

负载钛催化合成高反式丁二烯 – 异戊二烯共聚物的序列分布

贺爱华^a 姚 薇^b 黄宝琛^{b*} 焦书科^c

(^a 中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

(^b 青岛化工学院高分子材料科学与工程系 青岛 266042)

(^c 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 采用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系催化丁二烯(Bd, M_1) – 异戊二烯(Ip, M_2) 共聚合成了高反式 – 1,4 – 结构的共聚物, 用 ^{13}C NMR 方法研究了共聚物的结构和组成分布, 定量计算了共聚物二元组的浓度和数均序列长度, 证明共聚物的序列分布服从一级 Markov 模型, 继而根据一级 Markov 模型预测了一次投料不同转化率下所得共聚物的链段分布。

关键词 丁二烯, 异戊二烯, 共聚合, 负载钛催化剂, ^{13}C NMR, 序列分布

Sequence Structure of *trans* – Butadiene – isoprene Copolymer with Supported Titanium Catalyst Systems

HE Ai – Hua^a YAO Wei^b HUANG Bao – Chen^{b*} JIAO Shu – Ke^c

(^a State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

(^b Department of Polymer Science and Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, 266042)

(^c College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Abstract The high *trans* – configuration butadiene – isoprene copolymers have been synthesized in the presence of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ catalysts when butadiene mole content in the feed are between 0.055 ~ 0.148. The sequence structures of *trans* – butadiene – isoprene copolymers have been determined by ^{13}C NMR spectrometry. The dyad distributions, composition and number – average sequence length of these copolymers are calculated on the basis of assignment of ^{13}C NMR spectra. The results indicate that the sequence distributions of monomer units in copolymers follow first – order Markov model according to calculations. The products are sequence – irregular copolymers.

Keywords butadiene, isoprene, copolymerization, supported titanium catalysts, ^{13}C NMR, sequence distribution

$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系是合成反式聚异戊二烯(TPI)与反式聚丁二烯(TPB)的一种高

活性催化剂^[1,2], 所得反式结构的二烯烃聚合物具有很好的动态力学性能, 但它们强的结晶倾向影响

* E – mail: aihuahe@263.net

收稿日期: 2001 – 06 – 05, 修回日期: 2001 – 07 – 20, 定稿日期: 2001 – 08 – 10, 国家“863”计划新材料领域(863 – 715 – 007 – 0040)及国家自然科学基金资助项目

(Received June 5, 2001. Revised July 20, 2001. Accepted August 10, 2001.)

了其作为弹性体的使用,前文^[3,4]报道了用该催化体系催化丁二烯-异戊二烯共聚合,控制单体初始配比中丁二烯摩尔分数不大于0.2,可合成出既具高反式结构,又不易结晶的无序分布的共聚物,其 T_m 在30~40℃, T_g 在-75℃左右,具有较好的综合性能,尤其是耐屈挠龟裂性能突出,特别适合于作轮胎胎侧胶料。

本文将对这种共聚物进行¹³C NMR分析,计算共聚物二元组浓度和数均序列长度,并用 Bernoullian模型和一级 Markov 模型检验共聚物的序列分布,有关内容尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 原料

$TiCl_4/MgCl_2-Al(i-Bu)_3$ 催化丁二烯-异戊二烯共聚合,聚合条件为: $Ti/M=5 \times 10^{-5}$ (摩尔比), $Al/Ti=100$ (摩尔比), $[M]=3.0 \text{ mol/L}$, 50℃, 聚合90 min, 控制转化率低于 $w=0.10$, 以保证单体浓度及配比不致于有大的变化。

1号共聚物:单体初始配比中丁二烯摩尔分数 $f_1^0=0.055$, 所得共聚物 $T_m=36.0^\circ\text{C}$, 丁二烯反式1,4-结构含量为90.2%, 异戊二烯反式1,4-结构含量为99.1%。

2号共聚物: $f_1^0=0.115$, 所得共聚物 $T_m=33.2^\circ\text{C}$, 丁二烯反式1,4-结构含量为95.7%, 异戊二烯反式1,4-结构含量为99.0%。

