

4f 金属化合物催化苯乙烯和双烯烃的共聚 II. 苯乙烯和丁二烯共聚合的研究*

王丕新 金鹰泰** 裴奉奎 景风英 孙玉芳

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

用新型稀土催化体系 $L_3L_n nL' - RX - R_m'AlH_{3-m}$ 对苯乙烯和丁二烯共聚合反应进行了系统地研究. 探讨了配位基团、稀土元素、烷基铝和第三组份等因素对共聚合反应活性、聚合物的分子量以及立体规整性的影响. 用 $^{13}C-NMR$ 方法解析了共聚物的序列结构. 计算了苯乙烯与丁二烯的三种微观结构的链接几率, 并以 π -烯丙基机理和返扣配位机理, 对一些实验结果进行了定性的解释.

关键词 稀土催化剂、苯乙烯和丁二烯共聚、共聚合活性、共聚物序列分布、立体规整性

稀土配位催化剂的显著特点之一是使双烯烃聚合物立体规整性高. 利用稀土催化剂的这一特性, 进一步提高苯乙烯 (St) 和丁二烯 (Bd) 共聚物中 Bd 链节的顺式-1,4 含量, 改进商品化的 SBR (丁苯橡胶) 的生热高、弹性差和耐寒性差等缺点, 是值得注意的研究课题之一.

本文在前文^[1]的基础上, 采用 $L_3L_n nL' - RX - AlR_m' H_{3-m}$ 催化体系^[2], 系统地研究了各种钆化合物、不同稀土、不同烷基铝、第三组份、聚合温度以及单体配料比对 St 和 Bd 共聚的影响, 并深入研究了共聚物的序列分布, 用返扣配位机理解释了共聚物立体规整度的改变原因.

1. 不同配体钆化合物对共聚的影响

由表 1 可见, 在相同条件下, 无论催化剂活性还是共聚中顺式-1,4 和 St 含量, 均以 CF_3CO_2- 为配体的钆化合物呈现最佳聚合行为, 而在双烯烃均聚中具有较高活性的 $(C_7H_{15}O_2)_3Nd$ 等^[3] 则具有极低活性.

2. 不同烷基铝对共聚的影响

选择七种烷基铝在相同条件下研究共聚的结果表明, 共聚合活性按下列顺序下降:



共聚物的微观结构和分子量改变较大 (表 2).

* 1992 年 2 月 9 日收到; ** 通讯联系人

Tab.1 Effect of ligands on copolymerization

Nd (ligand) ₃	Conversion (%)	Cis-1,4 (%)	St (mol %)
(naph) ₃ Nd	2.5	86.3	5.1
(CF ₃ CO ₂) ₃ Nd	66.3	97.8	32.7
(P ₅ O ₇) ₃ Nd	34.5	87.7	21.5
NdCl ₃ · 3i-PrOH	42.5	85.4	27.5
NdCl ₃ · 2THF	39.8	88.1	28.7
(C ₇ H ₁₅ CO ₂) ₃ Nd	5.0	79.8	12.1

Conditions: [Nd] = 3×10^{-2} mol/l, [St] = 0.1g/ml, [Bd] = 0.1g/ml, Al/Nd=15(molar ratio), (i-Bu)₃ Al, Br/Nd=3(molar ratio), C₅H₁₁Br, 50 °C, 7h

Tab.2 Effect of RnAlH₃-_n on copolymerization

Alkyl aluminum	Conversion (%)	Cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	1,2- (%)	η (dl/g)
Me ₃ Al	43.7	81.7	13.6	4.7	0.12
Et ₃ Al	37.5	—	—	—	—
(i-Bu) ₃ Al	68.8	97.8	1.8	0.4	0.19
(Oct) ₃ Al	82.5	77.4	17.0	5.6	0.20
Et ₂ AlH	35.7	—	—	—	—
(i-Bu) ₂ AlH	31.5	63.2	30.3	6.5	0.05
Et ₂ AlCl	27.6	—	—	—	—

Conditons: (CF₃CO₂)₃Nd, C₅H₁₁Br Al/Nd=10, 8h others are the same as table 1

3. 第三组份对共聚的影响

本文体系在没有第三组份的存在下, 不能引起共聚反应, 所以选择较好的第三组份尤为重要. 选择七种第三组份研究结果表明, C₅H₁₁Br 的活性最佳, PhCH₂Cl 无活性, Et₂AlCl 虽然聚合活性较低, 但由此获得的共聚物的特性粘数较高. 对共聚物顺式-1,4 含量有明显影响 (表 3).

