

# 以氯代钒酸酯-三异丁基铝催化体系 合成丁二烯-丙烯交替共聚物的研究

焦书科 余鼎声 戚银城

(北京化工学院高分子系)

## 摘 要

本文比较了各种氯代钒酸酯-三异丁基铝体系催化丁二烯、丙烯交替共聚的活性, 得出氯代钒酸二新戊酯-三异丁基铝体系催化活性最高。能制得高分子量的交替共聚物。研究了该催化体系的特点和聚合规律及提高共聚物 $[\eta]$ 的途径。在 $-76-45^{\circ}\text{C}$ 温度范围内可以制得 $[\eta]$ 为 $1.7-2.6\text{dl/g}$ 的丁丙交替共聚物, 单体转化率在80%以上。通过分析鉴定, 证明产物交替度在95%左右, 反式1,4丁二烯组分含量在95%以上。

丁二烯-丙烯交替共聚物是近年来发展起来的新型立构橡胶<sup>[1]</sup>, 由于其分子结构类似天然橡胶, 因而具有较好的综合性能, 加之单体来源广泛、价格低廉, 是一种很有希望的通用胶种。

丁丙交替共聚所用的催化体系, 主要有钛系和钒系两种。钛系催化剂所得聚合物的分子量大, 但是聚合物的交替度和规整性不高; 钒系胶的交替度高, 反1,4丁二烯组分含量高, 硫化胶的加工性及力学性能好, 但是聚合物的分子量低<sup>[2,3]</sup>。国外专利报导的溶液聚合方法中,  $[\eta]$ 最高只有 $1.5\text{dl/g}$ 左右<sup>[4]</sup>。目前, 钒体系的丁丙交替共聚的研究得到更大的重视, 并提出一些有关钒体系的催化机理<sup>[5]</sup>。国内钒体系的丁丙共聚研究尚未见报导。

我们采用分子式为 $\text{VO}(\text{RO})_2\text{Cl}$ 的氯代钒酸酯-三异丁基铝二元钒系催化剂, 研究了催化体系的聚合活性、影响共聚物收率、分子量和结构的各种因素, 提出了较好的聚合条件。有关该催化体系交替共聚反应的性质和机理将另文报导。

## 一、丁丙交替共聚物的合成

### 实 验 部 分

#### (一) 原料

丁二烯：燕山石油化学公司胜利化工厂，聚合级；丙烯：燕山石油化学公司向阳化工厂，聚合级；甲苯：分析纯，用前经 5Å 分子筛及钠丝干燥，水分 < 30ppm。

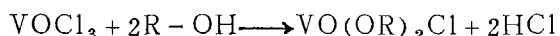
$\text{VOCl}_3$ ：北京化工研究院提供，纯度 > 99%； $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ：胜利化工厂提供。活性铝含量为 2.17mM/ml。

异丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、1-甲基戊醇、苯甲醇：试剂三级，用前经 5Å 分子筛干燥 48 小时以上。

新戊醇：按文献〔6〕规定方法合成。沸点范围 45—50°C，用前经 5Å 分子筛干燥。

#### (二) 催化剂的合成

氯代钒酸酯的合成是以  $\text{VOCl}_3$  和相应的醇类通过下列反应制备：



反应在 250ml 三口瓶中进行，三口瓶预先洗净烘干，用高纯氮抽排后加入 50ml  $\text{VOCl}_3$  甲苯溶液 (1mM/ml)，然后在 30 分钟之内于搅拌下滴加入 40ml 醇的甲苯溶液 (2.5mM/ml)，反应在室温下进行 6—7 小时左右。生成的 HCl 用 NaOH 溶液吸收，反应结束后用中和滴定法测定其生成量，HCl 量应在理论生成量的 95% 以上。

反应所得钒液为浅褐色液体，密封待用。

#### (三) 聚合

聚合在 100ml 聚合瓶中进行，加料前烘烤抽空，用高纯氮置换数次，然后在 -45°C 下加入被吸收在甲苯中的单体，加入催化剂，在预定的温度下聚合。反应结束后，加入含 1% 防老剂 (2,6-二叔丁基对甲酚) 的乙醇溶液终止反应，用乙醇凝聚、洗涤后真空干燥至恒重。

聚合物特性粘度  $[\eta]$ ，用乌氏粘度计在甲苯 (30°C) 中测定，按公式  $[\eta] = 3([\eta]^{1/3} - 1)/C$  计算〔7〕。

