

用均相的稀土催化剂进行丁二烯-异戊二烯 本体共聚合的研究*

龚志 郭春玲 郑玉莲 张新惠 李柏林 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码, 130022)

摘 要

本工作用均相的稀土催化体系 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H-CH}_3\text{SiHCl}_2$ 进行了丁二烯和异戊二烯的本体共聚合, 研究了聚合规律和产物的结构性能。结果表明, 在适当的催化剂组分比条件下, 该催化体系具有较高的催化活性, 用 DSC 测定了共聚物的玻璃化转变温度, $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 分别测定了共聚物的组成和微观结构, 证明共聚物的组成主要决定于单体原料的配料比, 共聚物中两种单体单元都具有高顺式结构, 生胶和硫化胶的性能测定表明, 在丁二烯和异戊二烯两种单体的配料比为 30 比 70 时, 得到的共聚胶的综合性能较好。

关键词 丁二烯、异戊二烯、本体共聚合、均相催化剂

采用稀土催化体系进行丁二烯和异戊二烯的溶液共聚合, 已有一些报道^[1-3], 所获得的共聚物具有很多优点, 共聚物中每种单体分子链结构以顺式含量为主。为克服溶液聚合中能耗大, 催化剂用量多等缺点, 我们开展了丁二烯-异戊二烯本体共聚合的研究工作, 得到了与溶液共聚合产物性能相近的共聚胶^[4]。以往聚合双烯所用的稀土催化剂, 虽然具有较高的催化活性, 但相态都是非均相的, 因为均相催化剂具有加料准确, 反应均匀等优点, 无论在经济上还是技术上都比非均相体系更为优越, 所以, 寻找用于聚合双烯的均相催化剂引起了人们的兴趣。

有文献报道在 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 体系中, 以某些含 C 或含 Si 的氯化物作第三组分时, 催化剂可以是均相的^[5,6]。我们在用一种新的均相催化剂 $\text{Nd}(\text{naph})_3(\text{Nd})\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}(\text{AlH})\text{-CH}_3\text{SiHCl}_2$ (Cl) 进行异戊二烯本体聚合的基础上^[7], 用该催化体系进行了丁二烯 (B)-异戊二烯 (I) 本体共聚合的研究, 研究了聚合的一般规律, 共聚产物的微观结构和力学性能。

实 验 部 分

1. 原料

异戊二烯是吉林化学公司研究院生产的聚合级单体, 经蒸馏脱阻聚剂后用活性

* 1991 年 1 月 29 日收到; 国家自然科学基金重大项目

Al_2O_3 浸泡 48 小时备用; 丁二烯是燕山石油化学公司合成橡胶厂出品的聚合级单体, 用前经 CaCl_2 、 NaOH 和硅胶干燥, $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 按文献方法自制^[9], $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 分别为锦州石油六厂和吉林化学公司产品, 使用前未经任何处理。

2. 催化剂的配制和聚合

催化剂的配制是在经烘烤、抽空、充氮处理过的陈化管中进行的, 按配比依次将三组分加入到陈化管中, 加料顺序为 $\text{Nd}(\text{naph})_3 + \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$, 陈化 16 小时, 催化剂是均相透明的液体。

聚合时将丁二烯冷冻在异戊二烯中, 然后按计量加入预先配制好的催化剂, 整个过程在氮气保护下进行, 在 0°C 下聚合 5 小时, 然后用含防老剂 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇溶液终止反应, 聚合产物剪碎后于真空烘箱中干燥至恒重。

3. 聚合物的结构及性能测定

聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 是用乌氏粘度计在 30°C 甲苯溶液中用一点法测定的。

红外光谱是用 CHCl_3 溶解聚合物, 在氯化钠盐板上挥发制膜, 在 Perkin-Elmer 580B 型 IR 仪上记录谱图得到的。

用 CDCl_3 溶解聚合物, 在 JEOL FX-100 型 NMR 仪上测定了共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

胶样的 DSC 测定是在 Perkin-Elmer DSC-2C 型仪器上进行的。

生胶和硫化胶的性能均按部颁标准进行测定。

结果与讨论

1. 聚合条件的影响

固定 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 组分与稀土盐 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 的含量, 观察 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 用量的变化对聚合的影响, 所得曲线如图 1 所示。

由图 1 中曲线可以看出, 随着 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 用量的增加, 聚合的转化率增加, 产物的分子量下降, 说明 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 用量的增多有利于形成更多的活性中心, 已知 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 是较强的链转移剂, 所以增加其用量也使体系中链转移反应增多, 这也使聚合物的分子量下降。所以合适的 AlH/Nd 比是 30—40。

图 2 是固定 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 和 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 用量时, 变化 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 组分的量, 考察催化剂中 Cl/Nd 比变化对聚合的影响得到的曲线。

