

稀土三元催化体系合成聚异戊二烯的溶液性质*

吕在民 吴运良 姚凯

(吉林化学工业公司研究院, 吉林)

摘 要

本文用粘度法, 膜渗透压, GPC 和光散射法研究了稀土三元催化体系合成的顺式 1,4-聚异戊二烯 (PIP) 的溶液性质。结果表明这种聚合物的分子结构是线性的。测定了甲苯、氯仿、四氢呋喃和正己烷中的 Mark-Houwink 方程的参数 K_w 和 α 。PIP 各参数的 GPC 实验曲线与从对数正态分布函数计算的理论曲线一致。从对数正态分布的多分散改正因子 q_w , 求得单分散的 $[\eta]-M$ 关系式。从光散射得到的均方根末端距与用 Flory 关系式计算的值一致。用 Stockmayer 和 Fixman 方法求得的无扰均方根末端距与文献值基本一致。

PIP 橡胶是一种国防及民用必不可少的通用橡胶。稀土三元催化体系合成的 PIP 橡胶, 是我国自行研制成功的。它与铝-钛催化体系合成的 PIP 橡胶比较, 具有本身的独特性, 便于工程开发。由于聚合物的性能与分子量、分子量分布和分子形态有密切的关系。因而研究这种聚合物的溶液性质, 对改进产品质量, 有很大意义。本文用粘度法、膜渗透压法、光散射法和 GPC 法, 研究了稀土三元催化体系合成的 PIP 的分子量, 分子量分布, 分子形态和分子尺寸。

实 验

1. 试样

所用的 PIP 试样是我院合成的。是异戊二烯在稀土三元催化体系存在下, 以己烷为溶剂聚合而得。以甲苯为溶剂, 甲醇为沉淀剂, 进行一次沉淀分级, 所得级分供测定用。

2. 粘度测定

PIP 的特性粘数是分别用乌氏粘度计和多球粘度计^[1], 以甲苯 (30℃下), 氯仿 (25℃下), 四氢呋喃 (30℃下), 正己烷 (30℃下) 为溶剂测定的。

3. 渗透压测数均分子量

用 KNAUER 膜渗透压力计, 在甲苯中, 37℃ 下测定了 PIP 的数均分子量。

4. 光散射实验

* 1984年8月28日收到。

以氯仿为溶剂, 溶剂和溶液都是经耐酸漏斗过滤除尘。为了防止高聚物在溶液中的降解, 所用溶剂含 1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚防老剂。

光散射是用岛津-PG-21 型光散射光度计测定的。在室温下, 使用圆柱形柱子, 波长 $436\text{m}\mu$ PIP 在氯仿中的 dn/dc 是 0.100 毫升/克^[2], 测定 30° 至 120° 间, 八个角度下, 四至五种浓度的散射强度。用 Zimm 法处理数据。

5. 凝胶渗透色谱测定

GPC 测定是在一个简易的装置中进行的。柱长 2.5 米, 内径 11 毫米, 虹吸体积约 3 毫升。以六甲基二硅氮烷处理过的扩孔硅胶为填料, 粒度 120—140 目。柱子的可淋洗体积为 191 毫升。用含 6% 的 THF 的甲苯为溶剂, 在室温下操作, 流速为 0.65 毫升/分。聚苯乙烯的进样浓度为 0.5 毫克/毫升, PIP 的进样浓度为 1.5 毫克/毫升(高分子级分为 0.8 毫克/毫升)。用浊度法检测淋出液的浓度。

以一系列窄分布的聚苯乙烯标定柱子。从聚苯乙烯的粘度方程

$$[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M^{0.73} \quad (1)$$

得到所用柱子的普适校准关系

$$\begin{aligned} \log J &= \log [\eta] M \\ \log J &= 13.63 - 0.05294V \end{aligned} \quad (2)$$