共聚物结构、丙烯结合量用 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测得。

## 结 果 与 讨 论

#### (一) 催化剂

##### 1. 钒催化剂的筛选

按文献报导〔4〕，结构为  $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$  的氯代钒酸酯对丁丙交替共聚有较好的活性，但 R 基需是在 2 位上有分叉的烷基，我们选用了在  $\beta$  碳原子上有取代基的一些醇类，制备了不同的氯代钒酸酯，并在同一聚合条件下比较了它们的聚合活性（见表 1）。

表 1 的结果表明，钒酸酯中 R 的结构对聚合活性有影响，R 基 2 位上有两个取代基者，其活性不如带三个取代基的高，R 的 2 位上烷基链长者，显示较高的聚合活性，而

带有芳基的钒化合物则基本上没有聚合能力。在所研究的各种钒酸酯中, R 为新戊基的钒酸酯聚合活性最高, 而且所得聚合物 $[\eta]$ 也最大, 因此以下聚合均采用该催化体系。

表1 各种 $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}-\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的聚合活性比较

R-OH	R--	转化率(%)	$[\eta](\text{dl/g})$
异丁醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	60	0.83
2-乙基丁醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_3 \end{array}$	70	0.83
2-甲基戊醇	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50	0.74
2-乙基己醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	60	0.92
新戊醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	80	1.05
苯甲醇	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$	微聚	—

聚合条件:  $V/P=1.3 \times 10^{-3}$ ,  $B/P=1$ ,  $Al/V=6$ , 单体浓度:  $16\text{g}/100\text{ml}$ ,  $-45^\circ\text{C}$ , 5小时。  
(V:  $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ ; Al:  $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ; P: 丙烯; B: 丁二烯; 下同.)

## 2. 催化剂的加料方式

古川<sup>[8]</sup>曾认为, 要制得丁丙交替共聚物, 催化剂必需要在很低的温度(通常是 $-78^\circ\text{C}$ )下陈化, 以生成具有可控制配位数目的活性中心。我们考察了本催化剂的加料方式对聚合的影响, 得到表2所示的实验结果。

由表2结果可以看出, 和古川的结论不同, Al-V 单加却要比 Al-V 先经陈化再聚合有较高的聚合活性, 这是本催化体系的明显特征之一。至于 Al-V 单加的次序在活性差别上不显著, 两者均得到褐色的均相聚合物, 在转化率和 $[\eta]$ 上互有消长, Al 先加对于净化反应体系提高转化率有利。值得注意的是, 在相同的聚合温度下聚合, 低温加料使转化率增加。催化剂加入方式对 $[\eta]$ 和微观结构影响不大, 均能得到交替的丁丙共聚物。

表2 催化剂加料方式的比较\*

陈化条件	加料方式	转化率(%)	$[\eta](\text{dl/g})$	$\text{C}_3$ 结合量(%)	微观结构(%)		
					反1.4	顺1.4	1.2
在 $-78^\circ\text{C}$ 下陈化10分钟	直接加在 $-45^\circ\text{C}$ 单体中	37	1.10	49	95.4	3.8	0.8
不陈化	于 $-45^\circ\text{C}$ 单体中依次加入 V, Al	81	1.12	48.5	95.6	3.4	1.0
不陈化	于 $-45^\circ\text{C}$ 单体中依次加入 Al, V	88	1.10	48.5	95.5	3.5	1.0
不陈化	于 $-78^\circ\text{C}$ 单体中依次加入 V, Al, 10分钟后, 在 $-45^\circ\text{C}$ 下聚合	92.4	1.10	48.5	96.2	3.2	0.8

\* 聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $Al/V=12$ ,  $B/P=1$ , 单体浓度:  $15\text{g}/100\text{ml}$ ,  $-45^\circ\text{C}$ , 5小时。

### 3、Al/V 比例

在齐格勒型催化体系中，烷基铝和过渡金属卤化物的比例，是影响催化活性和聚合物结构的重要因素。改变 Al/V 比对  $[\eta]$  和转化率的影响如图 1 所示。（转化率按等比例的单体量计，下同）。

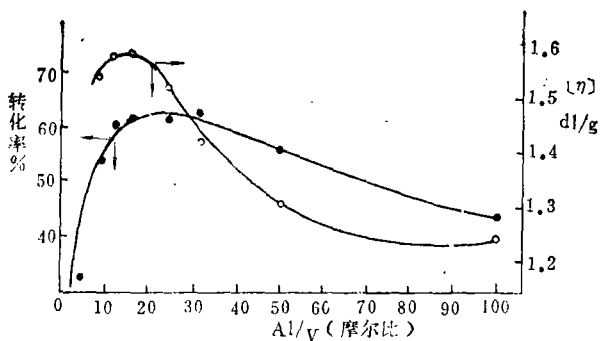


图1 Al/V比和转化率及  $[\eta]$  的关系

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $B/P=3$ , 单体浓度  $15g/100ml$ ,  
加料序: P+B+V+Al,  $-45^\circ C$ , 5小时。

