

^{13}C -NMR 研究稀土催化聚戊二烯-1,3 的末端链结构*

谢德民** 龚志 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 方法研究了稀土催化聚戊二烯-1,3 的末端链结构及聚合温度对聚合物微观结构的影响。结果指出,聚合物的末端活性增长链是以头-尾或尾-头加成生成的 anti-和 syn-四种 π -烯丙基。聚合温度降低时,顺-1,4 含量增加,这可解释为由于 anti-和 syn-异构化的作用。同时解释了反-1,2 结构形成的过程。

关键词 聚戊二烯-1,3、链末端结构、双烯聚合、聚合机理、序列分布

关于稀土催化聚合双烯的机理我们曾发表了一些文章^[1-3]。提出,在稀土催化剂作用下双烯定向聚合过程中,活性链端应具有 π -烯丙基结构,而且决定聚合物中顺-1,4 含量的重要因素之一,是 anti-及 syn- π -烯丙基络合物含量及其异构化作用。本文用 ^{13}C -NMR 方法研究了不同温度下用稀土催化剂合成的聚戊二烯的结构,所得结果为我们提出的聚合机理提供了又一有利的实验证据。

实 验 部 分

单体戊二烯-1,3 的制备方法同文献[4],用 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlEt}_3$ 催化体系,在低单体浓度(0.1 克分子/升),高催化剂用量[单体/Nd (克分子比)=10],在不同温度下聚合,聚合方法同文献[3]。聚合物溶于 CDCl_3 ,放入管径5毫米样品管内,在50℃下用 JEOL-FX-100 FT NMR 谱仪记录 ^{13}C -完全去偶谱。 ^{13}C 观察频率 25.00 MHz,观察道偏置 46.5 KHz,辐照道偏置 51.4 KHz,脉冲宽度 5 微秒,重复时间 1.5 秒,数据点 4k, TMS 为内标,双精度累加 7800 次。

结 果 和 讨 论

图1示出了在50℃下聚戊二烯-1,3的 ^{13}C -NMR 谱,发现在低单体浓度,高催化剂用量的条件下比常规聚合得到的聚合物的 ^{13}C -NMR 谱复杂得多,且出现了一些新的共振峰。用我们得到的化学位移参数^[5]能很好地归属这些峰,结果示于表1。

* 1985年8月5日收到。

** 现在东北师范大学化学系工作。

表 1 聚戊二烯-1,3 脂碳各峰的归属及相对强度

峰序号	化学位移 (ppm)		相对强度(%)	序 列 归 属
	实 测 值	计 算 值		
1	13.41	13.38	0.78	$\text{C}_2^*-\text{C}=\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-$
2	14.04	13.90	0.83	$\text{C}^*-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
3	17.94	17.90	8.18	$\text{V}_2, \text{C}_T^*-\text{C}=\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-$
4	20.24	20.28	5.76	(1.4T), 1.4
5	20.58	20.68	3.00	(1.4T), 1.2
6	20.89	20.72	17.64	(1.4C), 1.4, $\text{C}-\text{C}_2^*-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
7	21.99	21.60	1.56	(1.4C), 1.2
8	25.65	25.85	1.12	$\text{C}-\text{C}_T^*-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$
9	27.83	28.39	0.80	(4.1C), 1.4
10	29.25	30.08	1.21	(1.4C), 1.2, 1.4
11	29.71	30.18	1.13	(1.4C), 1.2, 1.2
12	32.36	32.36	14.03	(1.4C), 1.4
13	32.83	33.09	1.08	4.1, 1.2(1.4C),
14	33.61	33.49	0.88	1.2, 1.2(1.4C),
15	33.92	33.75	1.08	(4.1T), 1.4
16	34.46	34.66	1.74	(1.4T), 1.2, 1.4
17	35.01	35.06	3.64	(1.4T), 1.2, 3.4
18	35.24	35.24	12.31	1.4(1.4C),
19	36.88	36.95	8.07	(1.4T), 1.4, 1.4(1.2), 1.2,
20	37.66	37.75	1.81	1.2(1.2), 1.2
21	38.60	38.45	0.90	1.4, 1.2(1.4T),
22	39.22	39.10	1.44	1.2(1.2), 1.4
23	40.39	40.20	8.15	1.4(1.4T), 1.2(1.2), 1.4
24	40.86	40.70	1.44	1.2(1.2), 1.2
25	42.57	42.50	1.42	1.4(1.2), 1.2, 1.4

表 2 聚合温度对聚合物链结构的影响

聚合温度(°C)	聚 戊 二 烯-1,3 结 构 含 量 (%)		
	顺-1,4	反-1,4	反-1,2
0	74.17	8.16	17.67
20	72.07	9.37	18.56
50	53.13	24.24	22.63

从上面的归属,可利用甲基峰(3—7号峰)求出顺-1,4,反-1,4,反-1,2三种结构含量。不同聚合温度对聚合物链结构影响的结果列入表2。

结果表明,随着聚合温度升高,顺-1,4含量降低,反-1,4和反-1,2增加。也可用亚甲基和次甲基碳峰的关系求出顺-1,4含量,如在50°C聚合的样品,求出顺-1,4含量占