3号共聚物: $f_1^0=0.148$, 所得共聚物 $T_m=36.6^\circ\text{C}$, 丁二烯反式1,4-结构含量为97.4%, 异戊二烯反式1,4-结构含量为98.8%。

1.2 分析与测试

¹³C NMR分析采用瑞士 Bruker FT-AC-80型核磁共振仪,以氘代氯仿锁场, CCl_4 为溶剂,以 TMS 为内标,氘代氯仿锁场,累计叠加19 000次,脉冲宽度10 μs ,谱宽6 024 Hz,延迟3.5 μs ,宽带去偶。

2 结果与讨论

2.1 共聚物微观结构及二元组浓度

表1 共聚物碳谱化学位移及其归属

Table 1 ¹³C NMR chemical shifts and assignments of the copolymers^[4,6]

No.	Chemical shift	Units sequence
1	39.57 ^[5]	i_4I_1 (trans-1,4-trans-1,4) b_4I_1 (trans-1,4-trans-1,4)
2	32.54 ^[5]	i_4B_1 (trans-1,4-trans-1,4) b_4B_1 (trans-1,4-trans-1,4)
3	32.02 ^[6]	I_1 (trans-1,4-3,4-)
4	31.07 ^[5]	B_1 (trans-1,4-trans-1,4)
5	29.47 ^[6]	Bh (trans-1,4-1,2-)
6	27.96 ^[5]	I_4b (trans-1,4-trans-1,4)
7	27.22 ^[5,6]	Bh (cis-1,4-cis-1,4) or (cis-1,4-trans-1,4)
8	16.51 ^[6]	I_4I_1 (trans-1,4-trans-1,4)

I or i represent isoprene unit, B or b represent butadiene unit, the right carbon atom(s) in I or B, i or b are next to 1 or B, 4 or i represent the series numbers of the carbon atom in monomer unit.

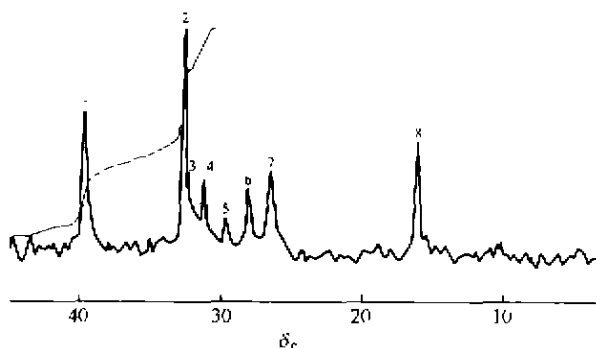


图1 Bd-Ip共聚物¹³C NMR脂肪区谱图

Fig.1 The aliphatic region of ¹³C NMR spectra of the Bd-Ip copolymer ($f_1^0=0.148$)

图1是3号共聚物的¹³C NMR谱图,脂肪族各峰归属见表1。

从图1及表1可以看出,负载钛催化合成的Bd-Ip共聚物两种单体单元都以反式结构为主,无异戊二烯顺式1,4-结构($\delta_c=23$),代表B_i二元组浓度的4号峰及代表I_b二元组浓度的6号峰进一步表明所得聚合物为共聚物,表1中1号峰及8号峰的归属表明共聚物中异戊二烯单元主要以头尾方式链接。

若以峰高来表示图1中1~6号峰的强度^[6],并假定 I_{4I_1} 的强度等于 i_4I_1 , b_4I_1 的强度等于 B_1I_1 的强度,将同种二元组的峰强进行加和,求得共聚物中4种二元组的浓度(摩尔分数)列于表2。

表 2 共聚物二元组浓度

Table 2 Dyad distribution of the copolymer

f_1^0	[BB]	[II]	[IB]	[BI]
0.055	0.183	0.510	0.156	0.151
0.115	0.206	0.393	0.199	0.202
0.148	0.326	0.275	0.189	0.210

共聚物中两种单体单元的浓度([B]或[I]的摩尔分数)及数均链段长度(n)可用下式计算,计算结果列在表3中。

$$[B] = [BB] + ([IB] + [BI])/2$$

$$[I] = [II] + ([IB] + [BI])/2 = 1 - [B]$$

$$n_B = (2[BB] + [BI] + [IB])/([IB] + [BI])$$

$$n_I = (2[II] + [BI] + [IB])/([IB] + [BI])$$

表 3 共聚物组成及平均序列长度

Table 3 The composition of the copolymers

f_1^0	Conversion/%	n_I	n_B	[B]	[I]
0.055	3.8	4.32	2.19	0.336	0.664
0.115	4.2	2.96	2.03	0.406	0.594
0.148	5.1	2.38	2.63	0.526	0.474