数据表明, Al/V 比在较大的范围内变动, 聚合物的丙烯结合量和微观结构变化都不大, 即使 Al/V 比在 50 以上, 也只是使丙烯结合量略有下降和 1,2 结构含量稍有增加, 共聚物仍是交替结构。这一点和古川<sup>[9]</sup>在研究  $VO(acac)_2-AlEt_3-AlEt_2Cl$  体系时证明, 只有当  $AlEt_3/VO(acac)_2$  在 2—6/1 和  $AlEt_2Cl/VO(acac)_2$  在 2—8/1 范围内才能得到交替结构的共聚物的结论不同。这一现象可能预示本催化体系在活性中心的形成和性质上和其他钒类催化剂不同。

### 4、催化剂用量

催化剂用量和转化率及催化效率关系很大, 也是影响聚合物  $[\eta]$  值的重要参数 (见图 2)。由图 2 可见, 随着 V 量的降低, 而催化效率及  $[\eta]$  提高, 但是单体的转化率下降, 这显然是 V 用量低, 形成的活性中心数目较少之故。

综上所述, 采用氯代钒酸二新戊酯-三异丁基铝催化体系制备丁丙交替共聚物, 催化剂以 Al, V 单加为宜; V 量在  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$  范围及 Al/V = 12 时, 可得到转化率、 $[\eta]$  都比较满意的结果。

由图 1 可见, 当 Al/V 比小于 4 时, 催化剂没有活性; Al/V 比大于 4, 随着 Al/V 比的增大转化率逐渐增大, Al/V 比在 12—25 范围内转化率达到最高值, 而 Al/V 比在 12—20 时  $[\eta]$  也最大; 当 Al/V 比再继续增大, 转化率以及  $[\eta]$  都明显下降, 这可能是过量的 Al 使一部分活性中心失活, 而且由于烷基铝的链转移作用使  $[\eta]$  下降。

表 3 是在不同的 Al/V 比下测定的共聚物丙烯结合量和微观结

表 3 Al/V 比对丙烯结合量和聚合物结构的影响\*

Al/V	丙烯结合量 (%)	微观结构 (%)		
		反 1,4	顺 1,4	1,2
8	47.0	95.1	3.0	1.9
12	48.5	95.0	2.9	2.1
16	48.0	95.5	2.4	1.9
24	47.0	95.8	2.4	1.8
32	46.5	94.6	3.3	2.1
50	47.5	92.9	4.4	2.7
100	47.0	93.0	4.2	2.8

\* 聚合条件: 同图 1。

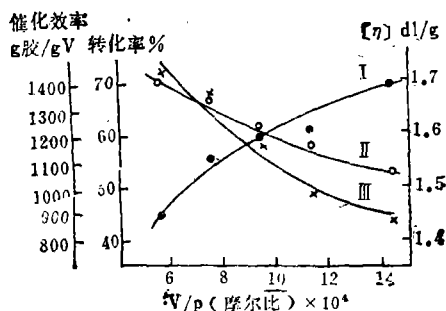


图 2 催化剂用量和转化率、 $[\eta]$  及催化效率的关系。

催化剂用量 I 和转化率的关系; II 和  $[\eta]$  的关系; III 和催化效率的关系。

聚合条件: Al/V = 12, B/P = 3, 单体浓度  $15g/100ml$ , 加料序: P+B+V+Al,  $-45^\circ C$ , 5小时。

## (二) 聚合条件的选择

### 1、 丙烯和丁二烯配比

在交替共聚中, 两种单体的配比可影响聚合物产率和分子量。我们考察了各种丁/丙比对单体转化率、共聚物的 $[\eta]$ 、丙烯结合量及共聚物结构的影响, 实验结果列于图 3 和表 4 中。

表4 丁二烯、丙烯配料比对共聚物结构的影响\*

B/P	丙烯结合量 (%)	微观结构 (%)		
		反1,4	顺1,4	1,2
1:3.2	48.5	97.0	2.7	0.3
1:2.6	48.0	96.0	3.1	0.8
1:1.7	48.0	95.6	3.6	0.8
1:1	48.5	95.7	3.2	1.1
1.5:1	48.0	96.0	2.9	1.1
2:1	48.0	95.2	3.6	1.2
3:1	48.0	95.2	2.8	2.0
4:1	48.0	95.3	2.7	2.0

