

· 研究简报 ·

碳笼(C_{60}/C_{70})载体钕系催化聚合丁二烯的研究

II. 聚合物分子量及其微观结构*

赵春英 陈滇宝** 仲崇祺 柳润平 徐 玲 唐学明

(青岛化工学院高分子材料系 青岛 266042)

关键词 球笼钕催化剂, 聚丁二烯, 分子量及其分布, 微观结构

目前, 稀土催化双烯烃聚合存在的主要问题为活性不够高, 产物分子量偏高, 分子量分布宽. 本工作测定了碳笼载体钕系聚丁二烯(PB)的分子量、分子量分布和微观结构, 发现本体系可获得分子量低、分子量分布窄、cis-1,4高的聚丁二烯.

聚合用单体丁二烯(Bd), 纯度为99%以上, 聚合级产品, 用前经活性氧化铝干燥, 两次干燥提纯. 聚合溶剂为 $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 馏分的加氢汽油, 聚合级产品, 经活性氧化铝干燥一周后使用. 环烷酸钕 $\text{Nd}(\text{naph})_3$, 简称 Nd^{III} , 和 C_{60}/C_{70} 及其衍生物(X), 均为实验室自制. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (Al), 聚合级产品.

聚合实验用10ml聚合管, 经反复烘烤抽空充氮, 注入0.1g/ml的Bd加氢汽油溶液, 升至预定聚合温度, 加入催化剂 Nd-X-Al , 聚合至预定时间, 用含2,6-二叔丁基4-甲酚的乙醇溶液终止. 分子量及其分布在NJ-729型GPC谱仪上用四氢呋喃为溶剂测定. 微观结构分别在NICOLET SMX FT-IR谱仪上用KBr片涂膜法和AC-80(Bruker) FT-NMR谱仪上用 ^{13}C -NMR测定.

1 聚合物分子量

在碳笼载体钕系催化丁二烯聚合过程中, 聚合参数Al/Nd摩尔比(下同)、Cl/Nd比和主催化剂用量均对聚合物的分子量和分布有较大的影响(见表1). 但在碳笼载体的存在下, $[\eta]$ 远比无机载体钕系、酸性磷酸脂钕系的低^[2], 一般在1.5~4之间, 这是

Tab.1 Effect of mole Ratio Al/Nd, Cl/Nd and Nd/Bd to molecular weight and Its distribution*

Al/Nd	Cl/Nd	Nd/Bd	$[\eta]$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
60	1.96	7×10^{-5}	3.4	4.38
60	1.96	9×10^{-5}	2.1	4.42
60	1.00	8×10^{-5}	1.8	2.69
60	1.96	8×10^{-5}	2.6	4.47
50	1.78	8×10^{-5}	2.0	3.33
80	1.78	8×10^{-5}	1.5	3.60

* Polymerization temperature: 50°C ; Polymerization Time: 5h; Aging temperature: 30°C ; Aging Time: 12min

* 1994-07-11 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

碳笼催化体系的特点之一, 它解决了稀土胶分子量偏高这一难题。根据动力学参数测定结果, 由 Ktr 及 $[\eta]$ 推测球碳等效于一种链转移剂, 即可能存在着向碳笼的链转移, 或者碳笼在链增长过程中起着封端的作用。碳笼在聚合物中的正确位置尚待深入研究。

聚合物的分子量及其分布与催化剂组成、配制方法及聚合反应等密切相关。本工作着重研究了以下几个因素对聚合物分子量及其分布的影响。

2 陈化温度、陈化时间

固定 $Al/Nd=60$, $Cl/Nd=1.96$, 聚合温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合时间为 5 h , 考虑陈化温度和陈化时间对分子量分布的影响 (见表 2)。

Tab.2 Dependence of molecular weight distribution on aging temperature and time*

$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$t\text{ (min)}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
30	10	11.20	3.54	3.11
	60	10.24	3.89	2.63
70	10	22.13	5.50	4.02
	60	8.36	4.74	1.76

* $Nd/Bd=8 \times 10^{-5}$

试验结果表明: 在相同陈化温度下, 随陈化时间的增加, M_w 和 M_n 都降低, 说明体系中存在转移反应; 当陈化温度从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, M_w/M_n 变化 0.5 左右, 而 $MgCl_2$ 载体 Nd 系提高 2.0 左右。这可能是碳笼通过大 π 体系参与了活性中心的形成, 结果使活性中心的依温稳定性提高, 从而导致分子量分布指数随聚合温度的变化较小。

3 Al/Nd 、 Cl/Nd 摩尔比

固定陈化温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考察 Al/Nd 比、 Cl/Nd 比对分子量分布的影响, 见表 1。

