

钼催化体系制备的聚1,2-丁二烯链结构*

倪少儒 周子南 唐学明

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文利用红外光谱、 ^{13}C -NMR 和线膨胀等方法研究了钼体系聚1,2-丁二烯的链结构,并研究了链结构的调节方法。发现烯丙基卤等极性添加剂既可以调节1,2-链节含量,又可以调节链节的立体构型。最后,利用统计理论估计了1,2-链节的各种异构体的平均序列长度。

聚1,2-丁二烯有许多优良性能,在橡胶、塑料、涂料、粘合剂等许多领域中的应用日益广泛,因而近年来国际上对聚1,2-丁二烯的研究十分活跃^[1-3]。

聚1,2-丁二烯的链结构是决定其性能的本质因素。用现代结构分析方法研究聚1,2-丁二烯的链结构,寻找调节链结构的方法,对于研究其结构与性能的关系,改进其物理机械性能,扩大其应用范围;对于探索1,2-链节的生成机理和进行高分子设计等都有一定意义。本文利用红外光谱、 ^{13}C -NMR 和线膨胀等方法研究了钼体系聚1,2-丁二烯的链结构,并研究了调节链结构的方法。

实 验 方 法

1. 钼体系聚1,2-丁二烯的合成

见前报^[6]。

2. 结构分析

红外光谱分析 将试样的 CS_2 溶液涂于 NaCl 晶片上,待 CS_2 挥发后,用美国 PERKIN ELMER 599 型红外分光光度计测试。

^{13}C -NMR 波谱分析 将试样配成 20% CCl_4 溶液,用日本 FX-100 型 NMR 仪测试。仪器分辨率为 0.2 赫兹 (5×10^{-9}),实验分辨率约为 0.8 赫兹。

线膨胀分析 用本所高分子物理研究室自制的线膨胀仪测试^[7]。

结 果 与 讨 论

1. 钼体系聚1,2-丁二烯的链结构

钼催化体系是合成聚1,2-丁二烯常用的一种催化剂。钼体系聚1,2-丁二烯中各种链节的含量与做为主催化剂的钼化合物有关。当钼上带有较大的取代基时,聚合物含

* 1981年9月5日收到。

1, 2-链节较多; 在 1, 4-链节中, 一般也是反 1, 4-链节多于顺 1, 4-链节^[6]。图 1 表明 $\text{MoCl}_3(\text{OR})_2-i\text{-Bu}_2\text{AlOEt}$ 体系合成的聚丁二烯中各种链节含量与取代基 R 的关系 (R 为烷基)。聚合物链节结构也与助催化剂有关。我们用 R' 基不同的十几种 $i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 分别与 $\text{MoCl}_4\text{O-C}_6\text{H}_{17}$ 组成催化体系对丁二烯进行聚合^[8], 所得聚合物都含有 70% 以上的 1, 2-链节; 1, 2-链节含量也有随 R' 基增大而增多的趋势 (见表 1)。文献^[9,10]也报道了用带烷氧基的有机铝作助催化剂时, 所得聚合物都含较多的 1, 2-链节。

2. 钼体系聚 1, 2-丁二烯链结构的调节

链结构的调节是聚 1, 2-丁二烯合成中的一个重要问题。虽然采用不同的催化体系可得到不同链结构的聚合物, 但一般不能用改变催化体系的方法来调节链结构。对某些催化体系, 可用聚合条件来调节; 但对钼体系, 聚合条件对聚合物链结构的影响一般很小^[6,11-14], 不能做为链结构的调节手段。一般说来, 在定向聚合中可

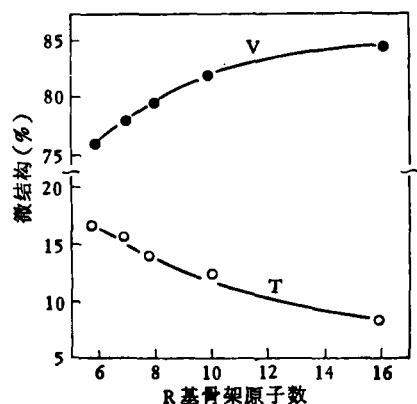


图 1 聚合物链结构与主催化剂上取代基的关系。V: 1,2-链节; T: 反-1,4-链节, 下同

表 1 $\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}-i\text{-Bu}_2\text{AlOR}'$ 体系聚丁二烯的微观结构