校准线如图 1 所示。

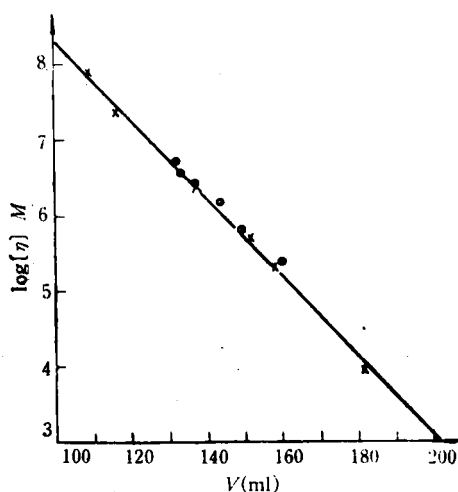


图 1 GPC 校准线

× PS; ● PIP

结果与讨论

级分的 $[\eta]_s$, $[\eta]_p$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ 和 GPC 结果见表 1。GPC 的结果是用方程 (2) 和 (14) 以及下列各式计算的。

$$\bar{M}_w = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} \sum_{i=1}^n w_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (3)$$

表 1 $[\eta]_s$, $[\eta]_s$, M_w , M_n 和 GPC 结果

级 分	粘 度 法		光 散 射		渗 透 压		实 测		GPC 结 果							
	$\frac{[\eta]_s}{dl/dg}$	$\frac{[\eta]_s}{dl/dg}$	$M_w \times 10^{-4}$	$\langle L^2 \rangle^{1/2}, \lambda, \times 10^4$	$M_n \times 10^{-4}$	$A_s \times 10^4$	$M_0 \times 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\bar{V}$ (ml)	σ^2	
2	13.40	16.96	588	4476	2.22					434	317	572	1.37	0.759	113.25	70.17
3	12.60	14.27	500	3537	2.43					399	271	562	1.47	0.710	115.12	90.68
5	10.48	11.12	357	3344	3.42					300	196	410	1.53	0.732	119.08	91.35
6	8.62	10.44	333	2960	3.60					277	171	411	1.62	0.674	120.96	109.97
7	8.15	7.93	217	2538	6.48					228	116	374	1.96	0.610	124.73	142.97
8	7.22	7.99	238	3082	6.67					237	122	374	1.94	0.634	124.51	143.51
9	6.76	7.01	213	2690	4.48					207	105	349	1.98	0.593	126.26	145.92
10	6.15	6.61	192	2744	7.00					191	97.8	317	1.95	0.603	127.64	152.55
13	4.58	5.14	139	2173	7.23		97.2	2.05		137	71.9	229	1.90	0.598	132.10	135.21
12	4.73	4.89	125	2000	6.46	67.9	87.0	2.07		128	64.3	221	1.99	0.579	133.41	147.31
15	3.91	—	91	1814	6.40	46.4	65.0	1.96		101	49.0	197	2.06	0.513	137.13	159.95
16	3.00	—	66.7	1454	7.00	31.0	45.5	2.15		70.3	34.3	141	2.05	0.499	142.76	153.86
17	2.34	—	46.0	1183	8.75	18.0	28.8	2.56		48.9	21.4	95.6	2.28	0.512	148.59	179.00
18	1.46	—	29.4	866		10.8	17.8	2.72		23.9	11.2	53.6	2.14	0.446	159.04	163.70

$$\bar{M}_n = K^{-\frac{1}{1+a}} / \sum_{i=1}^n W_i J_i^{-\frac{1}{1+a}} \quad (4)$$

$$\bar{M}_z = K^{-\frac{1}{1+a}} [W_i J_i^{\frac{2}{1+a}} / W_i J_i^{\frac{1}{1+a}}] \quad (5)$$

$$[\eta] = K^{\frac{1}{1+a}} \sum_{i=1}^n W_i J_i^{\frac{a}{1+a}} \quad (6)$$

$[\eta]_A$ 是用乌氏粘度计在甲苯中, 30℃ 下测定, 以一点法计算。 $[\eta]_B$ 是用多球粘度计在甲苯中, 30℃ 下测定, 按徐懋等^[1]的方法外推至切变速度为 0 时的特性粘数。

GPC 淋洗图和按高斯分布函数

$$F(V) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (V - \bar{V})^2\right] \quad (7)$$

计算的理论分布曲线(归一化曲线)重合。(7) 式中 $\bar{V}$ 是淋洗体积的均值, σ^2 是方差, 可由 GPC 数据计算。

$$\bar{V} = \sum_{i=1}^n W_i V_i \quad (8)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n W_i (V_i - \bar{V})^2 \quad (9)$$

