

· 研究简报 ·

高反式 1, 4-聚异戊二烯合成的新方法*

黄宝琛 贺继东 徐 玲 唐学明

(青岛化工学院高分子材料系, 青岛, 邮政编码: 266042)

· 关键词 反 1, 4-聚异戊二烯、负载型钛催化剂、配位聚合

反 1, 4-链节含量接近 100% 的聚异戊二烯 (TPI) 具有天然杜仲胶或古塔胶的结构和性能, 结晶熔点 60—65℃, 被认为是作为形状记忆功能材料, 如医用矫形材料、各种温敏变形材料的最理想聚合物^[1]。关于 TPI 的合成路线, 国外报道主要有 V 体系 ($\text{VCl}_3/\text{AlEt}_3$ 及其负载改性型) 和 V-Ti 混合体系 ($\text{VCl}_3/\beta\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{VCl}_3\text{-TiO}_2/\text{AlR}_3$ 等)^[2], 前者合成 TPI 仅 1, 4-含量可达 99%, 但聚合收率很低, 一般不到 100—200g TPI/g VCl_3 ; 后者催化活性可比单用 V 系提高几倍至十几倍, 但仅 1, 4-含量不超过 98%。国内也有用 V-Ti 混合体系合成 TPI 的报道^[3]。本工作发现一种负载型钛催化剂和烷基铝组成的体系合成 TPI, 其仅 1, 4-含量可在 99% 以上, 聚合活性也高于以上体系, 是一种国内外报道较少的 TPI 合成新方法。

1. 实验方法

负载型钛催化剂 (简称 Ti) 为本室自制, 系 TiCl_4 或 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 分散负载于 Mg-Al 卤化物上并经活化制得。三异丁基铝 (简称 Al) 作助催化剂。异戊二烯 (I_p) 纯度 > 99%, 溶剂为沸程 60—90℃ 的加氢汽油, 用前均经蒸馏及活性 Al_2O_3 浸泡、纯 N_2 鼓泡, 脱除微量水和 O_2 。聚合在带搅拌的 250ml 三口玻璃瓶中进行。TPI 的 $[\eta]$ 以 CCl_4 为溶剂, 用乌氏粘度计按一点法测定。使用 IR 和 ^{13}C -NMR 测定其微观结构,

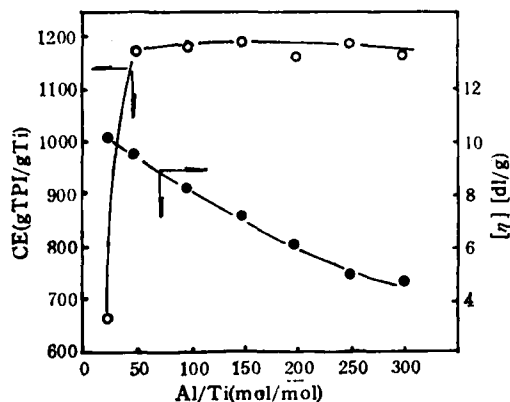


图1 Al/Ti 对 CE 及 $[\eta]$ 的影响

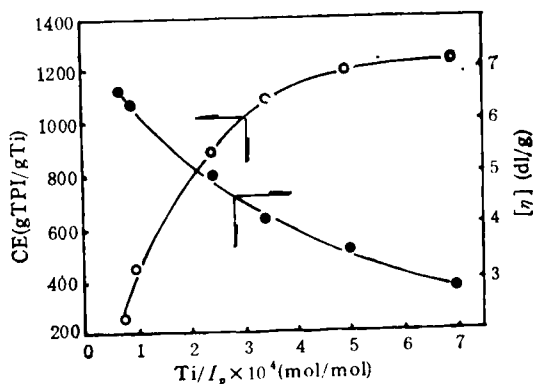
聚合条件 $[I_p] = 4\text{mol/l}$ $\text{Ti}/I_p = 3.5 \times 10^{-4}(\text{mol 比})$
 $T = 30^\circ\text{C}$ $t = 2.5\text{h}$, 均常压。

