

稀土络合催化聚合的顺-聚丁二烯的双峰分子量分布*

程谔时** 胡慧贞 姜连昇

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用渗透压、粘度和尺寸排斥色谱方法研究了稀土络合催化聚合的顺丁橡胶在聚合过程中分子量和分子量分布的变化。络合催化剂中不同结构的烷基铝组分在聚合过程中起着不同的作用。对实验数据所作的分析指出, 使用烷基铝和氢化烷基铝混合物组成的络合催化剂, 聚合至高转化率时的聚丁二烯将出现双峰分布。烷基铝和氢化烷基铝的相反行为指示, 聚合机理互有差异, 而且不能简单地以链转移常数的不同来解释。

关键词 聚丁二烯、稀土催化剂、分子量分布、聚合机理

用稀土络合催化剂聚合得到的顺式聚双烯都具有很宽的分子量分布^[1,2]。对聚合过程研究的结果证明, 稀土催化聚合体系具有“活性”高分子历程的特征^[3,4]。典型的“活性”高分子具有很窄的分子量分布, 但是稀土催化聚合的聚双烯的情况恰好完全相反。这一聚合体系的络合催化剂一般是由稀土化合物, 卤化物和烷基铝三种组分所组成。当烷基铝的组成改变时, 聚合物的分子量和分子量分布也产生相应的变化, 产物的分子量分布有时还出现双峰^[5]。

最近, 曾用纯度较高的三异丁基铝和氢化二异丁基铝分别作了丁二烯聚合动力学的研究^[6]。本工作对这一研究的聚合产物用渗透压、粘度和凝胶色谱作了表征, 从产物的分子量和分子量分布随单体的聚合转化率的增加而改变的实验规律, 说明了产生双峰分子量分布的原因。从而对聚合历程的认识给予了有益的启示。

聚合进程中分子量和分子量分布的变化

对聚合进程中聚合了不同时间达到不同转化率的各个顺式聚丁二烯试样用毛细管粘度计测定了甲苯溶液的特性粘数, 用 KNAUER 膜式渗透计测定了数均分子量 $\langle M_n \rangle$, 所得结果列于表 1。又用凝胶色谱测定了它们的分子量分布, 从各个试样的实验谱图 $F(V)$ 计算得到的淋出体积的均值 \bar{V} 和总方差 σ^2 以及特性粘数, 数均、重均分子量和分布宽度指数 $D = \langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 也都列在表 1 中。计算的特性粘数和平均分子量都已做了凝胶色谱扩展效应的改正。

稀土络合催化剂中烷基铝组份结构的不同对丁二烯的聚合过程起着不同的作用。表

* 1985年6月10日收到;

** 现在南京大学化学系。

表1 稀土络合催化聚合的顺式聚丁二烯在聚合过程中平均分子量和分子量分布的变化

烷基铝	聚合时间(分)	转化率(X)	$\langle[\eta]\rangle$ (dl/g) 甲苯	$\langle M \rangle_n \cdot 10^{-4}$ 渗透压	凝胶色谱				
					\bar{v}	σ_z^2	$\langle[\eta]\rangle$	$\langle M \rangle_n \cdot 10^{-4}$	D
Al(i-Bu) ₂ H	10	0.049	3.73	8.71	32.21	8.93	3.66	11.04	3.65
	20	0.084	3.17	5.55	32.64	9.96	3.39	8.38	4.48
	30	0.110	3.00	5.09	33.55	11.34	2.80	4.87	6.17
	40	0.187	2.60	3.67	33.79	11.97	2.71	4.29	6.87
	50	0.235	2.40	2.45	34.32	11.57	2.29	3.55	6.46
	60	0.349	1.87	2.55	35.03	10.23	1.78	2.94	5.44
Al(i-Bu) ₃	10	0.133	4.57	17.09	31.59	7.85	4.21	16.47	2.92
	20	0.216	5.24	21.65	31.05	7.56	4.80	21.26	2.66
	30	0.305	5.41	21.80	30.95	7.31	4.90	22.87	2.53
	40	0.376	5.60	22.37	30.43	7.50	5.65	26.89	2.58
	50	0.452	5.66	33.16	30.47	6.92	5.53	29.48	2.29

