

用稀土催化剂合成特高顺式聚丁二烯*

魏金柱 廖玉珍 胡振亚

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文较详细地考察了丁二烯在 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 催化体系中聚合时, 催化剂用量及组份配比, 聚合温度对聚合物微观结构及分子量的影响。首次采用稀土催化体系合成出了 $[\eta]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 3.0—3.5 (分升/克), 顺-1, 4 链节含量达 99% 的聚丁二烯。提出了聚合物的活性链端为 π -烯丙基氯化物结构, 聚合物的微观结构取决于活性链端的链增长和异构化的相对速度的假设。

文献表明, 以铈的衍生物为催化剂所合成的顺丁橡胶, 由于具有特高的顺-1, 4 链节含量 (99%), 其加工行为和物理机械性能均优于以镍、钴、钛或锂为催化体系所制备的、顺-1, 4 链节含量较低的聚丁二烯^[1-5]。而且, 随着聚合物顺-1, 4 含量的提高, 顺丁橡胶的某些性能也随之得到改善^[6]。

本工作用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 催化体系, 采取新的催化剂陈化方式, 在考察催化剂用量及组份配比, 聚合温度等条件对聚合物微观结构及分子量影响的基础上, 合成出了分子量适宜 ($[\eta]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 3.0—3.5) 的特高顺-1, 4 聚丁二烯。

实 验 部 分

1. 原料

加氢汽油: 石油六厂出品, 经浓硫酸和水洗涤后, 用无水氯化钙脱水, 在氮气下蒸入装有活性氧化铝的玻璃瓶中备用。

丁二烯 (Bd): 北京胜利化工厂聚合级产品。

环烷酸铈 (Ln): 制备方法见文献 [7], 浓度为 0.18 克分子/升。

氢化二异丁基铝 (Al): 石油六厂出品, 浓度为 1.99 克分子/升。

氯化二异丁基铝 (Cl): 由三氯化铝与三异丁基铝反应合成, 并经减压蒸馏, 浓度为 4.24 克分子/升。

2. 催化剂制备

本实验采用环烷酸铈和氯化二异丁基铝两元陈化的方式, 氢化二异丁基铝不参与陈化, 预先单独加入聚合体系。

3. 聚合

操作过程及聚合物的后处理参看文献 [8]。除注明者外, 本文所用的溶液浓度为 10

* 1982 年 4 月 10 日收到。

克丁二烯/100 毫升, Cl/Ln 克原子比为 2.5, 反应在 50℃ 进行。

4. 聚合物微观结构及特性粘数的测定

样品的微观结构用 Perkin-Elmer 599 B 型红外光谱仪测定, 数据按文献 [9] 处理。聚合物的特性粘数用一点法测定, 按公式 $[\eta]_{\text{单点}}^{30^\circ\text{C}} = \frac{3(\eta_r^{1/3} - 1)}{c}$ 计算。

结果与讨论

1. 催化剂用量及配比对聚合物微观结构及分子量的影响

(1) 催化剂用量的影响 由图 1 可见, 随着催化剂总用量(用 Ln/Bd 克分子比表示)的减小, 聚合物的顺式含量提高。此结果表明, 特高顺式聚丁二烯只有在较低的催化剂用量下才有可能获得。但是, 此时所得聚合物的分子量较大。