上式中 W_i 是级分的重量分数, V_i 是级分的淋洗体积。

从图 1 可知, GPC 柱的校准线是线性的, 而实验的 GPC 值和理论高斯分布一致, 因而该试样级分的分子量分布, 可用对数正态分布函数描述。由光散射测得的重均分子量和膜渗透仪测得的数均分子量计算得出的峰值分子量列于表 1。

$$M_0 = (\bar{M}_w \times \bar{M}_n)^{1/2} \quad (10)$$

以各级分的 $M_0[\eta]$ 对 $\bar{V}$ 作图, 见图 1。实验点均落在通用校准线上。

从表 1 可以看出, 由 GPC 计算的特性粘数与用粘度计测定的值是一致的。因而可以推断, 该种聚合物是线型聚合物, 不存在支链。

对各级分进行了光散射测定, 用 Zimm 法处理数据, 得到的重均分子量 $\bar{M}_w$, 均方根末端距 $\langle L^2 \rangle^{1/2}$ 列于表 2。光散射的 Zimm 图如图 2 所示。

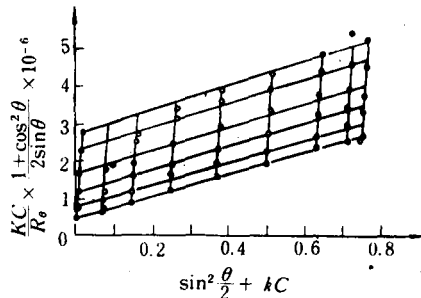


图 2 光散射的 Zimm 图

由于无规线团

$$\langle L_i^2 \rangle = AM_i^{[3]} \quad (11)$$

A 是常数

$$\langle L^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^n W_i M_i \langle L_i^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n W_i M_i} = A \frac{\sum_{i=1}^n W_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n W_i M_i} = A \bar{M}_z$$

$$\langle L^2 \rangle_w = \frac{\sum_{i=1}^n W_i \langle L_i^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n W_i} = A \frac{\sum_{i=1}^n W_i M_i}{\sum_{i=1}^n W_i} = A \bar{M}_w$$

$$\langle L^2 \rangle_w / \langle L^2 \rangle_z = \bar{M}_w / \bar{M}_z$$

所以 $\langle L^2 \rangle_w = \langle L^2 \rangle_z \bar{M}_w / \bar{M}_z$ (12)

上式的 $\bar{M}_w / \bar{M}_z$ 可由表 1 的 GPC 数据求得。因此, 从 (6) 式可将均方根末端距的 z 均值换算成重均值。各级分在氯仿中的 $\langle L^2 \rangle_w^{1/2}$ 值记入表 2 中。