Tab.3 Effect of the third components on copolymerization

Third components	Conversion (%)	η (dl/g)	Cis-1,4 (%)
C ₅ H ₁₁ Br	81.3	0.21	74.4
Ph ₃ CCl	21.1	0.31	—
PhCH ₂ Cl	0	0	0
Et ₂ AlCl	22.5	2.33	92.4
AlCl ₃	23.8	1.20	84.7
SnCl ₄	77.5	0.28	13.5
HSiCl ₃	20.0	1.44	93.2

Conditions: (Oct)₃Al, others are the same as table 1

鉴于上述, 选用 $C_5H_{11}Br$ 研究 Br/Nd 摩尔比对聚合活性和分子量影响的结果, 在较宽的范围内 Br/Nd 对其活性几乎无影响, 但所得共聚物的分子量随着 Br/Nd 增加而降低 (图 1)。

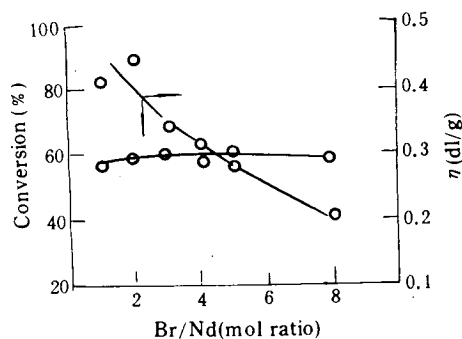


Fig.1 Effect of Br/Nd on conversion and intrinsic viscosity (η)
Condition: $(i-Bu)_3Al$, 7h. others are the same as table 2

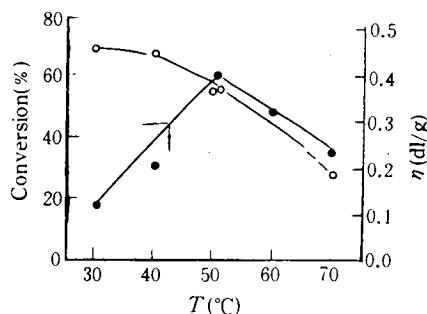


Fig.2 Effect of temperature of copolymerization on conversion and η
Condition are the same as Fig.1

4. 聚合温度对共聚的影响

由图 2 可见, 随着聚合温度的升高先是共聚合活性增加, 达到 $50^\circ C$ 活性最高, 以后活性降低, 而共聚物的分子量随着聚合温度升高一直下降。

5. 单体配料比对共聚的影响

随着单体配料比中 St 含量的增加, 共聚物中 St 含量增加 (图 3)。

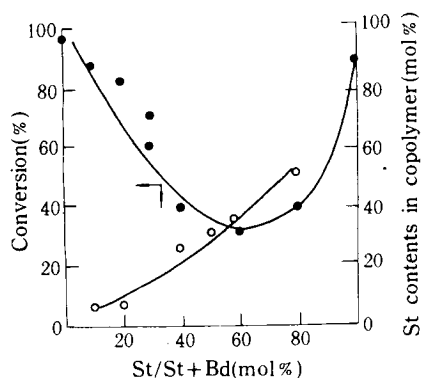


Fig.3 Effect of monomer composition in the feed on conversion and St contents in copolymer
Condition: $50^\circ C$, others are the same as Fig.2

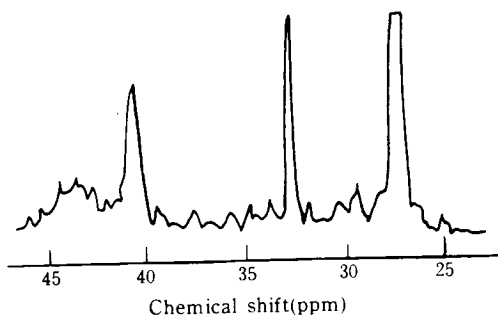


Fig.4 ^{13}C -NMR spectrum of the aliphatic carbons in copolymer

6. 共聚物的序列分布

参照文献^[4,5]对共聚物中 St 含量为 27.5% 的样品在 ^{13}C -NMR 谱中饱和区的谱峰进行了归属 (图 4、表 4) 并按各谱峰的相对强度对共聚物链中顺式-1,4(C), 反式

