

长序列乙烯-丁二烯共聚物的合成*

王生龙 李忠志 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

研究了稀土催化剂催化乙烯-丁二烯的共聚合。结果表明,在封管条件下用稀土催化剂可以使乙烯-丁二烯共聚,产生高分子量聚合物。产物的溶液性质表明,不含聚乙烯均聚物,含约8%的聚丁二烯均聚物。DSC、X-射线衍射、电子显微镜和 ^{13}C -NMR等实验表明,所得聚合物是含长乙烯-乙烯序列的乙烯-丁二烯共聚物,其中聚丁二烯链段的微观结构以顺-1,4构型为主。共聚物中乙烯单元增加,乙烯-乙烯链段的熔点和结晶度增高,晶粒尺寸变大,晶胞参数基本不变。共聚物的力学性能表明,其生胶强度可达20—30kg/cm²,远比聚丁二烯的强度大。

在 Ziegler-Natta 催化剂作用下的乙烯-丁二烯共聚合的研究,只有为数不多的公开报道。取决于所用催化体系和条件不同,可得到乙烯-丁二烯交替共聚物^[1],无规共聚物^[2],含反-1,4结构单元的嵌段共聚物和含1,2结构单元的嵌段共聚物^[4]。本工作采用 $\text{LnCl}_3\text{-EtOH-Et}_3\text{Al}$ 催化体系(Ln代表稀土金属离子)合成了顺-1,4结构单元为主的长乙烯-乙烯序列的乙烯-丁二烯共聚物,并初步研究聚合物的物理性质。

实 验 部 分

1. 原材料

乙烯是北京燕山石油化工总厂聚合级产品;丁二烯是锦州石油六厂聚合级产品;加氢汽油按文献^[5]方法精制;乙醇是分析纯试剂,用前经活性氧化铝浸泡;三乙基铝为德国 ROTH 产品;无水氯化稀土^[6]及 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ ^[7] 由相应氧化物(纯度均高于99%)按文献方法制备, P_{204} 和 P_{507} 为酸性磷酸酯,naph为环烷酸根。

2. 聚合

将聚合管抽空,烘烤充氮气数次后,加入计量的丁二烯汽油溶液在液氮温度下加催化剂,补加汽油到所需要的体积,通乙烯后封管,将聚合瓶置于康氏振荡器上间歇振荡24小时。在氮液冷却下打开封管用盐酸-乙醇溶液终止,再用防老剂-乙醇溶液浸泡过夜,后用乙醇洗数次,真空(50℃)干燥至恒重。本文除特殊注明者外,催化体系采用 $\text{NdCl}_3\text{-}$

* 1982年12月1日收到。

EtOH-Al(Et)₃, 聚合条件为: Al/Ln (摩尔比) = 20; EtOH/Ln (摩尔比) = 4; Ln/单体(摩尔/克) = 6.25×10^{-6} ; 乙烯/丁二烯(重量比) = 50/50; 室温聚合 24 小时。

3. 乙烯-丁二烯共聚物的分析和测试

以乙醚等溶剂为萃取剂, 在 KUMAGAWA 萃取器中萃取共聚物。共聚物的特性粘度是以氯苯为溶剂在 30℃ 下测定。用 Perkin-Elmer-599 型红外光谱仪记录其红外光谱图。用日本 H-500 型电镜观察其形态。共聚物的熔点、结晶度及 ¹H 和 ¹³C 谱图相应用 Perkin-Elmer-DSC-2C 型仪, 日本理学 2028 型 X-射线衍射仪及 JEOLFX-100 型 NMR 等仪器测定。