从图 2 中可见, Cl/Nd 比在 1—4 之间时, 催化剂对两种单体有较高的聚合活性, 继续增大这一比例, 聚合活性下降, 有实验证明氯硅烷是先和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 反应后再向稀土盐提供卤素的, 所以, 这一现象可能与 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 向稀土盐 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 间接提供卤素的反应过程及其反应物间复杂的平衡关系有关^[9]。

催化剂用量对聚合转化率和产物分子量的影响如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 单体的转化率随催化剂用量的提高而升高, 曲线呈 S 型, 与以前用其它稀土催化剂进行丁二烯-异戊二烯本体共聚合的结果相似^[9]。本体聚合中因为没有溶剂的影响, 催化剂用量要比溶液聚合中的小^[2,9]。生成产物的 $[\eta]$ 随催化剂用量的提

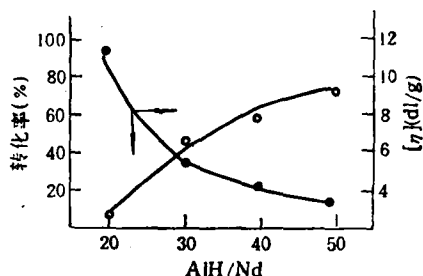


图1 AlH/Nd 变化对聚合的影响

聚合条件: Cl/Nd = 2 B/I = 30/70 (mol 比)
 催化剂用量: [cat] = 1.0×10^{-4} molNd/g 单体

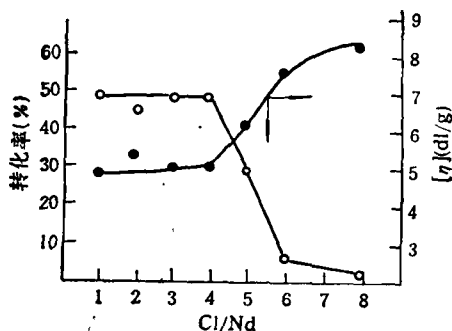


图2 Cl/Nd 比变化对聚合的影响

聚合条件: AlH/Nd = 30, B/I = 30/70
 [cat] = 1.0×10^{-4} molNd/g 单体

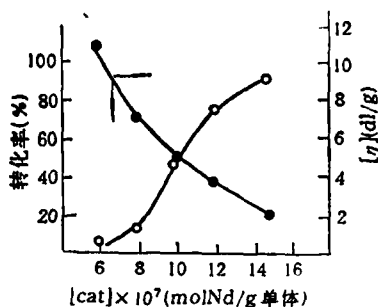


图3 催化剂用量对聚合的影响

聚合条件: AlH/Nd = 30,
 Cl/Nd = 4, B/I = 30/70

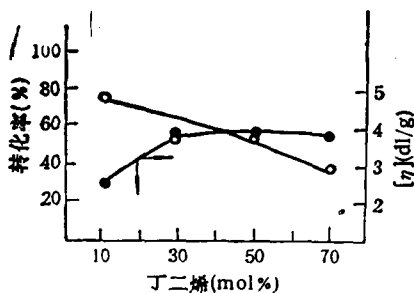


图4 单体配比变化对聚合的影响

聚合条件: AlH/Nd = 30, Cl/Nd = 4,
 [cat] = 1.0×10^{-4} molNd/g 单体

高而迅速下降,这是活性中心数目增多和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 的链转移作用共同导致的结果,可见用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{H-CH}_3\text{SiHCl}_2$ 催化体系可以得到分子量较低的聚合物。

图4是单体配比变化对聚合的影响。

图4中曲线表明,随着单体中丁二烯比例的增加,聚合的转化率下降,与以前的聚合结果比较,可以看出用同一种催化体系聚合,异戊二烯均聚的活性要比丁二烯-异戊二烯共聚的活性高^[7]。

2. 共聚物的结构测定

为证明所得的产物是共聚物而不是两种均聚物的共混物,用 DSC 测定了不同单体配

表1 单体配料比与产物 T_g 的关系

编 号	单体中 B(mol%)	$T_g(^{\circ}\text{C})$
IB-12-5	70	-98.0
IB-12-12	50	-79.6
IB-4-5	30	-75.7
IB-12-19	10	-74.0
PI	0	-62.2

比的聚合产物的玻璃化温度 T_g , 结果列于表 1。

共聚产物只有一个 T_g , 说明得到的是共聚物而不是两种均聚物的共混物^[1], 共聚物的 T_g 介于两种均聚物之间, 且随产物中丁二烯链节的增加而降低。

用 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分别测定了共聚物的微观结构和组成, 结果列于表 2。结果表明, 共聚物中两种链节的含量与单体配料比接近, 说明共聚物组成主要决定于单体原料组成, 共聚物中两种链节的顺-1,4 含量都在 96% 以上, 即两种链节都具有高顺式结构。

