

戊二烯-1,3 在稀土催化体系中 聚合的初步研究*

谢德民 仲崇祺 阮乃埃 孙玉芳 肖淑秀 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

以乙酰基丙酮为原料合成戊二烯-1,3, 其中含有 91.7% 反式和 8.3% 顺式异构体, 用 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为催化剂, 加氢汽油为溶剂研究了戊二烯-1,3 的均聚及其与丁二烯的共聚合, 结果表明只有反式异构体能聚合成高分子量的聚合物。用 IR、NMR 和 X 射线光谱研究了均聚物的结构, 发现是顺-1,4 全同构型并表现有结晶, 用 IR 和动态力学方法证明共聚合产物是共聚物。

戊二烯-1,3 是石油化学工业中比较容易得到的单体, 一些国家砂子炉裂解产物 C_5 馏分的全分析指出^[1], 戊二烯-1,3 占 8—10%。聚戊二烯橡胶及其与丁二烯的共聚物均有很好的物理机械性能^[2,3], 在通用合成橡胶领域中将成为有用的材料。聚戊二烯的结构异构体很多, 对聚合物的结构研究也很有意义^[4-7]。戊二烯的顺, 反两种异构体在不同的催化体系中聚合活性不同^[8-16], 关于用稀土催化剂对戊二烯的聚合以及聚合物结构的测试, 文献已有报导^[7,16]。为了综合利用石油裂解产物中 C_5 馏分, 提供新的胶种, 我们用稀土催化剂对戊二烯的聚合及其与丁二烯的共聚合进行了初步的研究, 并测试了戊二烯均聚物的微观结构。

实 验 方 法

单体的制备

以乙酰基丙酮为原料, 按文献 [17,18] 方法合成戊二烯-1,3。精馏截取沸点为 41.2—41.6°C 的馏分, 用条状活性氧化铝干燥。色谱分析指出, 所得戊二烯含有 8.3% 的顺式和 91.7% 的反式异构体。

催化剂

所用催化剂体系为 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 溶剂用加氢汽油。无水 NdCl_3 按文献 [19] 方法制备。无水乙醇是分析纯, 用条状活性氧化铝干燥。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 是纯产物。催化剂的制备方法如下: 把一定量的无水 NdCl_3 加入到预先干燥的含有几个玻璃球的陈化管, 接着加入计算量的乙醇, 摇动几分钟后, 再加计算量的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 用加氢汽油配成一

* 1978 年 10 月 23 日收到。

定的浓度,混合物陈化过夜,聚合时催化剂要摇均匀。全部操作均在纯氮气保护下进行。

聚合方法

聚合操作在纯氮气保护下,在经抽空烘烤,充氮处理的玻璃反应瓶中进行,聚合完毕后,加入含有 0.05% 防老 D 的乙醇溶液终止反应。将所得聚合物用含有防老 D 的乙醇溶液洗涤数次,在真空烘箱中 (40℃) 干燥至恒重。

聚合物结构分析

用 UR-10 红外分光光度计记录 700—1600 厘米⁻¹ 范围内的聚戊二烯薄膜的红外光谱,按文献 [6] 给的消光系数及公式进行计算。以 CCl₄ 为溶剂,用四甲基硅烷为内标,在 60 MHz 核磁共振仪上记录聚戊二烯的核磁共振光谱。用日本岛津公司出品的 VD-1A 型 X 射线衍射仪,闪烁计数管计数,录在聚戊二烯的 X 射线衍射谱。

在甲苯中 (30℃) 测定聚合物的 $[\eta]$ 。

结 果 和 讨 论

戊二烯的均聚

(1) 顺、反两种异构体聚合活性的比较

以苯为溶剂配制催化剂,采用本体聚合法。反应一定时间后,减压抽出剩余单体,分析所得单体的异构体含量,如表 1 所示。

表 1 聚合前后单体两种异构体含量的对比

取 样 时 间	转 化 率 (%)	剩余单体的组成 (%)	
		顺 式	反 式
聚 合 前	—	8.3	91.7
聚合 1 小时	78.8	36.0	64.0
聚合 22 小时	90.3	100	0