R'		C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}	C_7H_{15}	C_8H_{17}	C_9H_{19}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
微观结构 (%)	V	77	82	82	84	87	86	88
	T	13	9	10	9	8	9	5
	C	10	9	8	7	5	5	7

V, T, C 分别表示 1,2-, 反 1,4-和顺 1,4-链节, 下同。

用某些极性添加剂来调节聚合物的链结构^[15-17]。我们研究了十几种极性添加剂和烯丙

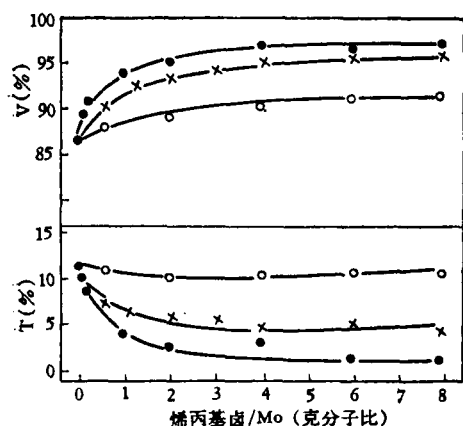


图 2 烯丙基卤对聚合物链结构的影响。

● $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{I}$; × $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Br}$;
○ $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cl}$

基卤对 $\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}-i\text{-Bu}_2\text{AlO}$  体系聚丁二烯链结构的影响。表 2 所列的几种添加剂都有调节链结构的作用, 但调节效果不同: 有的使 1,2-链节增多, 有的则使 1,2-链节减少。烯丙基卤对聚合物链结构的影响示于图 2, 其作用是使聚合物 1,2-链节增加; 但当烯丙基卤/Mo 摩尔比大于 2 时, 随着烯丙基卤用量的增加, 聚合物 1,2-链节就不再有较大变化。各种烯丙基卤对链结构调节效果大小的次序为: 烯丙基碘 > 烯丙基溴 > 烯丙基氯。利用烯丙基碘做调节剂可得到 1,2-链节含量高达 98% 的聚 1,2-丁二烯。

表 2 某些极性添加剂对 $\text{MoCl}_5\text{OC}_6\text{H}_{11}-i\text{-Bu}_2\text{AlO}$  体系聚丁二烯微观结构的影响

添 加 剂	添加剂/Mo (摩尔比)	转化率 (%)	微观结构(%)			添 加 剂	添加剂/Mo (摩尔比)	转化率 (%)	微观结构(%)		
			V	T	C				V	T	C
碘	0	81	86	10	4	六氯丙烯	2	63	79	11	10
	0.5	38	85	11	4		4	72	84	14	5
	0.6	36	87	9	4		6	63	76	19	5
	2	21	95	3	2		8	59	74	23	3
	4	6	95	4	1		10	50	66	15	19
氯化亚砷	1	83	86	11	3	苯甲酸烯丙酯	4	74	79	12	9
	2	75	78	19	3		8	64	76	18	6
	4	79	66	26	8		10	80	63	23	14
	8	89	67	22	11	烯丙基醚	3	42	81	11	8
	10	77	71	22	7		6	22	80	12	8
四氯苯醌	1	48	74	17	9	丙 烯 醛	10	7	79	13	8
	4	20	74	21	5		4	52	77	14	9
三氟乙酸						二 苯 醚	6	16	75	15	10
	1	60	82	12	6		8	80	79	14	7
	3	44	82	12	6		10	70	76	18	6
	8	43	84	11	5						
	10	33	82	14	4						

Mo/丁二烯摩尔比为 8×10^{-3} , Al/Mo 摩尔比为 16。

3. 聚合物链结构分析

1) 1,2-链节含量 表 2 和图 2 中的数据都是用红外光谱法测定的,为了更确切地分析聚合物 1,2-链节含量,我们同时又用 ^{13}C -NMR 和线膨胀法进行了测定。几种方法对烯丙基碘做调节剂的聚丁二烯的测试结果列于表 3。红外光谱法和 ^{13}C -NMR 法的结果很接

表 3 红外、 ^{13}C -NMR 和线膨胀法所测聚合物 1,2-链节含量(%)比较

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	0.3	1	4	8	10
红 外 法	86	93	94	97	96	96
^{13}C -NMR 法	91	93	94	96	97	97
线膨胀法	92	—	98	99	>100	>100