1 的实验数据表述了它们分别为三异丁基铝和氢化二异丁基铝时两者行为的差别。

特别引人注目的实验事实有以下三点: 第一, 聚合产物的平均分子量随聚合转化率而改变的方向截然不同。在图 1 的聚合物数均分子量与聚合转化率 X 的关系, 图 2 的聚合物特性粘数与转化率的关系、以及图 3 的凝胶色谱淋出体积均值 \bar{v} 与转化率的关系上, 都反映了同一个规律, 即使用氢化二异丁基铝时; 产物的平均分子量随转化率的增大而减小, 而相反地在三异丁基铝的情况下, 产物的平均分子量则随转化率的增大而增高。

第二, 聚合产物的分子量分布随转化率的变化也遵循不同的规律。分子量分布宽度直接反映在凝胶色谱实验谱图的方差 σ_z^2 上, σ_z^2 与转化率 X 的关系如图 4, 分子量分布宽度指数 D 随转化率的变化如图 5。使用氢化二异丁基铝时, 产物的分子量分布宽度先随

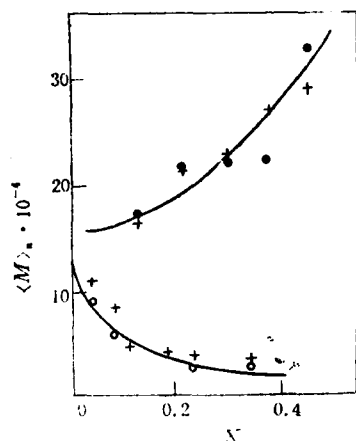


图1 聚合过程中稀土顺式聚丁二烯的数均分子量与聚合转化率的关系

○ Al(i-Bu)₂H ● Al(i-Bu)₃
○, ● 渗透压; + GPC

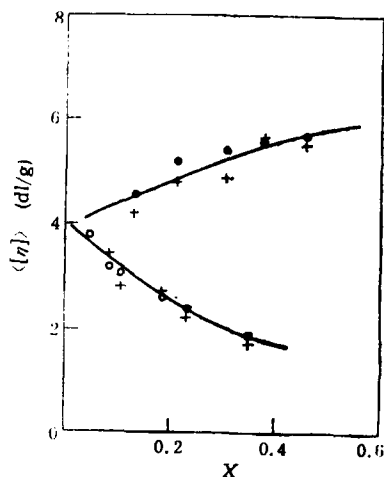


图2 聚合过程中稀土顺式聚丁二烯的特性粘数与聚合转化率的关系

○ Al(i-Bu)₂H ● Al(i-Bu)₃

转化率的增高而增大, 当转化率达 20% 左右时达到一极大值后又随转化率的增大而减小。而使用三异丁基铝时, 分子量分布宽度则随转化率的增高而单调减小。

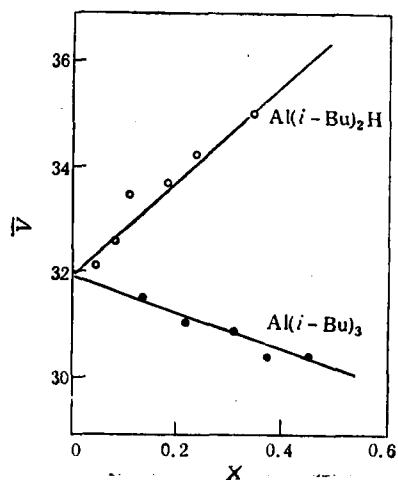


图3 稀土顺式聚丁二烯的淋出体积均值随聚合进程的变化

○ $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ ● $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