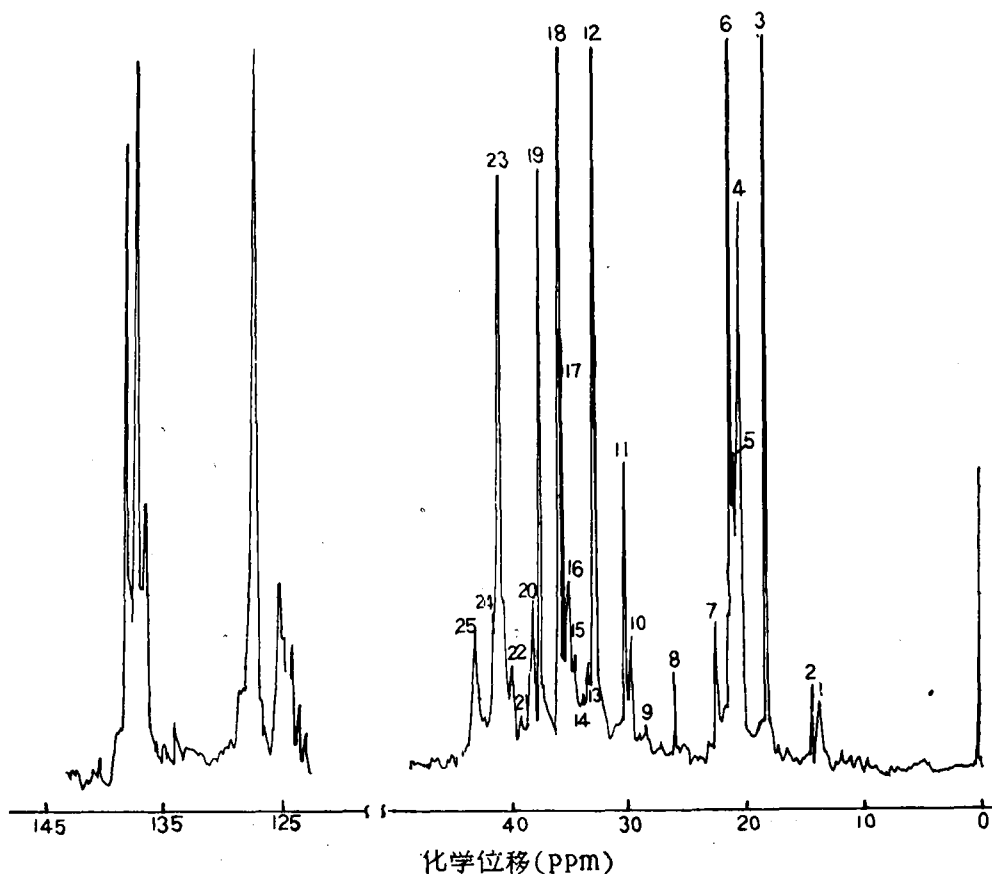
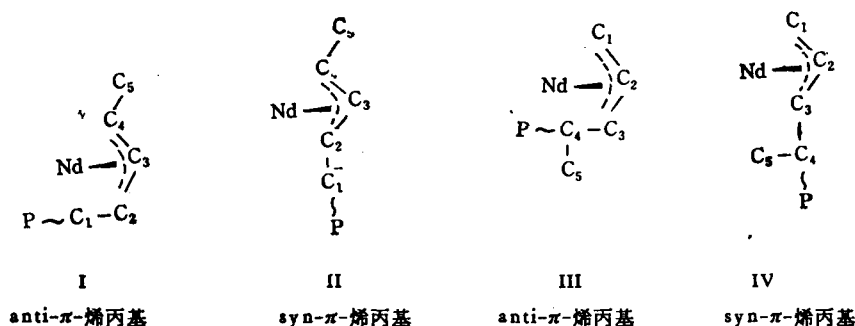
图1 聚戊二烯-1,3 的 ^{13}C -NMR 谱

表3 聚合物链末端结构及其归属

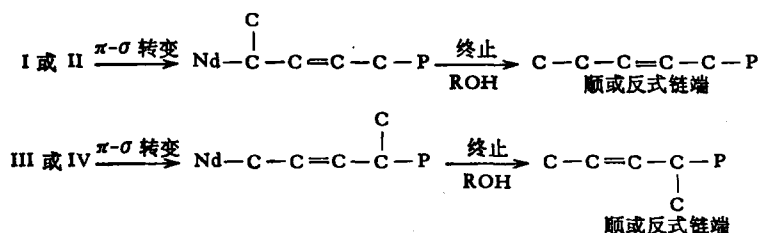
化学位移 (ppm)		链 末 端 结 构				
		$\text{C}_1-\text{C}_2=\text{C}-\text{C}-$ C		$\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5=\text{C}-\text{C}-$		
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
顺 式	实测	13.41	122.66	14.04	20.89	133.18
	模型物	12.99	122.46	14.41	20.70	131.25
	计算	13.38	121.67	13.90	20.79	130.17
反 式	实测	17.94	123.28	14.04	25.65	133.18
	模型物	17.95	123.00	14.10	25.79	132.01
	计算	17.90	123.28	13.90	25.85	131.26

