

胺端基官能化反式丁戊共聚橡胶的 制备及配位链转移机理

罗淑芳¹, 赵远进¹, 王 硕¹, 周润川², 杨 霞², 贺爱华¹

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室,
山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室(筹), 青岛 266042;
2. 青岛科技大学化工学院, 计算机与化工研究所, 青岛 266042)

摘要 端基官能化橡胶在改善填料分散性, 增加橡胶与填料之间相互作用力, 进而影响橡胶复合材料性能方面发挥重要作用. 本文采用非均相 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 型 Ziegler-Natta 催化剂, 以二环己胺(DCHA)为链转移剂, 通过配位链转移聚合法一步合成了组成和结构可控的胺端基官能化的高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(F-TBIR). 研究了 DCHA 和助催化剂三乙基铝(AlEt_3)的用量对催化活性、胺端基官能化效率(CE, %)和 F-TBIR 链微观结构的影响. 结果表明, DCHA 不改变催化剂的定向能力, DCHA 用量增加时, 催化活性及聚合物的分子量降低, CE 显著提高; 随着 AlEt_3 用量增加, 催化活性先增加后降低, CE 与聚合物分子量均逐渐降低. 计算得到本文实验条件下 DCHA 的链转移常数为 0.0537, AlEt_3 的链转移常数为 0.016. 结合密度泛函理论(DFT)模拟, 讨论了 DCHA 和 AlEt_3 在非均相 Ziegler-Natta 催化剂催化二烯烃配位聚合中的链转移机理, 为制备端基官能化的合成橡胶提供了一种简便可行的策略.

关键词 配位链转移; 端基官能化橡胶; 反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶; Ziegler-Natta 催化剂

中图分类号 O632 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250067

Preparation of Amine-capped Functionalized *Trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) Rubber and Coordination Chain Transfer Mechanism

LUO Shufang¹, ZHAO Yuanjin¹, WANG Shuo¹, ZHOU Runchaun², YANG Xia², HE Aihua^{1*}

(1. Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling,
Key Laboratory of Rubber-plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. Research Center for Computer and Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,
Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract The chain-end functionalized rubbers play important roles in improving the filler dispersion and increasing the interaction force between rubbers and filler particles, both of which affect the properties of the final products. In this paper, amine-capped *trans*-1,4-poly(butadiene-co-isoprene) copolymers (F-TBIR) with controllable composition and micro-structure were synthesized through one-step coordination chain transfer

收稿日期: 2025-03-07. 网络首发日期: 2025-05-19.

联系人简介: 贺爱华, 女, 博士, 教授, 主要从事橡塑新材料的可控制备及结构与性能方面的研究.

E-mail: ahhe@qust.edu.cn; aihuahe@ccas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目[批准号: 2022YFB3704700(2022YFB3704702)], 山东省重大科技创新工程项目(批准号: 2021CXGC010901)和泰山学者工程资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China[No.2022YFB3704700(2022YFB3704702)], the Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province, China(No.2021CXGC010901) and the Taishan Scholar Program, China.

polymerization by using heterogeneous $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ type Ziegler-Natta catalyst with dicyclohexylamine (DCHA) as chain transfer agent. The effects of the amount of DCHA and co-catalyst triethylaluminum (AlEt_3) on the catalytic efficiency, amine-capped efficiency (CE, %) and chain micro-structure of the F-TBIR were investigated. The results indicated that DCHA did not change the stereo-regularity of the catalytic species. With the increase in DCHA dosage, the catalytic efficiency and molecular weight of the copolymers decreased, while CE increased significantly. With the increase in the amount of AlEt_3 , the catalytic efficiency initially increased then subsequently decreased, and the molecular weight of polymer and CE gradually decreased. Under the specified experimental conditions, the chain transfer constants of DCHA and AlEt_3 were 0.0537 and 0.016, respectively. Combined with density functional theory (DFT) simulation, the chain transfer mechanism of DCHA and AlEt_3 in the diene coordination polymerization catalyzed by heterogeneous Ziegler-Natta catalyst was discussed. This work provides a straightforward and feasible strategy for developing chain-end functionalized synthetic rubber.

Keywords Coordination chain transfer; Chain-end functionalization; *Trans*-1,4-(butadiene-co-isoprene) copolymer rubber; Ziegler-Natta catalyst

设计并制备含有极性基团的官能化橡胶一直是合成橡胶行业的研究热点^[1,2]. 与传统橡胶相比, 官能化橡胶不仅可以增强聚合物与填料之间的相互作用, 而且有利于改善填料分散性, 同时通过形成氢键等参与聚合物网络结构的构建^[3-8], 更重要的是, 端基官能化可以限制橡胶分子链末端的自由运动, 降低分子链的滞后效应. 因此, 由端基官能化橡胶制备的橡胶复合材料滚动阻力与磨耗明显降低, 动态疲劳性能显著改善^[9-12].

典型的橡胶官能化方法包括聚合后改性和直接聚合改性, 聚合后改性采用点击化学^[13,14]、环氧化^[15,16]和烯烃复分解^[17,18]等方法对含有反应性双键的橡胶进行官能化, 涉及多步化学转化过程, 且容易发生副反应. 直接聚合改性可通过与极性单体共聚^[19-22]、引入链转移剂^[23]、使用官能化引发剂和封端剂^[24-26]等方法引入极性基团, 具有工艺简单等特点, 其中链转移法是制备链端官能化聚烯烃的有效方法^[27-31]. 目前关于二烯烃橡胶的链端官能化, 大量报道集中在向阴离子聚合体系中引入官能化引发剂或终止剂来合成官能化溶聚丁苯橡胶^[25,26,32], 但阴离子催化体系难以实现合成橡胶的高立构规整性控制. Visseaux等^[33]以乙基(正丁基)镁/三乙基铝($n\text{-BuEtMg}/\text{AlEt}_3$)作为链转移剂, 以二苯甲酮为官能化终止剂, 采用硼氢化三(四氢呋喃)合钕(III) [$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/n\text{-BuEtMg}/\text{AlEt}_3$]催化体系催化异戊二烯聚合, 通过两步法制备了端羟基官能化的反式-1,4-聚异戊二烯, 产物官能化效率达81%, 但链转移剂用量大, 是钕元素的10倍, 催化活性仅 $15.3\text{g}_p \cdot \text{g}_{\text{Nd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Ozawa等^[34]采用三(羧酸根)钕(III)化合物/改性甲基铝氧烷/二异丁基氯化铝/二乙基氯化铝 [$\text{Nd}(\text{OCOR})_3/\text{PMAO}/i\text{Bu}_2\text{AlH}/\text{Et}_2\text{AlCl}$]催化体系, 通过三步法制备了以3-乙氧基丙基烷氧基硅烷封端的顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 官能化效率为60%~70%. 这些体系中催化剂组成较复杂, 且需要多步反应合成官能化产物. 因此, 发展更简便高效的官能化方法, 实现合成橡胶的高立构规整性及高端基官能化效率具有重要意义.

