

稀土催化丁二烯顺式聚合过程中的环化改性

王朝阳 杨继华* 董为民 逢束芬

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 采用 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}-\text{AlEt}_3$ 稀土催化剂进行丁二烯的顺式聚合, 在聚合过程中引入烯丙基氯, 进行分子内环化反应以及单体的环聚反应. 考察了稀土催化剂用量、 n (烯丙基氯)/ $n(\text{AlEt}_3)$ 、环化时间、反应温度、单体浓度等对环化反应的影响, 并对产物进行了红外光谱、核磁共振光谱的表征.

关键词 丁二烯, 稀土催化剂, 顺式聚合, 烯丙基氯, 环化, 环聚

聚异戊二烯或聚丁二烯等 1, 3-双烯聚合物, 可在路易斯酸催化剂作用下按阳离子型机理进行分子内环化反应, 得到的“环化橡胶”做为光敏固化的新材料, 可在光刻胶、光保护膜、胶粘剂等方面得到广泛应用^[1, 2]. 异戊二烯、丁二烯等 1, 3-双烯类单体, 也能在阳离子试剂下进行环聚, 环化和环聚所得产物红外谱图差别不大^[3]. 用稀土催化剂进行双烯烃的顺式聚合时, 体系中含有大量烷基铝, 而烷基铝和活泼卤代烃正是进行聚双烯烃环化以及单体环聚反应的阳离子试剂^[1~3]. 我们使用稀土催化剂从异戊二烯出发, 通过引入活泼卤代烃制备一种新型环化橡胶^[4]. 虽然聚丁二烯比聚异戊二烯难于环化, 但其性能更好^[5], 而且丁二烯比异戊二烯来源广泛、便宜, 故从丁二烯出发制备环化橡胶更具意义. 我们前期已涉及到这方面的工作^[6]. 本文详细考察了 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}$ (简写 Nd) - AlEt_3 (简写 Al) 稀土催化剂进行丁二烯的顺式聚合, 在聚合过程中引入烯丙基氯 (简写 Cl), 进行分子内环化反应以及单体的环聚反应.

1 实验部分

1.1 试剂处理

丁二烯 (Bd), 燕山石化公司橡胶厂, 聚合级, 用前经 NaOH 和硅胶精制; 其它试剂规格及处理见文献[4].

1.2 反 应

稀土催化剂的合成与配制见文献[7].

丁二烯配成大约 100 g/L 的甲苯溶液, 在氮气保护下分装入经反复烘烤并充氮气的反应瓶, 置于 30 °C 恒温水浴中预热一段时间, 用注射器加入一定量稀土催化剂的甲苯溶液. 聚合到一定程度时引入烯丙基氯甲苯溶液, 振荡后置于水浴中继续反应. 以含少量防老剂-264 的乙醇终止反应, 并在过量乙醇中沉淀, 产物经乙醇洗涤数次, 40 °C 下真空干燥, 称重, 计算产率.

1.3 测 试

产物的特性粘度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计在 30 °C 甲苯溶液中测得; IR 光谱以 CS_2 涂膜法, 在 BIO-RAD FTS-7 型光谱仪上测得; ^1H NMR 谱是在 VARIAN UNITY 400MHz-NMR 仪上,

以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测得.

2 结果与讨论

2.1 $n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 的影响

$n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 对反应影响很大. 从表 1 可知, 在反应体系中引入烯丙基氯后, 产物的 $[\eta]$ 骤然下降, 而且随着 $n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 的增大愈趋下降. 这是因为烯丙基氯会与体系中过量的三乙基铝发生剧烈反应, 生成一系列阳离子活性中心^[8]. 已生成的顺式聚合物链段会在阳离子活性中心作用下发生环化反应, 使分子链变短变粗, 导致 $[\eta]$ 下降. 同时产物形态也由原来的弹性体变成硬塑性固体, 最后成粉末. 从表 1 还可看到, $n(\text{Cl})/n(\text{Al}) = 1$ 时, 反应转化率比纯粹顺式聚合方式略有下降, 这说明烯丙基氯的引入破坏了原来的顺式聚合活性中心, 终止了顺聚反应. 随着 $n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 的增大, 转化率逐渐升高, 这是因为体系中游离的单体丁二烯会在阳离子活性中心作用下继续发生环聚.

