

^{13}C 核磁共振研究稀土催化剂聚合双烯的机理*

龚志 谢德民 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 方法测定了稀土顺丁二烯和聚异戊二烯链端结构及序列结构, 从链端结构推测的聚合活性链端结构与前文是一致的。在聚异戊二烯中存在着“头-头”和“尾-尾”结构, 这种结构引起活性链端甲基位置的改变, 从而解释了稀土异戊二烯中 3, 4-链节的形成。测定了不同聚合温度对聚合物中顺、反结构含量的影响, 可用活性链端的 anti-syn 异构化加以解释。

关键词 ^{13}C 核磁共振、双烯聚合机理、稀土催化剂

自从齐格勒-纳塔催化剂发现以来, 许多作者都试图解释其催化聚合的机理。在双烯烃聚合中, 近年来比较一致地看法是 anti- η^3 -烯丙基金属络合物能引发顺式聚合, 而 syn- η^3 -烯丙基络合物引发反式聚合。上述两种形式的络合物又可相互异构化。在以前的工作中, 我们提出了稀土催化剂聚合双烯烃的活性链端具 η^3 -烯丙基结构特征, 并以其 anti-syn 异构化来描述定向聚合机理^[1,2]。本文用核磁共振方法研究聚合物链端结构、序列分布及聚合温度对聚合物结构的影响, 所得结果为作者之一提出的聚合机理^[1,2]提供了又一佐证。

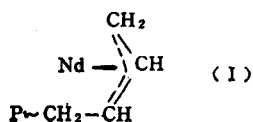
实 验 部 分

采用 $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系, 丁二烯、异戊二烯均为聚合级单体, 催化剂的制备及聚合方法参见文献[3]。便于了解聚合物链端结构, 聚合是在低单体浓度(0.1 摩尔/升)和高催化剂用量下[单体/ Nd (摩尔比) = 10] 进行。聚合用乙醇终止后, 于分液漏斗内反复用稀盐酸洗涤聚合物已烷溶液, 将上层油相减压除去溶剂后, 置于真空烘箱中干燥。部分聚合物用对-甲苯磺酰肼(TSH)按文献[4]方法氢化。聚合物及加氢聚合物溶于 CDCl_3 , 放入管径 5mm 的样品管内, 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 25.00MHz, 观察道偏置 46.5KHz, 辐照道偏置 51.4KHz, 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。

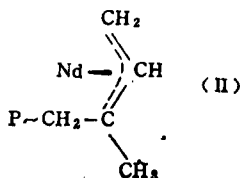
* 1985 年 9 月 19 日收到。

结 果 与 讨 论

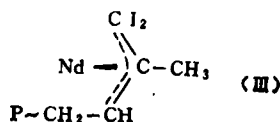
根据前文提出的稀土催化剂引发双烯烃聚合机理^[2], 在丁二烯和异戊二烯顺-1,4 聚合中应具有 anti- η^3 -烯丙基结构, 如下式(式中 P 为聚合物链)^[1,2]:



丁二烯的尾-头
(或头-尾)加成

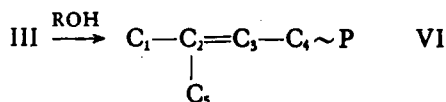
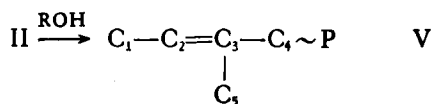
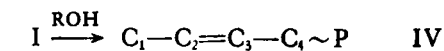


异戊二烯的
尾-头加成



异戊二烯的
头-尾加成

具上述末端结构的活性聚合物用醇终止后, 应分别得到下列末端结构的聚合物:



这三种聚合物链端结构可按文献^[5,6]报道的化学位移在 ^{13}C -NMR 谱图中加以确认。

由于丁二烯分子的对称性, 它的 anti-活性链端只有一种形式, 聚合物链端应该具有类型 IV 的结构, 实验结果证实了这种推测。在谱图中观察到 12.78 和 17.93ppm 的链端甲基 C_1 的顺式和反式共振峰以及连接甲基的双键碳原子 C_2 的顺、反共振峰 (123.95 和 124.84ppm)^[5]。由此表明, 稀土催化剂聚合丁二烯的活性链端结构可能是 I。异戊二烯分

