

共轭二烯烃的 Ziegler - Natta 催化聚合



曹孟骏 吕培芝

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 610041)

于 旻

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 共轭二烯烃的聚合是配位阴离子聚合, 双金属配合物是聚合的活性中心, 控制单体的构象是控制聚合物结构的关键。单体在低值配位场稳定化能(LFSE)过渡金属离子, 如 Co^{2+} 、 Ti^{3+} 上螯合, 螯合单体具有顺式构象, 所得聚合物具有顺1,4结构; 在中等 LFSE 的过渡金属离子, 如 V^{3+} 、 Cr^{3+} 上配位, 配位单体具有反式构象, 所得聚合物具有反1,4结构或是1,2聚合物; 高 LFSE 值过渡金属离子不易控制活性价态, 双金属配合物不够稳定, 所得聚合物分子量常较低, 结构规整性也常不够理想。

关键词 配位聚合, Ziegler - Natta 催化剂, 丁二烯-1,3

60年代中期, 作者之一讨论过 α -烯烃的 Ziegler - Natta 催化聚合^[1]。众所周知, 共轭二烯烃定向聚合物具有重大的国民经济意义, 而 Ziegler - Natta 催化聚合是它们唯一有效的生产方法, 国内外在这方面也都作了大量的工作。作者等翻阅了近20多年的文献, 认为现在讨论这一问题仍有一定的意义。在此, 为了使问题简单化, 本文主要讨论以第四周期过渡金属(TM)的化合物与铝有机化合物为催化剂的丁二烯-1,3(BD)的聚合, 只在为了更有说服力时才涉及到它种二烯烃。

1 共轭二烯烃定向聚合对构象的要求

BD 具有两种较为稳定的构象, 反式构象和顺式构象。在反式构象中分子的4个碳原子和6个氢原子都在同一平面上, 具有较大的对称性、共轭程度和稳定性; 在顺式构象中, 由于 C_1 和 C_4 上的两个内向氢原子间略有位阻, 分子平面略有扭曲, 两平面夹角约 20° , 共轭程度有所降低, 稳定性也有所下降, 较之反式构象, 其热焓高 9 kJ/mol , 所以在通常条件下, BD 以反式构象存在。BD 绕 C_2-C_3 单键的内旋转势垒经

测定为 $\sim 20 \text{ kJ/mol}$ ^[2]。一般超过 80 kJ/mol 分子内旋转就困难, 20 kJ/mol 还远小于此值, 它仍可进行受阻的内旋转。因此, 在较大的外力作用下, BD 及其4-取代物可以绕 C_2-C_3 键内旋转一定角度; 如果外力太小, 即使只内旋转一定角度也有困难。容易理解, 如控制单体以顺式构象与引发剂及增长链反应, 将易于形成顺1,4聚合物; 以反式构象与相应基团反应, 则易于形成反1,4聚合物。因为控制了构象, 就已与相应聚合物中各链节构型相似, 反应只发生 π 电子重排, 不需要原子或基团的重排, 自然只需较少的能量即可完成定向这一过程。事实上 Richardson^[3~5] 等曾先后证明 BD 和异戊二烯在不同温度下进行自由基聚合, 高温下所得聚合物含有较多的顺1,4链节, 低温下所得聚合物含有较多



曹孟骏 75岁。曾任中国科学院成都有机化学研究所副研究员、高分子化学研究室主任。1984年退休, 参加四川省退(离)休科技工作者协会, 经同行评议、上级批准为高分子化学研究员。亲自撰写与直接指导下编写的学术论文共40余篇, 集体翻译《单体》一书, 修改、审订《粘接和粘接技术手册》一书。

的反1,4链节,就证明了控制构象的重要性。我们知道,温度越高,两构象间势能差的影响相对越小,所以高温下此等单体可以较多顺式、较少反式构象存在。Richardson 的实验结果就是由于这一原因。Cooper^[6]分析了影响聚合物结构的因素,认为重要的因素应当是单体优取的构象及其在催化剂上的接着形式;但是从几何构型考虑,他又认为配合物的几何构型比单体的构象更为重要。Newman 等^[7]在其著作中引述了大量构象影响产物结构的例子。毫无疑问,从控制单体构象来讨论共轭二烯烃定向聚合是正确的出发点。至于1,2聚合,还是1,4聚合,则由引发链和增长链是易于与配位单体的 C_2 还是 C_4 反应所决定。

