

## 多核 Nd-Al 双金属配合物对丁二烯的聚合

### I. 聚合物的分子量与微观结构间的关系及其聚合机理的讨论\*

单成基 孙 涛 逢束芬 嵇显忠 杨继华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

#### 摘 要

在从均相稀土催化剂中分离出有聚合活性的 Nd-Al 双金属配合物的基础上, 利用该配合物可单独引发丁二烯聚合的特点, 较详细地研究了活性体浓度, 外加烷基铝浓度, 单体浓度以及聚合温度等因素对聚合产物分子量及微观结构的影响, 确认二者之间存在着一定的内在联系, 即分子量越高, 顺式含量也越高; 反之, 分子量越低, 顺式含量也越低。对此, 本文提出了增长链对聚合过程起反作用的观点, 从聚合机理的角度给予了解释。

**关键词** 丁二烯聚合、Nd-Al 双金属配合物、分子量与微观结构、聚合机理

本文在首次从均相稀土 Ziegler-Natta 催化剂中分离出组成为  $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu_2\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu_2\text{-Et})_6\text{Et}_5\text{Oi-Pr}]_2$  的多核 Nd-Al 双金属配合物单晶并测得其结构的基础上<sup>[1,2]</sup>, 利用该配合物可在无助催化剂烷基铝存在下单独引发双烯烃聚合的特点, 较详细地研究了活性体浓度, 外加烷基铝浓度, 单体浓度以及聚合温度等因素的单独变化对丁二烯定向聚合的影响, 这与以往所用催化剂多为若干组分的混合物而进行的研究相比, 无疑能更客观地反映出这些变量对聚合过程的真实影响, 从而有利于对稀土催化定向聚合机理的深入研探。

本文将主要涉及上述因素变化对所得聚合物的分子量及微观结构的影响, 并就其间的内在联系从聚合机理角度予以讨论。有关上述因素变化对聚合活性、产物分子量分布等规律性研究将另文发表<sup>[3]</sup>。

#### 实 验 部 分

多核 Nd-Al 双金属配合物活性体按文献[1]合成, 在精制  $\text{N}_2$  的保护下先用研钵研磨, 然后在内有几粒玻璃珠的小瓶中和甲苯一起振荡约两小时后备用。其它步骤如聚合、产物分析等皆参照文献[4]进行。

\* 1988 年 4 月 6 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

## 结 果 和 讨 论

实验表明,分别提高活性体浓度,外加烷基铝( $\text{AlEt}_3$ )浓度,单体浓度和聚合温度都将引起聚丁二烯产物的分子量(以 $[\eta]$ , dL/g 表示)降低,同时明显改变聚合物微观结构,即有规律地导致产物的顺-1,4 含量降低,反-1,4 含量增加(见表 1)。

表 1 聚合变量对聚丁二烯分子量和微观结构的影响

| Nd/丁二烯<br>( $10^{-4}\text{mol/g}$ ) | $\text{Al Et}_3/\text{Nd}$<br>(mol/mol) | [丁二烯]<br>(g/100ml) | 聚合温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\eta]$<br>(dL/g) | 微 观 结 构 (%) |       |      |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|-------------|-------|------|
|                                     |                                         |                    |                                |                    | 顺-1,4       | 反-1,4 | 1,2- |
| 0.25                                | 0                                       | 10                 | 50                             | 5.43               | 95.6        | 2.9   | 1.5  |
| 0.50                                |                                         |                    |                                | 4.77               | 93.1        | 5.4   | 1.6  |
| 1.00                                |                                         |                    |                                | 3.80               | 90.9        | 7.5   | 1.6  |
| *                                   |                                         |                    |                                |                    |             |       |      |
| 2.00                                |                                         |                    |                                | 2.94               | 87.5        | 10.8  | 1.7  |
| 4.00                                |                                         |                    |                                | 2.32               | 81.1        | 17.2  | 1.7  |
| 7.00                                |                                         |                    |                                | 2.18               | 78.6        | 19.6  | 1.7  |
| 1.00                                | 0                                       | 5                  | 50                             | 3.79               | 93.3        | 5.4   | 1.4  |
|                                     | 2.5                                     |                    |                                | 3.59               | 83.8        | 14.5  | 1.7  |
|                                     | 10                                      |                    |                                | 1.17               | 81.7        | 16.5  | 1.8  |
|                                     | 30                                      |                    |                                | 0.78               | 78.3        | 18.8  | 2.9  |
| 1.00                                | 0                                       | 5                  | 50                             | 3.79               | 93.3        | 5.4   | 1.3  |
|                                     |                                         | 10                 |                                | 2.51               | 90.2        | 8.2   | 1.6  |
|                                     |                                         | 15                 |                                | 1.52               | 86.4        | 11.8  | 1.8  |
| ** 1.00                             | 0                                       | 5                  | 0                              | 6.38               | 97.0        | 1.3   | 1.7  |
|                                     |                                         |                    | 30                             | 5.57               | 96.6        | 1.8   | 1.6  |
|                                     |                                         |                    | 50                             | 4.85               | 94.7        | 3.9   | 1.4  |

