

研究简报

用稀土催化剂合成顺-1,4-聚-2,3-二甲基丁二烯*

王 佛 松**

Bolognesi, A.***

我们的工作及文献证明, 稀土催化剂可使丁二烯、异戊二烯及 1,3-戊二烯聚合生成顺-1,4聚合物, 而对 2,4-己二烯则可得到反-1,4-苏式-双全同立构聚合物 (trans-1,4-threo-diisotactic polyhexadiene)^[1-6]。为了进一步弄清稀土催化剂对不同双烯烃的催化聚合活性以及所得聚合物的结构与单体性质的关系, 我们研究了 2,3-二甲基丁二烯在三元催化剂 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(-\text{Bu})_3$ 作用下的聚合及所得聚合物的结构。

2,3-二甲基丁二烯 (DMB) 是 Fluka 公司产品, 纯度大于 99%, 经减压蒸馏并用分子筛浸泡 24h 以上备用。Nd(naph)₃ 由 Na(naph) 及 NdCl₃ 在水溶液中进行交换反应制得, 经精制干燥后配成一定浓度的庚烷溶液。作为聚合溶剂的庚烷经 K-Na 合金回流 24h 以上, 再在常压下蒸出备用。聚合在 50 ml 的玻璃瓶中进行。催化剂配方为: 单体/Nd (克分子比)=586; Al/Nd (克分子比)=30; Cl/Na (克原子比)=30。20℃ 聚合 100h, 收率约 85%。聚合物为白色粉末, 不溶于汽油中, 但溶于沸甲苯中。聚合物的氢化是按文献 [7] 的方法用对-甲苯磺酰肼为还原剂在甲苯中进行。用 DTA 测定聚合物的熔点; 聚合物的红外光谱用 Perkin Elmer 457 红外光谱仪记录; 用 Bruker 90HX 核磁仪记录聚合物的 ¹³C-NMR 图谱, 其 X-射线衍射图用照像法(对拉伸纤维)和计数法记录。

从图 1 的结果可见, 用稀土催化剂所得到的聚-2,3-二甲基丁二烯 (PDMB) 的红外光谱与用 $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ 催化剂合成的顺-1,4 PDMB 非常相似^[9], 在 1120 cm⁻¹ 及 1661 cm⁻¹ 相应有一个强和弱的表征顺-1,4 结构的吸收, 而反-1,4 (1150 cm⁻¹) 及 -1,2 (890 cm⁻¹) 吸收却很小, 表明聚合物主要由顺-1,4 链节构成。但在 400—800 cm⁻¹ 距间出现四个不同强度很锐的吸收峰, 这些吸收峰不论在 Ti, Li 或自由基方法合成的 PDMB 中都不存在^[9], 推测与我们所得的 PDMB 具有较高的结晶度有关(图 2), 即上述四个峰是属于聚

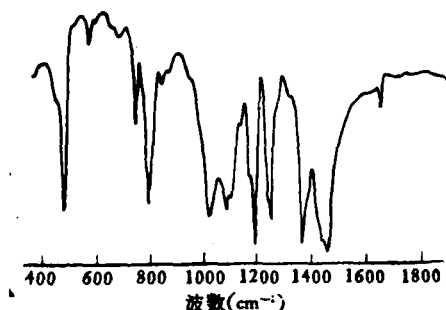


图 1 PDMB 的红外吸收光谱

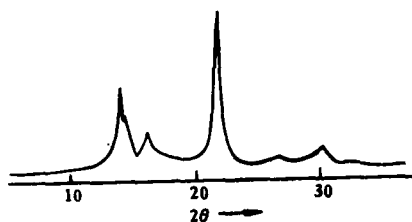


图 2 PDMB 的 X-射线 (CuKα) 衍射图

* 1981年9月4日收到; 本文是在意大利米兰大分子化学研究所完成工作之一部分。 ** 现在在科学院长春应用化学研究所工作。 *** 意大利米兰工业大学 Natta, G. 研究所进修生。

合物的结晶峰. 窄的熔点温度范围 (183—184℃) 也进一步证明稀土 PDMB 具有更为规整的结构. 由图 2 计算的面间距 “d” 列于表 1 中. 从表 1 的数据可知, 稀土 PDMB 的 “d” 值与文献报道的顺-1, 4 PDMB 的几乎一致, 说明它具有顺-1, 4 链节结构. 从聚合物取向纤维的 X-射线衍射图 (图 3) 计算的等同周期 (7.05 Å), 与文献 [8] 的顺-1, 4 PDMB 的 7.0 Å 相当, 进一步表明稀土 PDMA 是顺-1, 4 聚合物.