\* 聚合条件同图 3。

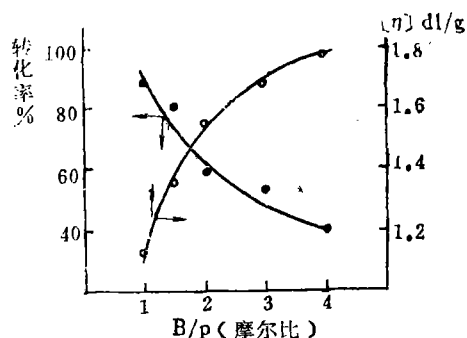


图3 丁/丙摩尔比对转化率、共聚物 $[\eta]$ 的影响

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $Al/V=12$ ,  
单体浓度:  $11g/100ml$ , 加料序:  
 $P+B+V+Al$ ,  $-45^{\circ}C$ , 5小时。

图 3 的数据表明, 共聚物的 $[\eta]$ 明显地随配料中丙烯含量的增大而下降, 说明丙烯是一种强的链转移剂。但单体的转化率却随丙烯含量的增多而升高; 另一方面, 表 4 的数据表明, 共聚物分子中丙烯的结合量及丁二烯链节的微观结构几乎不随丁/丙配比的改变而改变, 这就意味着可以在

不影响共聚物微观结构的条件下, 通过提高B/P比达到提高共聚物 $[\eta]$ 的目的。

如果采用总原料比(B/P)为1:1, 而将丙烯分批加入, 使聚合体系中丁二烯浓度始终大于丙烯的浓度, 发现也同样能得到上述结果(见图 4)。由图 4 可以看出, 丙烯的分加次数越多, 聚合物 $[\eta]$ 越高, 这显然是由于丙烯量减少, 丙烯单体转移的几率减少之故, 但丙烯的分加次数越多, 转化率却急骤下降。对共聚物进行

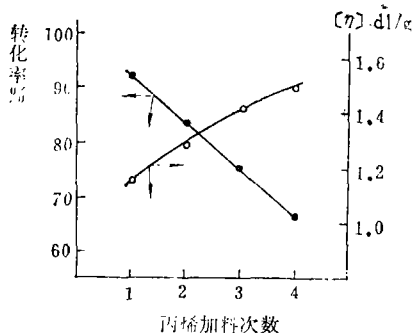


图4 丙烯加料次数对转化率和 $[\eta]$ 的影响

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $B/P=1$ ,  
 $Al/V=12$ , 单体浓度:  $16g/100ml$ ,  
加料序:  $B+Al+V+P$ ,  $-45^{\circ}C$ ,  
5小时, 丙烯加料间隔40-60分钟。

鉴定的结果表明这种加料方法得到的产物仍具有较高的交替度和高的反1,4丁二烯结构含量。

### 2、 单体浓度

单体浓度是影响聚合反应速度的重要因素, 也是提高产量的有利途径。由于聚合体系存在着单体的链转移, 所以单体浓度也决定着共聚物的 $[\eta]$ (图 5), 图 5 的聚合条件采

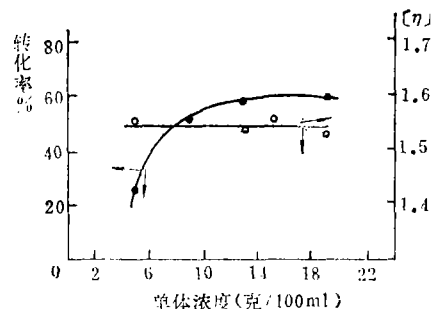


图5 单体浓度对转化率和 $[\eta]$ 的影响

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $B/P=3$ ,  
 $Al/V=12$ , 加料序:  $B+P+V+Al$ ,  
 $-45^{\circ}C$ , 5小时。

用 $B/P=3$ ，是考虑到这个配比可获得高 $[\eta]$ 的共聚物。

从图5可以看出，单体浓度从4增加到12g/100ml，聚合速度迅速提高，在10—18g/100ml范围内，其转化率和 $[\eta]$ 都基本达到最大值。通常聚合或共聚合反应，速度和 $[\eta]$ 应随单体浓度的增大而提高（当聚合温度和其他条件不变时），但图5的 $[\eta]$ 变化数据却与此不符，这可能是由于单体浓度提高所导致的共聚物分子量的增大被丙烯单体转移使 $[\eta]$ 下降的影响所抵偿之故。