第三, 在图 1 至图 5 上可以看到, 当转化率趋近于零时, 用两种烷基铝聚合的稀土顺丁橡胶的数均分子量 $\langle M \rangle_n$, 特性粘数 $\langle [\eta] \rangle$, \bar{V} , σ_z^2 和 D 在表观上具有相近的外推值。这说明由这两种烷基铝组成的稀土催化体系具有相似的引发和链的增长机理。因之, 他们的差别应是其它过程的存在所引起。

双峰分子量分布的形成

丁二烯分别在氢化二异丁基铝和三异丁基铝组成的稀土络合催化剂存在下聚合时, 前者聚合产物的分子量随聚合时间或转化率的增加而减小, 而后者则增大。这就是说聚合到高转化率时, 前者得到的是低分子量的聚合物, 后者得到的是高分子量的聚合物。这一

本质差别反映了两者具有不同的聚合历程, 同时也说明了稀土顺丁橡胶为什么分子量分布较宽以及有时出现双峰分布的原因。由于制备稀土顺丁橡胶时实际使用的烷基铝是两者的混合物, 可以想象两种不同的聚合历程必定同时发生, 从而导致分布宽度和双峰的出现。

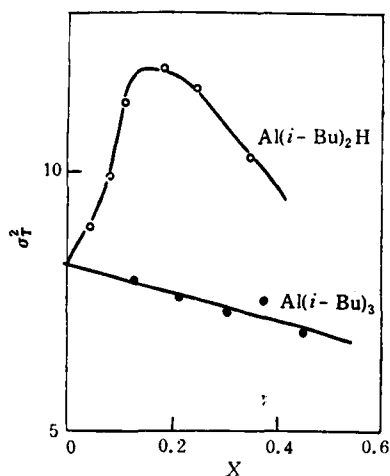


图4 稀土顺式聚丁二烯凝胶色谱谱图的总方差与转化率的关系

○ $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ ● $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

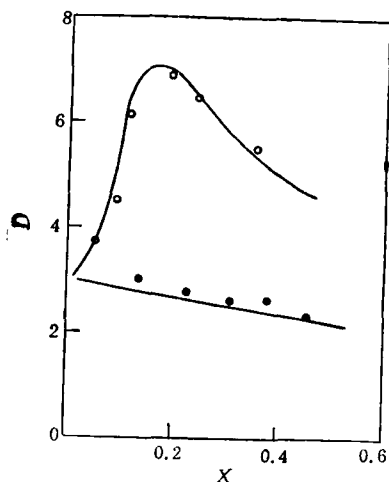


图5 聚合过程中稀土顺式聚丁二烯的分子量分布宽度的变化

○ $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$ ● $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

假定每一种聚合历程各自产生一组聚合物, 两者互不相关, 而聚合物的生成量与烷基铝混合物中的含量成正比, 则生成聚合物的分子量分布如以凝胶色谱的实验谱图 $F(V)$

表示时可写成:

$$F(V) = W_1 F_1(V) + (1 - W_1) F_2(V)$$

式中 W_1 是混合物中氢化二异丁基铝的重量分数, $F_1(V)$ 和 $F_2(V)$ 是以纯氢化二异丁基铝和纯三异丁基铝组成络合催化剂时聚合物的归一化分布。显然, $F_1(V)$ 和 $F_2(V)$ 也都随聚合时间或聚合转化率的改变而改变。如令 $F_1(V)$ 和 $F_2(V)$ 具有 Gauss 分布的形式:

$$F_i(V) = \frac{1}{\sigma_{T,i} \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma_{T,i}^2} (V - \bar{V}_i)^2 \right\} \quad i = 1, 2.$$

