

· 研究简报 ·

结晶 3,4-聚异戊二烯的合成*

孙 菁 王 佛 松

(中国科学院长春应用化学研究所)

关键词 3,4-聚异戊二烯, 定向聚合反应

非结晶的 3,4-聚异戊二烯的合成已有一些报道^[1-4]。本文则采用含铁的三元催化体系: 三乙酰基丙酮铁-含氮给电子试剂-三异丁基铝, 可使异戊二烯聚合得到高 3,4-链节含量, 高分子量以及高熔点的结晶聚合物。

1. 试剂及聚合反应

异戊二烯为聚合级产品, 用前经常压蒸馏除去阻聚剂后, 用活性氧化铝浸泡 48 小时以上备用。经色谱分析表明, 异戊二烯含量高于 98.5%, 其余主要成分为含 C₃ 的单烯烃。三乙酰基丙酮铁 [Fe(acac)₃] 工业用试剂, 用前经乙醇重结晶及干燥处理。三异丁基铝 [Al(*i*-Bu)₃] 西德 ROTH 公司产品, 纯度为 95% 左右, 浓度为 3.34×10^{-3} mol/ml, 其中 Al(*i*-Bu)₂H 含量低于 3%。

邻菲罗啉、2,2'-联吡啶、对苯二胺、邻苯二胺、对硝基苯胺、邻硝基苯胺等试剂均为分析纯, 用前未经处理。聚合溶剂为苯, 化学纯试剂, 用活性氧化铝浸泡 24 小时以上, 再用钾-钠合金回流 2 小时以上, 以进一步脱除水分和杂质。氮气含量 99.99%, 用前经活性铜、硅胶及活性氧化铝柱进一步净化。

聚合反应在 20ml 的聚合瓶中进行。把精确称量的 Fe(acac)₃、含氮给电子试剂和 Al(*i*-Bu)₃, 分别置于干燥充氮的小试管中, 以苯配成所需浓度的苯溶液备用。聚合瓶经烘烤、抽空、充氮以除去水分和氧气。在氮气保护下依次往聚合瓶中加入溶剂、单体和催化剂各组分。催化剂各组分加入顺序除注明者外, 均按 Fe(acac)₃-含氮给电子试剂-Al(*i*-Bu)₃ 顺序加入。在 10℃ 的恒温水浴中聚合。到指定时间加入含有防老剂的工业酒精终止聚合反应。聚合物用工业酒精沉淀, 并多次洗涤, 产物在 40—50℃ 下真空干燥至恒重。

2. 聚合物样品的测试

用乌氏毛细管粘度计于 30℃ 下甲苯溶液中测定聚合物的 $[\eta]$ 。用 JEOL-100MC 型核磁共振谱仪记录 ¹H-NMR 图谱, 计算聚合物的 3,4-结构含量。聚合物的熔融温度 T_m 和结晶温度 T_c 则用 Perkin-Elmer DSC 仪测定。根据 X 射线衍射图谱计算聚合物的结晶度和结晶尺寸^[5,6], 其 X 射线衍射图在日本 2080 型 X 射线衍射仪上测定。聚合物的结晶形态在 H-500 型透射电镜下观察并拍照。

* 1987 年 1 月 12 日收到。

3. 含氮给电子试剂对聚合的影响

表 1 结果表明, $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 二元催化体系不能引起异戊二烯的聚合, 但加入少量的含氮给电子试剂, 如邻菲罗啉、2,2'-联吡啶等, 体系对异戊二烯聚合的催化活性显著提高, 且催化活性与含氮给电子试剂的性质有关, 随下列次序递减: 邻菲罗啉、2,2'-联吡啶、对苯二胺、邻苯二胺、对硝基苯胺、邻硝基苯胺。

表 1 含氮给电子试剂对聚合活性及聚合物性能的影响*

含给电子试剂 (D)	转化率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	凝胶量 (%)	3,4-链节含量 (%)	结晶度 (%)	结晶尺寸 (Å)	熔点 (°C)
无	2	—	—	—	—	—	—
邻菲罗啉	100	8.2	2.1	68.0	7	3.3	—
2,2'-联吡啶	98	9.6	3.8	76.5	15	3.0	—
对苯二胺	78	12.3	10.8	77.5	41	4.3	121
邻苯二胺	48	13.2	10.6	72.5	37	4.4	121
对硝基苯胺	20	13.8	13.4	77.0	32	4.9	122
邻硝基苯胺	14	15.2	16.2	75.0	26	4.5	121

* 聚合条件: 催化剂的另外两组分为 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 及 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$; Fe/Ip (mol 比) = 2.0×10^{-4} , Al/Fe (mol 比) = 20; D/Fe (mol 比) = 0.5; 温度: 10°C ; 时间: 2h

经 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明, 聚合物中 3,4-链节含量均在 70% 左右, 其余的链节为 1,4-链节, 反 1,4-和 1,2-链节含量甚微, 表明微观结构与含氮给电子试剂的性质关系不大 (表 1), 但含氮给电子试剂对聚合物分子量和凝胶含量的影响较为明显。在相同的聚合条件下, 用含氮杂环类试剂, 所得聚合物分子量较低, 凝胶量也较低, 而用苯胺类试剂时, 所得聚合物分子量和凝胶量均较高。

图 1 是用含铁三元催化体系聚合异戊二烯得到的聚合物粉末 X 射线衍射图。结果表明, 所得聚合物室温下是结晶材料。而且在相同条件下, 上述各种含氮给电子试剂的存在, 均能得到结晶聚合物, 但结晶度和结晶尺寸随含氮给电子试剂的不同而异 (表 1)。 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-2,2'-联吡啶-Al}(i\text{-Bu})_3$ 三元体系是催化活性很高的