近,但用线膨胀法测试的结果则偏高。这与聚合物有一定的结构规整性有关。所谓线膨胀法,就是先用线膨胀法测出聚合物的玻璃化温度 T_g ,再根据 1,2-链节含量与 T_g 的关系求出 1,2-链节含量。表 3 中的数据就是利用表 4 中的 T_g 数据,按 Bahary 等^[18]求得的关系式 $T_g = 91v - 106$ 计算出来的。Bahary 关系式只适用于无规聚 1,2-丁二烯,对于有一定结构规整性的聚 1,2-丁二烯,计算结果则偏高,因为结构较规整的聚丁二烯,其 T_g 较 1,2-链节含量相同的无规聚丁二烯要高。

2) 1,2-链节的立体构型 图 3 是聚合物分子链上乙烯基中 $\text{CH}_2=$ 的 ^{13}C -NMR 谱。据文献^[19,20]报道,化学位移为 113.5、114.0、114.7ppm 的三个共振峰分别归属于 1,2-链节的全同、无规和间同立构体,因此利用这三个共振峰可计算三种异构体的相对含量。计算

表 4 烯丙基碘做调节剂的聚合物的玻璃化温度

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	1	2	4	8	10
T_g (°C)	-22	-17	-16	-16	-13	-12

T_g 用线膨胀法测定。

结果列于表 5。由图 3 和表 5 都可以看出，随着烯丙基碘用量的增加，全同立构体减少，间同立构体增加，无规立构体基本不变。这表明烯丙基碘不仅可以调节聚合物 1,2-链节含量，同时还可以调节 1,2-链节的立体构型。关于聚 1,2-丁二烯链节构型的调节，尚未见文献报道。

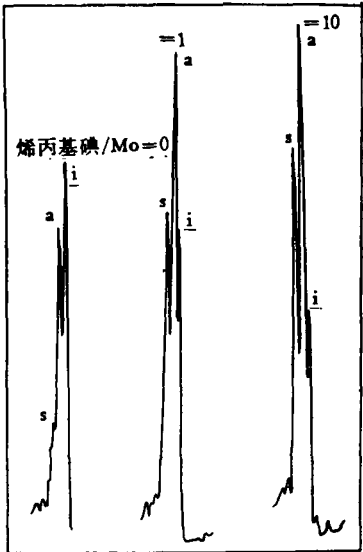


图 3 乙烯基中 CH_2 一的 ^{13}C -NMR 谱

峰	化学位移(ppm)	归 属
i	113.5	全同 1,2-链节
a	114.0	无规 1,2-链节
s	114.7	间同 1,2-链节

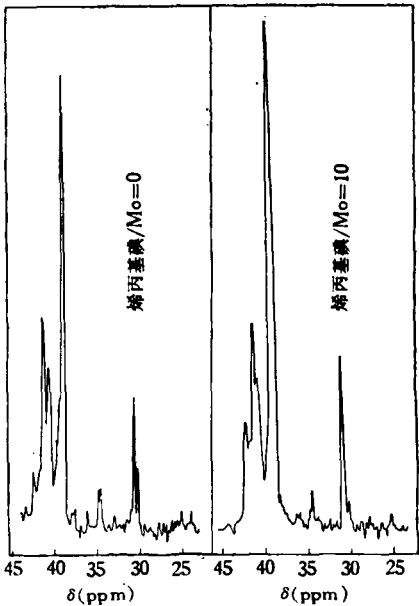


图 4 聚合物 ^{13}C -NMR 谱图饱和碳部分

表 5 烯丙基碘做调节剂的聚合物 1,2-链节各种异构体的相对含量(%)

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	0.3	1	4	8	10
全同立构	48	36	28	25	22	21
间同立构	12	22	29	31	34	34
无规立构	40	42	43	44	44	45

3) 序列分布 图 4 是聚合物的 ^{13}C -NMR 谱图中的饱和碳部分。图中只出现孤立 1,4-链节的特征峰(顺-1,4-链节的化学位移为 24.6;反-1,4-链节的化学位移为 29.8),表明无论是顺-1,4-链节还是反-1,4-链节,基本上都以孤立链分布于大分子主链上。对于 1,2-链节的各种异构体的序列分布,我们还未找到适当的测试方法,但可以从理论上予以估计。