由表3可以看出,共聚物中丁二烯单元的组成[B]要远大于配料比中丁二烯的浓度 f_1^0 。当 f_1^0 为0.055时, $n_I=4.32$,且共聚物组成[I]:[B]近似为66:34,因此共聚物中含 I_p 的短嵌段;随着单体配比中丁二烯浓度的增大,共聚物中异戊二烯数均链段长度 n_I 降低,当 f_1^0 为0.148时, n_I 与 n_B 数值相近,数均链段长度为2~3个单体单元,且共聚物中两单体单元的比例近似为1:1,共聚物无序程度较高,因此欲获得无序结构的共聚物,配料比中Bd含量不易太低,应控制在 0.15 ± 0.05 为宜。

2.2 共聚物各单元的序列长度和序列分布^[6,7]

在聚合物的分析中,常用来检验分布的是Bernoullian统计模型和一级Markov统计模型,这两

种统计模型与推导共聚物组成Mayo-Lewis式的假设相吻合,因此我们用这两种统计模型来检验负载钛催化剂所得共聚物的序列分布。

Bernoullian统计模型,也称零级Markov统计模型,它假定链增长反应只决定于单体的结构,与活性中心的末端链节无关,因此代表丁二烯单体反应几率的 P_B 就等于 $P_1|B|$ (即丁二烯单体单元在聚合物分子链中的摩尔分数);代表异戊二烯单体反应几率的 P_I 就等于 $P_1|I|$ (即异戊二烯单体单元在聚合物分子链中的摩尔分数), $P_B + P_I = 1$ 。对于符合Bernoullian分布的共聚物二元组浓度符合下列关系式:

$$[BB] = P_B^2$$

$$[II] = P_I^2$$

$$[BI] + [IB] = 2P_BP_I$$

其数均序列长度为:

$$n_B = 1/(1 - P_B)$$

$$n_I = 1/P_B$$

一级Markov统计模型,则假定链增长反应由单体的结构和活性中心末端的结构共同决定,设末端是丁二烯链节的活性中心与异戊二烯单体的反应几率是 $P_{BI}(=P_2|BI|/P_1|B|)$,末端是异戊二烯链节的活性中心与丁二烯单体的反应几率是 $P_{IB}(=P_2|IB|/P_1|I|)$,则对于符合一级Markov统计模型的共聚物二元组浓度有下列关系式成立:

$$[BB] = P_{BI}(1 - P_{BI})/(P_{BI} + P_{IB})$$

$$[II] = P_{IB}(1 - P_{IB})/(P_{BI} + P_{IB})$$

$$[BI] + [IB] = 2P_{BI}P_{IB}/(P_{BI} + P_{IB})$$

其数均序列长度为:

$$n_B = 1/P_{BI}$$

$$n_I = 1/P_{IB}$$

按上述关系计算的结果列于表4。

表 4 共聚物二元组浓度及数均序列长度

Table 4 Dyad distribution and the number-average sequence length of the copolymer

f_1^0	Measured value *					Calculated value **										
						Bernoullian model					First order Markov model					
						[BB]	[II]	n_B	n_I	[BB]	[II]	P_B	n_B	n_I	[BB]	[II]
0.055	0.18	0.51	2.19	4.32		0.11	0.44	0.34	1.51	2.98	0.19	0.50	0.45	0.24	2.23	4.26
0.115	0.21	0.39	2.03	2.96		0.16	0.35	0.41	1.68	2.46	0.20	0.40	0.50	0.34	2.01	2.98
0.148	0.33	0.28	2.63	2.38		0.28	0.23	0.53	2.11	1.90	0.30	0.30	0.40	0.40	2.51	2.51

* results of ^{13}C NMR; ** calculated by F_1 gotten by ^{13}C NMR

表4的数据说明, ^{13}C NMR实测值与一级Markov模型吻合较好,因此负载钛催化剂所得Bd-

I_p 共聚物的序列分布服从一级Markov统计模型,由于一级Markov统计模型中不仅考虑了单体种类,也

考虑了活性链末端链节的结构(即考虑末端基效应),因此更接近于本体共聚合反应的实际情况.所以一级 Markov 模型能更好的描述反式 1,4-丁二烯-异戊二烯共聚物的序列分布.