Tab.4 Signal assignment of aliphatic carbons in the Bd-St copolymer

Chemical shift (ppm)	Group	Sequence	Chemical shift (ppm)	Group	Sequence
24.94	CH ₂	C*-V	39.37	CH	V*-S
25.24	CH ₂	C*-S	39.54	CH	S-T*
27.38	CH ₂	C(T)-C*-C(T)	40.44	CH, CH ₂	S*-V, V*-V
29.33	CH ₂	T*-V	41.13	CH, CH ₂	S(v)-C*-S
30.44	CH ₂	T*-S	41.42	CH ₂	S-V*
31.80	CH ₂	S(v)-V-C*	41.82	CH ₂	V*-V
32.64	CH ₂	C(T)-T*-C(T)	42.49	CH	V*-V, S*-S
33.72	CH ₂	V-C*	43.17	CH	S-S*
34.50	CH ₂	C(T)-V*-V(S)	43.37	CH, CH ₂	C(T)-V*-C
34.79	CH ₂	C(T)-V*-C(T)	44.24	CH, CH ₂	C(T)-S*-C
35.76	CH ₂	S-V*	45.32	CH, CH ₂	S*-C, S*-T
37.42	CH ₂	C(T)-S*-V(S)	45.80	CH, CH ₂	S-S*
39.18	CH, CH ₂	V*-S, V*-V, V*-S			

Tab.5 Peak intensity and its ratio of the Bd-St copolymer

Sequence	Chemical shift (ppm)	Relative peak intensity
a S-C*	35.76	117
C*-S	25.24	103
b S-T*	39.57	96
T*-S	30.44	139
c S-V*	41.42	170
V*-S	39.37	152
d C(T)-C*-C(T)	27.38	18261
V-C*	33.72	171
C*-V	24.94	90
e C(T)-T*-C(T)	32.64	2447
V-T*	39.18	128
T*-V	24.33	221
f C-V*, T-V*	34.50	118
C-V*, T-V*	34.79	149
V-V*	41.81	183

Ratio of peak intensity	St content in monomer (mol %)	St content in copolymer (mol %)
a : b : c : d : e : f		
(CF ₃ CO ₂) ₃ Nd 28 30 42 84 13 3	34.1	27.5
(acac) ₂ Ni 45 31 24 91 6 3	50	21.2
(benzoate) ₂ Ni 41 31 24 91 6 3	60	21.9

-1,4(T), 1,2(V) 及 St(S) 四种结构单元的键接几率进行了分析 (表 5), 其中 a, b 和 c 分别代表 St-Bd 链节中 St 与 C、T、V 结构的键接几率, d, e. 和 f 分别表示 Bd-Bd 链节中各结构的键接几率. 由表 5 可见, 在前者中 c 占 28%, 而在后者中 c 占 84%, 即在共聚物链节中, St 链节的存在导致 Bd 链节中顺式含量的降低, 同时 T 和 V 含量升高. 其原因在下面讨论. 值得注意的是用本文体系合成的某些共聚物, St 被引入后, V 结构所占几率较大 (42%), 即 St 和 V 结构结合的几率较大. Kobayash: 等^[6]报道的镍催化体系其几率只有 24% (见表 5). 这一结构特征对共聚物的某些性能, 如抗湿滑和降解会有什么样的影响, 有待进一步探讨.

7. 共聚合反应机理的初步研究

本体系对 Bd 的均聚有较好的活性并获得高顺式 -1,4 聚合物, 其活性大于 St 均聚 (见图 3). 不同稀土对共聚合活性的大小按下列顺序下降 (图 5):

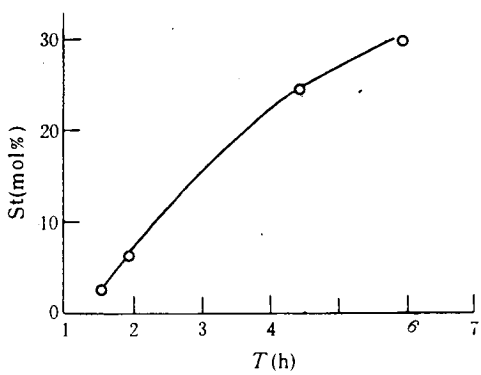
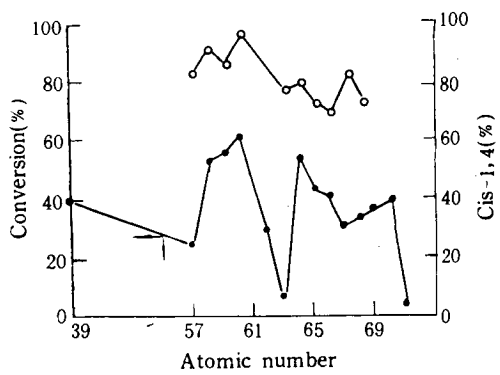
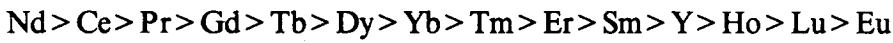