设 P_m 、 P_r 分别表示全同二元组（即两个乙烯基处于分子主链同一侧）和间同二元组（两个乙烯基分处分子主链两侧）浓度， P_m 、 P_r 同时也是全同、间同二元组的生成几率。全同、间同和无规三元组分别是由两个全同二元组、两个间同二元组和一个全同与一个间同二元组相连而成的（见图 5）。设 P_i 、 P_s 和 P_a 分别表示全同、间同和无规三元组的生成几

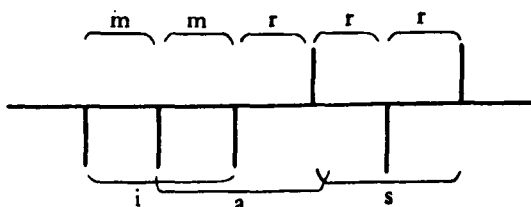


图 5 1,2-链节的二元组和三元组

率,对于无规分布,则有

$$P_i = P_m \cdot P_m = P_m^2 \quad (1)$$

$$P_s = P_r \cdot P_r = P_r^2 \quad (2)$$

$$P_a = 2P_m P_r \quad (3)$$

各三元组生成几率(或浓度)之间还应满足下列关系

$$P_i + P_s + P_a = 1 \quad (4)$$

$$\sqrt{P_i} = P_i + \frac{1}{2} P_a \quad (5)$$

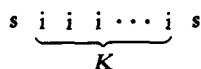
$$\sqrt{P_s} = P_s + \frac{1}{2} P_a \quad (6)$$

一般可用(5)和(6)式检验所处理的分布的无规性。而 P_i 、 P_s 和 P_a 就是由 ^{13}C -NMR 法所测得的 1,2-链节各异构体的相对含量。由表 6 可以看出,烯丙基碘做调节剂的聚合物的 $\sqrt{P_i}$ 与 $(P_i + \frac{1}{2} P_a)$ 和 $\sqrt{P_s}$ 与 $(P_s + \frac{1}{2} P_a)$ 基本相等,表明 1,2-链节各异构体的序列分布基本上是无规的。这样就可以利用无规分布模型用统计理论估计全同和间同立构体的平均序列长度。

表 6 烯丙基碘对聚合物 1,2-链节序列分布的影响

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	0.3	1	4	8	10
$\sqrt{P_i}$	0.69	0.60	0.53	0.50	0.50	0.46
$P_i + \frac{1}{2} P_a$	0.68	0.57	0.50	0.45	0.45	0.44
$\sqrt{P_s}$	0.35	0.47	0.54	0.56	0.58	0.58
$P_s + \frac{1}{2} P_a$	0.32	0.43	0.51	0.53	0.56	0.57

设聚 1,2-丁二烯大分子链上有一个长度为 K 的全同立构序列:



它是由两个间同和 K 个全同二元组相连而成的, 因而其生成几率为

$$P_r^2 P_m^k \quad (7)$$

聚合度为 n 的分子链(忽略其少量的 1, 4-链节)是由 $(n-1)$ 个二元组相连而成的, 因而全同立构的序列分布函数为

$$I_k = (n-1) P_r^2 P_m^k \quad (8)$$

同理, 间同立构的序列分布函数为

$$S_l = (n-1) P_m^2 P_r^l \quad (9)$$

有了序列分布函数, 就可以计算各种立构体的数均和重均序列长度:

$$\langle M_i \rangle_n = \sum_{k=1} K I_k / \sum_{k=1} I_k = 1/(1 - P_m) \quad (10)$$

$$\langle M_s \rangle_n = \sum_{l=1} l S_l / \sum_{l=1} S_l = 1/P_m \quad (11)$$

$$\langle M_i \rangle_w = \sum_{k=1} K^2 I_k / \sum_{k=1} K I_k = (1 + P_m)/(1 - P_m) \quad (12)$$

$$\langle M_s \rangle_w = \sum_{l=1} l^2 S_l / \sum_{l=1} l S_l = (2 - P_m)/P_m \quad (13)$$

$\langle M_i \rangle$ 、 $\langle M_s \rangle$ 分别表示全同和间同立构体的平均序列长度; n 、 w 分别表示数均和重均。