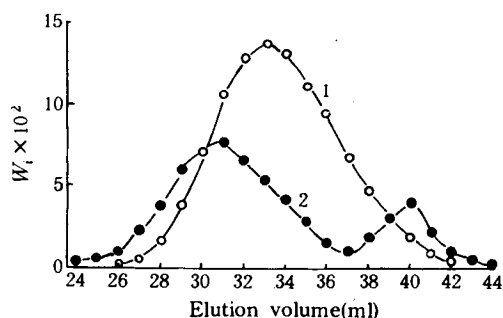


Fig.1 Molecular Weight Distribution of Polybutadiene

Curve: 1. Fullerenes C_{60} -Supported Neodymium

Catalyst: 2. $MgCl_2$ Supported Neodymium
Catalyst

实验结果表明, 提高 Al 与 Cl 的用量, 聚合物分子量变宽。这可能由于 Al 和 Cl 的链转移作用, 使分子量分布加宽; 另一方面, Al 和 Cl 量的改变可能改变了体系中的活性中心的状态及络合配位情况, 影响了活性链的增长, 使得分子量分布指数增大。

以上讨论了各个因素对分子量及其分布都有程度不同的影响, 但无论改变陈化条件或聚合条件, 球笼载体铈系催化合成的 PB 的分布曲线都具有如图 1 所示的特征, M_w 为 $8 \sim 22 \times 10^4$; M_w/M_n 为 $2 \sim 4.5$, 均远小于无机载体 Nd 系及 Ni 系^[3]。

分子量分布较窄是本体系的特点之一, 这可以由以下几个方面给予解释: (1) 球笼载体铈系为均相, 在一定程度上克服了活性中心形成的依时性, 从而使活性增长链长

短上的差异较小。(2) 球笼载体铈系的链转移速率常数比普通铈系^[4]小(表3); (3) 球笼载体铈系的 GPC 图为单峰, 说明体系中活性中心的结构相似, 而普通铈系常出现双峰现象, 可能体系中存在两种结构不同的活性中心^[5]。球笼载体铈系活性中心结构的深入研究对阐明聚合机理在学术上很有意义。

Tab.3 Comparison of chain transfer rate constants in two catalyst systems

$T (^{\circ}\text{C})$	Chain transfer rate constant $K (\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
	Nd-Al(i-Bu) ₂ Cl-Al	C_{60} -Supported neodymium system
30	290	6.0
70	5760	26.9

4 聚合物的微观结构

聚合物的微观结构经核磁 (NMR) 和红外 (IR) 测试如表 4 所列。

Tab.4 Comparison of microstructure of polybutadiene for different catalyst systems

Catalyst Systems	cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	1,2 (%)
C_{60} -supported neodymium system	97.8	1.1	1.1
Nd-Al ₂ (i-Bu) ₃ Cl ₃ -Al- C_{60}	96.7	2.1	1.2
Nd-BCl ₃ C ₈ H ₁₇ OH-Al	97.0	1.7	1.3
Co ^[6]	97.2	1.4	1.4
Ni	96.3	1.8	1.9
Ti	92.7	3.3	4.0

实验结果表明, 碳笼载体铈系引发丁二烯配位聚合可得到 cis-1,4 含量很高的 PB, 其应变诱导结晶能力与 cis-1,4 含量有关, 故推断这种 PB 会有很好的自补强结构和控制龟裂拉伸强度和耐疲劳性能等优点。

参 考 文 献

- [1] 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, 北京: 1980, 381
- [2] 蒋芝兰, 龚志. 合成橡胶工业, 1994, (1): 23
- [3] 郑友群, 万升龙, 仲崇祺等. 弹性体, 1993, 3: 1
- [4] 欧阳均. 稀土催化剂与聚合, 科学出版社, 北京: 1991, 150
- [5] 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, 北京: 1980, 192
- [6] Colombo, L. 轮胎工业, 1994, (1): 3

**NOVEL HOMOGENEOUS FULLERENES
C₆₀-SUPPORTED NEODYMIUM CATALYST FOR
BUTADIENE POLYMERIZATION
II. MICROSTRUCTURE AND MOLECULAR WEIGHT OF POLYMER**

ZHAO Chunying, CHEN Dianbao, ZHONG Chongqi,

LIU Runping, XU Ling, TANG Xueming

(Department of polymer materials, Qinydao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract The intrinsic viscosity $[\eta]$ of PB was about 1 to 4 and much lower than that of ordinary Nd system. The distributoin of molecular weight was relatively narrow witha dispersity from 2 to 4.5. These were much better characteristics of the system. The content of cis-1,4 unit of PB was about 98% and it was slightly higher than that of other neodymium systems.

Key words Fullerenes, C₆₀-supported, Neodymium catalyst, Polybutadiene, Molecular weight and distribution, Microstructure