

研究简报

MoCl_n(OR)_{4-n}-(i-Bu)₂AlOPh 体系催化合成 1, 2-聚丁二烯的研究*

徐玲 赵森昆 唐学明
(青岛化工学院, 青岛)

在前报^[1]中, 报道了用 MoCl_n(OC₈H₁₇)_{4-n}-(i-Bu)₂AlOPh 催化体系合成 1, 2-聚丁二烯的工作, 发现 MoCl_n(OC₈H₁₇)_{4-n} 在加氢汽油中的溶解性高于 MoCl₄^[2], 且催化活性也有提高. 本文在以前工作基础上, 选用不同的 OR 基团, 研究了 MoCl_n(OR)_{4-n} 在加氢汽油中的溶解性及其催化行为与 R 基的关系. 探讨了主、助催化剂用量及配比对聚合活

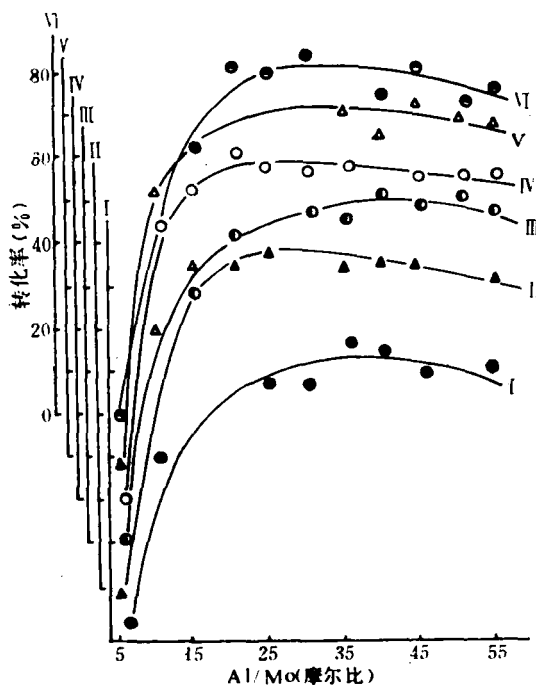


图1 Al/Mo 值对转化率的影响

I. MoCl_n(OC₄H₉)_{4-n}; II. MoCl_n(OC₂H₁₁)_{4-n}
 III. MoCl_n(OC₇H₁₇)_{4-n}; IV. MoCl_n(OC₉H₁₉)_{4-n}
 V. MoCl_n(OC₁₀H₂₁)_{4-n}; VI. MoCl_n(OC₁₆H₃₃)_{4-n}
 ROH/Mo = 8; Mo/Bd = 2.0 × 10⁻⁴; 50°C;
 7小时 (以下除特殊指明外, 均同此)

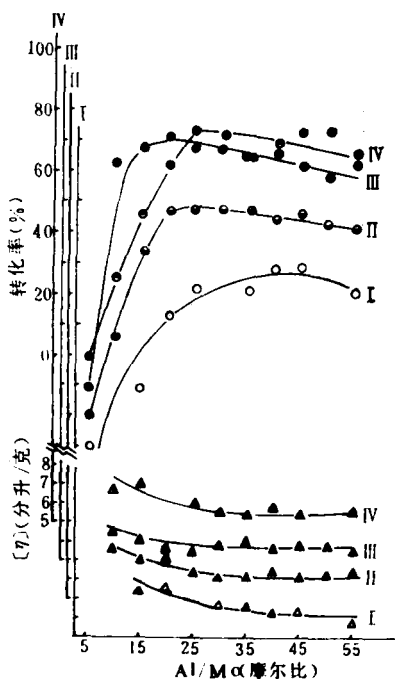


图2 Al/Mo 值对转化率及特性粘度的影响

I. MoCl_n(t-OC₇H₁₅)_{4-n};
 II. MoCl_n(s-OC₇H₁₅)_{4-n};
 III. MoCl_n(i-OC₇H₁₅)_{4-n};
 IV. MoCl_n(i-OC₄H₉)_{4-n}

* 中国科学院科学基金资助课题, 1985年2月17日收到.

