

双烯类聚合物的热分析

I. 间规1,2-聚丁二烯的熔融-结晶与热氧化*

刘振海 林云青 陈仲庆

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

由钴催化体系合成的间规1,2-聚丁二烯是结晶性的,熔点205—210℃,与1,2-链节含量无关。低1,2-含量(12—20mol%)时,热氧化峰温为185℃左右,高1,2-含量(95—100mol%)时,200到240℃。换言之,与主链双键相比,侧链乙烯基的热氧化反应发生在更高的温度,即在熔融后的较窄的温度范围表现出较大的热效应。高1,2-含量间规聚丁二烯热氧化的热效应和活化能值,似与合成转化率有一定联系,当达到一定转化率时,热效应急剧增高,而活化能降低,估计这与残留在试样中催化剂的量及存在形式有关。

间规1,2-聚丁二烯是结晶性的,但对其热性质研究不多,文献中仅有熔点数据的报道^[1]。我们采用DSC、TG等热分析方法,观察了钴体系高、低1,2-含量间规聚丁二烯的熔融-结晶过程、热氧化交联,由此还讨论了聚合物的结构因素(如主链双键、侧链乙烯基)和聚合过程(如为获得不同转化率而采用不同配比的催化剂组成)对热性质的影响。

实 验 部 分

试样

间规1,2-聚丁二烯由三乙酰基丙酮钴-三异丁基铝-二硫化碳的催化体系制备,1,2-链节含量用热解气相色谱法测定。

实验方法与仪器

差示扫描量热法(DSC)采用上海天平仪器厂生产的CDR-1型差动热分析仪。试样用量:观测结晶时间用9mg,研究热氧化(交联)用2.5mg,升温速率5℃/min,量程为±20.9 mJ/s,氮气流速100 ml/min。热重法(TG)采用北京光学仪器厂的LCT型差示热天平,试样15 mg, 5℃/min 升温,量程25 mg。

* 本文曾在1983年全国高分子学术论文报告会上宣读;本刊于1984年3月7日收到。

结果与讨论

图 1 是高 1,2-含量间规聚丁二烯在 100—215℃ 间经多次升、降温循环测定的 DSC 曲线,表示聚合物的熔融-结晶过程。在第一次升温时,DSC 曲线在 113℃ 初见向吸热方向偏离,179℃ 开始明显吸热,210℃ 达到峰值。降温在 198℃ 时出现结晶放热,放热峰在 195℃,到 164℃ 完全恢复到基线,比较升、降温的吸、放热峰,放热峰高而窄,表明这种聚合物是很容易结晶的,在很窄的温度范围,即基本上完成了结晶过程。在后来的升、降温循环,DSC 曲线的面积和峰温有递减的趋势,表明经过这样的反复作用,聚合物的结晶程度在逐步降低,即受其热历史效应的影响。间规 1,2-聚丁二烯的熔点与 1,2-链节的含量关系不大,如以 DSC 曲线峰温表示,则处于 205—210℃,部分数据汇示于图 2。表明这种聚合物具有 1,2-链节较集中地分布于高分子链中的嵌段结构,即使 1,2-

