

研究简报

双烯类聚合物的热分析

III. 铁与其它催化体系聚 1, 2-
丁二烯及其衍生物的热分析*

刘振海 刘冬梅** 王凤江 金海珠

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

由不同催化体系制得的聚 1, 2-丁二烯, 由于其立体规整性(如等规、间规和无规)不同, 其形态、热学性质也会有所不同. 关于它们的热学性质文献报道不多^[1,2]. 我们曾报道, 由三乙酰基丙酮钴-三异丁基铝-二硫化碳催化体系制备的间规聚 1, 2-丁二烯是晶态的^[3]; 而由正丁基锂和 $\text{MoCl}_4\text{OR}-(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}'$ 制得的是无规聚 1, 2-丁二烯; 是非晶态的^[4]. 本文报道由 $\text{FeCl}_3-(i\text{-Bu})_3\text{Al-phen}$ 体系制得的聚 1, 2-丁二烯的热学性质, 包括其热(氧化)稳定性, 从不同 1, 2-含量聚丁二烯及其衍生物的反应活性, 进一步判断不同部位双键的反应能力, 及与其它几种催化体系聚合物热学性质的比较.

试样

上述几种催化体系聚 1, 2-丁二烯的制备分别采用文献 [5—7] 的方法. 1, 2-链节含量由红外吸收光谱法、核磁共振法和热解气相色谱法测定.

实验方法与仪器

差示扫描量热计 (DSC) 采用上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪, 实验条件: 试样量 7.0mg、升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、量程 $\pm 5\text{mcal/s}$ ($\pm 20.92\text{mJ/s}$). 将纯度为 99.99% 的氮气经活性铜脱氧去湿后以 100ml/min 的流速通入、记录纸速 300mm/h; 恒温 DSC 先以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温, 而后恒温, 纸速 120mm/h. 试样量 7.0mg. 动力学分析时采用 1、2、5、10、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率. 此外, 尚采用北京光学仪器厂的 LCT 型差热天平进行热重 (TG) 和差热分析 (DTA) 实验.

表征

DTA, DSC 实验表明: 聚 1, 2-丁二烯在空气中的热氧化交联放热峰是在 $\sim 200^\circ\text{C}$, TG 曲线表现出相应的少量增重; 而在氮气下, 在 $\sim 340^\circ\text{C}$ 呈现热交联放热峰. 在本工作确定的实验条件下, 放热峰面积的相对误差不大于 $\pm 5\%$, 峰温通常相差 $\pm 1^\circ\text{C}$, 并可作到峰面积随试样量成正比地增加. 在 400°C 以上发生聚合物的热(氧化)裂解.

下面讨论在聚合物没有发生明显裂解的温度范围(即 400°C 以下)某些反应的特征,

* 1986 年 1 月 29 日收到; 原文曾在中国化学会 1985 年高分子学术论文报告会上宣读.

** 吉林工学院.

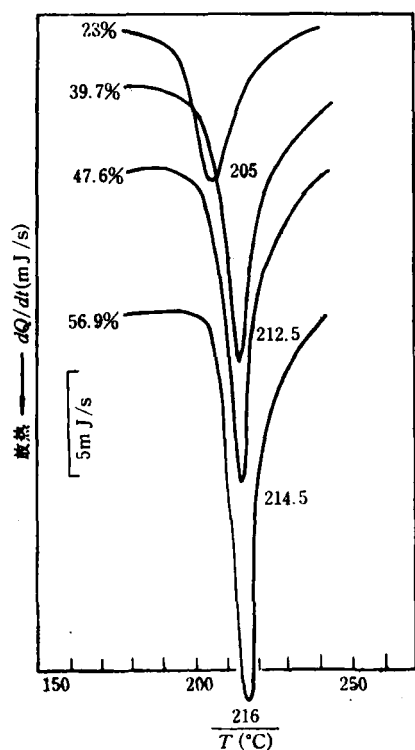


图1 不同1,2-含量铁系聚丁二烯空气中 DSC 曲线

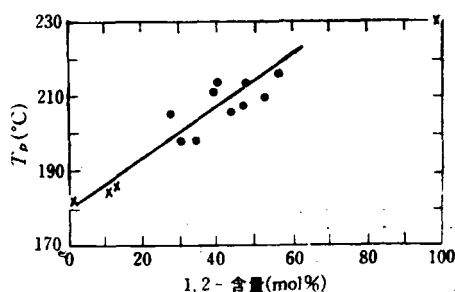


图2 不同催化体系聚1,2-丁二烯 DSC 曲线
热氧化放热峰温 T_p 与1,2-含量的关系
(实验点符号含义同图4)