表 1 由粉末 X-射线衍射图计算得的 “d” 间距

稀 土 PDMB	反-1, 4- PDMB*	顺-1, 4 PDMB*
6.3 (强)	7.3 (弱)	6.2 (强)
5.2 (强)	5.2 (强)	5.4 (强)
4.0 (强)	4.3 (强)	4.7 (弱)
3.3 (中)	3.8 (弱)	4.0 (强)
3.0 (中)	3.0 (弱)	3.3 (中)
		3.0 (中)

* 数据引自文献 [9].



图 3 拉伸取向 PDMB 纤维的 X-射线衍射图

表 2 氢化 PDMB 与顺(反)丁烯-2 和乙烯交替共聚物化学位移比较*

碳 原 子	氢化稀土 PDMB	丁烯-乙烯交替共聚物 ^b	
		顺 式	反 式
CH ₃	16.8 (赤式)	16.8 (赤式)	14.7 (苏式)
CH ₂	31.8 (赤式)	30.3	30.5
	33.1 (苏式)	31.5 (赤式)	33.6 (苏式)
CM	38.6 (赤式)	38.6 (赤式)	37.5 (苏式)

a) 所有化学位移均以 TMS 为内标; b) 数据引自文献 [10].

为了进一步确证所得聚合物的结构,研究了氢化 PDMB 的 ^{13}C -NMR, 见图 4. 比较顺或反-丁烯-2-乙烯交替共聚物及氢化 PDMB 的 ^{13}C -NMR 可见 (表 2), 氢化 PDMB 主要含表征赤式 (erythro) 结构的特征峰 (16.8, 31.8 和 38.6 ppm), 从而证实氢化前的 PDMB 是顺-1, 4 聚合物。

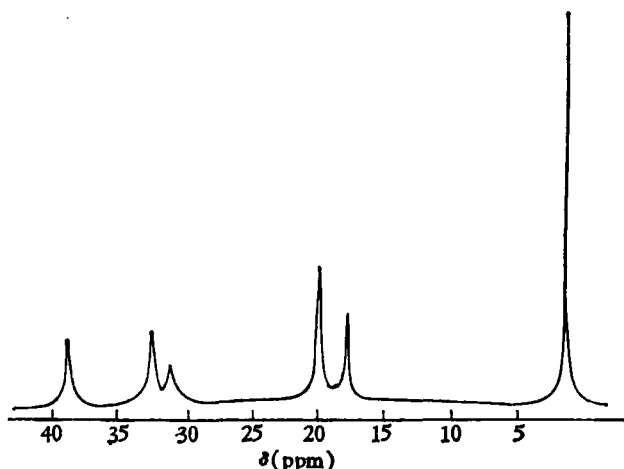


图 4 氢化 PDMB 的 ^{13}C -NMR 谱图
全氘化苯为溶剂, 室温, 以 TMS 为内标。

这样, 通过对聚合物红外光谱、X-射线和氢化 PDMB 的 ^{13}C -NMR 的研究, 确证稀土 PDMB 主要由顺-1, 4 链节组成。

参 考 文 献

- [1] 沈之荃、仲崇祺、龚仲元、欧阳均, 科学通报, 1964, 335.
- [2] 中国科学院吉林应用化学研究所四室三组, 中国科学, 1974, 486; 王佛松、沙人玉、金应泰、王玉玲、郑玉莲, *ibid.*, (1979), 1181.
- [3] 谢德民、仲崇祺、阮埃乃、孙玉芳、肖淑秀, 1979(4), 233.
- [4] Рафиков, С. Р. и др., ДАН СССР, 229, 1174 (1976).
- [5] Mazzei, A., Abst. of Main Lecture and Invited Section Lectures, Int. Symp. on Macromol., Sept. Florence, Italy, (1980).
- [6] 王佛松, 待发表.
- [7] Mango, L. A. and Lenz, R. W., *Makromol. Chem.*, 163, 13 (1973).
- [8] Teh Fu Yen, *J. Polym. Sci.*, 35, 533 (1959).
- [9] Blondin, D., Regis, J. and Prud'homme, J. *Macromolecules*, 7, 187 (1974).
- [10] Khlok, D., Deslandes, Y. and Prud'homme, J., *ibid* 9, 809 (1976).

SYNTHESIS OF CIS-1,4-POLY-2, 3-DIMETHYLBUTADIENE WITH Nd-BASED CATALYST

Wang Fosong and Bolognesi, A.

ABSTRACT

2,3-dimethylbutadiene-1,3 was polymerized in heptane with tercomponent catalyst $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ at 50°C . It is evidenced by IR, X-ray and ^{13}C -NMR that poly-2,3-dimethylbutadiene thus obtained is constituted mainly of Cis-1,4 units.