本课题组^[35-43]长期致力于新型合成橡胶的研究, 发现高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶(TBIR)具有优异的动态疲劳性能, 例如, 将TBIR应用于溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶(SSBR/BR, 质量比70/30)配方体系后, SSBR/BR/TBIR(质量比70/20/10)硫化胶的拉伸疲劳寿命较SSBR/BR硫化胶提升3.2倍^[44]. 本课题组采用配位链转移法一步制备了胺端基官能化的反式-1,4-聚异戊二烯(F-TPI)^[23]及胺端基官能化的TBIR^[45]. 研究发现, 胺端基官能化的TBIR在应用于轿车轮胎胎面胶(SSBR/BR)中时, 可使胎面胶的格林强度和模量提高35%左右, 滚动阻力降低9%, 磨耗降低11%, 抗湿滑性能提高19%, 展现出良好的“魔三角”性能^[46]. 然而, 前期的工作仅初步讨论不同结构胺类链转移剂在F-TPI制备中的胺端基官能化效率及其聚合动力学行为, 未考虑助催化剂三乙基铝(AlEt_3)(链转移剂)的用量对聚合过程及聚合物结构的影响.

本文利用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 型Ziegler-Natta催化剂引发异戊二烯与丁二烯的共聚, 以二环己胺(DCHA)作为链转移剂, 通过一步法合成链末端含有胺基的官能化高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶

(F-TBIR), 系统探究了DCHA和助催化剂AlEt₃(起链转移剂作用)用量对催化活性、胺端基官能化效率(CE, %)和F-TBIR链微观结构的影响, 计算了DCHA和AlEt₃的链转移常数, 采用密度泛函理论(DFT)模拟计算了链增长及向DCHA链转移的反应活化能, 探讨了同时含有两种链转移剂的配位聚合体系制备端官能化橡胶的配位链转移机理. 本文研究结果为制备高反式-1,4构型功能化橡胶材料提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

非均相TiCl₄/MgCl₂型Ziegler-Natta催化剂(Cat), 由实验室通过球磨法自制, 钛质量分数为2.0%; 三乙基铝(AlEt₃)浓度3.77 mol/L, 中国燕山石化有限公司; 异戊二烯(Ip)和丁二烯(Bd), 聚合级, 山东华聚高分子材料有限公司, 使用前经减压精馏处理; 甲苯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前经过溶剂净化系统净化处理; DCHA, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 使用前经活化的4A级分子筛浸泡24 h以上, 在N₂气氛下储存. 其它试剂使用前未经任何处理.

1 L不锈钢反应釜, 瑞士Büchiglasuster公司; Avance III 500 MHz型核磁共振波谱仪(¹H NMR), 美国Bruker公司; DSC-8500型差式扫描量热仪(DSC), 美国Perkin Elmer公司; HLC-8320型常温凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国Waters公司.

1.2 实验过程

1.2.1 F-TBIR的合成 所有操作均在N₂气氛下进行. 将1 L不锈钢反应釜加热至80 °C抽真空并用N₂气置换3次后, 加入混合单体M(*n_{ip}*/*n_{bd}*=94/6)、助催化剂(AlEt₃)、主催化剂(Cat)、链转移剂DCHA, 恒温恒压聚合一定时间. 反应结束后, 向反应釜中加入终止剂乙醇终止反应, 然后将上述聚合物用大量工业酒精(含体积分数2%的HCl)洗涤, 过滤, 聚合物于45 °C真空干燥24 h至恒重.

1.2.2 ¹H NMR表征 在45 °C下, 用约0.6 mL氘代氯仿(CDCl₃)溶解5~8 mg样品, 以四甲基硅烷(TMS)为基准, 用核磁共振波谱仪表征聚合物的微观结构. 在¹H NMR谱图中, δ 5.10, 4.72, 1.67和1.59处的吸收峰分别归属于异戊二烯单元中1,4-结构的一CH=, 3,4-结构的CH₂=, *cis*-1,4-结构的一CH₃和*trans*-1,4-结构的一CH₃; δ 5.40, 5.37和4.93处的吸收峰分别归属于丁二烯单元中*trans*-1,4-结构的一CH=, *cis*-1,4-结构的一CH=和1,2-结构的CH₂=. 由¹H NMR谱图计算聚合物的*trans*-1,4-、*cis*-1,4-、3,4-和1,2-结构的含量及共聚物中丁二烯单元含量(*F_{bd}*, %)^[47]. 将含胺基末端的聚合物链与总聚合物链数之比定义为胺端基官能化效率(CE, %), 按照下式计算CE:

$$CE = \frac{A_{3.03}}{\frac{1}{3}A_{0.8} + \frac{1}{2}A_{3.03}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: *A_{3.03}*为δ 3.03处归属于链末端反式-1,4-插入与N元素相连接结构—C(CH₃)=CHCH₂N(C₆H₁₁)₂中H的吸收峰面积, *A_{0.80}*为δ 0.80处归属于大分子链末端饱和结构—CH₃中H的吸收峰面积.

1.2.3 DSC测试 将5 mg左右的样品密封于铝盘中, 在N₂气氛下, 以20 °C/min的升温速率将样品由室温升至200 °C, 并于200 °C下保温5 min以消除热历史; 再以-20 °C/min的速率将样品由200 °C降温至-100 °C, 保温5 min, 最后再以20 °C/min的升温速率将样品由-100 °C升温至200 °C, 通过记录热流速率随时间的变化来测定聚合物的熔融温度(*T_m*, °C)、熔融焓(Δ*H_m*, J/g)以及玻璃化转变温度(*T_g*, °C).