2 配位场论某些规律及其对共轭二烯烃配合物中 BD 构象的决定作用

(1) 从配位场论推导出配位场稳定化能,即形成配合物时, d 电子填入低能轨道、高能轨道,不改变电子成对能(P)的能量降低的总和,以 $-\Delta_o$ 表示^[8]。 Δ_o 也就是轨道分裂能。图1中强场低自旋(LS-LFSE)和弱场高自旋(HS-LFSE)与 d 电子数间的依赖关系曲线是具体的理论推导结果^[8]。图中 g 值为过渡金属中心离子 TM^{x+} 对形成配合物的贡献。

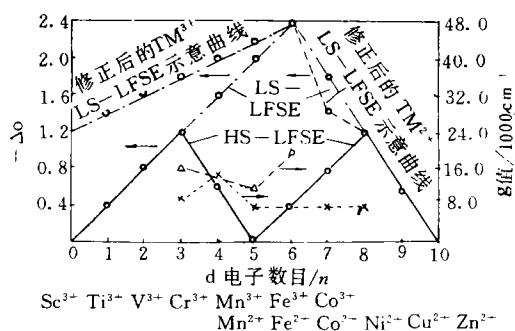


图1 TM^{x+} 的 d 电子数 n 与 $-\Delta_o$ 和 g 的关系

×—二价 TM 的 g 值; Δ—三价 TM 的 g 值

LFSE 既是能量降低的总和,就代表了所

形成配合物的稳定性,或配合键的强度,或 TM^{x+} 配位的能力。图1理论推导结果说明, TM^{x+} 形成共价键配合物的能力随 d 电子增多呈倒 V 形变化,形成电价键配合物的能力,随 d 电子增多呈 M 形变化。

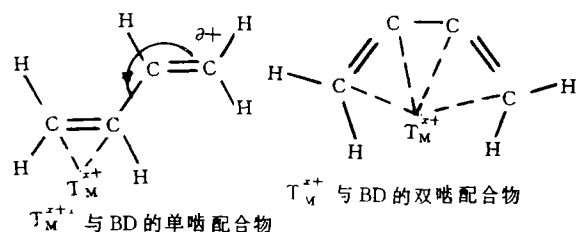
(2) 容易理解,实测 Δ_o 大,LFSE 就大;实测 Δ_o , 小 LFSE 就小。根据可见紫外光谱测得的 Δ_o , 同一种配位体, Δ_o 值因 TM 不同而不同,其大小次序是: $Pt^{4+} > Ir^{3+} > Pd^{4+} > Rh^{3+} > Mo^{3+} > Ru^{3+} > Co^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > V^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$ 。很明显,高价 TM^{x+} 的 Δ_o 常常较低价 TM^{x+} 的 Δ_o 高;高周期 TM^{x+} 的 Δ_o 常较低周期者高。对于同一种金属离子与不同配位体配位时, d 轨道的 Δ_o 大小次序是: $CO, CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > Py > H_2O = 1 > F^- > OH^- > Cl^- > Br^- > T^-$ 。Jorgensen^[9]将所得 Δ_o 分解为配位体的贡献(f)和中心离子的贡献(g)两部分, $\Delta_o = f \cdot g$ 。本文主要涉及第四周期的 TM^{x+} , 主要第四周期 TM^{x+} 的 g 值已绘图1中。应当指出,无论 LFSE 的推导或原始 LFSE 曲线的绘制,都没有涉及价态、离子半径、核电荷强度等这些可能影响配位能力的因素,而实验证明,价态的影响是明显的。所以,如果不是相同价态的 TM^{x+} 对比,特别是像 Co^{2+} 这样很特殊的情况,它们的 LFSE 必须加减一个修正项。例如从图1看, Co^{2+} 的 LFSE 还相当高,而 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 的 LFSE 却很低或比较低,这就不符合上述的实验结果。实际上,在配位过程中, Co^{2+} 第7个 d 电子很可能是被激发到更高能级的轨道上去而不是象图1所绘被激发到反键 eg 轨道上,因而消耗了较多能量,其 LFSE 值降低到倒 V 形曲线的底部,据经验,它略高于 Ni^{2+} 的 LFSE 值。 Ti^{3+} 的 LFSE 值,由于它是三价离子,就大于 Co^{2+} 的 LFSE 值。这就符合了上述实验所得规律。下文对 BD 在此等价 TM^{x+} 上的配位机理、配合物和所得聚合物结构的分析也支持这一论点。还可以看出,无论二价或三价 TM^{x+} 的 g 值,在 $n=5$ 处,LFSE 值走向都有一个波谷,大体具有 M 形形状。这是

