

## 四价钼催化体系合成高乙烯基聚丁二烯的研究\*


杨玉伟 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛)

五价钼催化体系用于1, 2-聚丁二烯的合成已有较多的报道<sup>[1-4]</sup>。本工作在以前研究结果的基础上,对四价钼体系催化丁二烯的聚合规律进行了初步研究。

聚合操作在严格的除氧和去水的气氛下进行,聚合产物的分析同前报<sup>[5]</sup>。除特殊指明者外,聚合条件均为 Mo/Bd = 2.0 × 10<sup>-4</sup> (摩尔比), 50℃, 聚合7小时。

### 1. 阴离子对聚合的影响

以 (i-Bu)<sub>2</sub>AlO  为助催化剂,考察不同 Al/Mo 值时与钼结合的阴离子对聚合的影响,结果分别示于图1和图2。由图1可见,与 Mo 原子结合的阴离子为乙氧基或乙

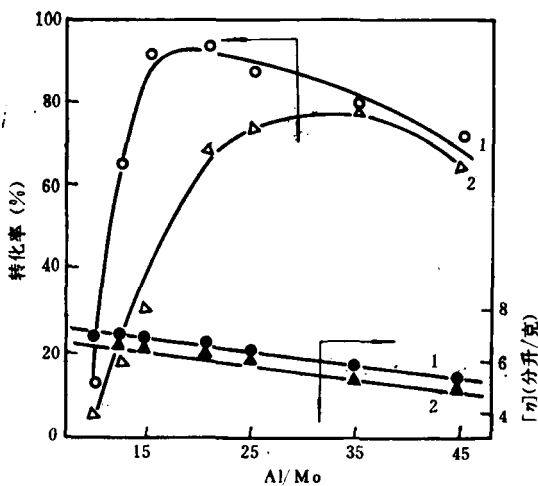



图1 阴离子类型对催化活性和分子量的影响  
1— MoCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; 2— MoCl<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

酸基的催化体系都具有很高的活性,且后者的活性大于前者。同时转化率随 Al/Mo 值的变化规律也大体相同,只是出现最大转化率的 Al/Mo 值因阴离子类型的不同而异。阴离子类型对分子量的影响甚微,但两者的分子量都是随 Al 用量的增加而降低,这与一般 Ziegler-Natta 型催化剂中的烷基铝化合物是一种链转移剂的想法相一致。

图2则表明,当 R 基为 -NO<sub>2</sub> 时,体系的催化活性很小,这可能与吸电子

\* 1985年6月26日收到。系中国科学院科学基金资助课题。

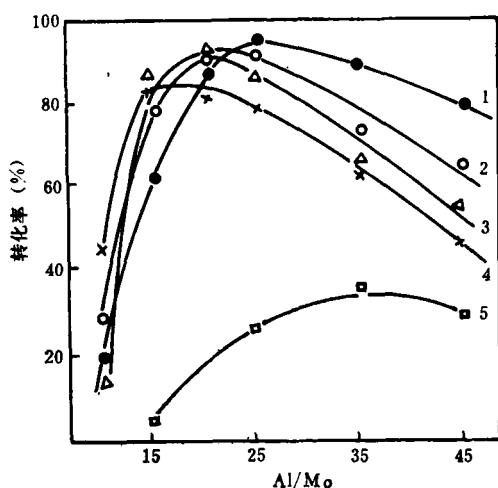


图2  $\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2$  中 R 基类型和其碳原子数与催化活性的关系

1—R 为  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ; 2—R 为  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ; 3—R 为  $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ;

4—R 为  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ; 5—R 为  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

$-\text{NO}_2$  基的存在有关。其他 R 基的类型和其碳原子数对  $\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2$  的催化活性无明显影响。

## 2. $(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}$ 中 R 基对聚合的影响

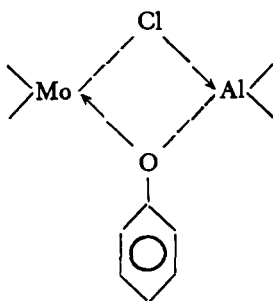
以  $\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COO})_2$  为主催化剂, 考察助催化剂中取代基对催化活性的影响









(1) R 为烷基: 当 R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、仲戊基、异戊基、正辛基、正壬基以及正癸基时,  $\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COO})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}$  体系的催化活性非常低。在  $\text{Mo}/\text{Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}/\text{Mo}$  值分别为 10、20、30 的条件下, 聚合 7 小时, 几乎无聚合物生成, 表明主、助催化剂不能相匹配, 这与五价钼体系的结果不同<sup>[6]</sup>, 其原因尚待研究。