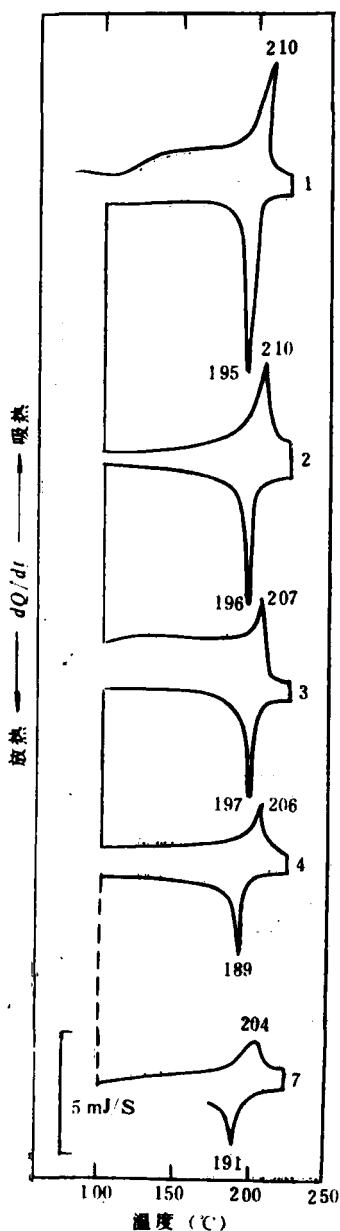


图 1 高 1,2-含量间规聚丁二烯反复升、降温的 DSC 曲线

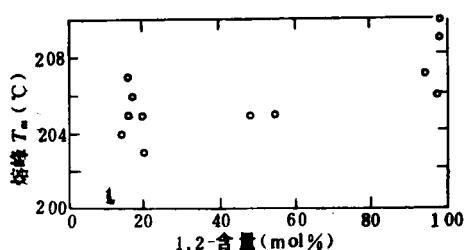


图 2 间规 1,2-聚丁二烯的熔融峰温 T_m 与 1,2-含量的关系

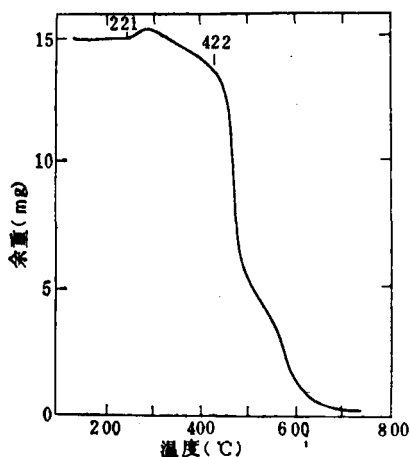


图 3 高 1,2-含量间规聚丁二烯的 TG 曲线

含量较低也呈部分结晶(有明显熔融吸热,见图 5),并且熔点基本不变。

高 1,2-含量的间规聚丁二烯试样,大部分试样在熔融后随即发生明显的热氧化,如

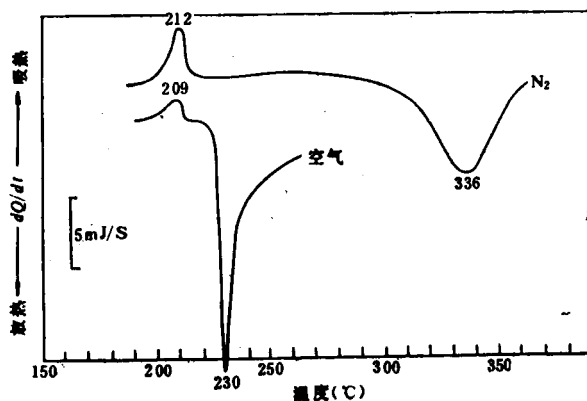


图4 高1,2-含量间规聚丁二烯在空气和氮气中的 DSC 曲线

图3所示, TG 曲线在 221°C 有 1.66% 的氧化增重。随之发生热氧化裂解, 到 422°C 开始迅速失重。又如一个高 1,2-含量间规聚丁二烯试样的 DSC 曲线(图4), 分别在峰值 209 和 230°C 表现出熔融吸热和热氧化放热, 大量实验结果表明高 1,2-含量试样 DSC 曲线的热氧化峰温分散性较大, 其值散布在 202—241°C; 在氮气下, 除有大致相同的熔融吸热外, 尚在峰值 336°C 处观察到由于热交联而引起的热效应。

图5是低 1,2-含量 (12—20mol%, 图中以 13.7、12 和 1.8 mol% 为例) 间规聚丁二烯的 DSC 曲线, 它们的热(氧化)峰温在 $\sim 185^\circ\text{C}$, 比之高 1,2-含量试样低得多。此外, 在氮气下, 除 1,2-含量为 1.8% 而外, 一般均在 $\sim 206^\circ\text{C}$ 呈小的熔融吸热峰, 已如上述, 这说明 1,2-链节以嵌段的形式存在于高分子链中。至于在氮气下的热交联峰温则在 360°C 以上。