### 3、反应温度

文献上报导的钛或钒系催化体系中<sup>[8,10]</sup>，当聚合温度降低，聚合物 $[\eta]$ 升高，一般伴随着转化率或催化效率的下降。我们在 $-76$ — $-10^{\circ}\text{C}$ 的范围内考察了温度对聚合的影响，却得到了相反的结果，即随着温度降低，在 $[\eta]$ 增大的同时，聚合活性也随之增大（图6）。

这样，我们就可以用降低反应温度的方法制备高分子量的交替共聚物。在实验条件下（ $-76^{\circ}\text{C}$ ），交替共聚物的 $[\eta]$ 可达2.6dl/g左右，此时转化率约80%。

温度对共聚物结构的影响列于表5。

表5 聚合温度对共聚物结构的影响\*

聚合温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	丙烯结合量 (%)	微观结构%			凝胶含量 (%)
		反1,4	顺1,4	1,2	
-10	45.0	92.4	3.1	4.5	3.5
-25	45.5	94.0	3.6	2.4	1.0
-45	47.5	95.4	2.6	2.0	0
-60	47.0	95.1	3.2	1.7	0.3
-76	47.0	96.1	2.1	1.5	0

\* 聚合条件同图6。

表5的结果说明，当聚合温度升高时，丙烯结合量下降，共聚物结构规整性也变差，同时凝胶含量增大。当温度为 $-25$ — $-10^{\circ}\text{C}$ 时曾观察到聚合液中有黄绿色絮状物出现；同时由于温度提高，大分子转移反应致使分子产生支化，造成共聚物的凝胶含量由通常的0—1%增加到3%左右。

### 4、反应时间

从图7的聚合反应时间~转化率曲线可以看出，反应基本上没有诱导期，初期聚合速度较快，后期缓慢，这主要是由于后期单体浓度减少，且体系粘度又大，单体不易扩散所致。反应在4小时以后，转化率和 $[\eta]$ 几乎不再增长。

### 5、单体加料方式

实验中发现，单体丙烯和丁二烯与催化剂的两组分按不同次序加入对催化剂的活性也会产生明显的影响（表6）。

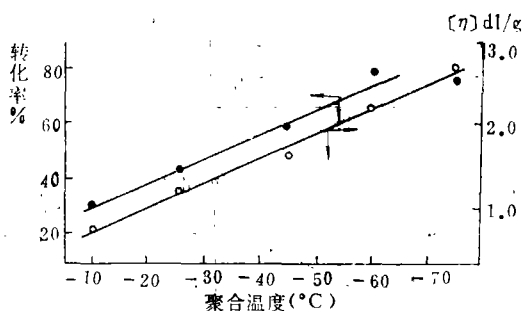


图6 反应温度对转化率和 $[\eta]$ 的影响

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $Al/V=12$ ,  $B/P=3$ ,  
单体浓度: 14.2g/100ml, 加料序:  
 $P+B+V+Al$ , 5小时。

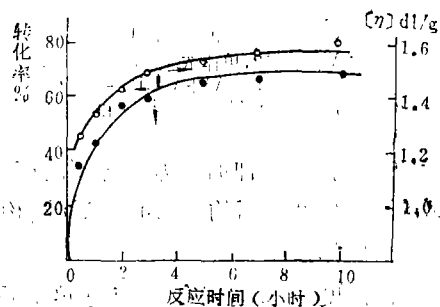


图7 聚合反应时间对转化率和 $[\eta]$ 的影响

聚合条件:  $V/P=9.5 \times 10^{-4}$ ,  $B/P=3$ ,  
 $Al/V=12$ , 单体浓度: 14.2g/100ml,  
加料序:  $P+B+V+Al$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ 。

表 6 的数据表明, 先加丁二烯要比先加丙烯时催化活性略高, 对共聚物结构以及丙烯结合量则无明显影响。这些加料序中, 以 B + Al + V + P 的次序为最好, 催化剂的活性高, 而且所得共聚物的 $[\eta]$ 也最大。