其它条件: 聚合溶剂甲苯,聚合时间: \* 30 分钟, \*\* 20 分钟,其它为 2 小时。

虽然上述各变量在影响产物分子量降低的原因上各不相同(如有的是由于活性中心数目的增加,有的是由于链转移反应的增强等<sup>[3]</sup>),但都呈现出一致的规律。聚合物分子量与微观结构之间存在着这种相应关系,还可从单独使用活性体引发聚合的某一胶样的分级结果得到进一步的证实(表 2),由表可见,经分级后所得的各级分之间,不仅分子量不同,其微观结构也确实不同,并显示出随分子量降低,顺-1,4 含量降低,反-1,4 含量增加的趋势。

值得注意的是,如将上述所有数据均收集于 $[\eta]$ -顺、反-1,4 含量的关系图(图 1)中,则可见,实验条件、批次不尽相同的所有实验数据(除极个别外)均很好呈现出一致的规律,即随产物 $[\eta]$ 的降低,顺-1,4 含量明显下降,反-1,4 含量明显上升;其中活性体浓度变量与某一胶样分级结果的数据,完满的形成一圆滑曲线;而烷基铝浓度、单体浓度、聚合温度等变量的数据又自成一曲线。显然,这些结果进一步表明产物分子量与微观结构之间的相应关系绝非偶然巧合,而是客观存在的一种内在联系,同时也表明不同变量对这种内在联系的强度可能起着不同的制约影响。在此需补充说明的是,图 1 各数据虽然是在

表 2 样品分级后各级分的分子量与微观结构

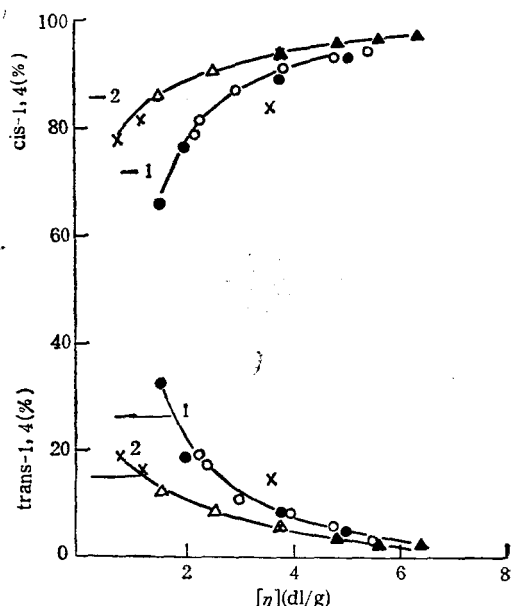
| 级分序号<br>(No) | [ $\eta$ ]<br>(dL/g) | 微观结构 (%) |       |      |
|--------------|----------------------|----------|-------|------|
|              |                      | 顺-1,4    | 反-1,4 | 1,2- |
| 1            | 5.01                 | 93.4     | 4.5   | 2.1  |
| 2            | 3.80                 | 90.0     | 7.9   | 2.1  |
| 3            | 2.01                 | 77.7     | 19.4  | 2.9  |
| 4            | 1.54                 | 65.6     | 32.2  | 2.2  |
| 原胶样*         | 2.81                 | 78.6     | 19.6  | 1.8  |

\* 系单独活性体引发聚合胶样, 聚合条件见表 1.

不同聚合时间下得到的 (见表 1), 但由于在所述条件下时间对产物分子量和微观结构的影响不大<sup>[3]</sup>, 故这样综合考察不会影响我们对问题的实质性讨论.

