

研究简报

Nd(OP^r)_{3-n}Cl_n-AlEt₃ 催化体系中的 n 值和双烯竞聚率(γ)间的关系*

单成基 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

烯类化合物在自由基、阴离子或阳离子共聚中,表征单体反应活性比的竞聚率主要依赖于链增长机理,而在配位聚合中,竞聚率不但依赖于链增长,而且还依赖于单体在催化剂中心金属原子上的配位.关于这方面的工作,文献已有不少报道. Carrick^[1,2] 发现,当用各种过渡金属盐和烷基铝组成的催化剂对乙烯-丙烯共聚时,丙烯的竞聚率按下列次序增加: HfCl₄ < ZrCl₄ < TiCl₄ < VOCl₄ < VCl₄, 该次序恰与这些过渡金属电负性增加的顺序一致. Бреслер^[3] 曾指出, Ziegler-Natta 催化剂对于丁二烯-异戊二烯共聚物组成的影响介乎于阴离子与阳离子催化剂之间. 本工作表明,在 Nd(OP^r)_{3-n}Cl_n-AlEt₃ 催化体系在二烯-异戊二烯的共聚中,共轭双键上电子云密度较大单体(异戊二烯)的竞聚率和它在共聚物中的含量皆随主催化剂 Nd(OP^r)_{3-n}Cl_n 中的 n 值的增加而增加.

实验部分

各实验步骤按文献[4]进行. 共聚物的链节组成用 JEOL-FX-100FT-NMR 谱仪测定. 按文献[5]计算. 竞聚率用 Fineman-Ross 法测定.

结果与讨论

当应用上述催化体系对丁二烯-异戊二烯共聚时,主催化剂 Nd(OP^r)_{3-n}Cl_n 中的氯原子数 n 愈大,共聚物组成曲线就愈接近对角线. 这表明,共聚物中异戊二烯链节的含量随 n 的增加而增加,如图 1 所示. 应用图 1 的数据,计算出的丁二烯(M_1)和异戊二烯(M_2)的竞聚率列于表 1.

上述实验结果,可由活性链端性质的变化和共轭双键上的电子云密度的相对大小来解释. 迄今为止,尽管 Ziegler-Natta 催化剂的聚合机理尚未搞清,但其过程具有一定的离子性质则是完全确定的. 在离子型聚合中,不同单体在活性链端上的选择加合活性,对链端电性质的改变是很敏感的. 当链端是阴离子时,易于加合双键上电子云密度较小的单体(具有吸电子取代基);而当活性链端是阳离子时,易于加合双键上电子云密度较大的单体(具有供电子取代基),所以,当不同单体的聚合活性有了改变,则活性中心的性质一定有了改变,反之,活性中心性质有了改变,那么不同单体的相对聚合活性也可能有所改

* 1982年10月11日收到.

变。基于上述考虑,我们推想,对于具有一定离子性质的 Ziegler-Natta 催化聚合,作为活性链端最重要部分的过渡金属原子,其电性质也应对单体的相对反应性产生类似的影响,实验结果表明,这种推断是正确的。

当逐渐增加主催化剂 $\text{Nd}(\text{OPi})_{3-n}\text{Cl}_n$ 中的氯原子数 n ,以增加其中心金属原子(Nd)上的正电性(即降低其电子云密度)时,我们发现,随 n 的增加,丁二烯竞聚率 (r_1) 逐渐减小,而共轭双键上电子云密度较大的异戊二烯的竞聚率 (r_2),则逐渐增加(表 1)。

对二元共聚,存在着四个独立的链增长反应。如以 M_1^* 和 M_2^* 分别代表链端含丁二烯和异戊二烯的活性链,则 M_1^* 和 M_2^* 对每一种单体的聚合都存在竞争,由于

$$1/r_1 = k_{12}/k_{11} \quad (1)$$

表 1 竞聚率(r)和 n 值的关系

n	r_1	r_2	$(r_2/r_1) \cdot 10^2$
0	4.98	0.41	8.2
1	1.45	0.45	31.0
2	1.29	0.78	60.5

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (2)$$

由(1)可知, $1/r_1$ 表示 M_2 相对于 M_1 在 M_1^* 上的相对聚合速率, $1/r_1$ 越大,则 M_2 的相对聚合速率就越大。由(2)可知, r_2 表示 M_2 相对于 M_1 在 M_2^* 上的相对聚合速率, r_2 越大,则 M_2 的相对聚合速率也越大。因此,可用(3)式表示 M_2 相对 M_1 在两种活性链上总聚合速率的相对大小。

$$r_2/r_1 = k_{12} \cdot k_{22}/k_{11} \cdot k_{21} \quad (3)$$

由表 1 可见,随着 n 的增加, r_2/r_1 迅速增大,这可能是由于 n 的增大而引起的中心金属原子(Nd)上正电性的增加(即电子云密度的降低),尽管有利于丁二烯的聚合^[4],但更有利于共轭双键上电子云密度较大的异戊二烯的聚合,从而导致异戊二烯的竞聚率和它在共聚物中的含量,皆随 n 的增加而增加。