表 2 PIP 级分在甲苯, 氯仿, 四氢呋喃和正己烷中的特性粘数和分子尺寸

级分号	2	3	5	6	7	8	9	10	13	12	15	16	17	18
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	588	500	357	333	217	238	213	192	139	125	91	66.7	46.1	29.4
$[\eta]_{\text{甲苯}} dl/dg$	16.96	14.27	11.12	10.44	7.93	7.99	7.01	6.61	5.14	4.89	3.91	3.00	2.34	1.46
$[\eta]_{\text{氯仿}} dl/dg$	16.26	13.72	11.59	10.70	7.81	8.36	7.69	7.14	5.63	5.04	4.16	3.28	2.76	1.80
$[\eta]_{\text{四氢呋喃}} dl/dg$	12.21	10.98	8.79	8.39	6.33	6.72	6.25	5.84	4.35	4.38	3.74	3.10	2.45	1.51
$[\eta]_{\text{正己烷}} dl/dg$	6.77	6.17	5.10	4.90	3.84	4.04	3.80	3.58	2.82	2.83	2.30	1.91	1.60	1.17
$\langle L^2 \rangle_{\text{甲苯}} \text{ \AA}^2$	3829	3424	2816	2695	2131	2204	2033	1926	1590	1510	1260	1040	847	623
$\langle L^2 \rangle_{\text{氯仿}}^{1/2} (\text{LT})$	4476	3537	3344	2960	2538	3082	2690	2744	2173	2000	1814	1454	1183	866
$\langle L^2 \rangle_{\text{氯仿}}^{1/2} (\text{LT}) \text{ \AA}$	3900	2980	2861	2430	1982	2450	2071	2131	1680	1522	1299	1027	846	578
$^{(a)} \langle L^2 \rangle_{\text{氯仿}}^{1/2} \text{ \AA}$	3699	3312	2774	2662	2078	2192	2054	1936	1602	1494	1261	1050	877	654
$^{(a)} \langle L^2 \rangle_{\text{四氢呋喃}}^{1/2} \text{ \AA}$	3216	2941	2441	2348	1853	1950	1834	1732	1410	1364	1164	1049	806	590
$^{(a)} \langle L^2 \rangle_{\text{正己烷}}^{1/2} \text{ \AA}$	2504	2300	1895	1860	1487	1559	1472	1429	1142	1104	927	794	642	481
$^{(b)} \langle L^2 \rangle_{\text{甲苯, 四氢呋喃, 正己烷}}^{1/2} \text{ \AA}$	2061	1900	1606	1551	1252	1311	1240	1178	1002	950	811	694	577	461
$^{(b)} \langle L^2 \rangle_{\text{氯仿}}^{1/2} \text{ \AA}$	2279	2102	1776	1715	1385	1450	1370	1303	1108	1051	897	768	638	510

(a) 按 (19) 式计算值 (b) 按 (25) 式计算值。

从表 2 中可看出, 当分子量大时 $[\eta]_{\text{甲苯}}$ 大于 $[\eta]_{\text{氯仿}}$, 而分子量小时 $[\eta]_{\text{甲苯}}$ 小于 $[\eta]_{\text{氯仿}}$, 这可能是分子在不同溶剂中形态大小的变化有分子量依赖性。

作 $\bar{M}_w$ 对各溶剂中的特性粘数 $[\eta]$ 对数图如图 3 所示。由各直线的斜率和截距得在甲苯; 氯仿; 四氢呋喃和正己烷中的 K_w 和 α 分别为 9.66×10^{-5} , 0.77; 1.72×10^{-4} , 0.735; 4.16×10^{-4} , 0.66 和 9.38×10^{-4} , 0.57。

因 PIP 级分可用对数正态分布函数描述, 则多分散改正因子 $q_w^{[2]}$ 为

$$q_w = (\bar{M}_w / \bar{M}_n)^{\frac{1}{2}\alpha(\alpha-1)} \quad (13)$$

从表 1 的 M_w/M_n 及相应的 α 可算出在甲苯; 氯仿; 四氢呋喃和正己烷中的 q_w 分别为 0.938; 0.9335; 0.9216 和 0.9147。经多分散改正后的单分散方程为

$$\text{在甲苯中, } 30^\circ\text{C 下} \quad [\eta] = 1.02 \times 10^{-4} M^{0.77} \quad (14)$$

$$\text{在氯仿中, } 25^\circ\text{C 下} \quad [\eta] = 1.84 \times 10^{-4} M^{0.735} \quad (15)$$

$$\text{在四氢呋喃中, } 30^\circ\text{C 下} \quad [\eta] = 4.51 \times 10^{-4} M^{0.66} \quad (16)$$

$$\text{在正己烷中, } 30^\circ\text{C 下} \quad [\eta] = 10.3 \times 10^{-4} M^{0.57} \quad (17)$$