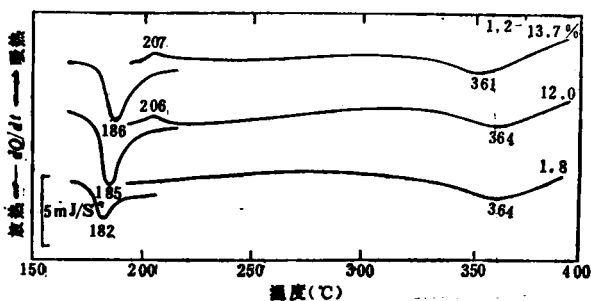


图5 低1,2-含量间规聚丁二烯在空气和氮气中的 DSC 曲线

对比上述数据可见, 就热氧化稳定性而论, 与主链双键相比, 侧链乙烯基更加稳定, 这在我们系统地研究 1,2-含量对热稳定性影响时, 得到了进一步的证实。其原因可能是含主链双键的结构含有较多的 α -氢; 它们的存在状态也有所不同, 高 1,2-试样是晶态的, 而低 1,2-试样是以非晶态为主, 在室温呈橡胶状物质。由 X-射线衍射确定的高、低 1,2-含量间规聚丁二烯的结晶度分别为 72—75、3—5%。与此相反, 高 1,2-含量试样的热交联温度却比低 1,2-的低许多。

对于高 1,2-含量间规聚丁二烯, 有些试样 DSC 曲线的熔融吸热和热氧化放热峰温

相差有 30°C ,而有些这两个峰温只相差几度。图6是一组不同转化率的高1,2-含量间规聚丁二烯的 DSC 曲线,它们在 $\sim 220^{\circ}\text{C}$ 热氧化效应的热量固然均较大,但彼此却相差甚殊。何以造成此种差异?我们发现热氧化放热峰面积似与聚合转化率有一定的联系(其

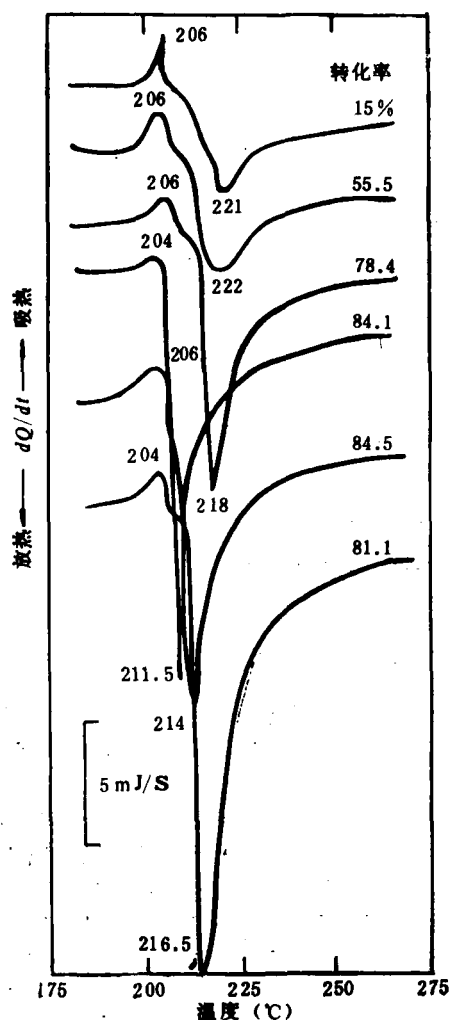


图6 不同转化率的高1,2-间规聚丁二烯在空气中的 DSC 曲线(钴/丁二烯 $=8 \times 10^{-3}$)