用表 1 所列两种烷基铝聚合所得产物实验分布的均值 \bar{V} 和方差 σ_i^2 在同一转化率时的内插和外推值, 计算了 1:1 氢化二异丁基铝和三异丁基铝混合物所组成的催化剂聚合的顺丁橡胶在各个不同转化率时的凝胶色谱分布图, 计算结果如图 6 所示, 可以看到, 随聚合时间的增长, 转化率增大时, 产物的分子量分布将逐渐显现双峰。计算聚合后期高转化率时顺丁橡胶的分子量分布与烷基铝组成的关系如图 7 所示, 这一计算结果与稀土催化聚合的丁二烯-异戊二烯共聚物实验直接测量的分子量分布^[7]一致。

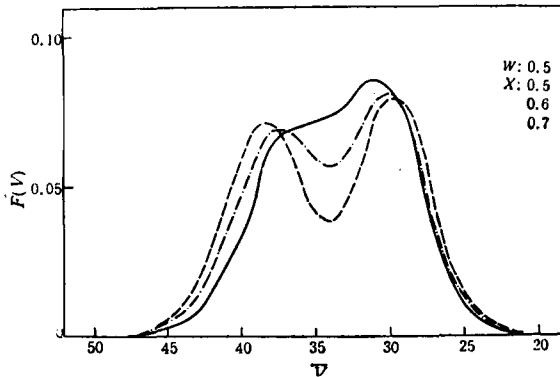


图 6 以 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}-\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (1:1) 混合物组成催化剂时顺丁橡胶分子量分布随聚合历程变化的预计
 $W_1: 0.5$; $X: \text{---} 0.5$; $\text{---} 0.6$; $\text{-}\cdot\text{-}\cdot\text{-} 0.7$

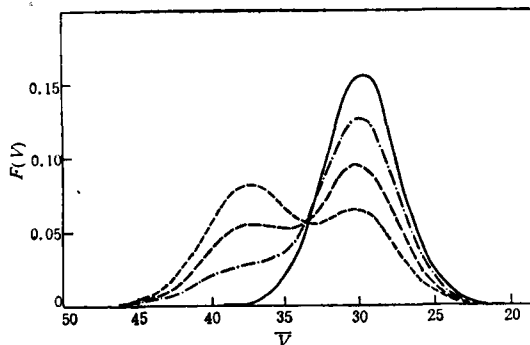


图 7 顺丁橡胶在聚合后期转化率较高时分子量分布随烷基铝组成改变而变化的预计

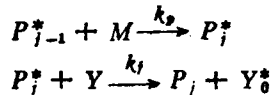
$X = 0.6$; $W_1: \text{---} 0.6$; $\text{---} 0.4$; $\text{-}\cdot\text{-}\cdot\text{-} 0.2$; $\text{---} 0$

上述数值分析说明, 稀土络合催化剂中烷基铝组份如为氢化烷基铝和烷基铝的混合物时, 高转化率的聚合产物将会出现双峰分子量分布。造成这一情况的根本原因可能在于

聚合过程中生成络合物后多余的氢化烷基铝和烷基铝所起的作用有着原则上的差别。

聚合历程

对于烷基铝所组成的稀土催化体系,聚合过程的差别,一种可能的来源是由于体系中剩余的烷基铝起着链转移剂或分子量调节剂的作用,各种烷基铝的链转移常数互不相同。如以 Y 表示链转移剂(或调节剂), P_i^* 代表催化剂和成长中的活性中心, M 代表单体, 如果聚合过程中没有终止反应,则此过程可以简单地表示为



对这一过程作动力学数学分析的结果,聚合产物的数均聚合度 $\langle P \rangle_n$ 与转化率 X 的关系^[4] 应是

$$\langle P \rangle_n = \frac{[M]_0}{[Y]_0} \cdot \frac{X}{1 - (1 - X)^{c_f}}$$

式中 $c_f = k_t/k_p$ 是链转移系数, $[M]_0, [Y]_0$ 是 M 和 Y 的起始浓度。按此关系 $X \rightarrow 0$ 时数均聚合度的外推值是

$$\langle P \rangle_{n,0} = \lim_{X \rightarrow 0} \langle P \rangle_n = \frac{[M]_0}{c_f [Y]_0}$$