结果与讨论

1. 乙烯-丁二烯在 LnCl₃-EtOH-Al(Et)₃ 催化体系作用下的聚合规律

本工作系统地研究了在稀土催化剂作用下乙烯-丁二烯共聚合的规律, 包括单体比、烷基铝浓度、聚合时间、单体浓度、不同配位体及不同氯化稀土对共聚合的影响。

图 1 结果表明, 共聚单体中乙烯含量增加, 聚合物收率及特性粘度降低, 但其乙烯单元含量增大, 说明在共聚反应中, 丁二烯单体的聚合活性比乙烯的大。

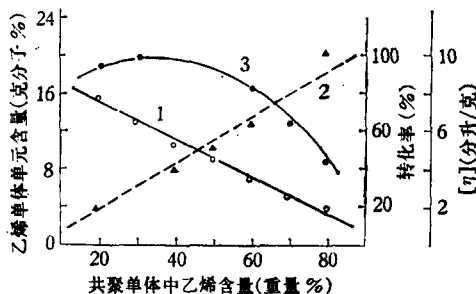


图 1 不同乙烯/丁二烯(重量)比对单体转化率(1)聚合物中乙烯含量(2)及共聚物特性粘度(3)的影响

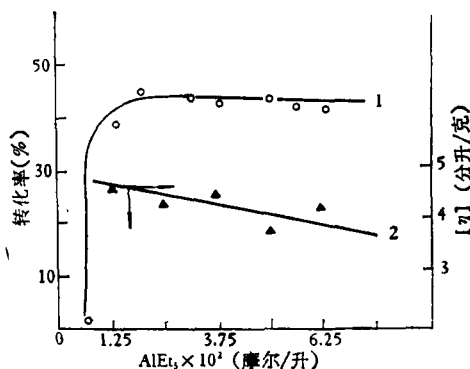


图 2 烷基铝浓度对转化率及共聚物特性粘度的影响

图 2 的结果表明, 只有当聚合体系中烷基铝浓度达到一定数值时, 体系才具有明显的催化活性, 继续增大烷基铝的浓度, 聚合物的特性粘度有下降的趋势, 这可能与烷基铝具有链转移作用有关。

由图 3 可知, 聚合时间增加, 聚合物收率和特性粘度增大。值得指出的是, 在聚合初期, 用 DSC 研究所得聚合物没有观察到聚乙烯结晶熔融峰。据文献报道^[3], 乙烯-乙烯序列只有在碳原子数目超过 50 个(即 25 个结构单元)之后, 用 DSC 才能观察到结晶熔融峰的产物, 可能是聚丁二烯的均聚物或含有少于 25 个乙烯结构单元的共聚物。随聚合时间的增长, 从所得聚合物的 DSC 图上观察到乙烯-乙烯链段的结晶熔融峰, 聚合时间越长, 聚合物中乙烯单元含量越多, 其熔融热越大(见图 3)。根据以上结果, 我们推测, 在稀土催化剂作用下乙烯-丁二烯的共聚反应, 可能是丁二烯先聚合, 生成相当长度的丁二烯

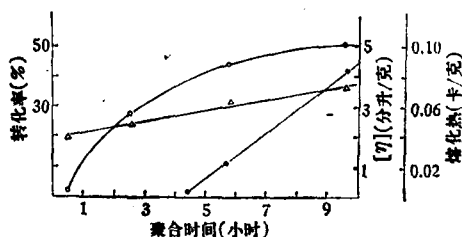


图3 聚合时间对转化率(○);聚合物特性粘数(△);聚合物熔化热(●)的影响

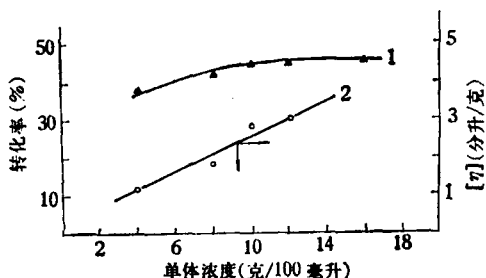


图4 单体浓度对单体转化率及共聚物特性粘数的影响

活性链,然后乙烯再在活性聚丁二烯链上聚合,生成乙-烯-乙-烯序列的乙-烯-丁二烯共聚物。

从图4表明,单体浓度对共聚物特性粘数有一定的影响。单体浓度增高,特性粘度增大。

研究了 NdX_3 中不同配位体对乙-烯-丁二烯共聚合的影响,结果如图5所示。变换 NdX_3 中的配位体,催化体系虽然都保持很高的活性,但其催化活性仍有一定差别,其顺序

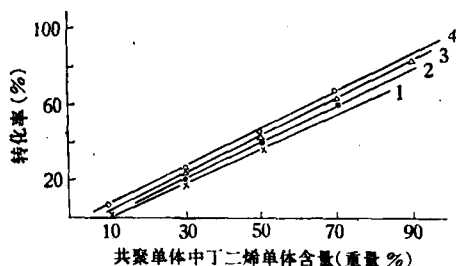


图5 单体浓度对单体转化率及共聚物特性粘数的影响

1- $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$; 2- $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$;
3- NdCl_3 ; 4- $\text{Nd}(\text{naph})_3$.