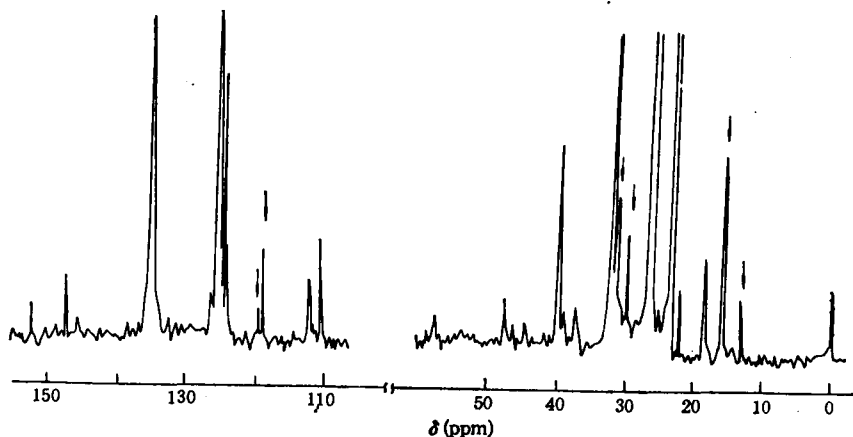
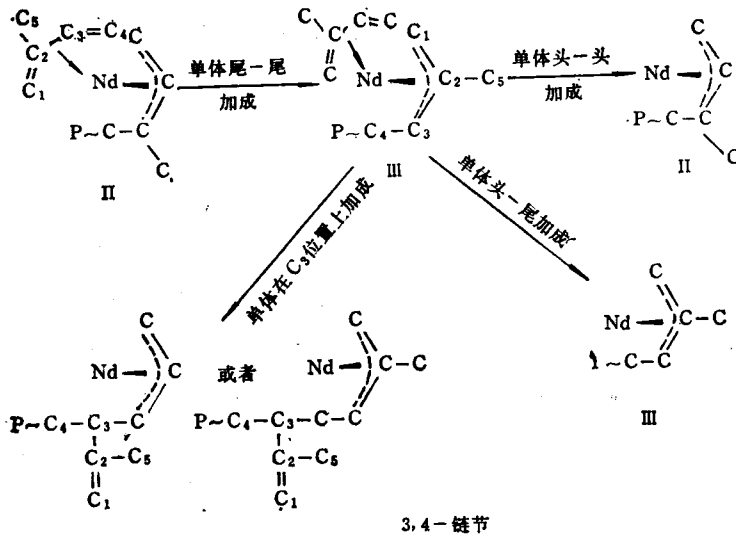


图 1 聚异戊二烯 ^{13}C -NMR 谱图

聚合条件: Al/Nd (摩尔比)=30; 单体/ Nd (摩尔比)=10
单体浓度=0.1 摩尔/升; 聚合温度 50℃

子中含有侧基,其活性链端可有两种结构(II 和 III)。由图 1 可见,化学位移在 13.32ppm 以及 118.99 和 118.22ppm 的共振峰,分别归属于结构 V 的聚异戊二烯链端 C_1 和 C_2 的顺、反异构体的共振峰^[6]。基于对聚异戊二烯链端结构的分析,可推测出活性链的结构为 II,同前文^[2]提出的结构是一致的。由聚合物链端结构可见,两种聚合物都存在着反式的链端结构,可能与聚合物链端双键在室温下容易异构化有关。

由图 1 观察到 31.40 和 29.86ppm 的共振峰,文献^[6,7]分别将它们归属于单体的头-头和尾-尾连接序列。为了计算两种连接方式的含量,采用了聚合物氢化的方法^[4],将聚合物及其氢化后两种连接方式的化学位移计算值和实验值列于表 1。结果表明,稀土聚异戊二烯除了单体的尾-头(或头-尾)连接方式以外,尚有 0.6% 的头-头连接及 0.68% 的尾-尾连接。这一事实说明稀土聚异戊二烯同天然橡胶(没有头-头和尾-尾连接)在结构上的不同,可能会导致性能上的差异,同时还可解释聚合物中 3,4-链节的形成,其形成机理可图示如下:



从上面图示可见,单体以尾-尾方式加成到活性链端 II 上,形成活性链端 III,单体如进攻 III 的 C_2 原子(甲基不在此位,位阻较小),聚合物链中形成 3,4-链节结构;单体若以头-头方式加成到活性链端 III 的 C_1 原子上,形成了原来的活性链端 II。由于尾-尾和头-头结构在聚合物中所占比例太小,两者的含量又近于相等,所以,谱图 1 中观察不到聚合物 VI 的链端结构。