因为 Jorgensen 所得 g 值都是自水合物得到的。我们知道,水合物多是电价键配合物,这说明图1所绘配合能力的规律,对电价键来说,大体是正确的。对共价配合物,自然 $P < \Delta o$, 不计 P 的影响,再按上述修正项予以改正,所得规律理应更接近于实际。修正后的 LFSE 曲线也示意于图1中。其它影响 TM^{x+} 配位能力的因素,我们在下文中涉及时再予以说明。

3^{*} LFSE 对不饱和烯烃- TM^{x+} 配位的影响和共轭二烯烃- TM^{x+} 配合物结构的影响

LFSE 曲线对多数 TM^{x+} 与烯烃的配位亦具有和一般配位体与之配位同样的意义,只对含有10个 d 电子或1个 s 电子和9个 d 电子的 TM^{x+} 与烯烃的配位是个例外。因为前者与一般配位体相似,仅仅是以部分成键 π 轨道上的电子给予了 TM^{x+} 的空轨道,而后者除成键 π 轨道上的电子与 TM^{x+} 的空轨道配位外, TM^{x+} 的高能级 d 电子,即 eg 轨道上的 d 电子还能部分地反馈到反键 π 轨道上去,如此加强了烯烃分子与 TM^{x+} 的结合。

共轭二烯烃与 TM^{x+} 的配位,较之一般配位体与 TM^{x+} 的配位更为复杂一些。共轭二烯烃,如 BD,既是单啮配位体,同乙烯一样,与 TM^{x+} 形成单啮配合物,又是双啮配合物,与 TM^{x+} 形成双啮螯合物。形成何种配合物也受 LFSE 的影响。二烯烃的两个双键同时在一个金属离子上配位的机率是很小的,最可能是一个双键先于 TM^{x+} 上配位。



文献上有关共轭二烯烃单啮配合物结构的报道很少,但我们能想到,如果 TM^{x+} 的配位能力较大,例如 V^{3+} , Cr^{3+} 等,与 BD 配位强度就比较大,单啮配合物也比较稳定,配合后的 BD 的 π -电子云就趋向 C_1 和 C_2 , C_4 (和 C_2) 因而带有部分正电荷,同性电荷相斥,则 C_4 将尽可能远离 V^{3+} 或 Cr^{3+} , 配合的 BD 将具有反式构象,两个双键的 π 电子云也就不易相聚于一点与 TM^{x+} 形成螯合物。这还说明, TM^{x+} 的高价态也是利于以反式构象形成共轭二烯烃- TM^{x+} 单啮配合物的重要影响因素。也是钒、铬 BD 螯合物中,钒、铬常是低价态,甚至是零价态的原因^[10]。另一方面,如果 TM^{x+} 的 LFSE 较小,配合能力不大,如 Co^{2+} , 不能与共轭二烯烃形成较为稳定的配合物,不稳定的单啮配合物将部分分解,或因共轭二烯烃一般还可绕 C_2-C_3 进行受阻内旋转,即可转变为顺式构相,与 TM^{x+} 形成螯合物。熵效应增大了螯合物的稳定性。某些稳定的螯合物都含有顺式构象的 BD 部分,就是一个证明^[10]。就是说,LFSE 对 TM^{x+} 与共轭二烯烃形成配合物的类型产生决定性的影响。图1中倒 V 形曲线底部的 Ti^{3+} (特别是在以 TiI_3 形式存在时)、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 可与 BD 形成螯合物;曲线中部的 V^{3+} 、 Cr^{3+} 可形成单啮配合物;曲线顶部的 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等的配位行为,我们将在催化剂活性中心的结构中再予以说明。