53.17%, 与从甲基峰求得的结果一致。说明其归属的正确性。反-1,4 和反-1,2 两种结构有重叠峰(19、23 号), 因此不易准确求出该两种链节含量。

在 50℃ 聚合时, 其分子量较低, 能发现两种末端链结构。与模型化合物顺、反 4-甲基己烯-2、顺-己烯-3、反-壬烯-3 的化学位移^[6]比较及计算的结果, 归属见表 3。根据表 3 提出的聚戊二烯链端结构, 可以推测活性链端的 π -烯丙基有以下几种结构。

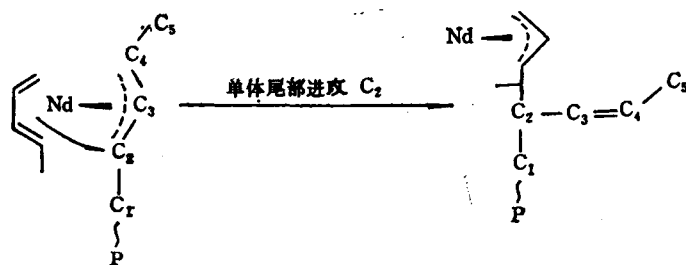


I 和 II 是尾-头加成; III 和 IV 为头-尾加成。正如前文指出^[2], 由于戊二烯单体聚合时, 头-尾或尾-头加成所形成的 π -烯丙基链端在 anti-和 syn-异构化过程中都没有任何空间位阻, 所以当聚合单体浓度降低时, 反-1,4 聚合物含量将增加。但当用醇终止聚合时, 则应得到如表 3 所列的链端结构, 整个反应过程可示如下。



因此, 根据 ¹³C-NMR 的分析结果(表 3), 可以认为上述 I—IV 四种结构的 π -烯丙基活性链端均可能存在。

众所周知, π -烯丙基化合物的 syn-式结构热力学上要比 anti-的稳定。因此, 当降低温度时, syn-式含量就减少, 而 anti-式含量增加。同理, 具有 π -烯丙基端基结构的活性聚合物也应具有这一特性^[1,2]。当聚合温度较低时, 不利于 anti-向 syn-式转变, 活性中心以 anti-式为主, 顺-1,4 含量增加。反之, 反-1,4 含量增加。这与表 2 的结果是吻合的。



在聚戊二烯结构分析中,发现有反-1,2 结构的聚合物,而无 3,4-结构。我们已证明,在稀土催化聚合戊二烯-1,3 时,只有反式单体才能聚合^[4],因而反-1,2 结构可来自于尾-头加成的 $\text{syn-}\pi$ -烯丙基的活性链端,当单体以尾或头加成到烯丙基的 γ -碳原子 C_3 上时,可形成反-1,2 聚合物。如前页反应方程所示。

如若形成 3,4-结构的聚合物,需要形成 IV 式的烯丙基链端,单体进攻 C_3 ,才有可能得到 3,4-聚合物,由于这种链端存在着甲基 C_5 的空间位阻,不利于单体向 C_3 原子进攻,因此不易形成 3,4-结构的聚合物。

参 考 文 献

- [1] 赵晓江,王佛松,科学通报,1982,27(12),731.
- [2] 王佛松,仲崇祺,谢德民,赵晓江等,科学通报,1983,28(19),1176.
- [3] 龚志,谢德民,王佛松,“ ^{13}C -NMR 研究稀土催化剂聚合双烯的机理”,待发表工作.
- [4] 谢德民,仲崇祺,欧阳均等,高分子通讯,1979,(4),233.
- [5] 谢德民,仲崇祺,高分子通讯,1983,(3),220.
- [6] Couperus, P.A., Clague, A.D.H. and Van Dongen., J.P.C.M., *Organic Magnetic Resonance*, 1979, 8,426.

STUDY ON TERMINAL CHAIN STRUCTURE OF POLYPENTADIENE PREPARED FROM RARE EARTH CATALYST WITH C-13 NMR

XIE Demin, GONG Zhi and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The terminal structures of poly-1,3-pentadiene chains obtained by rare earth catalyst have been investigated with C-13 NMR method and effect of polymerization temperature on microstructure of the polymer has been studied. According to the experimental results it was supposed that the terminal active growing chain of the polymer would be anti- and $\text{syn-}\pi$ -allyl formed in the “head-tail” and “tail-head” addition of the monomer. Therefore, there are four configurations of π -allylic terminal in the stereoregular polymerization of 1,3-pentadiene. When the polymerization temperature was reduced, the content of cis-poly-1,3-pentadiene increased. It is explained by the isomerization between the anti- and $\text{syn-}\pi$ -allyl. The process forming trans-1,2 unit in the polymer was described.

Key words Poly-pentadiene-1,3, Terminal Structure, Diene Polymerization Mechanism, Sequence Distribution