

·研究简报·

4f 金属化合物催化苯乙烯和双烯烃的共聚

——共聚反应的主要特征和聚合物的表征*

金鹰泰 李刚 李学 王丕新 张喜田 裴奉奎

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 4f 金属化合物、稀土催化剂、苯乙烯和双烯烃共聚、异戊二烯、丁二烯、嵌段共聚物

在配位聚合反应的研究中, 值得注意的研究课题之一是将稀土催化剂引入到苯乙烯和双烯烃的共聚反应。这一新课题的研究不仅对阐明 4f 金属配位聚合反应机理, 且对开发新型稀土催化剂和共聚物, 都有重要意义^[1]。例如, 共聚物中顺式-1, 4 含量的多少, 对它们的各种性能有明显的影

响。我们曾用 $(CF_3CO_2)_3Nd \cdot H_2Al_2Et_4 \cdot 4THF$ 双金属配合物催化剂合成出苯乙烯和丁二烯及苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物, 但在这些共聚物中, 主要含有反式-1, 4 双烯烃链

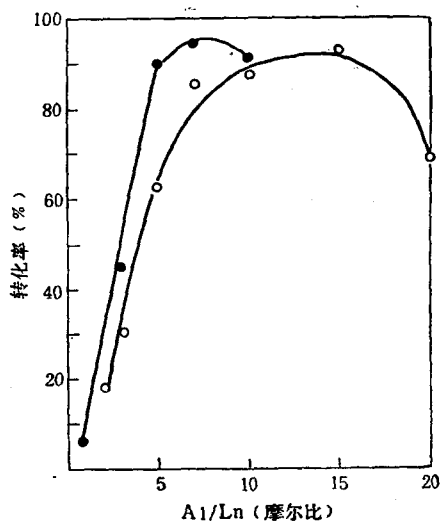


图1 Al/Ln 对催化活性影响

(A) —○—用 $(CF_3CO_2)_3Nd-(C_8H_{17})_3Al-(CH_3)_3CCH_2Br$ 催化体系共聚 St 和 Bd 的结果, (B) —●—用 $(CF_3CO_2)_3Nd-(CH_3)_3Al-(CH_3)_3CCH_2Br$ 催化体系共聚 St 和 Ip 的结果;

(C) 聚合条件: 50°C 下 8 h, 其它条件见文献[3]。

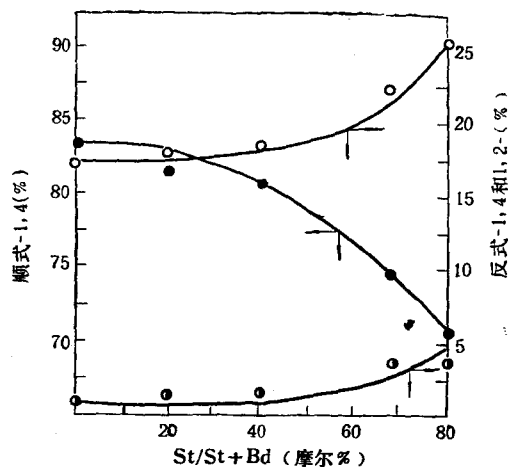


图2 St/St-Bd 与微观结构关系

—○—反式-1,4; —●—1,2; 催化体系和聚合条件同图1 (A) 和 (C)。

* 1990年4月20日收到。

节^[2]。迄今为止,文献上用 4f 金属化合物催化剂,获得含高顺式-1,4 双烯烃和苯乙烯共聚物的结果,报道甚少。

本文简要地介绍用新的稀土催化体系-4f 金属化合物 (Ln)-烷基铝化合物 (Al)-其它组分 (X)^[3], 研究苯乙烯 (St) 和双烯烃[异戊二烯 (Ip) 和丁二烯 (Bd)] 的溶液共聚合反应的主要特征与表征聚合物的主要结果。

实验结果表明,聚合规律几乎完全不同于 Ip 和 Bd 的均聚规律。例如,在 St 和 Bd 共聚反应中,最佳活性出现在 Al/Ln = 15 (摩尔比), 当 Al/Ln > 15 时其活性明显下降;在 St 和 Ip 的共聚反应中最佳活性则出现在 7 左右(图 1)^[4,5]。又如,不同烷基铝对

聚合活性有相反的影响。在所使用的七种烷基铝中, $(C_8H_{17})_3Al$ 对 St 和 Bd 共聚有最大活性, Me_3Al 则对 St 和 Ip 共聚有最大活性,而通常在 Ip 和 Bd 均聚中, Et_3Al 和 $(i-Bu)_3Al$ 活性最佳^[6]。