1.2.4 GPC测试 在40 °C下, 以四氢呋喃(THF)为溶剂, 利用凝胶渗透色谱仪测试共聚物的重均分子量(*M_w*)、数均分子量(*M_n*)及分子量分布(*M_w*/*M_n*). 样品浓度为1 mg/mL, 采用标准聚苯乙烯校准.

1.2.5 链转移常数的计算 参照文献[48, 49]方法计算链转移常数. 稳态条件下聚合物数均聚合度(\bar{X}_n)为聚合时间(*t*)内, 转化为大分子的单体数目(*N_{monomer}*)与正在增长的大分子数目(*N_{grow-molecular}*)和已生成的大分子(*N_{molecular}*)总数之比:

$$\bar{X}_n = \frac{N_{monomer}}{N_{grow-molecular} + N_{molecular}} = \frac{\int_0^t R_p dt}{[C^*]_t + \int_0^t \sum R_{tr} dt} = \frac{R_p t}{[C^*] + R_{tr,N} t + R_{tr,Al} t} \quad (2)$$

式中: $[C^*]$ (mol/L) 为活性中心浓度; R_p ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 为链增长速率; $R_{tr,N}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 为向 DCHA 链转移的速率; $R_{tr,Al}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 为向 AlEt_3 链转移的速率; $N_{\text{monomer}}=R_p t$, $N_{\text{grow-molecular}}=[C^*]$; $N_{\text{molecular}}=R_{tr,N}t+R_{tr,Al}t$. 反应达到稳态时, $[C^*]$, R_p 和 R_{tr} 与时间无关, 当加入 DCHA 和 AlEt_3 作为链转移剂时, 单体的链转移作用相对较小, 可忽略不计.

所有的链增长和链转移速率根据如下公式计算:

$$R_p = k_p [C^*] [M] \quad (3)$$

$$R_{tr,N} = k_{tr,N} [C^*] [\text{DCHA}] \quad (4)$$

$$R_{tr,Al} = k_{tr,Al} [C^*] [\text{Al}] \quad (5)$$

式中: k_p 和 k_{tr} 分别为链增长速率常数和链转移速率常数, 且 k_{tr}/k_p 被定义为链转移常数 C , 将式(3)~(5)代入式(2)并取倒数, 得到:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{k_p [M] t} + C_{tr,Al} \frac{[\text{Al}]}{[M]} + C_{tr,N} \frac{[\text{DCHA}]}{[M]} \quad (6)$$

式中: $C_{tr,Al}=k_{tr,Al}/k_p$; $C_{tr,N}=k_{tr,N}/k_p$.

1.2.6 密度泛函理论模拟 所有计算都使用 Gaussian 09^[50] 进行, 在 MgCl_2 晶体 (110) 晶面上建立了单核活性中心模型作为 Ziegler-Natta 催化剂的初始活性中心模型^[51-54], 选择三乙基铝作为助催化剂, 可以形成单核钛活性中心 $\text{Ti-C}(C^*-1)$. 在 DCHA 存在时, C^*-1 通过链转移反应能够形成新的活性中心 $\text{Ti-N}(C^*-2)$, C^*-1 和 C^*-2 均可引发丁二烯单体发生链增长. 图 1 是结构优化后最稳定的裸中心结构模型, 为了避免 MgCl_2 支撑结构的变形, 在计算过程中将边缘的 Cl 和 Mg 原子冻结. 在计算过程中, 带色散校正的 B3LYP44^[55] 杂化密度泛函理论^[56,57] (关键词: em=gd3) 用于结构优化、频率和内禀反应坐标 (Intrinsic reaction coordinate, IRC) 计算, 其中 Ti 原子采用 Stuttgart/Dresden 赝势 (SDD 赝势) 基组, 其它原子采用 def2-SVP 基组; M06-2X 泛函^[58,59] 用于所有单点能量计算, 其中 Ti 原子仍使用 SDD 基组, 而其它原子使用更高精度的 def2-TZVPP 基组.

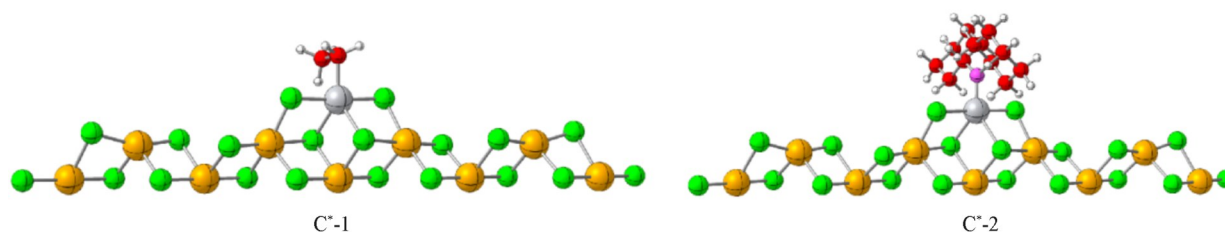


Fig. 1 Bare active center model

Colors: C, red; Cl, green; H, white; Mg, orange; Ti, gray; N, pink.

通过 C^*-1 向 C^*-2 转移的过渡态搜索, 以及丁二烯分别在 C^*-1 和 C^*-2 上的聚合过渡态搜索, 可获得反应中络合物、过渡态及产物的结构 (图 2, 其中仅描绘了与 Ti 原子反应中涉及的活性中心, 以提高反应区域的清晰度). 计算所得每个过渡态中虚频有且只有一个, 虚频的振动方向分别对应于络合物和产物的形成方向, 其值分别为 -1515 , -682.90 和 -489.19 cm^{-1} , 这些过渡态可以通过 IRC 计算来连接所需的反应物和产物结构, 证实了过渡态结构的正确性.

通过计算反应过程中络合物和过渡态的电子能量, 并结合吉布斯热校正, 可以计算链增长反应过程中各个阶段的能量变化, 包括络合物形成能 (ΔG_π , kJ/mol) 和活化自由能 (ΔG_A , kJ/mol), 计算公式如下:

$$\Delta G_\pi = G_\pi - G_{\text{model}} - G_{\text{BU}} \quad (7)$$

$$\Delta G_A = G_{\text{TS}} - G_\pi \quad (8)$$

式中: G_π , G_{model} , G_{TS} 和 G_{BU} (kJ/mol) 分别是 DFT 计算的络合物、活性中心模型、过渡态结构和丁二烯的自由能. 相应地, 以活性中心 C^*-1 和二乙胺作为反应物, 可以计算链转移反应过程各个阶段的能量变化.