聚合条件: Al/Nd (克分子比) = 30; C₂H₅OH/Nd (克分子比) = 4, 下同; Nd/单体 = 5×10^{-4} (克分子/克); 聚合温度: 35℃。

从表 1 看出,转化率不超过反式异构体含量,且随着反应时间的增长,剩余单体中顺式含量增加到 100%,反式含量下降到 0,考虑到实验误差的范围,可以说明在稀土催化体系中,顺式戊二烯是不聚合的,只有反式戊二烯才聚合。

(2) 聚合温度的影响

图 1 指出在实验范围内 (10—50℃),随着聚合温度的升高,聚合速度明显的增加,聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 则明显的下降。

(3) 催化剂用量对聚合的影响

图 2 指出,在实验范围内 [Al/Nd (克分子比) = 10—40],随着 Al/Nd 比或催化剂用量的增加,聚合活性增加而聚合物特性粘数下降。可见通过调节 Al/Nd 比或催化剂用量可以控制聚合物的特性粘数。

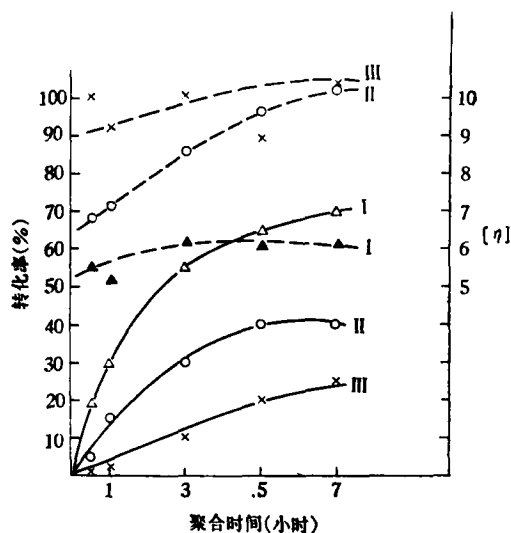


图1 不同温度下的聚合速率

催化剂用量: $\text{Nd}/\text{单体} = 6 \times 10^{-6}$ (克分子/克);
 Al/Nd (克分子比) = 20; 单体用量: 3 克;
 单体浓度: 15 克/100 毫升; 聚合温度: I
 50°C, II 30°C, III 10°C,

——转化率, —— $[\eta]$, 下同

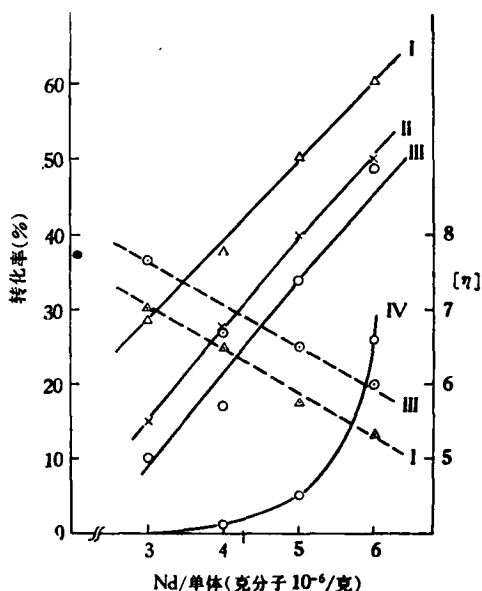


图2 催化剂用量(Nd/单体)对聚合的影响

Al/Nd (克分子比): I 40, II 30, III 20,
 IV 10, 聚合温度: 50°C; 聚合时间: 5 小时
 (其余条件同图1, 以后与图1 条件相同者均不指出)

(4) 添加剂对聚合的影响

图3 指出随着吡啶量的增加, 聚合活性大大降低, 在吡啶/ Nd 克分子比超过 0.5 以后, 聚合活性显著下降。随着吡啶/ Nd 比值的变化, $[\eta]$ 有一高峰, 即在吡啶/ $\text{Nd} = 1-2$ 克分子比范围内 $[\eta]$ 有最大值。