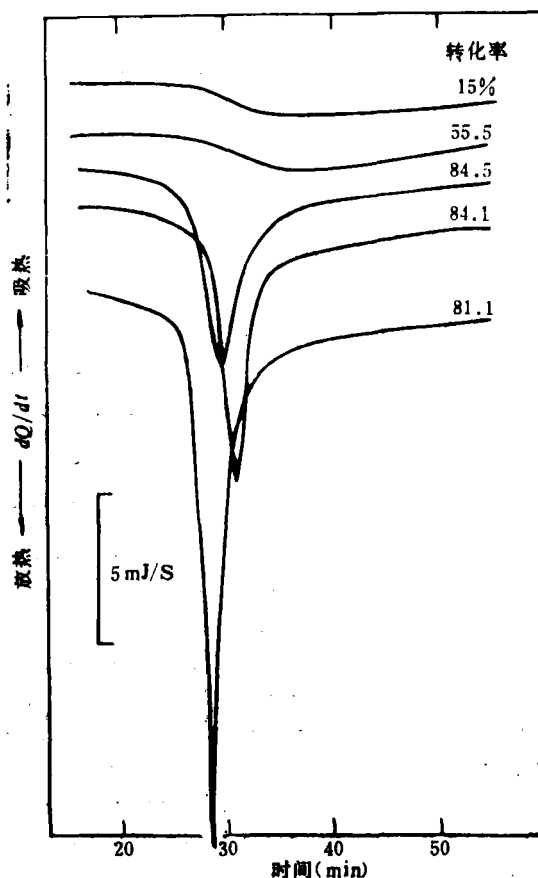


图7 不同转化率的高1,2-含量间规聚丁二烯空气中 190°C 恒温 DSC 曲线(钴/丁二烯 $=8 \times 10^{-3}$)

本质是由于为获得不同转化率而采用不同的催化剂组成),表面看来转化率低时热效应较小,当转化率约达60%以上,热效应急剧增大。相应地,由 DSC 曲线峰温 T_p 的升温速率 ϕ 依赖性 $[(\ln \phi/T_p^2) \sim 1/T_p]$,图7测得的热氧化表观活化能也明显下降,从163、154降至 134 kJ/mol 。说明这时的聚合物更易氧化。另组试样也观察到类似现象。其聚合时的钴/丁二烯(摩尔比)分别是 8×10^{-3} 和 4×10^{-3} 。

如试样在 190°C 恒温则经历一段诱导期后,出现氧化放热,这如图7所示。低转化率试样,经25 min 诱导期,缓慢放热,峰值在35 min,峰面积较小;高转化率试样,诱导期缩

短 (23 min), 峰值在 30 min, 峰面积显著增大。这与上述升温 DSC 结果是完全一致的。考虑到聚合过程, 这种现象可能与催化剂的组成比及其存在形式有关, 为获得不同的转化率, 该体系的 AlR_3/CS_2 是由 $37.5 \rightarrow 6.3$, 从而转化率由 $15 \rightarrow 84\%$ 。聚合在低转化率时有硫化氢生成, 钴催化剂应以硫化钴的形式存在于胶样中, 试样呈淡棕色。高转化率时, 试样为白色颗粒, 这时的催化剂成烷基钴, 应具有更显著的催化氧化效应。

致谢 试样的 1, 2-含量由本所杨吉波同志协助测定, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] UBE (Japan), *Patent*, 1372399 (*The Patent Office*, London), 1974.

THERMAL ANALYSIS OF POLYDIENES

I. The Melting-Crystallization and Thermo-Oxidation of High 1,2-Syndiotactic Polybutadiene

LIU Zhenhai, LIN Yungqing and CHEN Zhongqing

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

ABSTRACT

The syndiotactic 1,2-polybutadiene-1,4-polybutadiene copolymer is crystalline with a m.p. of $205-210^\circ\text{C}$, independent of the content of 1,2-unit. It is considered that the copolymer is block in nature.

The DSC peak temperatures (T_p) for thermo-oxidation of a low 1,2-content (12—20%) sample and a high one (95—100%) are 185 and $200-240^\circ\text{C}$, respectively. It is believed that the double bond in side group is more stable than that in the main chain. The difference in stability between the two kinds of double bond can be explained by the facts that: 1) the inner double bond has four α -hydrogens, but the outer one has only one; 2) the block of 1,2-unit is crystalline below 203°C , whereas that of 1,4-unit is amorphous even at room temperature.

The activation energy, exothermal effect of thermo-oxidation for high 1,2-content polybutadiene of various conversion is also described.