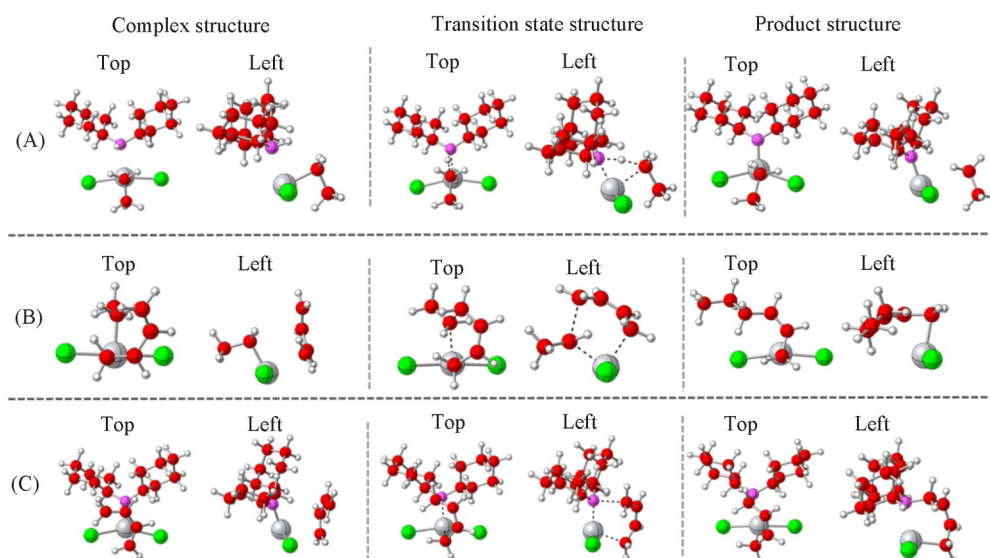


Fig. 2 Top and left views of the complex, transition state and product structures

(A) Chain transfer from C^{*}-1 to C^{*}-2; (B) chain growth of C^{*}-1; (C) chain growth of C^{*}-2.

Colors: C, red; Cl, green; H, white; Ti, gray; N, pink.

2 结果与讨论

在非均相 Ziegler-Natta 催化剂 (TiCl₄/MgCl₂) 引发丁二烯和异戊二烯共聚合过程中, 加入了富电子链转移剂 DCHA, 聚合体系中的助催化剂 AlEt₃ 也可作为缺电子链转移剂参与链转移反应, 因此聚合体系中涉及链增长和多个链转移反应. 本文通过改变聚合过程中的 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 和 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 制备了一系列 F-TBIR, 并对其进行表征, 结果见表 1.

Table 1 Copolymerization results of butadiene with isoprene catalyzed by heterogeneous Ziegler-Natta catalyst^a

Sample	$n(\text{DCHA})/$ $n(\text{M})$	$n(\text{Al})/$ $n(\text{Ti})$	Conv. (%)	CA/ (g _p ·g _{Ti} ⁻¹ ·h ⁻¹)	CE ^b (%)	Molar fraction of		F_{Bd}	$T_g^d/^\circ\text{C}$	$T_m^d/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^d/$ (J·g ⁻¹)	$10^{-4}M_w^e$	M_w/M_n^e
						<i>trans</i> -1,4-units(%) ^b	Ip unit ^c						
TBIR	0	50	21.4	4051	0	96.5	96.8	23.5	-75.5	23.5	25.5	94	2.2
F-TBIR-1	0.0012	50	17.3	3930	21.4	96.6	95.2	23.8	-75.9	20.5	26.2	75	2.4
F-TBIR-2	0.0015	50	18.0	3208	38.7	96.1	96.7	22.9	-75.6	24.0	27.8	72	2.5
F-TBIR-3	0.0020	50	15.7	2913	49.6	95.8	96.9	24.1	-75.1	23.1	24.8	67	2.7
F-TBIR-4	0.0020	100	16.2	3067	46.1	96.3	95.4	24.3	-77.0	23.8	23.8	74	3.1
F-TBIR-5	0.0020	200	15.6	2843	42.5	96.0	97.4	27.3	-77.0	16.9	21.4	56	3.3

a. Polymerization condition: $n(\text{Ip})/n(\text{Bd})=94/6$, $n(\text{Ti})/n(\text{M})=5 \times 10^{-5}$, polymerization temperature was 20 °C, polymerization time was 1.5 h; b. from ¹H NMR; c. *trans*-1,4 content; d. from DSC; e. from GPC. CA: the catalytic activity; F_{Bd} : the molar percentage of butadiene units in TBIR.

2.1 DCHA 用量的影响

固定 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})=50$, 改变 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 合成了一系列 F-TBIR. 图 3(A) 为不同 DCHA 用量合成的 TBIR 和 F-TBIR 的 ¹H NMR 谱图. 在 F-TBIR 的 ¹H NMR 谱图中明显观察到 δ 3.03 处归属于反式-1,4-插入与 N 元素相连 C 上的 H[—C(CH₃)=CHCH₂N(C₆H₁₁)₂] 的吸收峰, 证明 DCHA 成功转移到 F-TBIR 链端. 表 1 及图 3(A) 表明, 随着 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 的增大, 单体转化率降低, Ziegler-Natta 催化剂的催化活性逐渐降低, CE 逐渐增大. 表 2 示出了 DFT 模拟数据. 所有络合物的 ΔG_r 均小于零, 表明链增长和链转移过程中都可以形成稳定的络合物. 非均相 Ziegler-Natta 催化剂的单核钛活性中心 Ti-C(C^{*}-1) 与 DCHA 发生链转移反应, Ti-C 活性中心转变为 Ti-N 活性中心(C^{*}-2), 活性中心 C^{*}-1 向 C^{*}-2 链转移反应的活化自由能 (ΔG_A) 为 98.7 kJ/mol, 低于丁二烯单体插入活性中心 C^{*}-1 或 C^{*}-2 发生链增长反应的