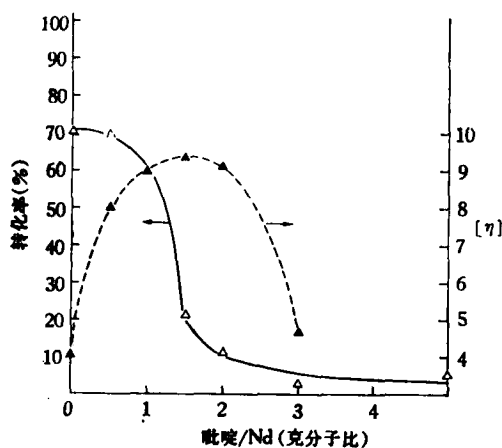


图3 添加吡啶(Py)对聚合的影响

配制催化剂的加料顺序 $\text{Nd} \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{Py} \rightarrow \text{Al}$,
 $\text{Nd}/\text{单体} = 5 \times 10^{-6}$ 克分子/克; Al/Nd (克分子
 比) = 20; 单体浓度: 10 克/100 毫升; 聚合时间:
 5 小时; 聚合温度: 50°C

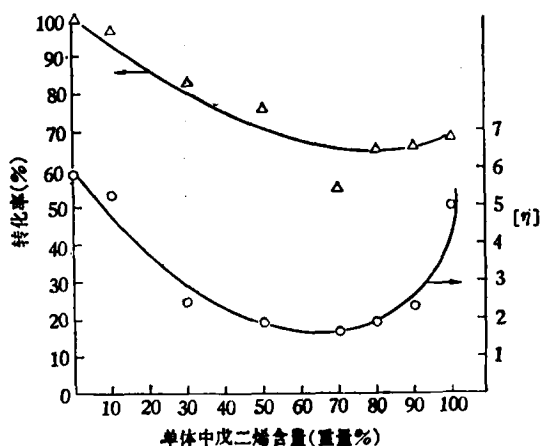


图4 戊二烯-丁二烯比变化对共聚合的影响

Al/Nd (克分子比) = 20; $\text{Nd}/\text{单体} = 4 \times 10^{-6}$ 克分
 子/克; 聚合温度: 50°C; 聚合时间: 5 小时

戊二烯-丁二烯共聚合

(1) 单体比变化的影响

图 4 指明了共聚单体混合物中戊二烯含量变化对共聚合的影响。随着戊二烯含量的增加,转化率有下降的趋势,而 $[\eta]$ 有一最低值。

(2) 聚合温度对共聚合的影响

图 5 表明,在其他条件相同的情况下,随着聚合温度升高,共聚活性增大,特性粘数降低。

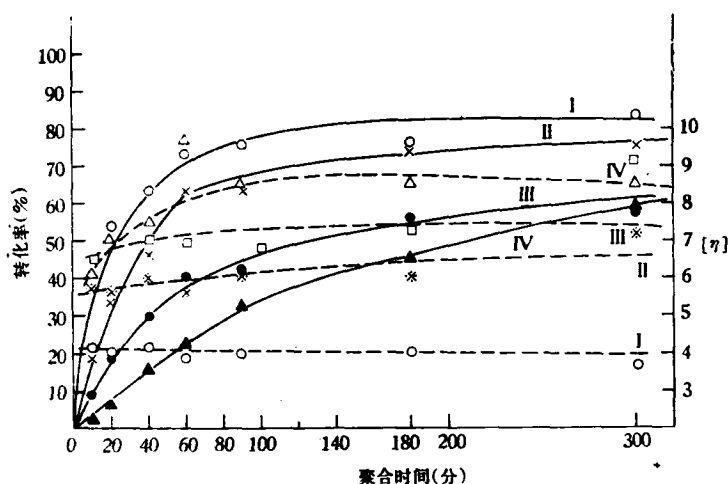


图 5 聚合温度对共聚合的影响

Al/Nd (克分子比) = 15; $Nd/\text{单体} = 5 \times 10^{-4}$ 克分子/克; 丁二烯/戊二烯 = 80/20 (重量比);
聚合温度: I 50°C, II 30°C, III 10°C, IV 4°C