2.3 共聚物的链段分布^[9]

按照一级 Markov 模型条件概率函数计算共聚物中链段长度分布的公式如下:

$$F_n(M_1) = P_{11}^{n-1} P_{12}$$

$$F_n(M_2) = P_{22}^{n-1} P_{21}$$

其中 $F_n(M_1)$ 代表链长为 n 的 M_1 链的数量百分数(即在总的 M_1 链中链长为 n 的 M_1 链所占的数量百分数), $nF_n(M_1)$ 代表链长为 n 的 M_1 链中 M_1 单体链节在总的 M_1 链中所占的百分数, M_1 代表单体丁二烯.由以上公式可计算出单体初始配比中丁二烯摩尔百分含量 f_1^0 为 0.055, 0.115, 0.148 的共聚物分子链段中两种单体链段在总链段中的分布,见图 2, 3.

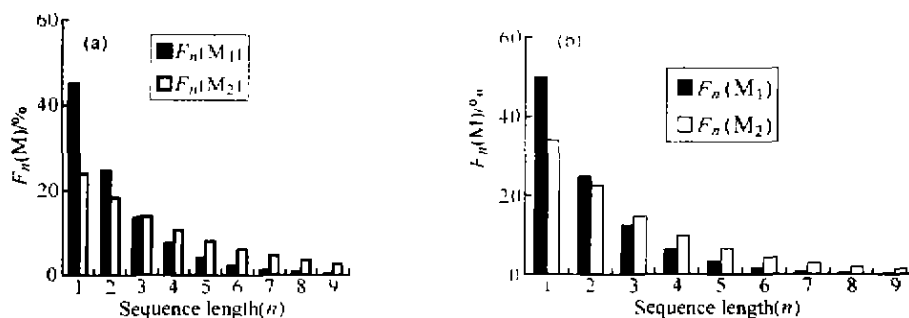


图 2 1 号和 2 号共聚物序列长度分布

Fig. 2 Distribution of sequence length of copolymer No. 1 and No. 2

(a) $f_1^0 = 0.055$; (b) $f_1^0 = 0.115$

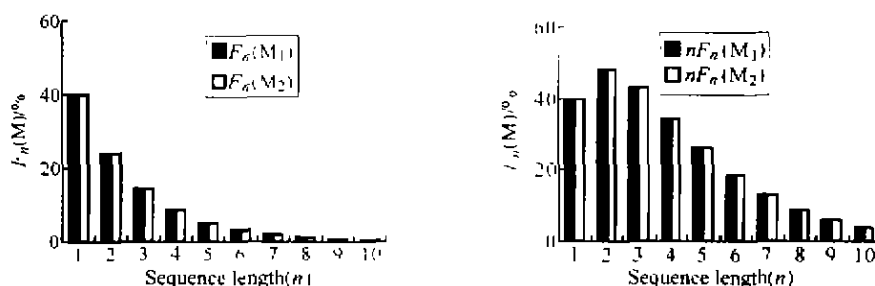


图 3 3 号共聚物序列长度分布

Fig. 3 Distribution of sequence length of copolymer No. 3

$f_1^0 = 0.148$

从图 2(a)中可以看出,异戊二烯链段的分布较宽, n 为 1 的异戊二烯链段的 F_n 为 24%, n 为 8 的异戊二烯链段占总异戊二烯链段的 3.5%,但其中异戊二烯链节数 $nF_n(M_2)$ 达 28%;而丁二烯链段分布相对较窄,基本在 1~3 个丁二烯链节间分布, n 为 1 的链段占 45%.随共聚物中丁二烯含量的增大[见图 2(b)及图 3],异戊二烯链段分布逐渐变窄,而丁二烯链段的分布逐渐变宽.对于 $f_1^0 = 0.148$ 的共聚物(见图 3),异戊二烯链段的分布与丁二烯链段分布均以 1~3 个单体单元为主, n 为 1 的异戊二烯链段及丁二烯链段的 F_n 均达 40%左右,因此共聚物无序程度较高.