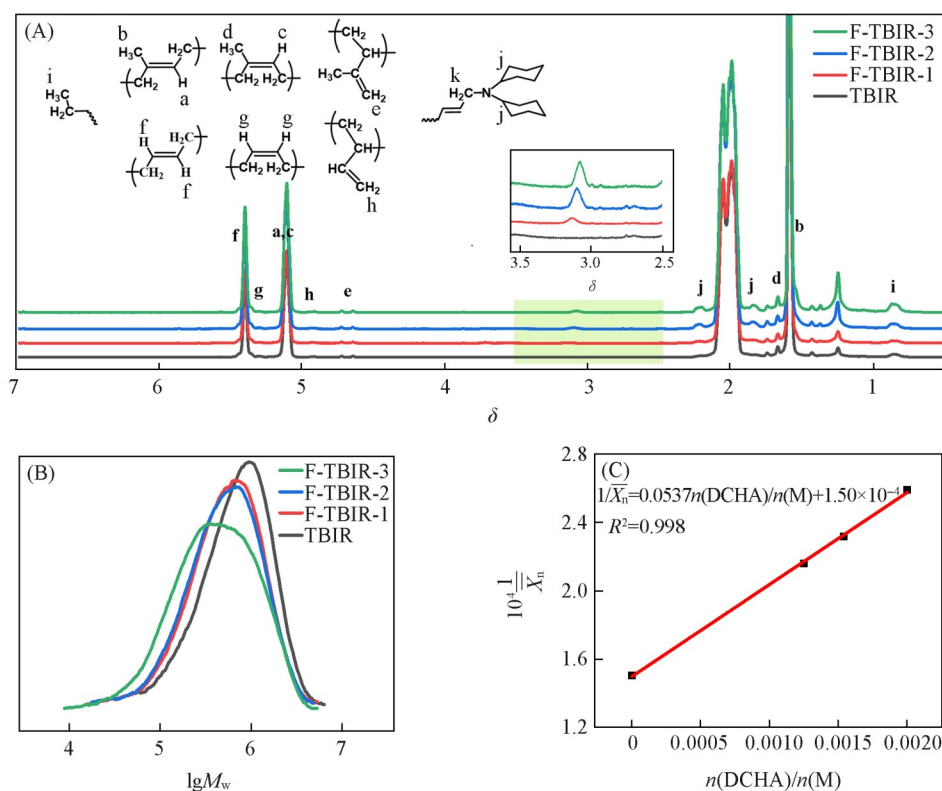


Fig. 3 ¹H NMR spectra(A) and GPC curves(B) of TBIR and F-TBIR samples and diagram of $1/\bar{X}_n$ versus $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ (C)

Polymerization conditions: $n(\text{Ip})/n(\text{Bd})=94/6$, $n(\text{Ti})/n(\text{M})=5 \times 10^{-5}$, polymerization temperature was 20 °C, polymerization time was 1.5 h.

Table 2 Complex formation energy(ΔG_{π}) and activation free energy(ΔG_A) calculated by DFT

Reaction	$\Delta G_{\pi}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_A/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Chain transfer(C^*-1 to C^*-2)	-57.7	98.7
Chain growth(C^*-1) ^[51]	-8.8	149.8
Chain growth(C^*-2)	-15.9	155.6

(ΔG_A 分别为149.8和155.6 kJ/mol). 一般认为活化自由能越小, 反应越容易进行, 因此DFT模拟计算从理论上证明聚合过程中向DCHA发生链转移. 随着 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 增大, 更多的活性中心与DCHA发生链转移反应, 新形成的Ti-N活性中心链增长活化自由能($\Delta G_A=155.6$ kJ/mol)比Ti-C活性中心链增长活化自由能($\Delta G_A=149.8$ kJ/mol)高, 这意味着Ti-N活性中心链增长速率较低, 导致相同聚合时间内单体转化率有所下降, 催化活性降低; 而更多的Ti-N活性中心的形成有利于生成更多末端含有胺基的F-TBIR, CE随之增大.

由表1可以看出, DCHA用量的增大对F-TBIR链微观结构及共单体插入率影响极小, F-TBIR的反式-1,4结构含量仍然大于95%, 表明DCHA作为链转移剂对Ziegler-Natta催化剂活性中心的立体选择性没有显著影响. 共聚物中丁二烯单体单元含量(F_{Bd})基本维持在25%(摩尔分数)左右, 高于初始投料比中丁二烯的含量^[60]. 由于链微观结构及共单体单元含量不变, F-TBIR的玻璃化转变温度($T_g \approx 75$ °C)、熔融温度(T_m , °C)和熔融焓(ΔH_m , J/g)基本不变. 与未官能化的TBIR相比, F-TBIR的 M_w 随着 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 的增加明显降低, 分子量分布(M_w/M_n)变宽[表1, 图3(B)], 这是因为非均相Ziegler-Natta催化剂活性中心(Ti-C)本身为多活性中心特征, 分子量分布宽, 随着Ti-C活性中心与DCHA发生链转移反应而生成Ti-N活性中心, 聚合体系内活性中心分布更宽, 进而导致分子量分布变宽. 由式(6)拟合计算得到20 °C下DCHA的链转移常数 $C_{tr,N}$ 为0.0537[图3(C)], 表明 $k_{tr,N} \ll k_p$.

2.2 AlEt₃用量的影响

烷基铝化合物在非均相 Ziegler-Natta 催化聚合体系中起着重要作用, 它既可以作为助催化剂与主催化剂 TiCl₄ 之间发生烷基化和还原反应, 将 Ti⁴⁺ 还原成低价的 Ti³⁺ 活性种, 产生活性位点^[47,61], 又可以与 Ti 物种附近的 Mg 络合形成具有更高立体选择性的活性中心^[62]. 此外, 它还具有链转移剂的作用. 固定 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})=0.002$, 改变 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 合成了一系列 F-TBIR, 研究了 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 对链转移反应的影响. 表 1 结果表明, 随着 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 的增加, 单体转化率和催化活性呈现先增加后降低的趋势, 该规律与不加 DCHA 的聚合体系一致, 表明烷基铝与 TiCl₄ 之间发生烷基化和还原反应存在一个最佳值^[47,61,63-65].