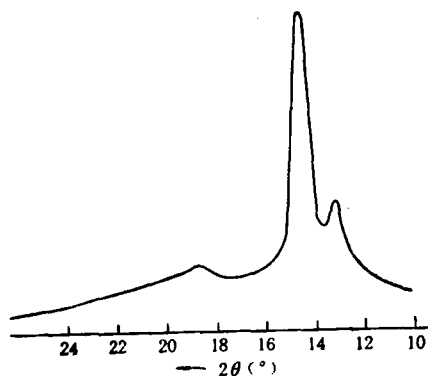


图 1 聚异戊二烯的 X 射线衍射图

聚合物制备条件及结构数据见表 1 第 5 行

催化体系, 但聚合物结晶度小, 然而改变催化剂的配制方法, 虽降低催化剂的活性, 但能得到结晶度较高的聚合物 (表 2)。这可能是由于在催化活性较低的情况下, 更有利于聚合物链节的规整排列。

4. 聚合物结晶度的测定

经 DSC 测定, 聚合物的结晶熔融温度 T_m 为 121°C 左右, 而结晶温度则为 65°C 左右。图 2 是聚合物的 TEM 图。聚合物的 3,4-链节含量为 75%, 结晶度为 38%。从图中明显可见, 3,4-聚异戊二烯呈球晶结构。但球晶结构与制膜条件有关。在室温下滴膜, TEM 下观察不到结晶。而在 120°C , 甘油表面滴膜, 缓慢冷却至 80°C , 保持 1 小时, 再缓

表 2 聚合条件对聚合物性能的影响

聚 合 条 件*	转化率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	凝胶量 (%)	3,4-链节含 量(%)	结晶度 (%)	结晶尺寸 (Å)
催化剂陈化 1 小时	68	9.6	4.6	73	25	4.1
催化剂陈化 2 小时	20	10.4	5.2	72	30	4.9
在少量单体存在下, 催化剂陈化 20 分钟	80	13.0	6.1	71	25	4.2
催化剂加料顺序为 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -2,2'-联吡啶	10	11.7	6.2	76	38	4.5

* 催化体系: $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -2,2'-联吡啶- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$; 聚合条件: D/Fe (mol 比)=0.2; 聚合 30 小时; 其它条件均同表 1.

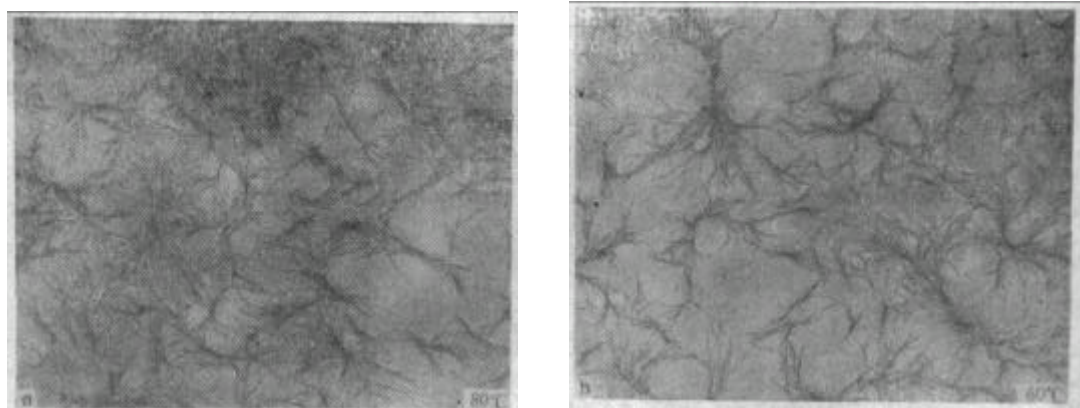


图 2 结晶 3,4-聚异戊二烯的透射电镜照片

慢冷却至室温,得到的聚合物膜可以充分结晶,能在 TEM 下观察到清楚的结构形态. 研究不同温度下退火的结晶情况,发现在其 T_m 温度(121℃)以下, T_c 温度(65℃)以上退火均能得到较好的结晶.

参 考 文 献

- [1] (a) Wang Fosong et al., *Vysokomol. Soed.*, **1980**, 2, 541; (b) *U. S. Pat.*, 1978, 4,075,288 21Feb.
- [2] Swift, H. E., Bozik, J. E. and Wu, C. Y., *J. Catal.*, **1970**, 17(3), 331.
- [3] *Japan*, 1972, 72,11,814 13Apr.
- [4] 章哲彦, 张洪杰, 马惠敏, 吴越, 催化学报, **1982**, 3(1), 1.
- [5] Alexander, L. E., *X-ray Diffraction Methods in Polymer science*, Wiley-Interscience, New York, 1969, Chap. 7.
- [6] 张宏放等, 应用化学, **1984**, 1(3), 19.

SYNTHESIS OF CRYSTALLINE 3, 4,-POLYISOPRENE WITH Fe-BASED CATALYST SYSTEM

SUN Qing and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Polymerization of isoprene with ternary catalyst system $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -electron donor (D)- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ has been studied. It is found that the catalytic activity is related to the nature of D, and is decreased with following order: o-phenanthroline > 2,2'-dipyridine > p-phenyldiamine > o-phenyldiamine > p-nitroaniline > o-nitroaniline. Results on $^1\text{H-NMR}$ of polyisoprene obtained showed that content of 3,4-units in polymer reached 70%, cis-1,4 Content is about 30% but no trans-1,4 and 1,2 units were observed. X-ray, TEM and DSC studies on polymer indicated that polyisoprene shows crystalline structure, and its $T_m \sim 121^\circ\text{C}$.

Key words 3,4-polyisoprene orientation polymerization