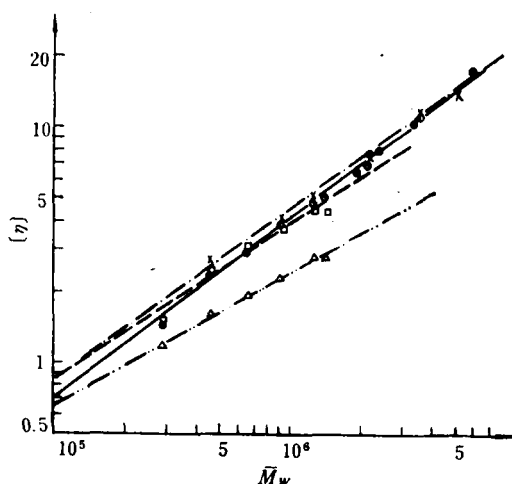


图 3 $\log [\eta]$ 对 $\log \bar{M}_w$

○—— 甲苯 □----- 四氢呋喃 ×····· 氯仿 △····· 正己烷

Beattie^[4]用正丁基锂引发剂合成的窄分布的 PIP 样, 得到了甲苯中, 30°C 下的 $[\eta]$ - M 关系式

$$[\eta] = 2.0 \times 10^{-4} M^{0.728} \quad (18)$$

方程 (18) 与 (14) 除低分子量部分有偏离外, 基本上是一致的。

通过特性粘数和重均分子量, 用下面的关系式^[5], 可以求出在各种溶剂中的均方根末端距

$$[\eta] = \phi(\epsilon) [\langle L^2 \rangle]^{3/2} / M \quad (19)$$

$$\phi(\epsilon) = \phi_0 (1 - 2.63\epsilon + 2.86\epsilon^2) \quad (20)$$

参数 ϵ 是高聚物在非理想溶剂中排斥体积的一种量度, 它与粘度方程的指数存在下面的关系

$$(1 + 3\epsilon) / 2 = \alpha \quad (21)$$

ϕ_0 为 Flory 常数, 取 $\phi_0 = 2.87 \times 10^{21}$, 求得甲苯, 氯仿, 四氢呋喃和正己烷的 $\phi(\epsilon)$ 分

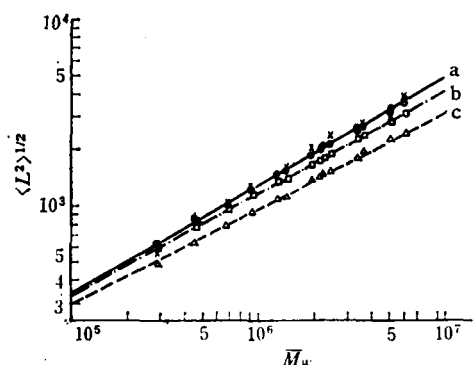


图4 级分的均方根末端距对重均分子量的对数图

- a. 溶剂氯仿, $\circ$ (19)式计算值, $\times$ 光散射测定值,
 溶剂甲苯, $\bullet$ (19)式计算值,
 b. 溶剂四氢呋喃, $\square$ (19)式计算值,
 c. 溶剂正己烷, $\triangle$ (19)式计算值,

在四氢呋喃 (30℃)

$$\langle L^2 \rangle^{1/2} = 0.6 \bar{M}_w^{0.55} \quad (23)$$

在正己烷 (30℃)

$$\langle L^2 \rangle^{1/2} = 1 \times \bar{M}_w^{0.5} \quad (24)$$

Stockmayer 和 Fixman^[6] 提出下面关系式

$$[\eta]/M^{1/2} = \phi_0 A^{3/2} + 0.51 \phi_0 B M^{1/2} \quad (25)$$

$$A = \langle L_0^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2} \quad (26)$$

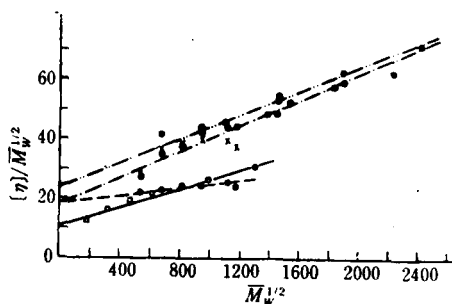


图5 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 图

- $\otimes$ ----- 氯仿, $\bullet$ - - - 甲苯 $\times$ - - - 四氢呋喃,
 $\circ$ ----- 正己烷 $\square$ —— 聚苯乙烯在甲苯中

对于一给定的聚合物来说, A 为常数. 只要用 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图, 即可求出 $A^{1/2}$, 从而求出无扰均方根末端距 $\langle L_0^2 \rangle^{1/2}$. 图5为在四种溶剂中的 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 所作的图. 在甲苯, 四氢呋喃以及正己烷中直线的截距相同, 为 17.8×10^{-4} , 相当于 $A^{1/2}$ 为 $0.85 \text{ \AA}$. 氯仿的直线截距为 23.5×10^{-4} , 相当于 $A^{1/2}$ 为 $0.94 \text{ \AA}$. 聚苯乙烯在甲苯中的直线的截距为 10.8×10^{-4} , 相当于 $A^{1/2}$ 为 $0.72 \text{ \AA}$. 文献报道^[2], $A^{1/2}$ 在 $0.81 \text{ \AA}$ 至 $0.86 \text{ \AA}$ 之间, 我们测定的结果与文献值基本相同. 由 $A^{1/2}$ 计算的无扰均方根末端距列于表2中.