表 2 单体配比与共聚物组成和微观结构的关系

编 号	B/I (mol 比)	共聚物组成 (mol%)		共聚物 Cis-1,4 含量(%)	
		B 链节	I 链节	B 链节	I 链节
IB-12-5	70/30	71.1	28.9	98.8	98.7
IB-12-12	50/50	44.7	55.3	98.1	97.8
IB-4-5	30/70	29.5	70.5	96.9	97.3
IB-12-19	10/90	9.0	91.0	96.5	97.4

3. 生胶和硫化胶性能测定

将三种单体配比的共聚胶进行了生胶和硫化胶性能测定, 结果列于表 3。

从表中数据可以看出, $[\eta]$ 相近的共聚胶, 随共聚物中丁二烯链节数的增加, 门尼增大, 耐寒系数增大, 胶的混炼和挤出行为则变差。综合来看, 在 B/I 比为 30/70 时, 聚合得到的共聚胶性能较好。

表 3 丁二烯-异戊二烯共聚胶的性能

编 号	IB-4-6	IB-12-13	IB-12-6
单体中 B/I(mol 比)	30/70	50/50	70/30
共聚物中 B 链节 (mol%)	31	45	67
$[\eta](\text{dl/g})$	4.75	4.73	4.86
$M_L^{100^\circ\text{C}}$	32.5	75.5	77.0
屈服强度 $T_y(\text{MPa})$	0.30	0.30	0.32
拉伸强度 $T_B(\text{MPa})$	0.14	0.25	0.22
$E(\%)$	387	443	392
混炼行为	良	次	劣
挤出行为	良	次	劣
硫化条件	143°C × 20min		
300% 定伸强度 (MPa)	8.43	11.0	9.02
拉伸强度 (MPa)	19.2	19.4	17.7
伸长率(%)	623	472	508
永久变形(%)	23.2	8.4	10.0
硬度(邵 A, 度)	59	65	60
撕裂强度(kN/M)	38.2	40.2	40.2
冲击强度(%)	31.3	40.1	37.7
拉伸耐寒系数 $K_f(-40^\circ\text{C})$	0.52	0.84	0.96
抗湿滑指数 $n_w(\%)$	78.3	70.7	66.3
(以天然胶为 100% 计)			
磨耗量 ($\text{cm}^3/1.61\text{kM}$)	0.09	0.25	0.11

参 考 文 献

- [1] Hsieh, H. L.; Yeh, H. C., *Rubb. Chem. Technol.*, **1985**, 58, 118
[2] 宋襄玉、余赋生、萧淑秀、徐桂英, 合成橡胶工业, **1983**, 6(1), 26
[3] 沈 琪、杨国洁、王佛松, 合成橡胶工业, **1984**, 7(4), 280
[4] 郭春玲、龚 志、王佛松, 合成橡胶工业, **1990**, 13(6), 394
[5] 廖玉珍、张守信、柳希春, 应用化学, **1987**, 4(1), 13
[6] 杨彩云、郑玉莲、龚 志、郭春玲、王佛松, 合成橡胶第九次年会文集, 北京, **1990** 年
[7] 龚 志、郭春玲、郑玉莲、赵立群、王佛松, 催化学报, **1991**, 12(1), 47
[8] 中国科学院长春应用化学研究所四室, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 第一版, 北京, **1980** 年
[9] 连东芬、谢德民、孙 涛、嵇显忠、单成基、杨继华, 应用化学, **1990**, 7(3), 85

STUDY ON BULK COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND ISOPRENE WITH HOMOGENEOUS RARE EARTH CATALYST SYSTEM

GONG Zhi, GUO Chunling, ZHENG Yulian, ZHANG Xinhui,
LI Bailin, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post Code, 130022)

ABSTRACT

Bulk copolymerization of butadiene and isoprene was studied with homogeneous catalyst system: $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H-CH}_3\text{SiHCl}_2$. It was shown that the polymerization conversion and $[\eta]$ of the polymers obtained depended on the catalyst level and the molar ratio of AlH/Nd . The catalyst system had high activity when the molar ratio of Cl/Nd was in the range of 1—4. The polymerization activity decreased with the increasing of butadiene ratio in the monomers. DSC showed that these polymers obtained had only one glass transition temperature. It was indicated that the product were true copolymers and not the mixture of the homopolymers. The structure and composition of the copolymers were determined with IR and $^1\text{H-NMR}$. The cis-1,4 content of the two monomer units in the copolymers was higher than 96%, and the molar ratio of the two monomer units was similar to the monomer feed ratio. The performance test of the raw and vulcanized rubber were carried out.

Key words Butadiene, Isoprene, Bulk copolymerization, Homogeneous catalyst