表 6 单体加料次序对催化剂活性和聚合物结构的影响

配 方	单体加料序	转 化 率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	丙 烯 结 合 量 (%)	微 观 结 构 %		
					反 1.4	顺 1.4	1.2
V/P = $9.5 \times 10^{-4}$ A'/V = 12 B/P = 1 单体浓度 16 克/100ml -45°C, 5 小时	P+B+V+Al	83	1.14	48.0	96.4	2.6	1.0
	P+B+Al+V	90	1.10	48.0	95.6	3.5	1.0
	P+V+Al+B	76	1.19	48.5	96.4	2.7	0.9
	B+V+Al+P	88	1.13	47.5	96.0	3.0	1.0
	B+Al+V+P	92	1.16	48.5	95.4	3.5	1.1
V/P = $9.5 \times 10^{-4}$ Al/V = 12 B/P = 3 单体浓度 14.2 克/100ml -45°C, 5 小时	P+B+V+Al	59	1.60	48.5	95.0	2.8	2.2
	P+B+Al+V	76	1.48	47.0	95.6	2.8	1.6
	P+V+Al+B	50	1.63	47.0	94.0	2.8	3.2
	B+V+Al+P	73	1.63	47.5	95.0	2.5	2.5
	B+Al+V+P	88	1.70	47.5	94.0	3.0	3.0

综上所述, 为要制得高分子量交替共聚物, 较好的聚合条件是: B/P = 3, 单体浓度约 15g/100ml, -76—-45°C, 反应时间 5 小时, 单体加料次序为 B + Al + V + P 或 B + P + Al + V。单体转化率可  $\geq 80\%$ 。

## 二、丁丙交替共聚物的分析鉴定

### (一) 红外光谱分析

红外光谱是用薄膜法在美国 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计上测定的。丁丙共聚物的典型红外光谱图如图 8 所示。

从谱图上可以看出, 有关反 1,4 聚丁二烯的结晶峰 (如  $773\text{cm}^{-1}$ ,  $1054\text{cm}^{-1}$ ,  $1035\text{cm}^{-1}$ ) 及聚丙烯的结晶峰 (如  $1155\text{cm}^{-1}$ ) 均消失, 这说明至少丁二烯-丁二烯单元和丙烯-丙烯单元的长度, 在 IR 谱中观察不到。

至于丙烯结合量的测定, 我们以精制的无规聚丙烯与日本牌号 NF-55 AS 聚丁二烯 (反 1,4 含量 55%) 按不同配比混合, 然后测定  $D_{1380}/D_{1450}$  值作出工作直线, 样品均按此定量。本实验中通常条件聚合的样品,  $D_{1380}/D_{1450}$  值均在 0.87—0.91 的范围内, 由此法所测得的丙烯结合量, 和用核磁共振测定的结果基本一致。

丁二烯组分中各种结构的含量, 按 Kimmer 基线法及其提出的浓度为零时消光系数 ( $\epsilon_{910}^{\circ} = 175.2$  升/摩尔·厘米,  $\epsilon_{970}^{\circ} = 113.3$  升/摩尔·厘米;  $\epsilon_{740}^{\circ} = 30.7$  升/摩尔·厘米) 计算<sup>[11]</sup>。由于聚合物中顺 1,4 和 1,2 含量很小, 此种计算方法当然有一定的误差,

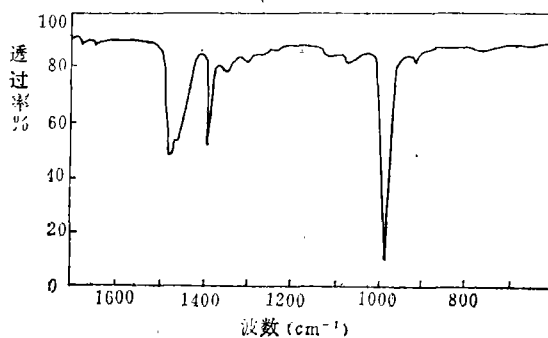


图 8 丁丙交替共聚物的红外光谱图

但如和核磁共振法计算数据相比,这种误差还是在允许范围之内。

## (二)核磁共振谱分析

NMR是测定高分子组成、结构规整度、序列分布等的重要工具。我们用高分辨率的RMN-250型超导核磁共振仪和WH-90核磁共振仪分别测定了丁丙交替共聚物的 $^1\text{H}$ 谱和 $^{13}\text{C}$ 谱(图9、10)。

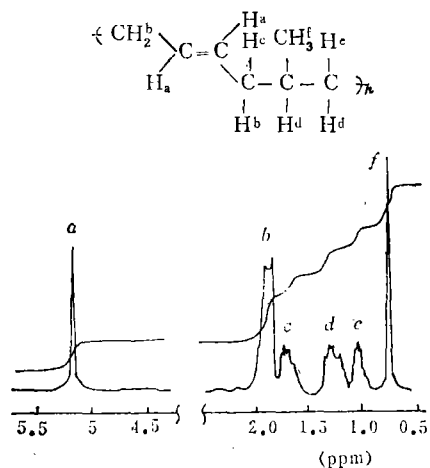


图9 丁丙交替共聚物的 $^1\text{H}$  NMR谱(250MHZ)

溶剂:  $\text{CCl}_4$ ,  
温度:  $50^\circ\text{C}$ .  
内标: HMDS.