当 $n(\text{DCHA})/n(\text{M})$ 固定时, 随着 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 从 50 增加到 200, F-TBIR 的 CE 由 49.6% 降至 42.5% [表 1, 图 4(A)], 计算可得数均分子量由 2.5×10^5 降至 1.7×10^5 , 表明体系中活性中心除了向 DCHA 链转移, 也向 AlEt₃ 发生链转移, 形成 Ti-C 活性中心和端基结构为 -AlEt₂ 的共聚物^[48], 在终止聚合物过程中, 乙醇终止剂的存在使得链末端含 -AlEt₂ 的共聚物转变为链末端为 -CH₃ 结构^[48]. 向 AlEt₃ 发生的链转移在本文工作中未能产生端基官能化的产物, 从而导致聚合物的胺端基官能基团含量降低; 但向 AlEt₃ 发生的链转移导致聚合物的分子量降低, M_w/M_n 变宽 [表 1, 图 4(B)], 这是因为更多的活性中心与 AlEt₃ 发生链转移导致聚合体系内活性中心分布进一步加宽, 分子量分布变宽. AlEt₃ 用量的增加对聚合物的微观结构及结晶行为无影响. 由式 (6) 拟合计算得到 20 °C 下 AlEt₃ 的链转移常数 $C_{\text{tr,Al}}$ 为 0.016 [图 4(C)], 表明向 AlEt₃ 链转移的 $k_{\text{tr,Al}} \ll k_p$. 进一步分析发现, 向 DCHA 和 AlEt₃ 链转移的 $k_{\text{tr,N}}/k_{\text{tr,Al}}=3.36$, 表明 DCHA 是非均相 Ziegler-Natta 催化体系更加有效的链转移剂.

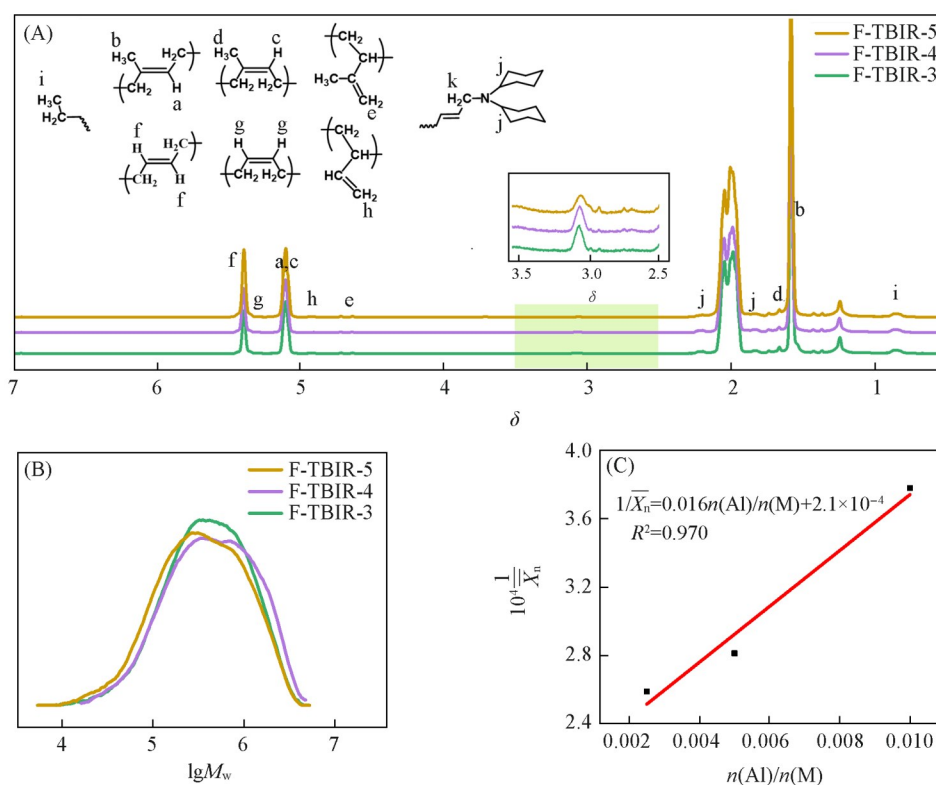


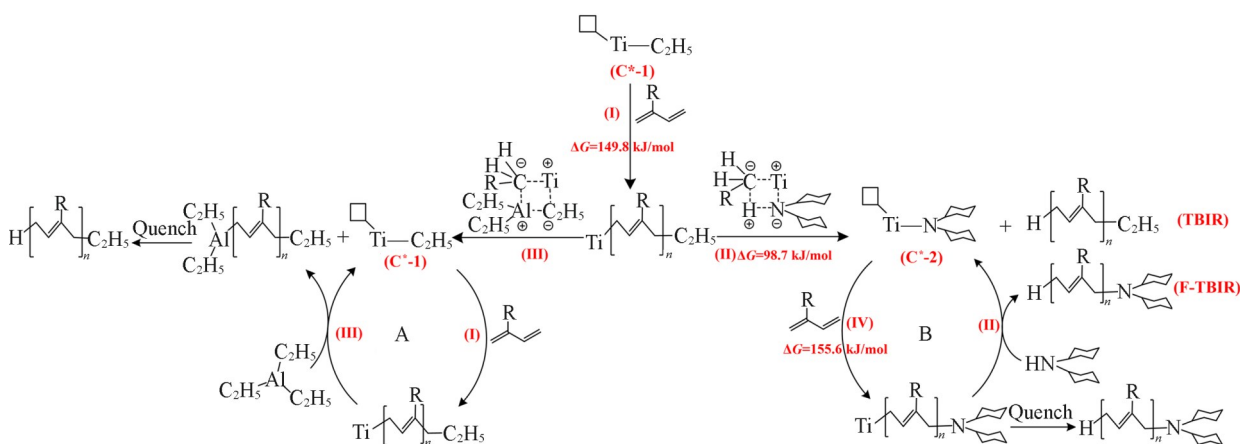
Fig. 4 ¹H NMR spectra(A) and GPC curves(B) of F-TBIR samples and diagram of $1/\bar{X}_n$ versus $n(\text{Al})/n(\text{M})$ (C)

Polymerization conditions: $n(\text{Ip})/n(\text{Bd})=94/6$, $n(\text{Ti})/n(\text{M})=5 \times 10^{-5}$, polymerization temperature was 20 °C, polymerization time was 1.5 h.