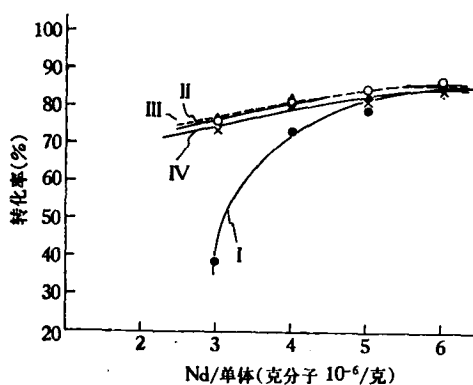


图 6 Al/Nd 克分子比对共聚合活性的影响

Al/Nd : I 10, II 20, III 25, IV 30; 丁二烯/戊二烯 = 70/30 (重量比); 聚合温度: 50°C; 聚合时间: 5 小时

(3) Al/Nd 克分子比变化对共聚合的影响

图 6 看出,随着 Al/Nd 克分子比的增大,聚合活性增大,但 Al/Nd 克分子比在 20—

30 范围内活性变化不是太大。

(4) 共聚物的表征

从戊二烯-丁二烯共聚物及聚戊二烯与聚丁二烯的共混物的动态曲线可知,共混物有两个玻璃化转折点,即 -98°C 及 -33°C , 而共聚物只有一个玻璃化转折点,即 -63°C (升温法)或 -46°C (降温法)。因而证明共聚合所得产物是共聚物而不是均聚物的混合物。

表 2 表明,共聚物中各级分的光密度比 $D_{1380}\text{ 厘米}^{-1}/D_{1450}\text{ 厘米}^{-1}$ 在误差范围内是一致的,而共混物各级分的光密度比 $D_{1380}\text{ 厘米}^{-1}/D_{1450}\text{ 厘米}^{-1}$ 差别较大,因而证明共聚合所得产物是共聚物。

表 2 戊二烯-丁二烯共聚物及二者均聚物的共混物不同级分的红外光谱数据 (丁二烯/戊二烯 = 80/20 重量比)

类 别	共 聚 物			共 混 物		
沉淀分级的级分	1	2	3	1	2	3
$D_{1380}\text{ 厘米}^{-1}/D_{1450}\text{ 厘米}^{-1}$	0.436	0.406	0.436	0.500	0.396	0.153

戊二烯均聚物的结构

戊二烯在聚合时可以通过 1, 2-、3, 4-或 1, 4-加成,又含有不对称碳原子,故可生成不少于 11 种立体的结构异构体。目前,用 Ziegler-Natta 型催化剂已制备出下面四种规整度很好的聚戊二烯:全同反-1, 4 聚戊二烯^[12];全同顺-1, 4 聚戊二烯^[20];间同顺-1, 4 聚戊二烯^[21]和间同反-1, 2 聚戊二烯^[22]。

我们用 $\text{NaCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系所得戊二烯聚合物的红外光谱如图 7 所示。

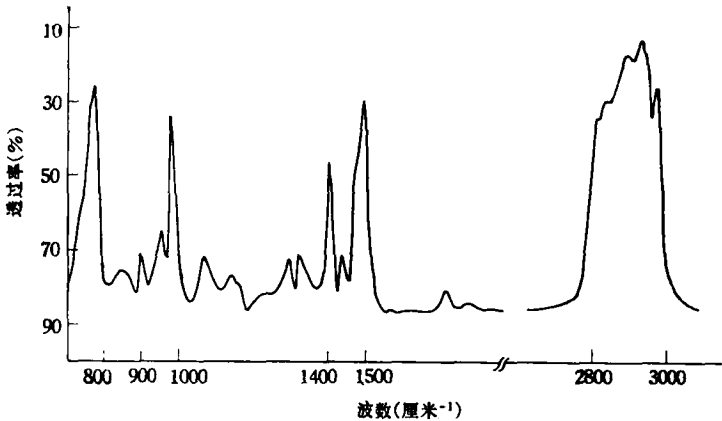


图 7 聚戊二烯的红外吸收光谱图

从图 7 可见在 750 厘米^{-1} 处有一强的吸收峰 (是由于在顺-1, 4 或侧链顺-1, 2 构型中 -CH=CH- 基 H 原子的面外变形振动所致)。在 970 厘米^{-1} 处也有一强的吸收谱带,它是反-1, 4 和侧链上反-1, 2- -CH=CH- 基 H 原子面外变形振动的特征吸收谱带。在