用 $(CF_3CO_2)_3Nd-(C_8H_{17})_3Al-(CH_3)_3CCH_2Br$ 催化体系,进行 St 和 Bd 共聚结果表明,当 St/St + Bd (摩尔%) 比由 10 增加到 80 时,共聚合活性有下降的趋势,共聚物中 St 含量(摩尔%)由 8.3 增加到 79.8, Bd 部分的顺式-1,4 含量明显下降(图 2)。

总的实验结果表明,采用本文的新型稀土催化剂体系,在各种聚合条件下,如改变烷基铝和其它组份 (X) 等方法,可获得特性粘数为 0.1—1.20 (dl/g), 凝胶含量为 4.0—4.5%, 顺式-1,4 Bd 含量为 22.0—97.7%, St 含量为 8.3—79.8 (摩尔%) 的共聚物。

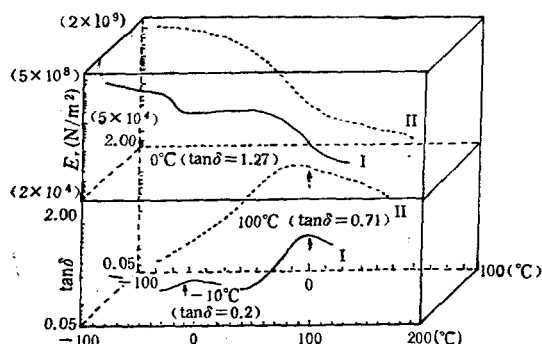


图 3 St 和 Bd 共聚物的动态力学图 I: PSt 和 PBd (1:1, Wt) 混合物, II: 共聚物, 催化体系和聚合条件同图 2。

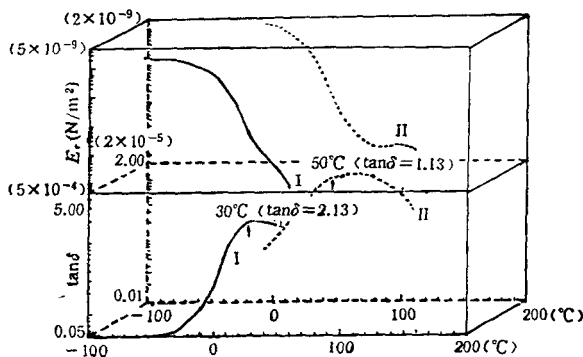


图 4 St 和 Ip 共聚物的动态力学图 I: St/Ip = 1.0, II: St/Ip = 1.47 (摩尔比); 催化体系和聚合条件同图 1(B) 和 (C)。

在这些共聚物中, 以下两种聚合物用 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 以及动态力学方法表征结果表明, 均属嵌段共聚物, 其中动态力学实验结果示于图 3 和图 4。IR 分析结果在 550 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 而没有出现 542 cm⁻¹ 和 560 cm⁻¹ 处吸收峰^[7]。NMR 详细

结果将在下报发表。

参 考 文 献

- [1] 小林英一, 日本旭硝子工业技术奖励会研究报告, 1984, 45, 153.
- [2] Jin Y. T., Li X. M., Lin Y. H., Jin S. C., Shi E. D. and Wang M. Y., Chinese Science Bulletin, 1989, 34, 390.
- [3] 金鹰泰、李 刚、李 学、王丕新、裴奉奎, 中国专利, 申请号: 90104210.2.
- [4] 金鹰泰、李兴民、孙玉芳, 高分子通讯, 1984, (5), 352.
- [5] 金鹰泰, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 1980, p. 150.
- [6] 金鹰泰、张喜田、裴奉奎、吴越, 中国稀土学报, 79, (1).
- [7] 曾焕庭, 合成橡胶工业, 1987, (2), 56.

COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIENES CATALYZED BY 4f METAL COMPOUNDS

—Some Features of Copolymerization and Characterizations of the Polymers

JIN Yingtai, LI Gang, LI Xue, WANG Peixin, ZHANG Xitian and PEI Fengkui

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

A new rare earth catalyst system was found in our laboratory. Not only styrene and isoprene are copolymerized but also styrene and butadiene are copolymerized with the new catalyst system—4f metal compounds—alkyl aluminium compounds—other components. The copolymers are characterized as the block copolymers containing 4.0—4.5(%) gels, 22.0—97.7(%) cis-1,4-contents and 8.3—79.8 (mol%) styrene contents by means of IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and Dynamic mechanic properties.

Key words 4f metal compounds, Rare earth catalyst, Copolymerization of styrene and dienes, Isoprene, Butadiene, Block copolymers