这样

$$\frac{\langle P \rangle_n}{\langle P \rangle_{n,0}} = \frac{c_f X}{1 - (1 - X)^{c_f}}$$

按照这一模型,随着聚合转化率的增高,数均聚合度或此比值既可增大,也可减小,视 c_f

值大于或小于 1 而定。根据图 1,取 $X \rightarrow 0$ 时的外推值 $\langle M \rangle_{n,0} = 15 \times 10^4$, 并假定两个体系具有相等的外推值,从而得到比值 $\langle M \rangle_n / \langle M \rangle_{n,0}$ 的转化率依赖关系如图 8, 各个不同 c_f 值时按上式的理论计算线也画在同一图上。在图上

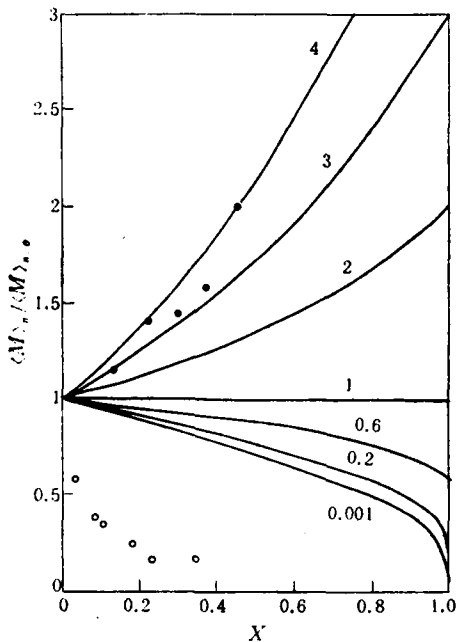


图 8 数均分子量相对比值随聚合转化率的变化
 ○ $Al(i-Bu)_2H$ ● $Al(i-Bu)_3$
 各曲线上的数字分别表示其 c_f 值

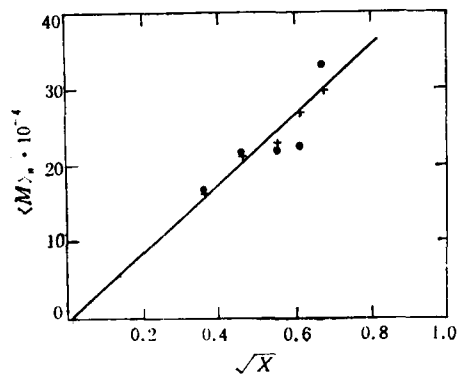


图 9 用 $Al(i-Bu)_3$ 组成催化剂聚合时数均分子量
 与转化率平方根的关系
 ● 渗透压 + GPC

可以看到, 用氢化二异丁基铝时聚合物数均分子量随转化率增大而下降的速率要比此模型预计的速率快得多。另一方面, 在三异丁基铝的情况下, 虽然此比值的变化大体上与 $c_f = 3-4$ 的模型预计一致, 但是不能解释为什么 $c_f = 3-4$ 时的顺丁橡胶的分子量绝对值反而要比模型预计 $c_f < 1$ 用氢化二异丁基铝聚合产物的分子量大那么多。由于存在上述矛盾, 可以推断, 烷基铝和氢化烷基铝对丁二烯聚合过程上的差别, 不能简单地用链转移常数的不同来解释。

稀土络合催化聚合双烯时显现活性聚合体系的特性, 但与典型活性高分子不同的是聚合物具有较宽的分子量分布。另外一种可能的解释是催化活性中心的产生是一个缓慢的过程。对于这种无终止反应的聚合过程, 产物的数均聚合度与聚合转化率的关系^[4]可表示为:

$$\langle P \rangle_n = \left(\frac{1}{2} \frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{[M]_0}{[c]} X \right)^{1/2}$$