2.3 DCHA 和 AlEt₃ 在配位聚合中的链转移机理

在 Ziegler-Natta 催化剂引发丁二烯和异戊二烯聚合体系中, 当同时存在富电子链转移剂 DCHA 和缺电子链转移剂 AlEt₃ 时, 其聚合机理如 Scheme 1 所示: TiCl₄ 在助催化剂 AlEt₃ 的烷基化及还原作用下,

通过在 Ti 邻位 Mg 上吸附副产物氯化二乙基铝^[47], 形成高立构规整性活性中心 Ti-C(C*-1), 二烯烃单体插入 Ti-C(C*-1) 活性中心发生链增长反应(I), 生成反式-1,4-结构的活性聚合物链; 活性聚合物链向 DCHA 或 AlEt₃ 发生链转移反应(II和III), 分别形成 Ti-N(C*-2) 活性中心和链端为—CH₃ 的聚合物链, 或 Ti-C(C*-1) 活性中心和链端为—AlEt₂ 结构的聚合物^[31]; 生成的 Ti-N(C*-2) 活性中心再次引发单体增长, 形成链端带 N 的聚合物链(IV)^[23]. 在链转移剂未完全消耗之前, 聚合物链与链转移剂之间不断重复发生链转移反应(II, III), 形成循环过程 A 和 B, 两个过程均会调节聚合物的分子量, 导致产物分子量降低. 向 DCHA 的链转移常数 $C_{tr,N}$ (0.0537) 大于向 AlEt₃ 的链转移常数 $C_{tr,Al}$ (0.016), 表明聚合体系中向二环己胺发生链转移生成胺端官能化产物占主要地位, 向 AlEt₃ 发生链转移形成链端为—AlEt₂ 结构的聚合物, 在终止剂的作用下形成链端为—CH₃ 的聚合物, 从而影响最终聚合物的胺端基官能化效率.



Scheme 1 Chain transfer mechanism of dicyclohexylamine and alkylaluminum in diene coordination polymerization

3 结 论

在 TiCl₄/MgCl₂ 型 Ziegler-Natta 催化体系引发丁二烯和异戊二烯共聚合中, 加入 DCHA 作为链转移剂, 制备了链端胺端基官能化的 F-TBIR, DCHA 用量的增加会导致催化活性的降低, 但显著提高聚合物链端的胺端基官能化效率并有效降低聚合物分子量. 当聚合温度为 20 °C 时, DCHA 的 $C_{tr,N}$ 为 0.0537, 大于 AlEt₃ 的 $C_{tr,Al}$ (0.016). DCHA 和助催化剂 AlEt₃ 均可作为链转移剂与活性聚合物链发生链转移反应, 但 $k_{tr,N}$ 是 $k_{tr,Al}$ 的 3.36 倍, 表明聚合过程中向 DCHA 的链转移占主要地位. 两种链转移剂的加入均不影响活性中心的定向能力, 进一步探讨了聚合体系中存在的各种活性中心及其催化特性. 本文研究结果可为深入理解配位链转移反应机理、发展端基官能化橡胶提供理论参考.

参 考 文 献

- [1] Dhanorkar R. J., Mohanty S., Gupta V. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(12), 4517—4535
- [2] Dong K. X., He A. H., *Polym. Bull.*, **2022**, (7), 22—28(董凯旋, 贺爱华, 高分子通报, **2022**, (7), 22—28)
- [3] Mazumder A., Chanda J., Bhattacharyya S., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Bhowmick A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(42), 51236
- [4] Xu T. W., Jia Z. X., Luo Y. F., Jia D. M., Peng Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 328, 306—313
- [5] Li M. Y., Wang K. Y., Xiong Y. Z., *Materials*, **2021**, 14(18), 5246
- [6] Ansari A., Mohanty T. R., Sarkar S., Ramakrishnan S., Amarnath S. K. P., Singha N. K., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 213, 113069
- [7] Das C., Bandyopadhyay A., Maji P. K., Kapatte B. P., Bansod N. D., *Rubber Chem. Technol.*, **2018**, 92(2), 219—236
- [8] Yamada C., Yasumoto A., Matsushita T., Blume A., *Funct. Compos. Mater.*, **2022**, 3(1), 6
- [9] Lee H. G., Kim H. S., Cho S. T., Jung I. T., Cho C. T., *Asian J. Chem.*, **2013**, 25(8), 5251—5256
- [10] Bisschop R., Grunert F., Ilisch S., Stratton T., Blume A., *Polym. Test.*, **2021**, 99, 107219
- [11] Nuiu P., Sirisinha C., Suchiva K., Daniel P., Phinyocheep P., *J. Mater. Res. Technol.*, **2023**, 24, 2155—2168
- [12] Gao W., Lu J. M., Song W. N., Hu J. F., Han B. Y., *RSC Adv.*, **2019**, 9(33), 18888—18897