及其与结构和不同催化体系之间的关系。

图1是一部分不同1,2-含量铁系聚丁二烯空气中 DSC 曲线。随1,2-含量增加,在 $\sim 200^\circ\text{C}$ 的放热峰向高温推移,如1,2-含量为28、39.7、47.6、56.9%则峰温依次为205、212.5、214.5、216 $^\circ\text{C}$ 。由锂、钼和钴等催化体系合成的不同1,2-含量聚丁二烯表现出相同的规律,即 DSC 曲线热氧化放热峰的外推始点和峰温随1,2-含量的增加而升高,兹将这些数据汇总于图2。此种情形由恒温 DSC 曲线表现得更加明显。均经历一段诱导期,由热氧化放热峰的外推时间 t_i 所表示的诱导期和峰值时间 t_p ,是随1,2-含量而增长。图3表示几种催化体系试样的这种测定结果。

上述升温、恒温 DSC 实验表明,1,2-含量越低,则热氧化反应的温度越低,诱导期越短,如高顺1,4-聚丁二烯的此放热峰温只有183 $^\circ\text{C}$,这说明主链双键更易于发生这种反应。将该顺丁试样氢化,双键消失,此峰也消失。但却在 $\sim 120^\circ\text{C}$ 表现出聚乙烯的熔融吸热,这种氢化试样可能有介于高密度、低密度聚乙烯之间的结构。

在氮气下,于 $\sim 300^\circ\text{C}$ 以上可观察到一明显的放热效应,与上述规律相反,这一放热峰是随1,2-含量的增加向低温变动。如图4是几种催化体系试样 DSC 曲线的峰温 T_p 和外推始点 T_i 与1,2-含量的关系,它们都是随1,2-含量的增加而降低的。这说明乙烯基有利于这一反应进行。TG 实验也表明这时并无质量上的增减,因此,它是属于高聚

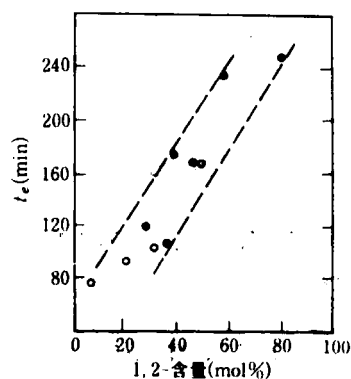


图3 不同催化体系聚1,2-丁二烯空气中恒温(145°C) DSC 曲线诱导期 t_e 与1,2-含量的关系(实验点符号含义同图4)

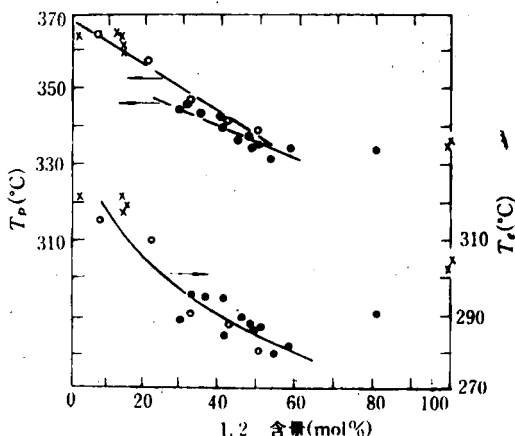


图4 不同催化体系聚1,2-丁二烯在氮气下 DSC 曲线峰温 T_p 和外推始点 T_o 与1,2-含量的关系
-●- 铁胶; -○- 锂胶; -●- 钼胶; -×- 钴系试样