DSC 测熔融温度。

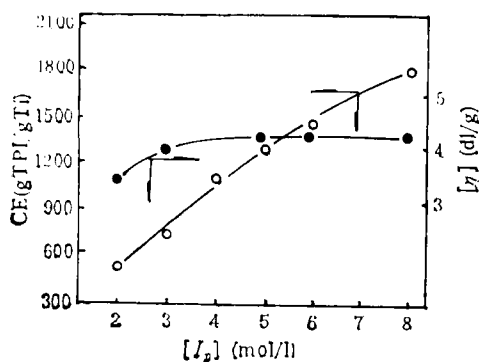
2. 聚合活性

聚合中 Al/Ti、Ti 用量、单体浓度、聚合时间、聚合温度对催化效率 (CE) 和 $[\eta]$ 的影响分别见图 1—5。图 1 可见, $\text{Al}/\text{Ti} \geq 50$ (mol 比, 下同) 后, CE 不再上升, 而 $[\eta]$ 却持续下降, 说明 Al 还起着链转移剂的作用, 可用于调节分子量。图 2 显示 CE 在 Al/

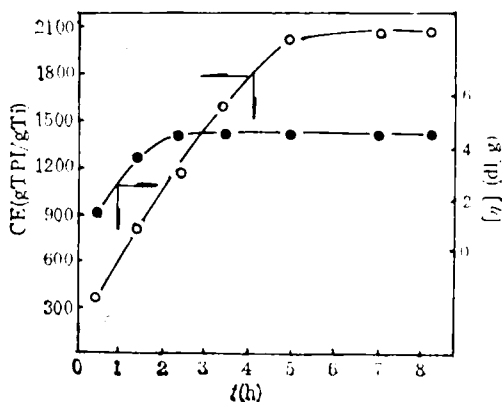
* 1991 年 3 月 20 日收到; 国家自然科学基金资助课题。

图2 Ti 用量对 CE 及 $[\eta]$ 的影响

$[I_p] = 4 \text{ mol/l}$ $\text{Al/Ti} = 150 (\text{mol 比})$ $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 2.5 \text{ h}$

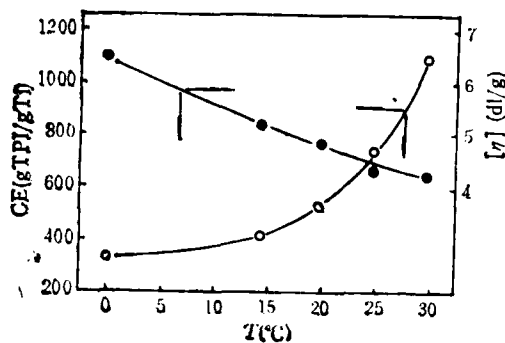
图3 单体浓度对 CE 及 $[\eta]$ 的影响

$\text{Al/Ti} = 150$; $\text{Ti}/I_p = 3.5 \times 10^{-4}$;
 $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 2.5 \text{ h}$

图4 聚合时间对 CE 及 $[\eta]$ 的影响

$[I_p] = 4 \text{ mol/l}$; $\text{Ti}/I_p = 3.5 \times 10^{-4}$;
 $\text{Al/Ti} = 150$; $T = 30^\circ\text{C}$

$I_p > 4 \times 10^{-4} (\text{mol 比, 下同})$ 后提高缓慢, 说明单纯用提高催化剂用量来提高 CE 是不利的。图3中 CE 几乎随 $[I_p]$ 提高呈直线上升, 说明提高单体浓度以致本体聚合是提高 CE 的有效途径。由图4看出, CE 随聚合时间延长而提高, 但超过 5h 后再提高很少, 主要因聚合物在汽油中不溶, 结团使催化剂被包埋, 单体向活性中心扩散受阻造成, 并非催化剂活性丧失。图5在 $0-30^\circ\text{C}$ 范围内随温度升高, CE 几乎呈指数上升, 除了增长速率常数随温度升高而增大(按 Arrhenius 关系)的因素外, 还可能是因温度升高增大了单体分子通过溶胀胶层向活性中心扩散的能力。综合图3—5, 可以设想, 如果改进聚合装置, 强化搅拌以不断更新催化表面, 采取本体聚合方法并适当提高聚合温度、延长聚合时间, CE 还会有较大提高。从图1—5还可以看出, TPI 的 $[\eta]$ 主要随 Al/Ti 升高, Ti 用量增大和聚合温度上升而降低。在通常聚合条件下, 可控制在 $4-6 \text{ dl/g}$ 范围。