- [13] Matic A., Schlaad H., *Polym. Int.*, **2018**, 67(5), 500—505
- [14] Deepak V. D., Gungör E., Gauthier M., *Polym. J.*, **2020**, 53(2), 323—330
- [15] Abdulraman D., Tiensing T., Phinyocheep P., *Iran. Polym. J.*, **2024**, 33(11), 1553—1567
- [16] Qiao H., Chao M. Y., Hui D., Liu J., Zheng J. C., Lei W. W., Zhou X. X., Wang R. G., Zhang L. Q., *Compos. Part B*, **2017**, 114, 356—364
- [17] Hu G. W., Lin S. H., Zhao B. X., Pan Q. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 138(8), 49899
- [18] Ying W. L., Pan W. J., Gan Q., Jia X. Y., Grassi A., Gong D. R., *Polym. Chem.*, **2019**, 10(25), 3525—3534
- [19] Wu L. L., Wang Y. S., Wang Y. R., Shen K. H., Li Y., *Polymer*, **2013**, 54(12), 2958—2965
- [20] Wu L. L., Ma H. W., Wang Q. Y., Li L., Wang Y. R., Li Y., *J. Mater. Sci.*, **2014**, 49(14), 5171—5181
- [21] Gong D. R., Tang F. M., Xu Y. C., Hu Z. G., Luo W. W., *Polym. Chem.*, **2021**, 12(11), 1653—1660
- [22] Leicht H., Göttker-Schnetmann I., Mecking S., *Macromolecules*, **2017**, 50(21), 8464—8468
- [23] Dong K. X., Zhang J. Y., He A. H., *Polymer*, **2021**, 235, 124231
- [24] Kang X. H., Liu S. Q., Xu L., Wang N., *Macromol. Res.*, **2018**, 26(10), 924—933
- [25] Liu X., Zhao S. H., Zhang X. Y., Li X. L., Bai Y., *Polymer*, **2014**, 55(8), 1964—1976
- [26] Hassanabadi M., Najafi M., Motlagh G. H., Garakani S. S., *Polym. Test.*, **2020**, 85, 106431
- [27] Amin S. B., Marks T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(33), 10102—10103
- [28] Amin S. B., Seo S., Marks T. J., *Organometallics*, **2008**, 27, 2411—2420
- [29] Hyatt M. G., Guironnet D., *ACS Catal.*, **2017**, 7(9), 5717—5720
- [30] Hyatt M. G., Guironnet D., *Organometallics*, **2019**, 38(4), 788—796
- [31] Amin S. B., Marks T. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(11), 2006—2025
- [32] Sun C. Z., Wen S. P., Ma H. G., Li Y., Chen L., Wang Z., Yuan B. B., Liu L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 58(3), 1454—1461
- [33] Georges S., Hashmi O. H., Bria M., Zinck P., Champouret Y., Visseaux M., *Macromolecules*, **2019**, 52(3), 1210—1219
- [34] Ozawa Y., Takata T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136, 47985
- [35] Li H. Y., Zong X., Li N., Zhang X. P., He A. H., *Compos. Part A*, **2021**, 140, 106194
- [36] Zhang X. P., Cai L., He A. H., Ma H. W., Li Y., Hu Y. M., Zhang X. Q., Liu L., *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 203, 108601
- [37] Guo Q. R., Shao H. F., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(4), 789—794(国钦瑞, 邵华锋, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2020**, 41(4), 789—794)
- [38] Zong X., Wang S., Li N., Li H. Y., Zhang X. P., He A. H., *Polymer*, **2021**, 213, 123325
- [39] Wu Y. F., Li H. Y., Cai L., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(3), 565—571(武营飞, 李洪昱, 蔡磊, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2020**, 41(3), 565—571)
- [40] Zhang J. P., Song L. Y., Wang H., Wang R. G., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(6), 1334—1341(张剑平, 宋丽媛, 王浩, 王日国, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2018**, 39(6), 1334—1341)
- [41] Shao H. F., Guo Q. R., He A. H., *Polym. Test.*, **2022**, 115, 107715
- [42] Wang S., Li W. T., Li X. N., Zong X., Wang R. G., He A. H., *Compos. Part A*, **2023**, 168, 107462
- [43] Qian Z. H., Wang S., Zong X., Cai L., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(8), 20230023(钱浙濠, 王硕, 宗鑫, 蔡磊, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2023**, 44(8), 20230023)
- [44] Zhang X. P., Cui H. H., Song L. Y., Ren H. C., Wang R. G., He A. H., *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 158, 156—163
- [45] Dong K. X., *Synthesis, Structure and Properties of Functionalized Polydioléfín*, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, **2021**(董凯旋. 官能化聚二烯烃的合成、结构与性能研究, 青岛: 青岛科技大学, **2021**)
- [46] Luo S. F., Dong K. X., Wang S., He A. H., *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 258, 110899
- [47] Niu Q. T., Li W. T., Liu X. Y., Wang R. G., He A. H., *Polymer*, **2018**, 143, 173—183
- [48] Lin S. A., *Coordination Polymerization*, Shanghai Scientific & Technical Publishers, Shanghai, **1988**, 53—103(林尚安. 配位聚合, 上海: 上海科学技术出版社, **1988**, 53—103)
- [49] Bueno L. E., Zentel K. M., Busch M., *Chem. Ing. Tech.*, **2024**, 96(12), 1697—1708
- [50] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R. E., Stratmann O., Yazyev A. J., Austin R., Cammi C., Pomelli J. W., Ochterski R., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [51] Zhou R. C., Zhao A., Liu J., He A. H., Yang X., *J. Phys. Chem. C*, **2025**, 129(1), 253—261
- [52] Zhao A., Liu J., Zhou R. C., Yang X., He A. H., *Comput. Theor. Chem.*, **2024**, 1237, 114661
- [53] Liu J., Zhao A., Zhou R. C., Yang X., He A. H., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128(16), 6658—6671
- [54] Bbahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei S., Arabi H., Haghighi M. N., Zohuri G., Cavallo L., *Macromolecules*, **2011**, 44(4),



778—783

- [55] Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648—5652
- [56] Grimme S., *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*(12), 1463—1473
- [57] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*(15), 154104
- [58] Ehm C., Antinucci G., Budzelaar P. H. M., Busico V., *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *772/773*, 161—171
- [59] Zhao Y., Truhlar D. G., *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*(1), 215—241
- [60] Zhang Q. F., Jiang X. B., He A. H., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2014**, *32*(8), 1068—1076
- [61] Zhang J. Y., Peng W., He A. H., *Polymer*, **2020**, *203*, 122766
- [62] Peng W., Qi P. Y., Dong K. X., He A. H., *Acta Chim. Sinica*, **2020**, *78*, 1418—1425(彭伟, 戚佩瑶, 董凯旋, 贺爱华. 化学学报, **2020**, *78*, 1418—1425)
- [63] Niu Q. T., Peng W., He A. H., *Scientia Sinica Chimica*, **2019**, *49*(8), 1047—1058(牛庆涛, 彭伟, 贺爱华. 中国科学: 化学, **2019**, *49*(8), 1047—1058)
- [64] Liu X. Y., Li W. T., Niu Q. T., Wang R. G., He A. H., *Polymer*, **2018**, *140*, 255—268
- [65] Niu Q. T., Zhang J. Y., Peng W., Fan Z. Q., He A. H., *Mol. Catal.*, **2019**, *471*, 1—8

(Ed.: W, K, M)