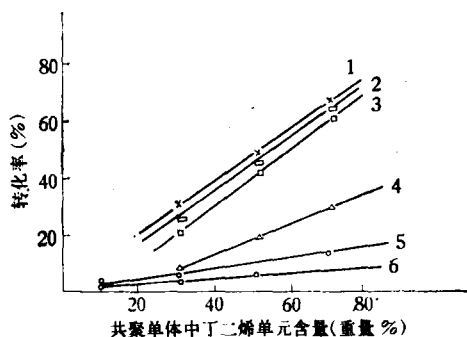


图6 钕上不同配位体对单体转化率的影响

1- PrCl_3 ; 2- NdCl_3 ; 3- GdCl_3 ;
4- DyCl_3 ; 5- LaCl_3 ; 6- ErCl_3 .

为: $\text{Nd}(\text{naph})_3 > \text{NdCl}_3 > \text{Nd}(\text{P}_{307})_3 > \text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 。

图6示出不同稀土催化剂对乙-烯-丁二烯共聚合的影响。从图6可见,虽然稀土元素的性质非常接近,但其催化活性却相差很大,轻稀土大于重稀土,其活性顺序为: $\text{Pr} > \text{Nd} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{La} > \text{Er}$ 。这一活性顺序与稀土催化剂聚合乙-烯时的顺序一致,而与聚合丁二烯的活性次序不同^[9]。不同稀土在乙-烯-丁二烯共聚中,表现出来这种活性规律。目前尚无肯定的实验解释。但它可能与乙-烯在共聚过程中的特殊作用有关。在不同单体比对催化活性的影响中也观察到乙-烯对共聚合的这种特殊作用(图1),在所用乙-烯/丁二烯配比下,虽然聚合时间为24小时,丁二烯单体仍不能全部转化成聚合物(所得共聚物的重量小于丁二烯单体加入量),而在相同条件下,无乙-烯存在时,丁二烯可在5小时内全部转化为聚合物。

2. 乙烯-丁二烯共聚物的鉴别

用稀土催化剂催化乙烯-丁二烯共聚, 生成高分子量的共聚物, 其溶解行为既不像聚乙烯不溶于加氢汽油中, 也不像聚丁二烯全部溶解, 而是溶胀。

在室温, 将含有聚乙烯结晶熔融峰的共聚物和聚乙烯分别置于氯苯中进行溶解实验, 结果见表 2。表明, 共聚物全部溶解, 而聚乙烯则完全不溶。因此可以认为, 所得共聚物中不含聚乙烯均聚物, 所有聚乙烯链段都以共聚物的形式存在。

将所得共聚物在沸乙醚中萃取 60 小时, 有 8% 的可溶物, 经 DSC 鉴定, 不含乙烯-

表 1 不同单体配比所得共聚物的溶解行为

乙烯/丁二烯 (重量比)	80/20	60/40	40/60	20/80	稀土聚乙烯	低压聚乙烯
$[\eta]$ (分升/克)	4.8	8.4	6.9	9.4	12.2	3.4
加入量 (毫克)	15.0	14.9	14.9	15.1	15.0	15.0
未溶量 (毫克)	0	0	0	0	15.0	15.0

条件: 25 毫升氯苯在室温下溶解 7 天。

乙烯链段的熔融吸收峰。红外光谱证明 (图 7), 乙醚可溶部分与聚丁二烯的谱图类似, 而不像不溶部分在 $700-740\text{cm}^{-1}$ 有一宽带 (顺-1, 4 聚丁二烯谱带与长乙烯-乙烯序列谱带重合)。将乙醚不溶部分在戊烷的沸点温度下继续萃取 62 小时, 没有可溶物。因此认为,