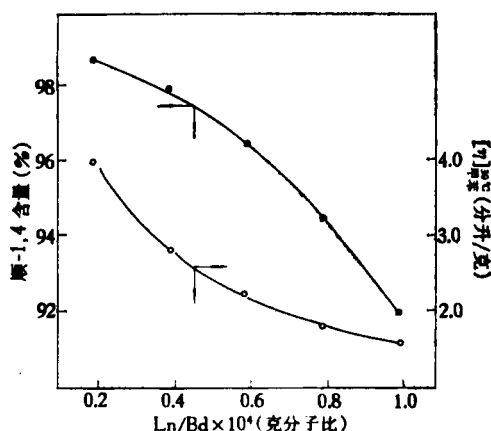


图1 催化剂用量对聚合物顺式含量及特性粘数的影响。

Al/Ln 克分子比=50

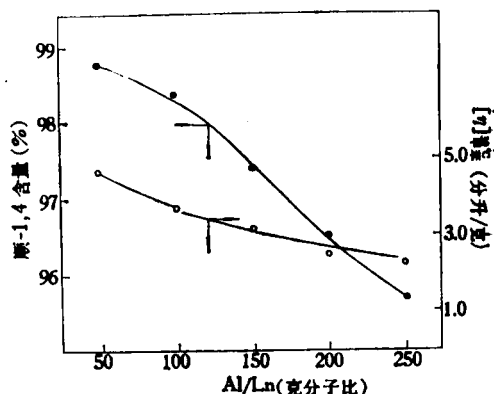


图2 Al/Ln 克分子比对聚合物顺式含量及特性粘数的影响。

Ln/Bd 克分子比=0.15×10⁻⁴

(2) Al/Ln 比的影响 图 2 表明, 减小 Al/Ln 比可以提高聚合物的顺式含量, 然而与降低催化剂总用量相似, 分子量也随之增大。

(3) Cl/Ln 克原子比的影响 固定其他条件, 聚合物的顺式含量及分子量均随着 Cl/Ln 比的增加而增大(图 3)。

以上结果表明, 减小稀土催化剂的总用量或改变其配比, 看来是难于合成分子量适宜、而顺式含量特高的聚丁二烯。分析所得结果, 聚合物顺式含量与体系中催化剂用量及配比的这种关系可能是由于以下两方面的原因引起的。

一方面此体系可能与有些体系类似^[10], 所生成聚合物的顺式含量随着分子量的增大(即自由末端基数的减少)而增加; 另一方面也可能是由于体系中催化剂浓度的改变, 使得聚合反应的历程有所差异, 从而导致聚合物微观结构的不同。为了证明微观结构与分子量的关系, 我们对所得到聚合物进行了分级。从分级的结果(图 4) 看来, 分子量并非决定聚合物微观结构的主要因素。因此, 可以推测, 催化剂用量及配比所引起的聚合物微观结构

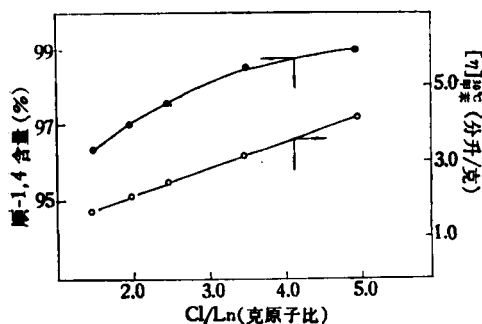


图3 Cl/Ln 克原子比对聚合物顺式含量及特性粘数的影响

Ln/Bd 克分子比 = 0.4×10^{-4} Al/Ln 克分子比 = 40

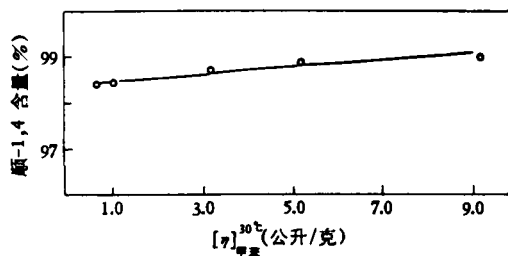
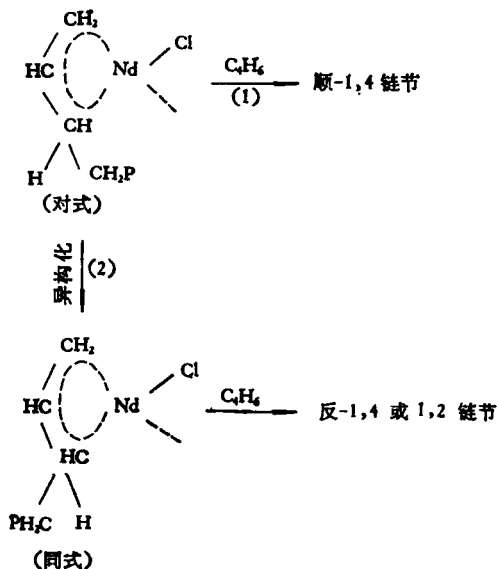


图4 聚合物的顺式含量与其特性粘数的关系

的变化, 主要与反应的历程有关。

关于丁二烯定向聚合的机理, 已有大量的文献报道。虽然目前尚未得到统一的认识, 但是, 聚合物的活性链端为 π -烯丙基络合物结构, 对式的 π -烯丙基络合物链端产生顺-1,4 链节, 同式的 π -烯丙基络合物链端生成反-1,4 或 1,2 链节等概念, 已为多数人所接受。设想在本体系中, 聚合物的活性链端也具有 π -烯丙基络合物结构, 当单体进行加成反应时, 它首先形成对式构型。此时它既能与单体反应生成顺-1,4 链节, 也能异构化, 形成热力学上更为稳定的同式构型^[11], 从而产生反-1,4 或 1,2 链节。这样, 聚合物的顺式含量将取决于链增长速度(1)与异构化速度(2)之比:



当其他条件固定, 减小催化剂用量时, 对于整个体系, 虽然是降低了反应速度, 但是就一个活性中心而言, 与丁二烯分子碰撞的几率增加, 即链增长速度(1)增大, 异构化速度(2)相应减小。因此, 聚合物的顺式含量随着 Ln/Bd 比的减小而增加。

不同的 Cl/Ln 比对聚合物微观结构及分子量的影响, 可能是由于 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 的