性、聚合物平均分子量、分子量分布的影响,用红外光谱法研究了高聚物的微观结构。

本实验中,丁二烯(简称 Bd)、加氢汽油的精制及催化剂制备、聚合操作均参照前报^[1]。

聚合物分子量分布以四氢呋喃为溶剂,用 NJ-762 型凝胶渗透色谱仪测定。微观结构用红外光谱仪(Shimadzu IR-408)按文献[3]方法测定。

1. $\text{MoCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的溶解性

选择 R 为 C_{1-10} 的烷基、环烷基、苯甲基、苯基的醇、酚与 MoCl_4 反应,结果发现, R 基碳数越少,反应越快。加入加氢汽油后,碳数小于 4 的烷基,其产物不溶; R 为异丁基其产物的溶解性比正丁基好; R 基碳数在 5 以上的烷基,产物溶解性好; R 为环烷基、苯甲基、苯基时,产物溶解性差。分别在环己醇、苯甲醇与 MoCl_4 的反应物中加少量乙酸乙酯,前者溶解性提高,催化活性也提高,而后者只有少量溶解,催化活性也低。

实验结果表明,温度对溶解性也有影响,温度高,溶解性好。室温下 $\text{MoCl}_n(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_{4-n}$ 溶解有白色沉淀析出,经加热,析出物可重新溶解。

2. $\text{MoCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的催化行为与 R 基的关系

以可溶性的 $\text{MoCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ (简称 Mo) 做主催化剂, $(i\text{-Bu})_2\text{AlOph}$ (简称 Al) 做助催化剂,催化丁二烯聚合。结果发现,对各种 R 基,转化率随 Al/Mo (摩尔比,下同) 变化均有一峰值, R 基不同,达到最高转化率的 Al/Mo 值不同(见图 1、图 2)。

由图 1、图 2 看出, $\text{MoCl}_n(\text{t-OC}_7\text{H}_{15})_{4-n}$ 的催化活性最低, $\text{MoCl}_n(\text{S-OC}_7\text{H}_{15})_{4-n}$ 的活性次之, R 为正烷基和异烷基的 $\text{MoCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的催化活性较高。即活性顺序为伯醇 > 仲醇 > 叔醇。与五价钼体系不同的是^[4],本体系 R 为异烷基的催化活性比正烷基高, R 基

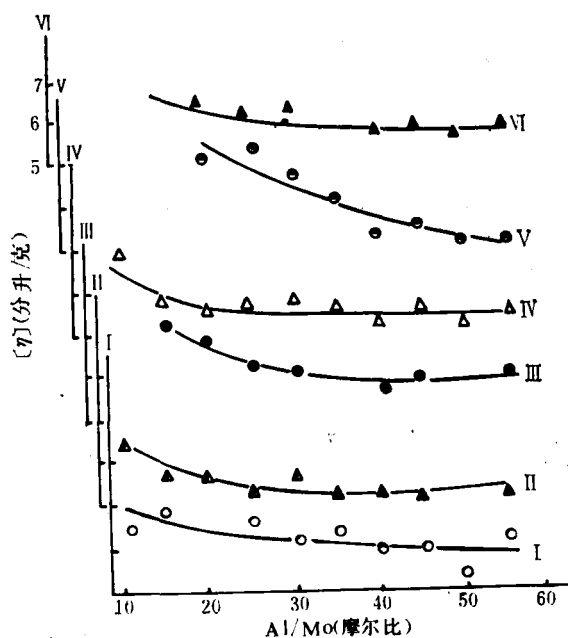


图 3 Al/Mo 值对特性粘数的影响(条件同图 1)

碳数的奇偶性与溶解性及催化活性无关。各种 R 基的转化率均比五价钼体系高，相同转化率，Al 用量比五价钼少。本体系适宜的 Al/Mo 值范围比较宽。

R 基对聚合物平均分子量及分子量分布影响很小(见图 2、图 3 和表 1)。

从图 2、图 3 可见，Al/Mo 值对高聚物的平均分子量影响也很小，Al/Mo 值较小时， $[\eta]$ 随 Al/Mo 值增加略有下降，Al/Mo 值大于 30 以后， $[\eta]$ 基本不变。说明本体系向 Al 的链转移作用较小。

表 1 R 基对分子量分布指数的影响

R 基	Al/Mo* (摩尔比)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
n-C ₃ H ₇	35	1.83	5.9	3.09
i-C ₄ H ₉	25	1.86	6.9	2.69
n-C ₇ H ₁₅	30	1.81	4.7	3.81
i-C ₇ H ₁₅	20	1.57	5.3	2.97
t-C ₇ H ₁₅	40	1.94	6.9	2.79
n-C ₉ H ₁₉	50	1.75	5.7	3.10
n-C ₉ H ₁₉	20	1.48	4.6	3.19
n-C ₁₀ H ₂₁	45	1.69	6.2	2.69
n-C ₁₀ H ₂₁	30	1.86	6.4	2.94