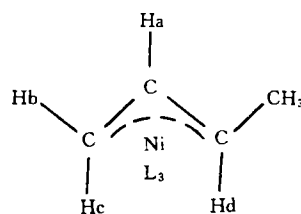
在前面我们曾经说过,共轭二烯烃的定向聚合首先要控制聚合单体的构象, V^{3+} 与 BD 配位, BD 则具有反式构象,以 V^{3+} 化合物组成的 Ziegler-Natta 催化剂是生产反 1,4-PBD 或 1,2-PBD 的良好催化剂。以 Co^{2+} 化合物组成的催化剂,因 Co^{2+} 与 BD 的螯合单体具有顺式构象,所以它们是制备顺 1,4-PBD 的优良催化体系^[11~14]。 TiI_4-AIR_3 也是制备顺 1,4-PBD 的优良催化剂,所得 PBD 中顺 1,4 链节含量可达 95% 以上^[15]。并且还曾证明,以 $TiBr_4$ ^[16] 代替 TiI_4 , 聚合物中顺 1,4 链节即降到 88%, 若以 $TiCl_4$ 代替 TiI_4 , 顺 1,4 链节则下降到 71%^[14]。Rafikov 教授^[18] 以 $TiCl_2(OCOCH_3)_2$, $TiCl_2$

$(\text{OCOCH}_2\text{Cl})_2$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{OCOCHCl}_2)_2$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{OCOCCl}_3)_2$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{OCOCF}_3)_2$ 分别与 $\text{Al}i\text{-Bu}_3$ (三异丁基铝) 配成催化剂使 BD 聚合, 聚合物中顺1,4链节的含量按羧基负离子中卤原子数愈多或负电性愈大则愈低。这显然是因为 Ti-X (X 为卤原子或羧基负离子) 离子化程度愈大, Ti 正离子性质愈强, LFSE 值愈高, 更利于与 BD 单啮配位而不利于双啮螯合的缘故。看来, Ti^{3+} 是形成单啮配位、双啮螯合的分界点, 其周围环境的微小变化对其与共轭二烯烃的配位都有明显的影响。

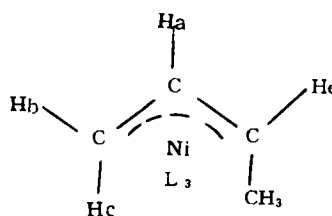
4 催化剂活性中心的结构

Ziegler-Natta 催化聚合是配位阴离子聚合这一机理, 现在已被广泛接受了。但关于其活性中心结构方面的认识还远未能达到统一。主要有两种见解: 一是 TM 有机物活性中心论或叫单一金属有机物活性中心论。在这一认识指导下曾经进行了大量的工作。其中, 俄国学者以 π -巴豆基 NiX (X 为巴豆基、卤离子、羧离子等) 和 π -烯丙基 NiX 或其它 TM 衍生物为引发剂进行的工作, 无论在质在量方面都占有重要地位。Dolgoplosk 教授在 *Usp. Khim*^[19] 上就这方面的工作进行了全面的总结。他们的中心认识是, 如果 TM^{2+} 只有一个空配位点, 则形成单啮配位, 配位单体具有反式构象, 链增长则生成反1,4聚合物。 TM^{2+} 常具有多个空配位点, 故常生成双啮螯合物, 以 RNiX 为例, 与增长链反应, 则可生成两种取代 π -巴豆基 NiX 配合物: 反式 π 配合物, 生成较快, 进一步则生成顺1,4链节; 顺式 π 配合物, 生成较慢, 进一步反应生成反1,4链节。两种配合物之间还存在着顺-反异构化反应。聚合生成何种聚合物取决于链增长反应速度与配合物异构化反应速度之比。单体浓度大, 链增长反应速度快, π -配合物顺-反异构化反应速度慢, 则生成顺1,4聚合物。回顾一下 Tolman^[20] 的工作, 可使我们对 Dolgoplosk 的上述学说更容易理解。Tolman 以 HNi^+L_4 ($\text{L}=\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{R}=\text{甲基或乙基}$) 与 BD