络合催化聚合过程中产物分子量与微观结构间的这种关系, 过去在一些催化体系中也发现过, 但一般较少有明确的讨论, 通常常用分子量变小、端基数目增多来解释, 因为一般认为聚合链端基通常以反-1,4 结合为主. 本文认为此种解释较为牵强, 因为从分子量的变化初步估算端基数目的改变, 与聚合链上的庞大链节数目相比, 尚不能达到足以反映出微观结构如此变化的程度. 在有关文献中值得提出的是, Saltman 等人<sup>[9]</sup>在研究  $\text{Ni}(\text{OCT})_2 \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 \cdot \text{AlEt}_3$  体系引发丁二烯顺式聚合时, 通过降低丁二烯/Ni 比例导致产物分子量降低, 并发现其顺式含量也随之降低, 反-1,4 含量增加. 他们认为这是由于活性链在引发阶段可能处于一“安定”期 (Settling down), 在此期间活性中心的立体控制权尚未建全而容易产生反式链节的缘故. 虽然这种解释较为笼统、粗糙, 但我

们认为, 从宏观上考虑, 如果由于某种原因聚合链增长初期以反-1,4 为主, 后期以顺-1,4 为主, 确可较好地解释实验事实. 可以想像, 如果实验上能区分开如此得到的聚合物链的始端和终端, 则靠近始端部分应含有较多的反-1,4 单元, 而靠近终端部分将含有较多的顺-1,4 单元. 故此聚合分子链越短, 反-1,4 结构所占比例就越高, 顺-1,4 比例将降低; 反之, 分子链越长, 则反-1,4 比例将降低, 顺-1,4 比例增加. 问题在于如何从微观上对这一过程予以合理的阐述, 对此我们认为可以沿用“ $\pi$ -烯丙基对一同异构化机理”<sup>[16]</sup>来说明, 但需引入与通常文献所认为的过渡金属增长链(P)对单体配位插入影响不大的不同

图 1 聚合物  $[\eta]$ -顺、反-1,4 含量关系图

变量图例: 曲线 1  $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ 活性体浓度} \\ \bullet \text{ 活性体引发胶样分级结果} \end{array} \right.$   
 曲线 2  $\left\{ \begin{array}{l} \times \text{ 外加 } \text{AlEt}_3 \text{ 浓度} \\ \triangle \text{ 单体浓度} \\ \blacktriangle \text{ 聚合温度} \end{array} \right.$

观点,即提出增长链对聚合过程也有反作用的概念,如此可具体讨论如下(见图 2):