表 1 $n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 对环化反应的影响

$n(\text{Cl})/n(\text{Al})$	转化率/ %	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	凝胶量/ %	产物形态
0*	12.5	11.27	14.7	弹性体
1	11.3	0.76	7.3	硬塑体
2	14.4	0.33	5.2	粉末
3	17.8	0.20	0	粉末
6	23.1	0.16	0	粉末

溶剂为甲苯, $[\text{Bd}] = 0.099 \text{ g/mL}$, $[\text{Nd}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $n(\text{Al})/n(\text{Nd}) = 20$, 预聚 25 min, 环化 30 min, 反应温度 30 . * 聚合 55 min.

由此可知, $n(\text{Cl})/n(\text{Al})$ 是控制反应的关键因素, 它不仅能控制产物形态, 也能控制产物的特性粘数 $[\eta]$, 同时对转化率和凝胶含量也有极大影响. 有意思的是当 $[\text{Nd}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $n(\text{Cl})/n(\text{Al}) = 3$ 时, 保持其它条件不变, 转化率几乎达到 100%. 但反应剧烈, 不易控制.

2.2 环化时间和反应温度对环化的影响

阳离子型反应一般瞬时就可完成. 如表 2 所示, 环化 2 min, 产物 $[\eta]$ 已经大幅度下降. 这说明引入烯丙基氯后, 聚合物链迅速环化. 延长反应时间转化率有些提高, 这是因为丁二烯在继续环聚. 但是继续延长反应时间不利于反应, 因为会发生聚合物链降解, 而低分子量的产物难以收集, 故收率减少^[10].

表 2 环化时间对反应的影响

环化时间/ min	转化率/ %	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	凝胶量/ %
2	18.4	0.24	0
30	24.4	0.23	5.2
60	23.4	0.20	1.8
240	19.9	0.18	0

$n(\text{Cl})/n(\text{Al}) = 2$, 其它条件同表 1.

随着温度的升高, 转化率有很大提高, 这是因为高温使丁二烯顺式聚合加快, 同时也使后一步的丁二烯环聚加剧. 从表 3 看, 凝胶含量随着温度的升高而下降, 可能是高温时溶剂的链转移作用增强, 减少了分子间的交联副反应的可能性. 可见高温有利于反应, 能制得高转化率、无凝胶的环化产物. 但是温度太高则丁二烯逸出严重, 对反应不利, 且反应不易控制, 一般以 50 为宜.

表 3 反应温度对环化反应的影响

温度/	转化率/ %	$[\eta] / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	凝胶量/ %
18	12. 7	0. 20	17. 1
30	14. 4	0. 33	5. 2
50	40. 9	0. 31	0

$n(\text{Cl})/n(\text{Al})=2$,其它条件同表 1.

2. 3 单体浓度和稀土催化剂用量对环化的影响

如表 4 所示, 单体浓度为 0. 05 g/mL 时, 能得到较高转化率, 几乎无凝胶产物. 单体浓度为 0. 10 g/mL 时, 转化率达到 53. 7%, 有 44. 7% 的凝胶含量. 可见降低单体浓度, 能有效地控制凝胶含量.

表 4 单体浓度对反应的影响

单体浓度/(g · mL ⁻¹)	预聚时间/ min	转化率/ %	$[\eta] / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	凝胶量/ %
0. 05	120	52. 6	0. 72	5. 2
0. 10	30	36. 8	0. 40	4. 4
0. 10	120	53. 7	2. 26	44. 7

$n(\text{Cl})/n(\text{Al})=2$,其它条件同表 1.

随着稀土催化剂用量的增大, 丁二烯聚合速率明显加快, 从表 5 可知, 在较高催化剂浓度下, 丁二烯迅速聚合成为不流动的胶态, 此时引入烯丙基氯, 反应不均匀, 由于局部的剧烈反应, 使产物凝胶量增大. $[\text{Nd}]$ 一般情况下以 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为宜.

表 5 稀土催化剂浓度的影响

$10^3[\text{Nd}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	引入 Cl 前状态	引入 Cl 后状态	转化率/ %	$[\eta] / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	凝胶量/ %
1. 0	粘稠液	稀液	5. 8	1. 80	19. 9
2. 0	粘稠液	稀液	14. 1	0. 93	7. 8
3. 0	胶状	胶状	22. 6	0. 98	25. 4
4. 0	胶状	胶状	30. 4	1. 02	24. 0

$n(\text{Cl})/n(\text{Al})=1$,其它条件同表 1.