反应制成 π -巴豆基- Ni^+L_3 , 研究了反应动力学, 以 NMR 确定反式- π -巴豆基 Ni^+L_3 , 生成较快, 顺式异构物生成较慢, 两者之比为7.5:1。



顺式- π -巴豆基 Ni^+L_3 配合物



反式- π -巴豆基 Ni^+L_3 配合物

在配合物中, 巴豆基的甲基和其它 C、H 基本上在同一曲面上, 包在 Ni^+ 的周围, Tolman 将甲基距中间 H_a 近的叫顺式巴豆基, 甲基距中间 H_a 远的叫反式巴豆基。Tolman 还证明顺式 π -巴豆基- Ni^+L_3 远较反式异构物稳定, 平衡状态下, 两者之比为19:1。 π -巴豆基- Ni^+L_3 异构化反应是一个较慢的反应。很清楚, 在反式 π -巴豆基- Ni^+L_3 中 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的架构形式正是 BD 的顺式构象, 进一步反应当然容易生成顺1,4链节。Tolman 的实验结果正是 Dolgoplosk 认为产生顺1,4PBD 的条件。但是, Tolman 没有谈到是什么原因使反式 π -巴豆基- NiX 生成较快, 而其顺式异构物生成较慢。依我们看, 既然 BDNiX 螯合物是取代反式 π -巴豆基 NiX 必须的物料, 也就是说 BD 在 NiX 上螯合是产生顺1,4PBD 的条件。Dolgoplosk 过分强调了取代 π -巴豆基- NiX 可异构化作用, 事实上, 这一较慢的异构化反应在一般条件下作用不大。

关于活性中心结构的另一种见解是双金属

配合物论。最早 Natta 等即持有这一观点,但他们的依据是,聚合反应终止后得到的沉析物,虽经多种多次溶剂清洗,总不能得到一种组成单一的纯化合物,而是组成基本无变化的 $\text{TM}-\text{Al}$ 混合物。在这方面值得提出的是 Minsker 等^[21]的一系列工作。他们对催化剂两组分间物理吸附阶段,特别是化学吸附阶段,引用合理的文献公式,进行了复杂的重叠微分(CNDO/2)计算,证明在化学吸附阶段,形成了对共轭二烯烃具有催化聚合活性的中心。在 $\alpha-(\gamma-, \delta-)\text{TiCl}_3(\text{VCl}_3)$ 晶体表面上首先形成的 Ti 、 Al 间的桥键,使晶格具有与王冠相似结构的“隧道”,其中 Ti 原子与两个 R 基较接近,在 $\beta-\text{TiCl}_3$ 晶体表面上形成与王冠相似的“花”(“Flower”),其中 Ti 原子与两个 R 基比较接近,它们都是由 Ti 、 $\text{Al}(\text{Be}, \text{Mg}, \text{Li})$ 、 R 、 Cl 构成的。在定向聚合中,两种金属(双金属催化剂)及其周围的配位体都参与并发挥了一定的作用。活性中心的结构即影响定向作用,也影响反应速度。他们将此类催化剂的定向作用归结为“王冠效应”。但是,从化学的角度说,将定向作用仅归结为“王冠效应”很难令人感到满意。