其中 k_t 是引发速率常数, $[c]$ 是催化剂的浓度。将三异丁基铝组成催化剂聚合的顺丁橡胶的数均分子量对转化率的平方根作的图如图 9, 可以看到实验数据点分布在通过原点的直线两侧、即与模型的预计有较好的符合。分布宽度随转化率的增高而下降也符合模型的预计。从这些事实可以认为上述模型在很大程度上是符合实际情况的。然而, 这一模型不能解释氢化二异丁基铝组成催化剂时聚合过程的一个主要特征: 分子量随转化率的增加而降低的事实。这一事实用活性链的终止或链转移都不能作出完满的解释, 因为分子量和分子量分布随聚合进程的变化都符合模型历程的理论推测是必要的条件。造成分子量降低的一个可能原因是在活性链的增长或转移过程中, 有更多的活性中心不断产生。另一种可能是, 在聚合进程中还伴随着一个解聚或解离过程。这些推断是否属实当然还需待更多的理论和实验的研究才能判定。

实 验 部 分

本工作所用的顺式聚丁二烯试样是用环烷酸钕-一氯二异丁基铝-烷基铝三元络合催化剂在 50℃ 时聚合的。使用的烷基铝有氢化二异丁基铝和三异丁基铝两种, 纯度分别为 96.4% 和 96.8%, 聚合体系中各个组分的配比和聚合操作方法见另文^[6]。

各个试样的数均分子量用 KNAUER 膜式渗透计在甲苯溶液中于 37℃ 时测定。特性粘数是在甲苯溶液中于 30℃ 时用毛细管粘度计测量一个浓度的粘度以一点法计算而得。分子量分布用简易凝胶色谱方法测量。凝胶色谱柱用多孔硅球填料, 甲苯作为淋洗溶剂。从凝胶色谱的实验谱图计算的平均分子量和特性粘数均作了扩展效应的改正^[9]。柱子的扩展因子用已知分布宽度的窄分布聚苯乙烯标样订定^[10]。

参 考 文 献

- [1] 钱保功, 余赋生, 程箬时, 秦汶, 周恩乐, 阮梅娜, 张延寿, 中国科学, 1982, (4), 297.
- [2] 钱保功, 余赋生, 程箬时, 阮梅娜, 章婉君, 张延寿, 杨玉华, 中国科学, 1982, 969.
- [3] 中国科学院吉林应用化学研究所四室, “稀土催化合成橡胶文集”, 科学出版社, 1980.
- [4] 黄葆同, 耿阳均等“络合催化聚合合成橡胶”, 科学出版社, 1981.
- [5] 黄葆同, 耿阳均等“络合催化聚合合成橡胶”, 科学出版社, 1981, 246.

- [6] 姜连昇等,待发表。
[7] 沈琪等,“稀土催化合成橡胶文集”,科学出版社,1980,190。
[8] 高分子学会(日本)聚合反应工程,化学工业出版社,86;114。
[9] 程榕时,高分子通讯,1981(2),123。
[10] 程榕时,薄淑琴,高分子通讯(英文版),1983(2),125。

THE BIMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF CIS-POLYBUTADIENE POLYMERIZED BY LANTHANIDE CATALYSTS

CHENG Rongshi, HU Huizhen and JIANG Liansheng
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The variation of the MW and MWD of cis-polybutadiene in the course of polymerization catalyzed by lanthanide complex composed of triisobutyl aluminium or diisobutyl aluminium hydride was investigated by osmometry, viscometry and SEC. By analyzing the experimental data, the reasons of the appearance of bimodal MWD of lanthanide cis-polybutadiene and the possible mechanisms of polymerization were discussed.

Key words Polybutadiene, Lanthanide catalyst, Molecular weight distribution, Mechanism of polymerization