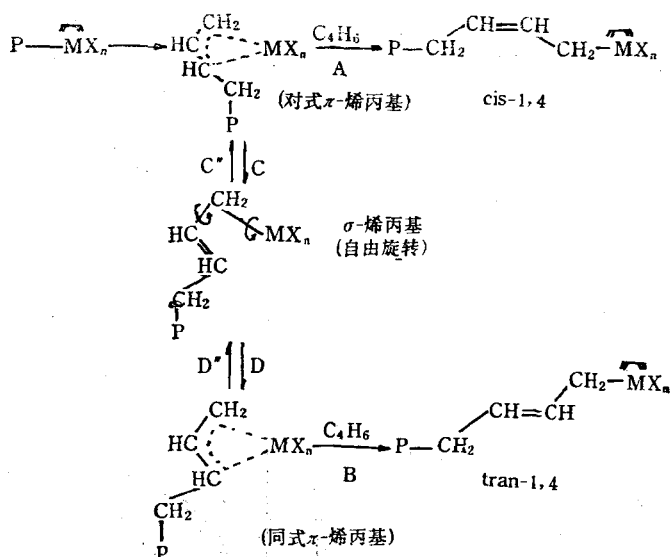


图2 丁二烯的聚合机理

按“ $\pi$ -烯丙基对一同异构化机理”,共轭双烯总是从双配位开始,因为从能量上讲这是合理的,双配位自然得到对式构型的  $\pi$ -烯丙基络合物,其链增长就得到顺-1,4 链节(方向 A),但对式  $\pi$ -烯丙基可以通过  $\sigma$ -烯丙基中间体而异构化成热力学上更稳定的同式  $\pi$ -烯丙基结构,由此链增长就得到反-1,4 链节(方向 B),因此聚合物中顺、反链节的含量就取决于分别生成这两种对式和同式  $\pi$ -烯丙基络合物的多少。在聚合初期,生成链较短,基本上不影响  $\sigma$ -烯丙基的自由旋转,因此反应 C 和 D 较易进行,也就是说,对式  $\pi$ -烯丙基有较多的可能转变成同式  $\pi$ -烯丙基,结果也就生成较多的反-1,4 结构;随着分子链的增长,已生成的分子链团(P)越来越大(相当于越来越大的取代基团),大到一定程度,这种大分子链团将对聚合过程产生一种反作用,使  $\sigma$ -烯丙基的自由旋转受到某种程度的阻碍,故将减缓反应 C 和 D 的进行,换言之,这将使对式  $\pi$ -烯丙基转变成同式  $\pi$ -烯丙基的机会变小,结果就有更多的顺式链节生成。这样,当聚合链经链转移或链终止反应脱落出来后,就成为靠近始端部分含较多反-1,4 链节,靠近终端部分含较多顺-1,4 链节的聚合物分子链。基于此可做如下定性说明: 假定某一大分子链上始端部分的反-1,4 含量占全链约 10% (即顺-1,4 约 90%),则如因某种原因分子链减小 1/3,则反-1,4 含量将升至 15% (顺-1,4 含量下降至 85%),如分子链变小到 1/2,则反-1,4 含量上升至 20% (顺-1,4 含量将下降至 80%)等等。当然应指出,链上的顺、反含量仍是无规分布的,并非始端部分是 100% 反-1,4 链节,终端部分是 100% 顺-1,4 链节,而只是分别以某种结构为主,这是因为  $\pi$ -烯丙基对一同异构互变总是处于一定平衡之中,而并非一面倒向某一方向。

最后尚需说明的是,低分子链的生成除可由活性体数目的增多而促成外,活性链对外加的烷基铝、活性体本身、单体等链转移反应的增强(从 GPC 测定结果可证实<sup>[3]</sup>)也是一

个成因。因此, 由链转移形成的活性中心开始引发聚合时, 其最初阶段也必有较多的反-1, 4 增长, 故链转移反应越强烈, 分子量越小, 则顺-1, 4 含量越降低。因此, 与其它变量相比, 图 1 中所显示的改变活性体浓度引起的  $[\eta]$ -顺、反-1, 4 变化更强些的事实, 似乎可以归究于该种情况下同时具备活性体数目增加、对其链转移反应也增强的两种因素, 故而导致活性体引发初期立体失控现象更为严重些的后果。不难理解, 不同聚合因素的改变可能对活性链初期的反-1, 4 链节增长在量的控制上会有一定的制约影响。

致谢 本文经欧阳均先生审阅并提宝贵意见, 谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 单成基, 林永华, 王明义, 史恩栋, 欧阳均, 科学通报, 1986, (2), 123.
- [2] Shan Chengji, Lin Yonghua, Ouyang Jun, Fan Yuguo and Yang Guangdi, *Macromol. Chem.*, 1987, 188, 629.
- [3] 单成基, 孙涛, 逄东芬, 嵇显忠, 杨继华, 催化学报, 1989, 10(3), 294.
- [4] Shan Chengji, Li Yuliang, Pang Shufen and Ouyang Jun, *Acta Chimica Sinica*, 1983, 2, 127.
- [5] Saltman, W. M. and Kuzma, L. J., *Rubber Chem. Technol.*, 1973, 46, 1055.
- [6] Долгоплоск, Б. А., *Высокомолекуляр. Соед.*, 1974, 16, 1171.

## BUTADIENE POLYMERIZATION CATALYZED BY POLYNUCLEAR Nd-Al BIMETALLIC COMPLEX

### I. Relationship between Molecular Weight and Microstructure and Discussion of Polymerization Mechanism

SHAN Chengji, SUN Tao, PANG Shufen,

JI Xianzhong and YANG Jihua

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

#### ABSTRACT

Based on the successful isolation of polynuclear Nd-Al bimetallic complex which alone can initiate diene polymerization without the presence of the co-catalyst trialkyl aluminium, the effects of active species, additional trialkyl aluminium, and monomer concentrations as well as temperature on butadiene polymerization were studied in detail. The results indicate that there is a relationship between the molecular weight and the microstructure of obtained polybutadiene, that is, the lower the molecular weight, the lower the cis-1,4 content and the higher the trans-1,4 content. To explain the experimental results, a new view which involves the reaction of the propagating polymer chain on polymerization process was put forward and some explanation according to syn-anti isomerization of  $\pi$ -allyl mechanism was given.

**Key words** Butadiene polymerization, Nd-Al bimetallic complex, Molecular weight and microstructure, Polymerization mechanism