本文作者仍然相信双金属配合物是此类催化剂的活性中心。配位化学告诉我们, TM^{x+} 具有较之一般金属离子更大的配位能力。配位是无机盐类,更是 TM^{x+} 无机盐类与金属有机物分子间最常见、最普遍的作用形式。在 Ziegler-Natta 催化剂中,铝有机物是最常用的金属有机化合物,不仅因为它们制备、使用方便,更主要是因为三价铝化合物较一价、二价诸如 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 等的有机物具有更大的配位能力,这在络合物化学^[22]静电理论中已有证明。在此类双金属配合物中,成桥 Cl 、烷基等都是低值 f 离子或基团,所以成桥 Cl 离子、 R 与 TM^{x+} 和 Al 的结合都是通过电价键结合的(所有烷基的 f 值都未经测定,因为至今我们知道只有三甲基铝可以以二聚体存在,所以烷基的 f 只能远小于1)。 $\text{Al}-\text{C}$ 本来只是极性键,在成桥的情况下,由于 TM^{x+} 的存在,极性更大,才更活泼,它

是聚合中的引发-增长基团。我们还认为成桥 Cl 、引发-增长基团经常游移于两金属原子之间,游移于成桥、非桥之间。如此,在聚合中,活性中心有两种配位过程:一是与共轭二烯烃以 $\sigma-\pi$ 共价键配位形成单啮配合物或双啮螯合物,LFSE 是主要的影响因素,已如上述;另一是电价配位形成双金属配合物 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 等共价配位键呈八面体菱形分布,双金属配合物的 TM^{x+} 、 R 、 Al 、 Cl 基本上处在同一平面上,此平面拦腰垂直于八面体 TM^{x+} 上; Ni^{2+} 的共价键呈正方形分布 Ni 离子周围,此正方形垂直于双金属配合物所形成的平面的一个边,如此,共轭二烯烃于 $\text{TM}^{x+}-\text{R}-\text{Al}-\text{Cl}$ 所成的平面上、下及侧面与 TM^{x+} 配位、螯合。电价配位也受 LFSE、更主要是受金属价态的支配,所以高价态的 TM^{x+} 易于与 AlR_3 形成双金属配合物,易于烷基化和还原。在很多工作中已经证实 Ti 、 V 的活性价态常是三价, Co 、 Ni 的活性价态常是二价。我们很早就知道^[23],反应介质及化合物具有的基团可以影响反应进行的程度,甚至反应的类型。 CoCl_2 与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 在苯中反应,得到一价的 Co 化合物^[24]。但我们认为它不太可能是 Ziegler-Natta 催化剂的活性部分,因 Co^+ 的 g 值太低,无论与共轭二烯烃配位或与 AlR_3 (AlR_2Cl) 等形成双金属配合物的能力都太小。 Mn 、 Fe 的化合物很少用作此类催化剂的组成部分,这是因为高价态化合物容易还原; Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 都具有5个或6个 d 电子,它们处于电价配位 LFSE M 型曲线的谷底或其邻区,形成的双金属配合物不稳定,不利于高分子量聚合物的生成。总之, TM^{x+} 具有适当的价态,能与 AlR_3 或 R_2AlCl 等形成稳定的双金属配合物,也是制得高效催化剂必须满足的条件。Natta 等^[25~28]以 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与 AlR_3 , Mazzei 等^[29]以 $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ 与 AlR_3 分别进行了丁二烯-1,3的聚合,产物中1,2-聚丁二烯-1,3占85%以上; Natta 等^[30,31]以 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与 AlR_3 进行异戊二烯的聚合,产物中3,4聚合物高达95%以上,显然这是由于双金属