利用 (1)、(10)–(13) 式和 ^{13}C -NMR 测试结果所计算出的各异构体的平均序列长度列于表 7。计算结果表明, 随着烯丙基碘用量的增加, 全同立构体的平均序列长度缩短, 间同立构体的平均序列长度增加, 借用聚合物分子量分布的分散性可用其重均与数均分子量之比来表征的道理, 亦可以用 $\langle M_i \rangle_w / \langle M_i \rangle_n$ 和 $\langle M_s \rangle_w / \langle M_s \rangle_n$ 来表征全同和间同立构体序列分布的分散性。由表 7 可以看出, $\langle M_i \rangle_w / \langle M_i \rangle_n$ 和 $\langle M_s \rangle_w / \langle M_s \rangle_n$ 随烯丙基碘用量的变化很小, 二者数值均为 1.5 左右, 表明各立构体的序列长度比较均一。

表 7 聚合物 1, 2-链节全同、间同立构体的平均序列长度

烯丙基碘/Mo (摩尔比)	0	0.3	1	4	8	10
$\langle M_i \rangle_n$	3.2	2.5	2.1	2.0	2.0	1.9
$\langle M_s \rangle_n$	1.4	1.7	1.9	2.0	2.0	2.2
$\langle M_i \rangle_w$	5.5	4.0	3.3	3.0	3.0	2.7
$\langle M_s \rangle_w$	1.9	2.3	2.8	3.0	3.0	3.3
$\langle M_i \rangle_w / \langle M_i \rangle_n$	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5
$\langle M_s \rangle_w / \langle M_s \rangle_n$	1.3	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5

烯丙基碘对钼体系聚 1, 2-丁二烯链结构的调节, 总的说来, 幅度并不很大, 但却很有意义。它告诉我们, 对于聚 1, 2-丁二烯, 无论是 1, 2-链节含量, 还是其立体构型, 都是可以调节的, 从而启发我们去寻找更有效的链结构调节方法, 以制备出不同性能的聚 1, 2-丁二烯, 适应其多种不同的用途。

参 考 文 献

- [1] Шалганова, В. Г., 合成橡胶译丛, 1980(2), 131.

- [2] Duck, E. W., II SRP 15th, Annual Meeting Proceedings, (1974).
- [3] Sehra, J. C., et al., *Chem. Age. India* 25(9), 41 (1974).
- [4] 竹内安正, 日本ゴム協会誌, 52(8), 481(1979).
- [5] Takayai, M., II SRP 19th, Annual Meeting Proceedings, (1978).
- [6] 倪少儒、唐学明, 合成橡胶工业, 5 (2), 105 (1982).
- [7] 余赋生等, 未发表.
- [8] 倪少儒等, 未发表.
- [9] Dawans, F., et al., *Bulletin Dela Societe Chimique* 2, T-8, 2930 (1967).
- [10] Furukawa, J., *J. Polym.*, 5(3), 231 (1973).
- [11] 倪少儒等, 未发表.
- [12] 阎春珍等, 合成橡胶工业, 5 (1), 19 (1982).
- [13] 阎春珍, 唐学明, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 18, 24 (1982).
- [14] 徐长年, 唐学明, 合成橡胶工业, 5 (2), 246 (1982).
- [15] Dawans, F., Teyssie, Ph., *Ind. End. Chem. Prod. Res. Develop.*, 10(3), 261 (1971).
- [16] Furukawa, J., *Pure and Applied Chem.*, 42(4), 495 (1975).
- [17] Durand, J. P., Dawans, F. and Teyssie, Ph., *J. Polym. Sci.*, A-1, 8, 897 (1970).
- [18] Bahary, W. S., et al., *Rubber Chem. Technol.*, 40, 1529 (1967).
- [19] Mochel, V. D., *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 1009 (1972).
- [20] Elgert, K., Quack, G., und Stützel, B., *Makromol. Chem.* 175, 1955 (1974).

THE CHAIN STRUCTURE OF 1,2-POLYBUTADIENE PREPARED WITH MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

Ni Shaoru, Zhou Zinan and Tang Xueming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The chain structure of 1, 2-polybutadiene prepared with molybdenum catalyst system has been studied by IR, ^{13}C -NMR, X-ray and thermal analysis, and the method to regulate the chain structure has been investigated. It was found that some of the polar additives, e.g., allyl halides are able to regulate not only the content of 1, 2-unit in the polymer, but also its configuration and sequence distribution. Attempt has been made to estimate the sequence length of stereo-isomers of 1, 2-unit by statistical theory.