(2) R 为  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$  ( $\text{R}'$  为烷基或芳基): 当  $\text{R}'$  为  $\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$  等基团时, 在上述同样聚合条件下, 仍不能引发丁二烯发生聚合反应, 表明

$\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COO})_2$  与  $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$  组成的体系无催化活性。

(3) R 为 Ar (Ar 为芳基):  $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_5$  与  $\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2$  或  $\text{MoCl}_2(\text{OR})_2$  组成的体系所以表现出很高的活性, 可作如下解释。  $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_5$  与  $\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2$  或  $\text{MoCl}_2(\text{OR})_2$  反应生成的活性种结构可示意地表示如下:



—O—系大  $\pi$  富电的亲核基团, 通过与缺电子过渡金属钼原子上未成键  $d$  轨道的共轭效应, 导致  $d$  轨道电子云密度增加. 同时—O—基的空反键轨道接受钼原子上未发生杂化轨道上的电子形成反馈配位键, 结果加强了 Mo 与苯氧基之间的结合力, 使活性种易于形成, 其数目增多, 结构趋于稳定, 存在寿命加长. 为了证实这种看法的正确性, 我们分别用  $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$ —NO<sub>2</sub>、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$ 、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$ CH<sub>3</sub> 与  $\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{COO})_2$  组成催化体系来考察其对丁二烯聚合的催化活性, 结果如图 3 所示. 该图表明, Ar 为——NO<sub>2</sub> 时, 体系仍无活性, 其原因就在于—NO<sub>2</sub> 为强吸电子基团, 导致中心钼原子上的电子云密度降低, 使活性种难于形成, 所以无催化活性. 与此相反, Ar 为—CH<sub>3</sub> 时的活性大于—, 显然是因推电子基—CH<sub>3</sub>.

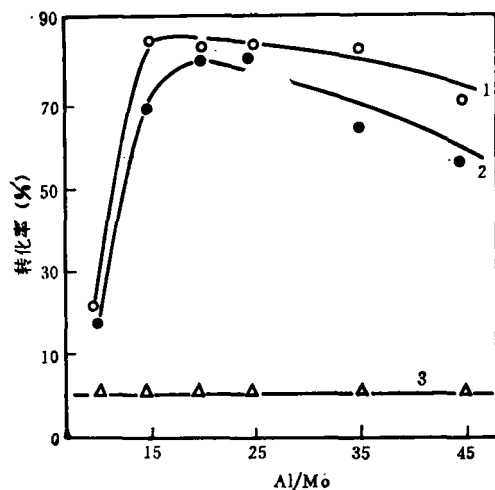
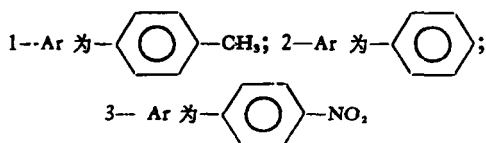


图 3  $(i\text{-Bu})_2\text{AlOAr}$  中 Ar 基对催化活性的影响



的存在所致。上述实验结果不仅对探讨聚合机理有一定的意义, 而且也为寻找高活性的助催化剂提供了某些启示。

### 3. 温度对聚合的影响


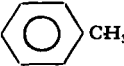

在 40—60°C 范围内, 考察了聚合温度对  $\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COO})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$   体系催化丁二烯聚合的影响 (见图 4)。40°C 时, 反应 24 小时, 丁二烯的转化率尚不到 70%, 而聚合温度提高到 50°C, 反应 5 小时, 转化率就可高达 80% 以上, 但温度再提高到 60°C, 转化率反而下降, 表明本体系最佳反应温度为 50°C 左右。聚合物的分子量随温度的升高而降低, 分子量的分布则随温度的升高而变宽 (见表 1)。

表 1 GPC 法测出的分子量及其分布

催化体系	温度(°C)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
$\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{COO})_2-$ $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$ 	40	171	64	2.7
	50	159	54	3.1
	60	158	49	3.2
$\text{MoCl}_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2-$ $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$ 	25	174	64	2.7
	35	183	59	3.1
	70	138	31	4.5