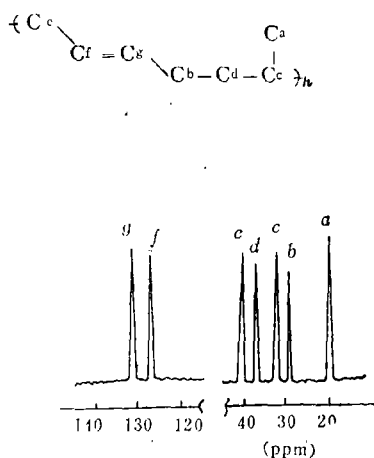


图10 丁丙交替共聚物的 $^{13}\text{C}$  NMR谱(22.7MHZ)

溶剂:  $\text{CCl}_4$ ,  
温度:  $50^\circ\text{C}$ .  
内标: HMDS.

利用 $^1\text{H}$  NMR谱,可以计算共聚物的交替度,和丙烯结合量[12]。在图9中,严格交替共聚物的c峰面积(丁二烯组分中和丙烯相连 $\text{CH}_2$ 中一个被甲基屏蔽了的质子)与b峰面积(丁二烯组分中其余三个 $\text{CH}_2$ 基质子)之比应是1:3。由此便可计算出交替度。丙烯结合量,可以从a峰和f峰面积之比求出。

$^{13}\text{C}$  NMR谱,对于有规则交替链节的判断是特征性的,因为它们的谱线位置和均聚物谱线位置完全不同。在图10的 $^{13}\text{C}$  NMR谱中,只出现反1,4丁二烯和丙烯共七个碳原子峰,其它小段均聚物的峰均未见,顺1,4和1,2结构单元的峰也看不到。按此图计算的交替度应是100%。当然这里有着仪器分辨率的问题(我们的 $^{13}\text{C}$ 谱是22.7MHZ,文献报导有用到67.88MHZ的)。结合 $^1\text{H}$ 谱中未见1,2结构峰, $^{13}\text{C}$ 谱中未见顺1,4和1,2结构峰,因此由IR法计算所得共聚物的反1,4组分在95%以上的数据应是合理的。

表7列出了NMR谱、IR谱计算结果比较。

表7 丁丙共聚物的交替度和丙烯结合量

试样号	单体配比 B/P	共聚物 [ $\eta$ ]dl/g	IR谱计算	$^1\text{H}$ NMR谱计	$^1\text{H}$ NMR谱计算交	$^{13}\text{C}$ NMR谱计算
			丙烯结合量%	算丙烯结合量%	替度%	交替度%
10-15-7	1/1	1.11	48.0	48.0	94.6	100
11-24-5	3/1	1.62	47.5	49.0	93.1	100
11-24-10	3/1	2.60	47.0	48.0	98.1	100

### (三) X 光衍射图

我们制取少量硫化胶样, 拉伸 3 倍左右, 在 HZG4B 型 X 光衍射仪上测定 X 光衍射图, 如图 11 所示。

X 射线图在  $2\theta = 18.8^\circ$  生成峰 (与古川测定的值  $18.75^\circ$  相同) [13], 这和结晶聚丁二烯和聚丙烯  $2\theta$  值不同, 相当于反式丁二烯和丙烯单元的等同周期  $6.9\text{\AA}$ , 这说明了丁丙交替共聚物在拉伸状态下能够结晶。能结晶这一现象与交替度很高的结构特征是一致的。

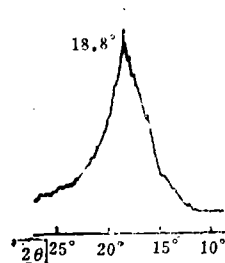


图 11 丁丙交替共聚物的 X 光衍射图  
Cu 靶  $K\alpha$ , 强度 30kv, 20mA.