910, 990 厘米⁻¹ 处 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} \right)$ 基中 H 原子的面外变形振动) 没有吸收谱带, 因而可以确定我们所得聚合物没有 3,4 加成(核磁共振谱也证明了这点)。

通过上面分析知道, 仅用红外光谱很难精确测定戊二烯聚合物的微观结构, 而只能测出顺-1,4/反-(1,4 + 1,2) 的比值。

用核磁共振谱可以计算 1,4 和 1,2 链节的比值。NdCl₃-C₂H₅OH-Al(C₂H₅)₃ 催化剂所得聚合物的核磁共振谱如图 8 所示。从图 8 可见在 0.95 ppm 周围有一双峰, 距离约为 6cps, 它是由于顺-1,4 和反-1,4 的甲基质子引起的。在 1.65 ppm 附近也有一双峰, 它是反-1,2 和顺-1,2 甲基质子引起的。利用核磁谱求 0.95 ppm 峰面积与 1.65 ppm 峰面积的比值可以确定 1,4 和 1,2 链节的比例。

把红外和核磁分析结合起来, 可以计算戊二烯聚合物的微观结构。几个样品的分析结果列于表 3。

表 3 聚戊二烯微观结构分析数据

编 号	实 验 条 件*	顺-1,4(%)	反-1,4(%)	反-1,2(%)
1	NdCl ₃ -C ₂ H ₅ OH-Al(C ₂ H ₅) ₃	71.0	10.1	18.9
2	NdCl ₃ -C ₂ H ₅ OH-Py-Al(C ₂ H ₅) ₃	68.0	10.0	22.0
3	Nd(naph) ₃ ** - Al(i-C ₄ H ₉) ₃ -Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃	72.5	6.2	21.3

* 催化剂各组分添加顺序。

** 环烷酸钕。

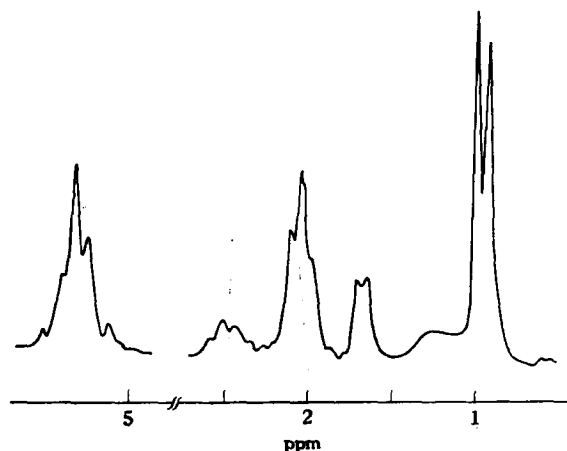


图 8 聚戊二烯的核磁共振谱图

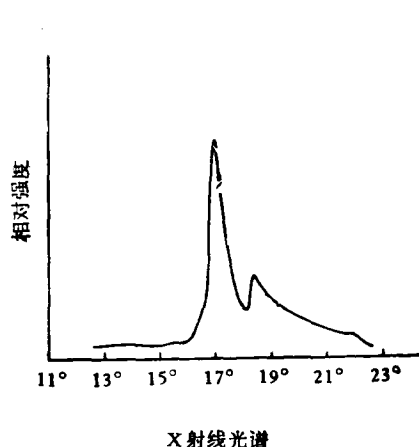


图 9 聚戊二烯的 X 射线谱图 (CuK_α)