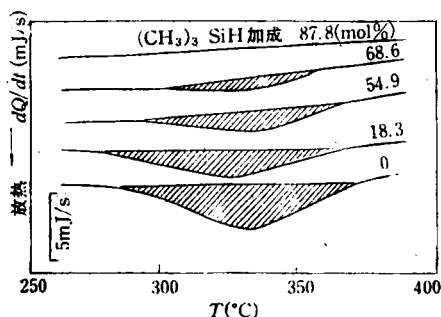


图5 高1,2-(89.5%)聚丁二烯不同程度 $(CH_3)_3SiH$ 加成后氮气下的 DSC 曲线

物本身的热交联反应。试想如使乙烯基产生加成反应,则此峰应逐渐消失,图5是一种乙烯基含量为89.5%的聚丁二烯不同程度 $(CH_3)_3SiH$ 加成后氮气下 DSC 曲线的变化情况。 $\sim 330^\circ\text{C}$ 的热交联放热峰面积随加成量成线性减小,直到最后完全检测不出此效应。

上述图2、3、4数据说明,由铁、锂、钼和钴等不同催化体系合成的聚1,2-丁二烯的反应温度范围和随1,2-含量的变化,并无重大差别。由 DSC 曲线峰温的升温速率依赖性测算的热氧化表观活化能,铁胶为88—93kJ/mol,锂(或钼)胶99—105kJ/mol,唯独钴系试样为 $\sim 150\text{kJ/mol}$,这是由其结晶性决定的;而热交联活化能均在164—185kJ/mol。由此可以认为由不同催化体系合成的聚1,2-丁二烯的热(氧化)交联反应活性及其变化规律是大致相同的。

参 考 文 献

- [1] British Pat, 1372399, 1974.
- [2] Bahary, W. S., Sapper, D. I. and Lanc, J. H., *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40, 1259.
- [3] 刘振海、林云青、陈仲庆,自然杂志, 1983, 6(12), 950.
- [4] 刘振海、倪少儒、刘淑敏、陈仲庆、唐学明,应用化学, 1985, 2(2), 39.

- [5] 刘国智、王凤江, 高分子通讯, 1985, (4), 252.
[6] 倪少儒、唐学明, 化工学报, 1983, (1), 84.
[7] 林云青、姜远斌、孙树海、刘振海、杨吉波、胡振亚, 化学学报, 1985, 43, 438.

THERMAL ANALYSIS OF POLYDIENES

III. Thermal Analysis of Poly-1,2-Butadiene and Its Derivative Polymerized by $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al-Phen}$ and Other Catalyst System

LIU Zhenhai, LIU Dongmei, WANG Fengjiang and JIN Haizhu

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

ABSTRACT

The poly-1,2-butadiene prepared with $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al-phen}$ catalyst system (Fe-), as with $\text{MoCl}_5\text{OR}-(i\text{-Bu})_3\text{AlOR'}$ system (Mo-), is also amorphous. For different 1,2-unit content poly-1,2-butenes, both thermo-oxidative exothermic peak-temperatures on dynamic DSC curves and induction times determined from constant temperature experiments increase with increasing 1,2-unit contents.

The exothermic peak disappears for the sample hydrogenated high cis-1,4-polybutadiene, but an endothermic peak at $\sim 120^\circ\text{C}$ appears, corresponding to the melting point of PE.

The thermo-cross-linking exothermic peak temperatures of poly-1,2-butenes decreased with increasing vinyl group content in macromolecule.

The peak areas on DSC curves of samples poly-1,2-butadiene after hydrosilylation with $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ in nitrogen atmosphere were decreased.

The apparent thermo-oxidative activation energies for polymers prepared by Fe- and Mo- catalyst system are 88—93, 99—105 kJ mol^{-1} respectively, and their thermo-cross-linking activation energies are 164—185 kJ mol^{-1} . These results show that thermo- and thermo-oxidative stabilities of these polymers prepared with different catalyst system are similar.