从链段分布图可以分析出两单体单元在共聚物链段上分布情况,为获得无序分布的共聚物, f_1^0 在 0.15 ± 0.05 为宜.

在共聚合反应实施过程中,控制高转化率具有实际意义.当采取一次投料控制转化率来合成共聚物时,由于两单体反应活性相差较大($r_{Bd} = 5.7$, $r_{Ip} = 0.17$),随着转化率的提高体系中的丁二烯比浓度显著降低,因此所得的聚合物不仅存在序列分布问题还存在组成分布问题.对于单体初始配比 f_1^0 为 0.148 的共聚合体系,随着转化率的增大,体系中丁二烯摩尔含量 f_1 逐渐降低,当 f_1 降至 0.055 时,所得共聚物的组成分布情况分别可从图 3、图 2(b)及

图 2(a)中表现出来.聚合初期即 f_1 为 0.148(见图 3)所得共聚物中两单体单元含量近似相同,且两种单体单元平均链段长度均为 2.5;当转化率增大为 10%时体系中 f_1 降至 0.115,此时所得共聚物中异戊二烯单体单元含量明显提高,且 I_p 链段分布变宽[见图 2(b)];当转化率进一步增大为 29%时 f_1 降至 0.055,此时所得共聚物有长 I_p 链段生成[见图 2(a)],依此类推.因此根据一级 Markov 模型可以预测共聚物的组成分布.

轮数(R)也是表征共聚物链段分布的重要参数,其定义为每 100 个单体链节中所有的轮的总数称轮数.由下面的公式可计算出由不同单体初始配比所得共聚物轮数(见表 5),轮数越多表明共聚物无序程度越高.

$$R = 200P_{12}P_{21}/(P_{12} + P_{21})$$

其中 R 值也可以用竞聚率来计算求得,见下式:

$$R = 200/(2 + r_1x + r_2/x)$$

其中 x 为单体组成

$$x = [M_1]/[M_2]$$

表 5 共聚物分子链的轮数

Table 5 Runs of copolymer chains

f_1^0	0.055	0.115	0.148
$R(\text{measured})$	31	41	40
$R(\text{calculated})$	38	49	50

表 5 数据表明, R 的计算结果与实测值相差不大,共聚物轮数多达 30~50,表明共聚物为无序共聚物.且随 f_1^0 的增大共聚物无序程度提高.

本文为“庆祝邢其毅教授九十华诞暨执教六十年”征文

References

- Huang, B. - C.; Xu, L.; Tang, X. - M. *Acta Polymerica Sinica*, **1992**, (11), 116 (in Chinese).
- Feng, Y. - H.; Song, J. - S.; Huang, B. - C. *China Synthetic Rubber Industry*, **1999**, 22(5), 276 (in Chinese).
- He, A. - H.; Yao, W.; Huang, B. - C. *China Synthetic Rubber Industry*, **2001**, 24(2), 111; 114 (in Chinese).
- Lolach, M. I.; Poletayeva, I. A.; Khatchature, A. S. *Polymer*, **1977**, 18(11), 1196.
- Lipatov, Y. S.; Semenov, G. M.; Khranova, T. S. *Physics - Chemistry Handbook of Polymer*, Vol 3, translated by Yan, J. - B.; Zhang, Y. - K., Chinese Petroleum Chemistry Press, Beijing, **1995**, p. 150 (in Chinese).
- Xie, D. - M.; Xiao, Y. - W. *Polym. Bull.*, **1982**, 3, 202 (in Chinese).
- Guo, C. - I.; Zhou, Z. - N.; Gong, Z. *Acta Polymer.*, **1991**, 1, 77 (in Chinese).
- Yang, S. - K.; Yu, F. - N. *Principals of Copolymerization*, Chemical Industry Press, Beijing, **1984**, 187 (in Chinese).

(Ed. SHEN Hong)

(ZHENG Guo - Cheng)