图6中的 $\langle L_0^2 \rangle^{1/2}$ 是按(26)式计算的, PS 是窄分布的标样, (26)式中的分子量是

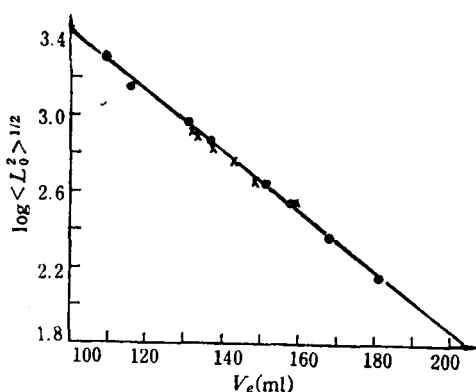
别为 1.777×10^{21} , 1.889×10^{21} , 2.158×10^{21} 和 2.5356×10^{21} , 将 $\phi(s)$ 值代入(19)式, 得 PIP 级分在各种溶剂中的均方根末端距, 列于表2.

由光散射测得的在氯仿中的均方根末端距的 z 均值经由式(12)换算的重均值与(19)式所计算的氯仿中的均方根末端距是一致的.

作各级分的均方根末端距对重均分子量的对数图如图4.

由直线的斜率和截距得 $\langle L^2 \rangle^{1/2}$ 与 $\bar{M}_w$ 的关系式在甲苯 (30℃) 和在氯仿 (25℃) 中

$$\langle L^2 \rangle^{1/2} = 0.41 \bar{M}_w^{0.56} \quad (22)$$

图 6 $\log \langle L_0^2 \rangle^{1/2}$ 对 V_e 作图

用的 $\bar{M}_w$, PIP 分布较宽是用表 1 中的 M_0 。图 6 说明 $\langle L_0^2 \rangle^{1/2}$ 也是 GPC 的通用校准线。

致谢 本工作得到程鏊时教授和陆强敏高级工程师指导, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 徐慧, 郑亚丽, 化学通报, 1965, (8), 501.
- [2] Kurata, M., Tsunashima, Y., Iwama, M., Kamada, K., Bramdrup, J., Immergut, E. H., (Editors), Polymer Handbook (Second Edition) IV, 1975.
- [3] 钱人元, 高聚物的分子量测定, 科学出版社, 1958.
- [4] Beattie, W. H., Booth, C., J. Appl. Polym. Sci., 1963, 7, 507.
- [5] Ptitsyn, O. B., Eizner, Yuc., Soviet Phys-Tech. Phys., (Engl. transl), 1960, 4, 1020.
- [6] Stockmayer, W. H., Fixman, J. Polym. Sci., C-1, 1963, 137.

SOLUTION PROPERTIES OF CIS-POLYISOPRENE POLYMERIZED BY LANTHANIDE COMPLEX CATALYST

LÜ Zaimin, WU Yunliang and YAO Kai

(Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation, Jilin)

ABSTRACT

The solution properties of cis-polyisoprene (PIP) polymerized by lanthanide complex catalyst were studied with viscosity, osmotic pressure, light scattering and GPC methods. The results indicated that the molecular chain of PIP is linear. The constants of the Mark-Houwink equation of PIP, K_w and α , have been determined in toluene, chloroform, tetrahydrofuran and hexane, respectively. The experimental GPC curves of PIP fractions were consistent with the theoretical curves from the logarithmic-normal distribution function. The monodispersed $[\eta] - M$ equations were established from the polydispersed correction factors, q_w . The mean-square end-to-end distances obtained from lightscattering are consistent with the calculated values of Flory's method. The unperturbed mean-square end-to-end distances obtained from Stockmayer and Fixman's method are basically consistent with the published data.