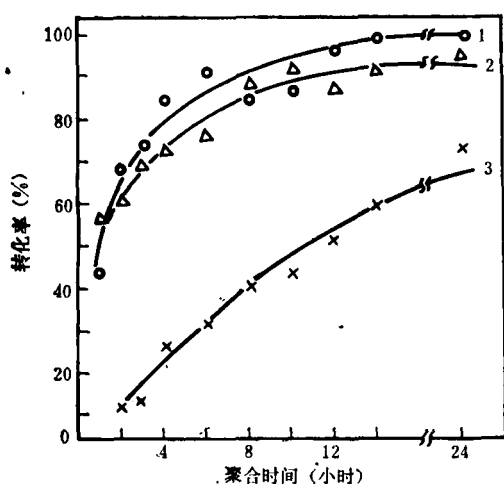


图 4 温度与聚合速度的关系  
 $\text{Al}/\text{Mo} = 15$ ;  $\circ$  50°C,  $\Delta$  60°C,  $\times$  40°C.

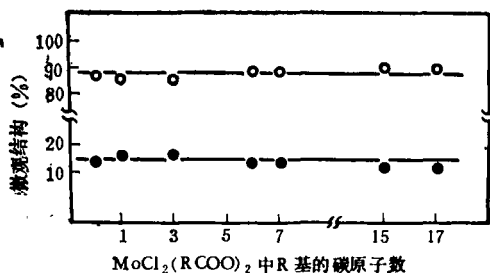


图 5 聚合物的微观结构与 R 基碳原子数的关系 (由红外光谱法测得)

### 4. 聚合物的微观结构


图 5 为  $\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$   体系合成的聚丁二烯的微观结构与 R 基

碳原子数的关系。结果表明, R 基的位阻效应并不影响单体插入到增长链中的方式, 且各种 R 基的催化体系所得聚合物的 1, 2-链节含量均为 85% 左右, 属于高乙烯基聚丁二烯。

由  $^{13}\text{C}$ -NMR 法测出的 1, 2-链节各种立构体的相对含量及其序列分布列入表 2。由表中数据可知, 本催化体系合成的聚丁二烯分子链中 1, 2-链节的各种立构体, 以全同含量较高, 同时各种立构体的序列长度比较均一。

表 2 1, 2-链节各种立构体的相对含量及其序列分布\*

R 基	各立构体含量(%)			立构体的数均和重均序列长度				立构体序列分布	
	全同 P <sub>i</sub>	无规 P <sub>a</sub>	间同 P <sub>s</sub>	$\langle \text{Mi} \rangle_n$	$\langle \text{Ms} \rangle_n$	$\langle \text{Mi} \rangle_w$	$\langle \text{Ms} \rangle_w$	$\frac{\langle \text{Mi} \rangle_w}{\langle \text{Mi} \rangle_n}$	$\frac{\langle \text{Ms} \rangle_w}{\langle \text{Ms} \rangle_n}$
-CH <sub>3</sub>	58	37	5	4.2	1.3	7.3	1.6	1.7	1.2
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	35	5	4.5	1.3	8.0	1.6	1.8	1.2
-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	58	32	10	4.1	1.3	7.3	1.6	1.8	1.2

\* 催化剂为  $\text{MoCl}_5(\text{RCOO})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$   体系

### 参 考 文 献

- [1] Furukawa, J., *Polymer J.*, 1973, (3), 231.
- [2] 倪少儒、唐学明, 高分子通讯, 1982, (5), 362.
- [3] 倪少儒、唐学明, 高分子通讯, 1983, (4), 241.
- [4] 倪少儒、唐学明, 化工学报, 1983, (1), 84.
- [5] 阎春珍、唐学明, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1982, 18, 24.
- [6] 倪少儒、唐学明, 合成橡胶工业, 1985, (2), 88.

## STUDY OF SYNTHESIS OF HIGH VINYL POLYBUTADIENE WITH TETRAVALENT MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

YANG Yuwei and TANG Xueming

(Department of Polymer Engineering, Qingdao Institute of Chemical Engineering Qingdao)

### ABSTRACT

The catalytic behaviour of tetravalent molybdenum catalyst system in the polymerization of butadiene has been studied. The catalyst system is highly active when anions that combined with molybdenum are carboxylic acid group (RCOO-) or alkoxy (-OR) group. Obviously, the variety of substituent R in  $(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}$  has great influence on the catalytic activity. The system is inactive, if the R group is carboxylic acid or alkoxy, while the activity of catalyst system increases if the R group is phenyl or tolyl. The content of 1,2-unit and the molecular weight of polymer decreases while the distribution index increases as polymerization temperature rises.