不同聚合温度对聚合物顺、反构型的影响,结果列于表 2。随着聚合温度的升高,两种聚合物的反式含量都随之增加。然而,聚异戊二烯反式链节增加量远比聚丁二烯要少。按照活性链端 anti-syn 异构化机理^[2],两者的异构化常数(k_{iso})与聚合温度有关。低温有利于 anti- η^3 -烯丙基的形成与稳定,使聚合物顺式含量增加;提高温度将导致 syn- η^3 -烯丙基含量的增加,使聚合物中反式含量提高。由于异戊二烯活性链端存在着甲基位阻,anti-syn 异构化较难,故其反式含量受聚合温度的影响比聚丁二烯小。

表 1 稀土聚异戊二烯及其氢化后头-头、尾-尾序列的化学位移

连 接 方 式	化学位移 (ppm)			
	计算值	实测值	Δ ppm	文献值
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \text{头-头} \end{array}$	31.81 ^{a)}	31.40	0.40	31.50 ^[4] 30.67 ^[17]
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \text{尾-尾} \end{array}$	29.95 ^{a)}	29.86	0.09	28.77 ^[4] 28.50 ^[17]
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \text{头-头} \end{array}$	34.22 ^[4]	34.46	0.24	34.41 ^[4]
$\begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \text{尾-尾} \end{array}$	27.52 ^[4]	27.44	0.08	27.42 ^[4]

a) 按文献[7]的参数计算

表 2 不同聚合温度对聚合物结构的影响

聚合温度 (°C)	聚 丁 二 烯			聚 异 戊 二 烯		
	顺-1,4	反-1,4	1,2-	顺-1,4	反-1,4	3,4-
0	96.05	3.95		97.24	0.95	1.81
11				96.95	1.11	1.94
20	94.67	5.33		96.17	1.85	1.98
40				94.64	3.06	2.30
50	83.33	15.67	1.00	91.18	5.67	3.15

聚合条件同图 1

值得指出的是,在以前国内发表的文章中^[3],根据红外光谱分析的数据,认为稀土聚异戊二烯中不存在反-1,4 链节。从图 1 中发现 15.98ppm 有一明显的共振峰,它归属于反-1,4 链节的甲基共振^[5]。虽然 Рафиков 等人已报道了稀土聚异戊二烯存在着反-1,4 链节(1—2%)^[8],但没有报道测试的方法。由表 2 可见,50°C 制备的聚丁二烯和聚异戊二烯反式含量较高,可能与聚合的单体浓度很低及催化剂用量较大有关。

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] 杨继华、仲崇祺、连束芬、欧阳均等,稀土催化合成橡胶文集,科学出版社,1980,210.
- [4] Tanaka, Y. and Sato, H., *Polymer*, 1976, 17, 413.
- [5] Couperus, P. A., Clague, A. D. H. and Van Dongen, J. P. C. M., *Org. Magnetic Resonance*, 1976, 8, 426.
- [6] Dolinskaya, E. R., Khatchaturov, A. S., Poletayeva, I. A. and Kormer, V. A., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 409.
- [7] Sato, H., Ono, A. and Tanaka, Y., *Polymer*, 1977, 18, 580.
- [8] Рафиков, С. Р., Монаков, Г. А., И Др., *ДАН СССР*, 1976, 229, 1174.

[STUDY ON THE MECHANISM OF DIENE POLYMERIZATION BASED ON THE RARE EARTH CATALYSTS WITH ^{13}C -NMR

GONG Zhi, XIE Demin and WANG Fosong

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

ABSTRACT

The structures of polybutadiene and polyisoprene obtained by $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlEt}_3$ catalyst have been investigated with ^{13}C -NMR method. According to the data of chemical shift, the configuration of terminal η^3 -allylic growing chain is predominated by "tail-to-head" linkage. The temperature of polymerization may change cis-1,4 polymer content. This can be explained by isomerization between anti- and syn- η^3 -allyl. Since there is a small amount of "head-head" and "tail-tail" linkages in the polyisoprene, 3,4-unit formation in the polyisoprene can be realized.

Key words ^{13}C -NMR, The mechanism of diene polymerization, Rare earth catalyst