### (四) 差热分析

采用 DT-30 型热分析仪对交替共聚物进行 DSC 测试, 所得 DSC 曲线示于图 12。

测得丁丙共聚物的玻璃化温度为  $-68^\circ\text{C}$ , 这个数值和天然胶 ( $-73^\circ\text{C}$ ), 异戊胶 ( $-70^\circ\text{C}$ ) 的  $T_g$  相近, 说明丁丙共聚物作为合成橡胶有着很好的综合性能 [14]。至于 DSC 图中在  $-2^\circ\text{C}$  和  $-7^\circ\text{C}$  的小峰, 估计是不同结合量的 1,2 丁二烯-丙烯共聚物的玻璃化转折点。

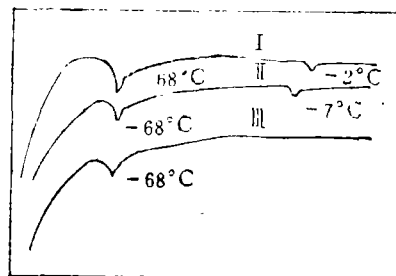


图 12 丁丙交替共聚物的 DSC 曲线 (氮气流)

I、II、 $[\eta] = 2.30\text{ dl/g}$ ; III、 $[\eta] = 1.56\text{ dl/g}$ .

## 结 论

1、以氯代钒酸二新戊酯-三异丁基铝二元催化体系催化丙烯、丁二烯共聚, 可以得到交替度为 95%, 丁二烯链节的反 1,4 结构含量大于 95% 的交替共聚物。

2、该催化体系的特点是: 催化剂不需要低温陈化, 具有较高的活性; 原料配比、催化剂配比对共聚物的结构变化不敏感; 在实验的温度范围内 ( $-75$ — $-10^\circ\text{C}$ ) 聚合温度越低, 转化率越高, 共聚物的  $[\eta]$  也越大。

3、用该催化体系, 通过调整原料配比, 加料方式等条件, 在  $-76$ — $-45^\circ\text{C}$  温度下聚合, 可得到  $[\eta] 1.7$ — $2.6\text{ dl/g}$  的交替共聚物, 单体转化率可在 80% 以上。

〔致谢〕 共聚物结构和物性参数承本院吴桂芬、姜胶东同志, 北京化工研究院沈其丰同志, 中国科学院化学所陈德俊同志以及北京橡胶工业研究院等协助测定, 谨此致谢。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 光谷显, *OBER*, 9 (1), 18(1977).
- 〔2〕 日本高分子学者代表团访问中国座谈记录 (1973).
- 〔3〕 古川淳二, *Angew. Makromol. chem.*, 23, 189(1972).
- 〔4〕 西德专利, 2706.118(1978).
- 〔5〕 古川淳二, *Acc. Chem. Res.*, 13, (1), 1, (1980).

- [6] "Org. Syn." Coll. 5, 818 (1973).  
[7] 程榕时, 高分子通讯, 4, 159 (1960).  
[8] 古川淳二, *Rub. Chem. Tech.*, 51, 600 (1978).  
[9] 古川淳二, *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 2139 (1972).  
[10] 兰化研究院, 石油化工技术, (2), 36 (1974).  
[11] 曾焕庭, 合成橡胶工业, (2) 56 (1978).  
[12] Дейн, В. Н等, *Высок. Союз.*, 21, 406 (1979).  
[13] 古川淳二, 石油学会志, 14, 121(1972).  
[14] 古川淳二, *Plast. Rub. Mater. Appl.*, 2, 33, (1977).

## STUDIES ON THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND PROPYLENE IN THE PRESENCE OF CHLORO-VANADATE- TRISOBUTYLALUMINIUM CATALYST SYSTEM

Jiao shuke, Yu Dingsheng and Qi Yincheng

(Department of Macromolecules, Beijing Institute of  
Chemical Technology, Beijing)

### ABSTRACT

The catalytic activities of various chloro-vanadates—triisobutylaluminum systems in alternating copolymerization of butadiene and propylene have been compared. It was found that the catalyst system consisted of neopentylchlorovanadate—triisobutylaluminium can give high molecular weight alternating copolymers of butadiene and propylene in high yield.

The character and behavior of the alternating copolymerization and the ways for increasing  $[\eta]$  of the copolymer have also been studied. Thus an alternating copolymer of butadiene and propylene with inherent viscosity 1.7—2.6 dl/g was obtained at  $-76$ — $-45^{\circ}\text{C}$ , the conversion of which was more than 80%.

The resulting copolymers were analyzed by IR and NMR, it was demonstrated that the alternating degree of the copolymers was about 95% and the content of trans-1,4 butadiene unit in the copolymers was above 95%.