配合物中 O、N 原子(或离子)半径比 Cl 原子(或离子)小, Al 距 TM^{x+} 较近, 增长链距配位的丁二烯-1,3 的 C_2 和异戊二烯的 C_3 也就较近, 易于与之反应的缘故。这些实验事实是单一 TM^{x+} 活性中心的机理所不能圆满解释的。另外, Sosa^[32] 报道, 以 $CoCl_2$ 与 AlR_3 制备的催化剂进行丁二烯-1,3 聚合, 只能得到低聚物; Gippin^[33] 报道, 以 $CoCl_3$ 与 R_2AlCl 制成的催化剂进行丁二烯-1,3 的聚合尚须加入 HCl 、 ROH 、 H_2O 、 Cl_2 、 Br_2 、 $RCOOH$ 或 $AlCl_3$ 才能得到令人满意的结果, 而以 $CoCl_2$ 与 $R_3Al_2Cl_3$ 制备催化剂, 则不需再加上列助剂。 Co^{2+} 的 g 值较小, R 的 f 值未经测定, 估计其 f 值一定远小于 Cl、O 的 f 值, 所以 $CoCl_2$ 与 AlR_3 形成的双金属配合物仍未够稳定。双金属配合物中的双金属是由 Cl、R 桥联接, 是电价键结合, 容易变动, 所以增多较大 f 值的成桥原子一定可以增大双金属配合物的稳定性, 增大聚合物的分子量。我们知道, NiX_2 ($X = Cl$, 环烷酸羧基、 π -烯丙基等) R_3Al (R_2AlCl) Et_2OBF_3 也是可以工业化的催化体系, 依我们看, 体系中添加 Et_2OBF_3 目的是使双金属配合物以 F 桥代替 Cl 桥, 可使 Ni^{2+} 的 LFSE 略有增大, 重要的是使双金属配合物更为稳定, 提高 PBD 的分子量。Bynikhin 等^[34] 的工作曾证明了这一点。所以一定稳定程度的双金属配合物是必要的; 增多 Al 化合物中含有 f 值较大的原子也是增大双金属配合物稳定性的一种方法。

戊二烯-1,3 和 2-烷基-BD 各种异构物的聚合亦说明配合形式对控制构相和聚合物结构的重要性, 限于篇幅, 不再论述。最后, 应当指出的是, 共轭二烯烃聚合物链末端的取代 π -巴豆基可于 TM^{x+} 上配位, 因而偏倚于 TM^{x+} 上, 此种配合物较稳定, 所以链终止反应主要是醇解反应或水解反应。

5 参考文献

- 曹孟骏. 化学通报, 1965, 5, 38
- Dale, Johannes, Stereochemistry and Conformational Analysis, New York, Weinhein, 1978
- Richardson, W S, Sacher A, J, Polym. Sci, 1953, 10: 352
- Pollock D J, Slyash L J, DeWitt T W. J, Polym. Sci, 1955, 15: 87
- Pierson R M, Proc, N. R. P. R. Jub. Conf. (1964), ed. Muclins, L. Macleren, London, 1965. 227
- Cooper W, Vaughan G. Progress in Polymer, Science, ed. Jenkins, A. D, Pergamon Press, London, Oxford, 1967, 1
- a: Newman M S. Steric Effect, in Organic Chemistry, New York, Wiley, 1956
b: Eliel E L, Allinger N L, et al. Conformational Analysis, Interscience, New York, 1965
- 周公度. 结构化学基础. 北京大学出版社, 1989
- Jorgensen C K. Oxidation Numbers and Oxidation States, Springer, New York 1969
- a: Jones R O, Maslen E N Z. Kristallogr, 1966, 123(5): 330
b: Porri L, Vitulli G, Zocchi M, Allegra G. Chem. Commun, 1969, 6: 267
c: Kotzian M, et al. Chem. Ber 1983, 116(11): 3637
d: Chen Jie, et al. Organometallic 1989m 8(1): 105
- Natta G, Porri L, Mazzei A, Chem. & Ind. 1959, 41: 116
- Natta G. Polym. Sci, 1960, 28: 219
- Cooper W, Rubber and Plastic Age, 1963, 44(1): 44
- a: Longiave C, Castalli R, Groce C F. Chim. & Ind. (Milam) 1961, 43: 625
b: Saltman W M, Link T H. IEC Prod. Res. and. Dev, 1964, 3: 199
- Philips Pet. Co. Belg, 1957, 551: 851
- Chemische Werke Huls, Brit, 1959, 824: 201
- Natta G, et al. Chim. & Ind. 1959, 4: 389
- Rafikov S R, et al. JZv. Akad. Nauk. SSSR, 1975, 7: 1615
- Dolgoplosk B. A, Tingckoba. E I, Usp. Khim. 1984, 53(1): 40
- Tolman C A, J. Am. Chem. Soc, 1992, 23: 6777
- Minsker K S, et al. Eur. polym. J 1985, 21(11): 973
- A. A. Гринберг 著. 申泮文, 王继彰, 马维译. 络合物化学概要, 第二版, 北京: 高等教育出版社, 1951
- a: Hughes E D, Ingold C K. J. Chem Soc, 1935, 244
b: Hine J. Physical Organic Chemistry, 1956
- Porri L, Carbonaro A. Makromol. Chem. 1963, 60: 236
- Gaylord N G, Kwei T K, Mark H F. J. Polym. Sci, 1960, 42: 417
- Natta G. J. Polym. Sci, 1960, 45: 219
- Natta G, Porri L, Carbonaro A. Makromol. Chem, 1964, 77: 126