Fig.5 Effect of rare earth on conversion and microstructure
Condition: $[\text{St}] = [\text{Bd}] = 0.1\text{g/ml}$.
others are the same as Fig.3

Fig.6 Relation between the times of polymerization and the St in copolymer, conditions are the same as Fig.5

其中钐和铕体系分别由原来的浅黄和粉红色变为深红和黄色, 具二价颜色, 镱体系由无色变为浅黄色, 不具二价特征的黄绿色, 其余稀土不改变颜色. 聚合时间和共聚物中 St 含量的关系表明 (图 6), 反应初期很少的 St 结合到共聚物中, 即本体系优先引发 Bd 的聚合, 采用积分方法^[7]计算竞聚率结果, $r_{\text{St}} = 0.71 (\pm 0.05)$, $r_{\text{Bd}} = 1.25 (\pm 0.05)$. 由以上结果按照本文著者提出的稀土 π -烯丙基配位机理^[8], 单体 Bd 首先配位于中心

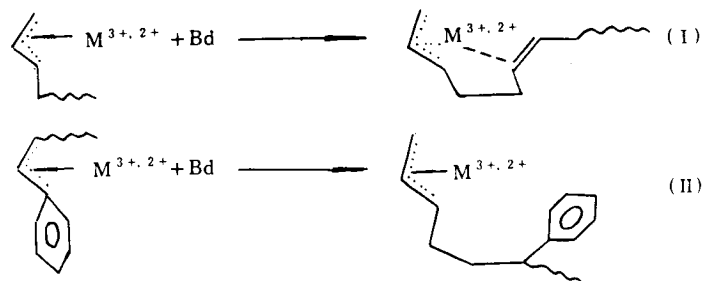


Fig.7 Mechanism of the copolymerization

稀土离子(M)并引发聚合(图 7)。St 对 Bd 链节结构的影响可用返扣配位机理^[9]进一步解释。如果前末端 Bd 和中心离子返扣配位,易于生成顺式结构,则在 Bd-Bd 链节中顺式含量较高(图 7-I),若前末端为 St 链节,可以认为有较大的配位能力,但同时由于苯环的较大空阻,不易形成返扣配位,导致顺式含量降低,T 和 V 增加(图 7-II)。但,因为稀土离子半径大配位数多,在适当的条件下,不受大配体苯环的影响仍获得高立体规整性共聚物也是可能的。

参 考 文 献

- [1] 金鹰泰、李 刚、李 学、王丕新、张喜田、裴奉奎, 高分子学报, 1991, (3), 361
- [2] 金鹰泰、王丕新、李 刚、张喜田、裴奉奎、李 学, 中国专利, 公开号: CN1057058A
- [3] 金鹰泰、郑玉莲, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1983, 21, 47; *Chem. Abstr.*, 101, 153248r
- [4] 彭勤纪、王金良、陈伟洁、余丰年, 波谱学杂志, 1988, 5(3), 223
- [5] Sato, H., *Macromolecules*, 1990, (7), 2418
- [6] Kobayashi, E., Furukawa, J., Ochiai, M., Tsujimoto, T., *Eur. Polym. J.*, 1983, 19(10/11), 871
- [7] 应圣康、余丰年, 共聚合原理, 化学工业出版社, 第一版, 北京, 1984, 153
- [8] Jin Yingtai, Zhang Xitian, Pei Fengkui, Wu Yue, *Chin. J. Polym. Sci.*, 1990, 8(2), 121, *Chem. Abstr.*, 114, 164870g
- [9] Furukawa, J., *Pure and Appl. Chem.*, 1975, (42), 495

COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIENES CATALYZED BY 4f METAL COMPOUNDS

II. STUDIES ON COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND BUTADIENE

WANG Pixin, JIN Yingtai, PEI Fengkui, JING Fengying, SUN Yufang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

A new rare earth catalyst system suitable for preparing bi- and ter-copolymers of styrene(St) and conjugated dienes has been reported first in our laboratory. In this paper, the copolymerization of St and butadiene(Bd) with the $L_3Ln \cdot nL' - RX - R'_m AlH_{3-m}$ catalyst system was further studied in detail on the effects of ligands, rare earths, alkyl aluminums, the third components etc. on the copolymerization activities, molecular weight and stereospecificities of the copolymers. The sequence structures of the copolymer were thoroughly investigated by ^{13}C -NMR spectrum. Some of the experimental results were tentatively explained by the mechanisms of π -allyl and back-biting coordination.

Key words Rare earth catalyst, Copolymerization of styrene and butadiene, Copolymerization activity, Sequence structure, Stereospecificity