图5 聚合温度对 CE 及 $[\eta]$ 的影响

$[Ip] = 4 \text{ mol/l}$; $Al/Ti = 150$;
 $Ti/Ip = 3.5 \times 10^{-4}$; $t = 2.5 \text{ h}$

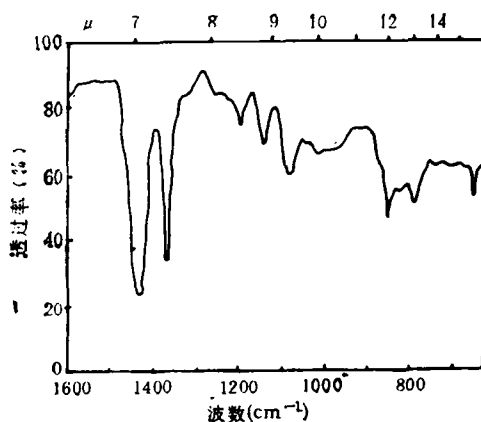
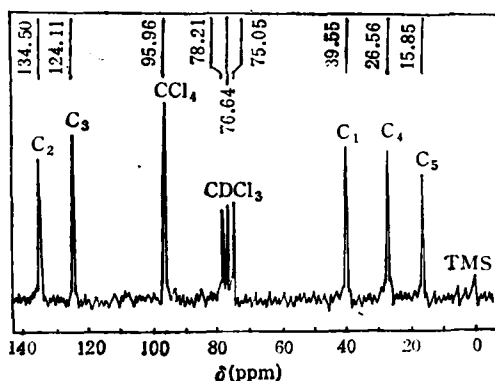


图6 本体系合成 TPI 的 IR 光谱图

图7 本体系合成 TPI 的 ^{13}C -NMR 谱图

3. 聚合物的微结构

本体系合成 TPI 的 IR 光谱 (图 6) 中, 889cm^{-1} 和 909cm^{-1} 处无明显吸收, 而在 843 、 1150 和 1385cm^{-1} 处有较强吸收, 可以认为基本上不存在 3, 4-和 1, 2-链节, 全部为 1, 4-加成产物。进一步的 ^{13}C -NMR 测定如图 7, 五个碳原子谱线非常明显, 恰好与标准仅 1, 4-PIp (古塔波胶) 的各碳原子化学位移吻合^[4], 而观测不到顺 1, 4-链节的存在信息。据此可以确定, 本体系合成 TPI 在仪器检测范围内是完全反 1, 4-结构 (99% 以上)。DSC 测定还表明, 其熔融温度在 $59.5\text{—}61.5^\circ\text{C}$, 属于 TPI 的正常指标。

参 考 文 献

- [1] 石井正雄, 和田功一, 港野尚武, プラスチックス, 1987, 38(12), 112.
- [2] Saltman W. M., The Stereo Rubber, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1977, 53—57.
- [3] 朱行浩, 乔玉芹, 杨莉, 李长瑞, 李秀华, 合成橡胶工业, 1984, 7(4), 269.
- [4] Tanaka Y., Sato H., Polymer, 1976, 17, 113—116.

A NEW METHOD OF SYNTHESSES OF HIGH TRANS-1,4-POLYISOPRENE

HUANG Baochen, HE Jidong, XU Ling, TANG Xueming

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, Post code: 266042)

ABSTRACT

A kind of high trans-1,4-polyisoprene (TPI) was synthesized by coordinative polymerization of isoprene with supported titanium catalyst and triisobutylaluminium. The experimental results illustrated that the catalytic efficiency (CE) increases when the monomer concentration, polymerization temperature and time are increased. Under suitable conditions the CE can exceed 2000 gTPI/gTi and the inherent viscosity of the TPI is about 4—6dl/g. The microstructure of the synthesized TPI was characterized by IR and ^{13}C -NMR spectra. It was verified that the microstructure of the TPI is nearly all trans-1,4 chain unit (above 99%). Its melting temperature is about 60°C by DSC method.

Key words Trans-1, 4-polyisoprene, Supported titanium catalyst, Coordinative polymerization