2. 4 表 征

由产物的 IR 谱图观察到与顺式结构有关的特征吸收峰 736 cm^{-1} 及线性不饱和双键特征吸收峰 1660 cm^{-1} 消失, 同时与反式结构有关的 967 cm^{-1} 特征吸收峰明显增强, 可能是由于环化过程导致顺反异构化^[9]. 新出现 4 个峰, 分别位于 754 、 811 、 878 、 1505 cm^{-1} , 其中 1505 cm^{-1} 归属为 CS_2 滞留峰, 754 、 811 、 878 cm^{-1} 是溶剂甲苯的特征峰. 这可能是溶剂在链转移作用下参与反应的缘故^[10, 11]. 所得产物的红外谱图特征峰与文献报道的从聚合物出发的环化聚丁二烯谱图一致^[11, 12].

图 1 是所得产物的 ^1H NMR 谱图, 在饱和质子区($\delta=0 \sim 2.4$) 出现 1 个宽的大包容峰, 是由于环化和环聚所生成数目不等的饱和融合六元环, 其上的氢原子因化学环境相似但不等价, 使它们的核磁共振化学位移难以区分而出现连

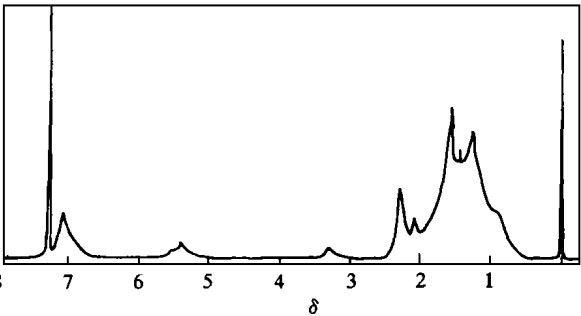


图 1 产物的¹H NMR 谱图

续分布的缘故,这也是聚合物环化的重要特征。 $\delta=7.1$ 处有 1 个宽峰,这是溶剂的苯环质子峰,进一步证实溶剂参与了反应。利用核磁谱图可以算出环化产物的环化度^[13]以及溶剂参与量^[6]。图 1 中的环化产物环化度为 94.8%,聚合物链中每 100 个单体单元有 11.5 个甲苯分子。

参 考 文 献

- 1 榛田善行. 日本合成橡胶会志, 1980, **53**(7): 393
- 2 杨继华, 逢束芬, 孙涛. 特种橡胶制品, 1992, **13**(6): 24
- 3 Gaylord N G. *Pure Appl Chem*, 1970, **23**: 305
- 4 董为民, 杨继华, 逢束芬. 合成橡胶工业, 1998, **21**(4): 203
- 5 Harita Y, Ichikawa M, Harada K. *Polym Eng Sci*, 1977, **6**(17): 372
- 6 董为民. [博士学位论文]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1997
- 7 长春应用化学研究所四室. 稀土催化合成橡胶文集. 北京: 科学出版社, 1980
- 8 Mole T, Jeffery E A. *Organoaluminium Compounds*. London: Elsevier, 1972: 351
- 9 Gaylord N G, Matyska B, Mach K *et al.* *J Polymer Sci*, 1966, A-1(4): 2493
- 10 杨继华, 逢束芬, 徐正炎等. 全国高分子学术报告会预印集. 广州, 1995: 579
- 11 Stolka M, Vodehnal J, Kossler I. *J Polym Sci A*, 1964, **2**: 3987
- 12 Kossler I, Vodehnal J, Stolka M. *J Polym Sci A*, 1965, **3**: 2081
- 13 周子南, 杨继华, 张建国等. 高分子学报, 1996, **5**: 565

Cyclization Modification in Course of Cis-polymerization of Butadiene Initiated by Rare Earth Catalyst

Wang Chaoyang, Yang Jihua*, Dong Weimin, Pang Shufen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Butadiene was polymerized to some extent in the presence of binary catalyst system $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH}-\text{AlEt}_3$ in toluene and the allylchloride was then added to the solution in order to cyclize the formed polybutadiene and cyclopolymerize the unreacted butadiene monomers. Influences of the amount of rare earth catalyst, molar ratio of allylchloride to AlEt_3 , cyclization reaction time and temperature, and concentration of the monomers on the cyclization reaction have been investigated. The microstructures of the end polymers have been characterized by IR and ^1H NMR measurements.

Keywords butadiene, rare earth catalyst, cis-polymerization, allylchloride, cyclization, cyclopolymerization