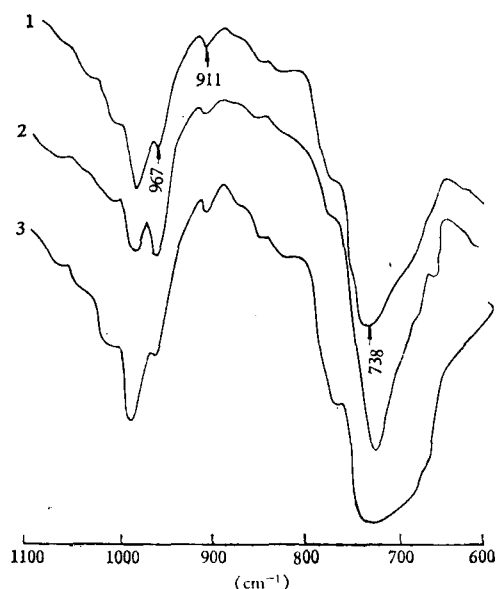


图 7 乙烯-丁二烯共聚物红外光谱图

1- 聚丁二烯均聚物; 2- 乙烯-丁二烯共聚物
(乙醚萃取液部分); 3- 乙烯-丁二烯共聚物
(乙醚不溶部分)。

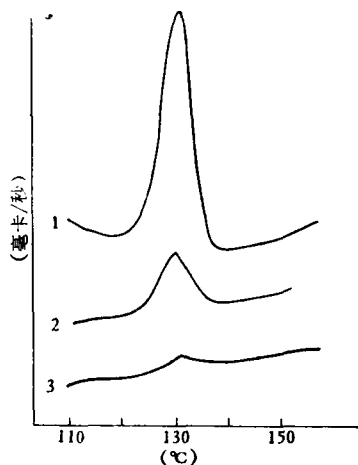


图 8 不同单体配比的共聚物熔融曲线

乙烯/丁二烯(重量比): 1-80/20;
2-50/50; 3-20/80,
样品重量基本一样。

溶于乙醚的聚合物是聚丁二烯均聚物,不溶部分(>90%)则是共聚物。从图7可看出,乙醚不溶部分的红外光谱图不存在交替共聚物的特征吸收峰(890 和 1070cm^{-1}),故排除了所得共聚物是交替共聚物的可能性。

用 DSC 测定了不同单体比例下所得共聚物的热行为(见图8)。结果表明,不同单体配比下得到的共聚物,在 132°C 左右存在乙烯-乙烯链段的结晶熔融吸热峰,并且随单体配比中乙烯含量增大,其面积增大,说明共聚物中乙烯单元不断增加。据文献报道的乙烯-乙烯链段只有碳原子数超过 50 个以后才能结晶^[8],因此认为,共聚物中存在大于 50 个碳原子的乙烯-乙烯序列。共聚物 X-射线衍射结果表明,随共聚单体中乙烯含量增大,其衍射强度增大,说明共聚物中乙烯单元增多,其乙烯-乙烯链段的结晶更完整。透射电镜的结果表明(图9),共聚物具有明显的微观相分离,其中聚丁二烯链段是连续相,聚乙

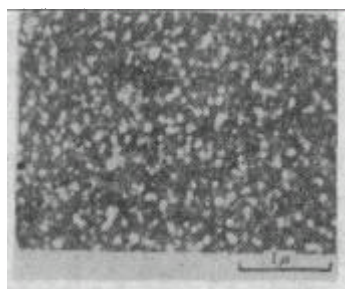


图9 乙烯-丁二烯共聚物透射电镜图
乙烯/丁二烯(重量比): 20/80,
制膜后经硝酸处理。

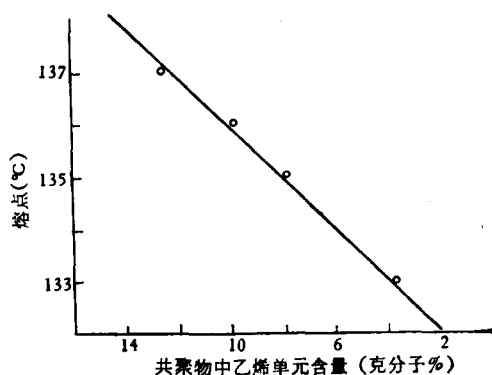


图10 不同组成乙烯-丁二烯
共聚物的熔点 (DSC)

