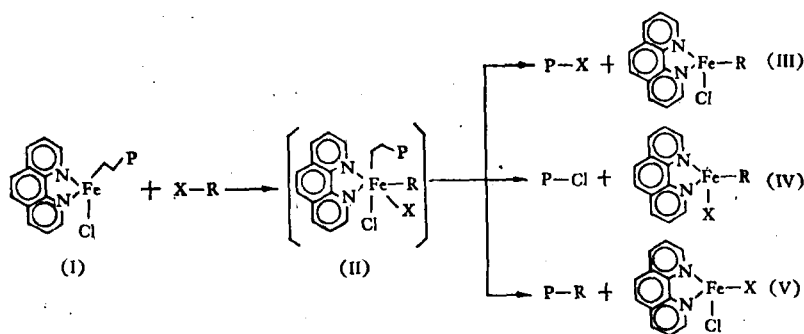


图5 氯丙烯(a)、溴丙烯(b)、碘丙烯(c)和氯化苄(d)对聚丁二烯微观结构的影响
1, 反-1, 4 结构; 2, 顺-1, 4 结构; 3, 1, 2-结构。

合物顺-1, 4 结构为 43—48%, 1, 2-结构为 45—51%, 反-1, 4 结构为 4—10%; 后者得到的聚合物顺-1, 4 结构为 38—44%, 1, 2-结构为 40—47%, 反-1, 4 为 10—19%。这说明溴丙烯和碘丙烯的加入可能使催化活性中心发生某些变化。氯化苄与氯丙烯不同, 其聚合物有较多的顺-1, 4 结构(55—59%), 1, 2-结构则在 40% 以下(图 5d)。

3. 链转移机理的探讨

过渡金属络合催化丁二烯聚合的分子量调节剂随体系不同而各异, 故论及链转移机理的很少。由前面的结果看到, 卤代烷等不能降低聚合物的分子量, 而卤代丙烯和氯化苄则可以究其原因, 前者的卤素不活泼而后者的活泼, 能与活性中心相作用。根据该体系聚合丁二烯的反应机理, 认为它们可能是通过与活性中心发生氧化加成-还原消除反应而进行链转移的:



R 为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, P 为聚合物链, X 为卤素, (III)、(IV) 和 (V) 可再引发聚合或经过烷基化后再引发聚合。

4. 聚丁二烯的性能

不同的氯丙烯用量得到 $[\eta]$ 不同的聚丁二烯样品, 分子量分布基本不变, 分布宽度指数为 2.0 左右。硫化胶性能的初步测定表明, $[\eta]$ 在 $0.33-0.42 \text{ m}^3/\text{kg}$ 的聚丁二烯的硫化胶有较好的性能, 抗张强度为 $1.98 \times 10^7-2.01 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, 300% 定伸强度为 $6.25 \times 10^6-1.18 \times 10^7 \text{ N/m}^2$, 伸长率为 453—573%。该胶种的抗湿滑性能良好(指数为 138%)。其性能比烷基锂体系好^[2]。

致谢: 测试中心的红外组测定聚合物结构, 任守经同志对测定分子量分布给予帮助和指导, 刘维明同志进行橡胶硫化及性能测试, 张新惠同志测定抗湿滑性能, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 黄葆同、欧阳均等著, “络合催化合成橡胶”, 科学出版社, 1981年, 43页。
- [2] 王德充, 合成橡胶工业, 1980, (5), 326。
- [3] 刘国智、王凤江, 未发表工作。
- [4] Semmelhach, M. F., “Organic Reaction”, Ed., by Dauber, W. G., Wiley, New York, 1972, 19, p. 115.
- [5] U. S. Pat., 3274280, 1962, Chem. Abstr., 1965, 65, 16958e.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE IN THE PRESENCE OF IRON CATALYST

III. MOLECULAR WEIGHT REGULATION AND THE PROPERTIES OF POLYBUTADIENE

Liu Gouzhi and Wang Fengjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Allyl halide or benzyl chloride can greatly regulate the molecular weight of polymer during the polymerization of butadiene in hydrogenated gasoline with $\text{FeCl}_3\text{-(i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al-phen}$ catalyst system. It was found that allyl chloride is the most effective regulator of molecular weight among them. The $[\eta]$ of polybutadiene can be lowered from over $1.0 \text{ M}^2/\text{kg}$ to less than $0.4 \text{ M}^2/\text{kg}$ by the addition of allyl chloride, while the polymerization keeps high yield. Polybutadiene rubber with mid-vinyl structure was obtained and it has good properties.