- 28 Dawes D H, Winkler C A. J. Polym. Sci, 1964, A2:3029
 29 Mazzei A, Cucinella D, et al. Chim. & Ind 1963, 45:528
 30 Natta G, Porri L, et al. Makromol. Chem, 1964, 77:114
 31 Wiler G. Angew. Chem, 1956, 68:306
 32 Suso E. J. Polym. Sci, 1963 C4:399
 33 Gippin M, IEC. , Prod. Res. and Dev. 1965, 4:160
 34 Byrikhin V S, et al, Vysokomolek. Soed, A, 1975, 17(4): 878

Polymerization of Conjugated Dienes by Ziegler – Natta Catalysts

Cao Mengjun, Lu Peizhi

(Changdu Institute of Organic Chemistry, Academic Sinica)

Yu Min

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica)

Summary The polymerization of conjugated dienes by Ziegler – Natta catalysts is studied. It is believed that the active centers of the catalysts are the bimetallic complexes composed of transition metal and organo – aluminum compounds, through ionic chlorine and alkyl or allyl chain endings. Controlling the conformation of monomer inserting to the chain ending is of great importance; by chelation of both the double bonds of the monomer with cisoid of conformation on transition metal ions of low ligand field stabilization energy (LFSE), cis 1,4 polymers are obtained, and by coordination of only one double bond with transoid conformation, on transition metal ions of higher LFSE, trans 1,4 or 1,2 polymers will be prepared.

Key words Coordination polymerization, Ziegler – Natta catalysts, Butadiene

(上接第41页)

- 21 Han Sup Lee, Ying Kang Wang William, J M, Shaw L H. Macromolecules, 1988, 21(1):270
 22 Xu M, Macknight W J, Chen C H, Thomas E L. Polymer, 1983, 24(10):1327
 23 Chen C H, Briber R M, Thomas E L, Xu M, Macknight. Polymer, 1983, 24(10):1333
 24 Schollenberger C S, Dinbergs K. J. Elastoplastics, 1973, 5(4):222
 25 Schollenberger C S, Dinbergs K. J. Elastoplastics, 1979, 11(1):58
 26 Peebles Jr L H. Macromolecules, 1974, 7(6):872
 27 Peebles Jr L H. Macromolecules, 1976, 9(1):58
 28 Abozahr S, Wilkes G L. J. Appl. Polym. Sci, 1984, 29(9):2695
 29 罗傅秋, 王雅玲, 黄祖琇, 王盈康. 全国高分子学术论文报告会预印集. 中国武汉: 1987, 771
 30 田楠, 漆宗能, 冯新德. 高分子通讯, 1985, (1):6
 31 Srichatrapimuk V M, Cooper S L. J. Macromol. Sci. Phys, 1977, B15(2):267
 32 Senich G A, Macknight W. Macromolecules, 1980, 13(1):106
 33 Han Sup Lee. Macromolecules, 1987, 20(9):2089

Morphology of Thermoplastic Polyurethane Elastomers

Cheng Shiyuan, Li Jianzong, Chen Qingyuan

(Chemistry Department, Hubei University, Wuhan 430062)

Summary The theories, methods of measurement and affection factors of microphase separation of thermoplastic polyurethane elastomers are reviewed.

Key words Microphase separation, Hard – segment, Soft – segment, Noncompactibility, Hydrogen – bond