增加提高了中心金属的正电荷,即提高了催化活性。单体的迅速反应(链增长反应[1]),不仅维持了 π -烯丙基链端的对式构型,而且使得聚合物具有着较大的分子量(图3)。

总之,用 π -烯丙基链端的链增长和异构化的相对速度决定聚合物微观结构的假设较好地解释了本实验的数据。

2. 聚合温度对聚合物微观结构及分子量的影响

图5表明,聚合物的顺式含量随着聚合温度的上升而略有下降。样品的特性粘数在30℃左右时出现最小值,为合成分子量较低而顺式含量特高的聚丁二烯创造了条件。按图5给出的催化剂配方,在23℃左右进行聚合便能达到以上目的。从图6可见,我们在25℃聚合所得到的样-5号胶样($[\eta]_{\text{THF}}^{30^\circ\text{C}}$ 为3.5)的红外光谱图与顺-1,4含量为99%的U胶的红外光谱图基本相同。

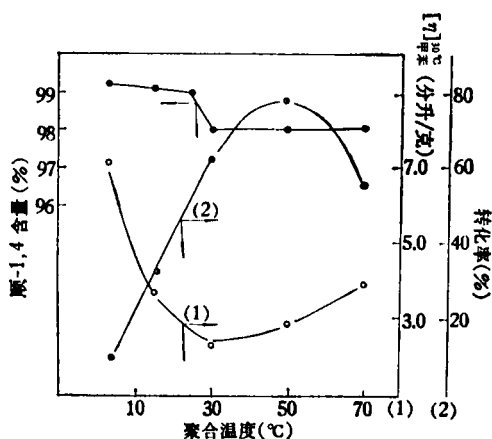


图5 聚合温度对聚合物顺式含量及特性粘数的影响。

Ln/Bd 克分子比=0.3×10⁻⁴

Al/Ln 克分子比=30

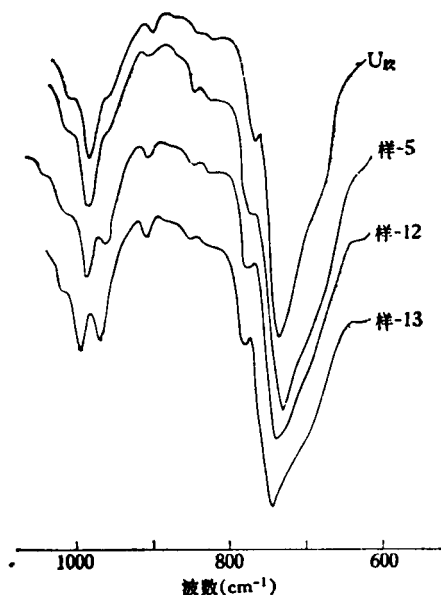


图6 不顺式含量的聚丁二烯的红外光谱图

编号:	顺-1,4 (%)	反-1,4 (%)	1,2 (%)
U胶	99.0	0.5	0.5
样-5	99.0	0.5	0.5
样-12	97.9	1.4	0.7
样-13	96.7	2.6	0.7

参 考 文 献

- [1] Lugli, G., Mazzei, A., Poggio, S., *Makromol. Chem.*, **1974**, 175(7), 2021.
- [2] Chirico, A. De., Lanzani, P. C., Raggi, E., Bruzzzone, M., *Makromol. Chem.*, **1974**, 175(7), 2029.
- [3] Bruzzzone, M., Mazzei, A., Giuliant, G., *Rubber Chem. Technol.*, **1974**, 47(5), 1175.
- [4] Giuliani, G., Sorta, E., Bruzzzone, M., *Angew. Makromol. Chem.*, **1967**, 50(1), 87.
- [5] Gargani, L., Giuliani, G. P., Mistrali, F., Brazzone, M., *Makromol. Chem.*, **1976**, 50(1), 101.
- [6] 王德充,合成橡胶工业, **1980**, 3(5), 326.
- [7] 陈文启等,《稀土催化合成橡胶文集》科学出版社, **1980**, 381.

- [8] 廖玉珍等,合成橡胶工业, 1980, 3(5), 299.
[9] 刘玉珍等,待发表.
[10] Saltman, W. M., Kuzma, L. J., *Rubber Chem. Technol.*, 1973, 46(4), 1055.
[11] Tolman, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6777.

HIGH CIS-1,4-POLYBUTADIENE BY PARE-EARTH CATALYST

Wei Jinzhu Liao Yuzhen and Hu Zhenya

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A polybutadiene of 99% cis-1,4 content with $[\eta]_{\text{tol}}^{30^\circ\text{C}}$ in the range of 3.0—3.5 (dl/g) is prepared for the first time using rare-earth coordination catalyst. It is postulated that the microstructure of polybutadiene is controlled by relative rate of propagation to isomerization of living chain which is assumed to have a structure of π -allyl neodymium complex.