链段是分散相,这是典型多相体系特征,为本工作所得聚合物是含乙烯-乙烯序列的乙烯-丁二烯共聚物提供了直接的证据。共聚物的 ^{13}C -NMR 实验表明,在 27.2 和 27.3ppm 处有共振峰。前者是顺-1,4 聚丁二烯单键碳原子的贡献,后者可能是长乙烯-乙烯序列中 $-\text{CH}_2-$ 的贡献。没有观察到反-1,4 和 1,2 结构碳原子的化学位移。综上所述, DSC、X-射线衍射、电镜和 ^{13}C -NMR 的结果,我们可以认为,本工作所得共聚物呈现超分子结构行为,故不是乙烯-丁二烯无规共聚物,而是含有长乙烯-乙烯序列的乙烯-丁二烯共聚物,共聚物中聚丁二烯链段的微观结构以顺-1,4 为主。

表2 乙烯-丁二烯共聚物的结晶度及晶胞参数

名 称	结 晶 度 (%)	晶粒尺寸 (Å)	细 胞 参 数	
			a	b
低压聚乙烯	77	135	7.40	4.93
稀土聚乙烯	77	131	7.41	4.93
共 聚 物*	61	101	7.39	4.94
共 聚 物**	35	—	7.44	4.77

* 乙烯单体单元为 21 摩尔%; ** 乙烯单体单元为 12.7 摩尔%。

3. 乙烯-丁二烯共聚物的物理性质

不同组成共聚物的熔点表明(图 10), 随共聚物中丁二烯单元的增加, 熔点下降。这可能与加入丁二烯导致结晶区域的尺寸和完整性降低有关。结晶度和晶粒尺寸的数据证实了这一点(表 2)。由表 2 可知, 随共聚物中丁二烯单元增加, 共聚物的结晶度和晶粒尺寸都变小, 但其晶胞参数变化很小。共聚物的生胶强度远大于聚丁二烯的, 可达 20—30 kg/cm²。

参 考 文 献

- [1] Natta, G., Zambelli, A., Pasguon, I. and Ciampelli, F., *Makromol. Chem.*, **1964**, 79, 161.
- [2] Carbonaro, A., *Ger Offen. Pat.*, 2, 534, 493, 1976.
- [3] Bruzzone, M., Carbonaro, A. and Corno, C., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 2173.
- [4] Hay, J. H. and McCabe, J. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 2893.
- [5] 埃利奥特, J. R., 高分子合成, 科学出版社, 北京, **1957**, 2, p. 36.
- [6] Taylor, M. D. and Carter, C. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 387.
- [7] 中国科学院长春应用化学研究所, 第四研究室, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, **1980**, p. 113.
- [8] Hay, J. H. and Wiles, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 2223.
- [9] 中国科学院长春应用化学研究所, 四室三组, 中国科学, **1974**, 5, 486.
- [10] Furukawa, J. and Hirai, R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1972**, 10, 3023.

SYNTHESIS OF LONG SEQUENCE COPOLYMERS OF ETHYLENE-BUTADIENE

Wang Shenglong, Li Zhongzhi and Wang Fosong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The copolymerization of ethylene and 1,3-butadiene with rare earth catalysts was investigated. It was found that ethylene and 1,3-butadiene were copolymerized to give high molecular weight products. Solvents extraction of crude copolymer indicated that there was no polyethylene but about 8% polybutadiene was present. The products obtained have been confirmed to be copolymers containing long ethylene-ethylene sequence by DSC, X-ray diffraction and electron microscope. Butadiene unit in the copolymer was almost exclusively in cis-1,4 structure. X-ray crystallinity was of polyethylene type with a slight variation of the structure parameters. Melting temperature, crystallinity and crystallite size increased with increasing ethylene unit content.