NdCl₃-C₂H₅OH-Al(C₂H₅)₃ 催化体系所得戊二烯聚合物的 X 射线谱如图 9 所示。从图 9 看出聚合物的结晶度不是太高, 主要是顺-1,4 含量不是很大, 与文献^[19]上全同或间同顺-1,4 聚戊二烯的 X 射线谱比较, 可以认为我们所得聚戊二烯是顺-1,4 全同构型。

致谢: 本所杨吉坡, 朱晋昌, 孝延文, 莫志深, 余赋生等同志协助结构和性能测试, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 彭周人, 陈武锋, 石油化工, 1, 33(1974).
- [2] Fielding-Russell, G. S., *Rubber Chem. Technol.*, 43(4), 771 (1970).
- [3] Carbonaro, A., Zamboni, V., Novajva, G. and Dallasta, G., *Rubber Chem. Technol.*, 46(5), 1274 (1973).
- [4] Ciampelli, F., Porri, L., *Europ. Polym. J.*, 3, 353 (1967).
- [5] Imomata, J., et al., *Makromol. Chem.*, 135, 113 (1970).
- [6] Entezami, A., Kaempf, B., *Bull. Soc. Chem. Tran.*, 1972, 1520.
- [7] Рафи́ков, С. Р., Панасенко, А. А. и Моноков, Ю. Б., *Высокомо́л. Соед.*, (Б) 19(9), 656(1977).
- [8] Porri, L., Corato, A. and Natta, G., *Europ. Polymer J.*, 5, 1 (1969).
- [9] Natta, G., Porri, L., *Advances in Chemistry Series*, 52, 24 (1966).
- [10] Natta, G., Porri, L., Carbonaro, A. and Stoppa, G., *Makromol. Chem.*, 77, 114 (1964).
- [11] Bujadoux, K., Jozepovniez, J. and Neel, J., *Europ. Polym. J.*, 6, 1233 (1970).
- [12] Natta, G., Porri, L., *J. Polymer Sci.*, 51, 463 (1963).
- [13] Porri, L., Carbonaro, A. and Ciampelli, F., *Makromol. Chem.*, 61, 90 (1963).
- [14] Zachoval, J., Křepelka J. and Klimava, M., *Collect. Czech. Chem. Communi.*, 37(10), 3271 (1972).
- [15] Farina, M., Pedretti, U., Gramegna, M. T. and Audisio, G., *Macromol.*, 3(5), 1 (1970).
- [16] Throckmorton, M. C., *U.S. Pat.*, 3,657,205 (1972).
- [17] Dale, J., *J. Chem. Soc.*, 1961, 910.
- [18] Kyliarides, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 36, 996 (1919).
- [19] Taylor, M. D., Cartes, O. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 387 (1962).
- [20] Natta, G., Porri, L., Stoppa, G., Allogra, G. and Ciampelli, F., *J. Polymer Sci.*, B 1, 67 (1961).
- [21] Natta, G., Porri, L., *Makromol. Chem.*, 51, 229 (1962).
- [22] Natta, G., Porri, L., *Europ. Polym. J.*, 1, 81 (1965).

PRELIMINARY INVESTIGATION ON POLYMERIZATION OF 1,3-PENTADIENE WITH RARE EARTH COORDINATION CATALYST

Xie De-min, Zhong Chong-gi, Yuan Nai-ai, Sun Yu-fang,
Xiao Shu-xiu and Ouyang Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

1,3-Pentadiene prepared from acetylacetone in our laboratory contained 91.7% *trans*- and 8.3% *cis*-isomers. Homopolymerization of 1,3-pentadiene and its copolymerization with butadiene were carried out with heterogeneous catalysts prepared from $\text{NdCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in hydrocarbon solvent. The results obtained showed that only *trans*-isomer of 1,3-pentadiene can be polymerized with these catalyst to high molecular weight polymer with high conversion. The structure of the polypentadiene has been examined by IR, NMR and X-ray spectra. It was found that the polymer contains predominantly *cis*-1,4-unit with isotactic configuration and exhibits crystallinity. The data obtained by IR and dynamic mechanical method indicated that the product of copolymerization by above mentioned catalyst system is a random copolymer.