这一结果,也可从量子化学上得到一定的解释。按照目前普遍接受的观点,聚合过程首先是单体在过渡金属原子上的配位。量子化学的计算表明,这将减弱双键的强度而使单体活化。显然,由于配位而使双键减弱的程度,将在一定程度上影响单体的聚合活性。若从能量的角度来看,则形成配位络合物后,体系能量降低,可以度量单体的聚合活性,能量降低越多,单体的活性也就越高^[6]。共轭双烯和过渡金属原子相互作用后,体系能量的降低,可由(4)式估算^[7,8]:

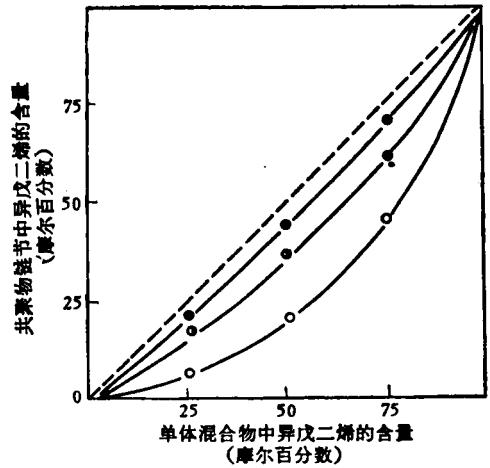


图 1 $\text{Nd}(\text{OPi})_{3-n}\text{Cl}_n$ 中不同 n 值的共聚物组成曲线
实验条件: $\text{Nd}/\text{单体}(\text{摩尔比})=5 \times 10^{-4}$; 50°C ; n -己烷为溶剂;转化率 $< 10\%$
 $\circ n=0$, $\text{Al}/\text{Nd}(\text{摩尔比})=10$, 聚合时间 24 小时;
 $\bullet n=1$, $\text{Al}/\text{Nd}(\text{摩尔比})=10$, 聚合时间 3 小时;
 $\bullet n=2$, $\text{Al}/\text{Nd}(\text{摩尔比})=30$, 聚合时间 0.33 小时

$$-\Delta E = \left(2 \sum_i^{n_i} - \mu \sum_i^{\text{全部}} \right) \frac{C_i^2}{\lambda_i - k} \gamma^2 \beta \quad (4)$$

式中 C_i^2 表征参与相互作用的电子云密度, λ_i 表征共轭双烯被占轨道的能级, k 表示金属空轨道的能级, 由 (4) 式可知, 对特定的催化剂和单体构成的体系, 决定能量降低 ($-\Delta E$) 的主要部分是 $C_i^2/(\lambda_i - k)$ 。对于分母 $(\lambda_i - k)$, 电负性配位基能使过渡金属空轨道的能级 k 降低而和 λ_i 接近, 因而活性提高, 聚合速率加快, 这与文献[4]的结果相符合; 对于分子项, 由前述实验结果可推知, 随着 n 的增大, 相应于异戊二烯的 $C_i^2/(\lambda_i - k)$ 的增加较丁二烯大, 其主要原因之一就是表征异戊二烯双键上电子云密度的 C_i^2 较丁二烯相应的 C_i^2 大。有关 $C_i^2/(\lambda_i - k)$ 随 n 的增加而增加的详细情况, 尚有待对稀土元素和配位体(包括单体)的轨道能级以及轨道间相互作用, 进行更深入的研究。

致谢: 张庆余同志审阅了部分本文, 王佛松同志提出了修改意见, 谢德民、孝延文等同志协助进行了 NMR 测定, 深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Carrick, W. L., Karol, F. J., Karapinka, G. L., Smith, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1502.
- [2] Karol, F. J., Carrick, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 2654.
- [3] Бреслер, Л. С., Долгопюск, Б. А., Кропачева, Е. Н., *ДАН СССР*, **1963**, *149*, 595.
- [4] 单成基, 李玉良, 逢东芬, 欧阳均, 化学学报, 待发表。
- [5] 谢德民, 孝延文, “丁二烯-异戊二烯共聚物组成分析”, 见吉林省暨长春市化学会一九八二年学术年会(论文摘要汇编), 长春, **1982**, 第 59 页。
- [6] 王佛松, 沙人玉, 金鹰泰, 郑玉莲, *中国科学*, **1979**, (12), 1181.
- [7] Matsumoto, T., Furukawa, J., *J. Macromol. Sci., -Chem. A*, **1972**, *6*(2), 218.
- [8] 古川淳二, 遷移金属触媒重合, 化学同人, **1972**, 106.

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE VALUE OF n OF $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_{3-n}\text{Cl}_n\text{-AlEt}_3$ CATALYST SYSTEM AND THE REACTIVITY RATIO (γ) OF DIENES

Shan Chengji Ouyang Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relationship between the value of n in the $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_{3-n}\text{Cl}_n$ and the reactivity ratio (γ) of dienes was studied through the copolymerization of butadiene-isoprene with the binary catalyst system, $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_{3-n}\text{Cl}_n\text{-AlEt}_3$. The results indicate that the monomer (isoprene) which has higher electron density on its conjugated double bond is more reactive, as a result, both its content in copolymer and its reactivity ratio (γ) are increased with the increase of the value of n .