* 转化率最高时的 Al/Mo 值; Mo/Bd = 2.0×10^{-4} 。

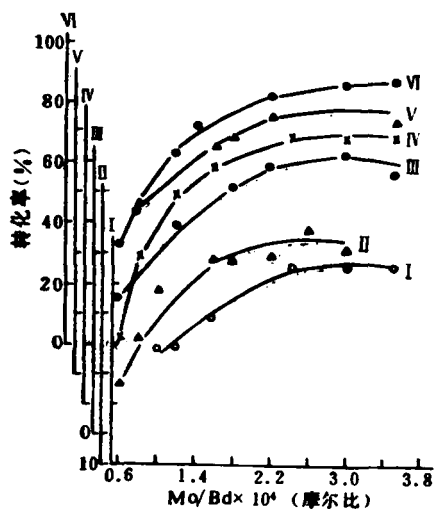


图 4 Mo 用量对催化活性的影响

(条件同图 1); Al/Bd = 4.0×10^{-3} (下同)

3. MoCl₅(OR)₃ 用量与催化活性

由图 4 可见,随 Mo 用量的增加,转化率提高,不同 R 基的变化规律相似。R 为直链烷基时,Mo/Bd 值为 2.0×10^{-4} (摩尔比),转化率均达 80% 以上。随 R 基的增大,催化

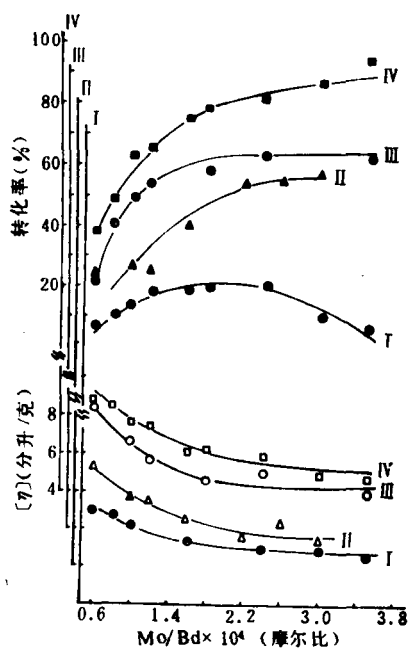


图 5 Mo 用量对转化率及特性粘数的影响

(条件同图 2)

活性略有提高。

R 基带有支链的几种催化剂的催化活性示于图 5。由图 5 看出,伯、仲、叔醇取代的 $\text{MoCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的催化活性不同。与图 1、图 2 的结果一致。

Mo 用量对分子量影响较大,随 Mo/Bd 值增加, $[\eta]$ 下降(见图 5、图 6)。R 为正烷基的 $[\eta]$ 稍低。

4. 高聚物的微观结构

表 2 列出了不同 R 基时高聚物的微观结构,从表中可见,R 基的改变对聚合物的微观结构影响很小。顺式 1,4-链节几乎没有,反式 1,4-链节含量在 10% 左右,1,2-链节含量稳定,均在 80% 以上。

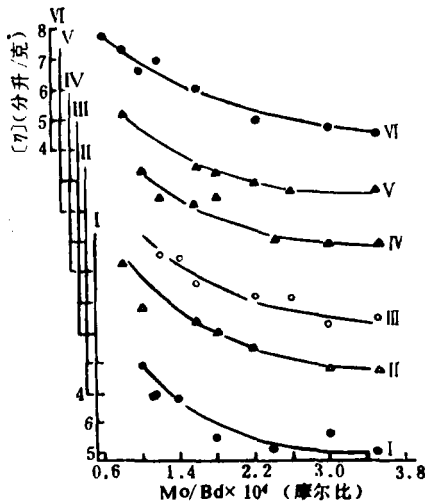


图 6 Mo 用量对特性粘数的影响

(条件同图 1)

表 2 R 基对微观结构的影响

R 基	Al/Mo* (摩尔比)	微 观 结 构 (%)		
		顺式 1,4-	1,2-	反式 1,4-
n-C ₄ H ₉	35	0	91	9
i-C ₄ H ₉	25	0	89	11
n-C ₅ H ₁₁	30	0	88	12
i-C ₅ H ₁₁	20	1	82	17
s-C ₅ H ₁₁	25	1	88	11
t-C ₅ H ₁₁	40	0	91	9
n-C ₆ H ₁₃	50	0	90	10
n-C ₇ H ₁₅	20	0	93	7
n-C ₁₀ H ₂₁	45	0	91	9
n-C ₁₆ H ₃₃	30	1	90	9

* 转化率最高时的 Al/Mo 值

参 考 文 献

- [1] 徐玲, 阎春珍, 唐学明, 合成橡胶工业, 1985, 1, 21.
[2] 阎春珍, 唐学明, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1982, 18, 24.
[3] 曾焕庭, 合成橡胶工业, 1978, 2, 56.
[4] 倪少儒, 唐学明, 合成橡胶工业, 1982, 5, 444.

A STUDY ON POLYBUTADIENE SYNTHESIS WITH $\text{MoCl}_n\text{-(OR)}_{4-n}\text{-(i-Bu)}_2\text{AlOPh}$ AS A CATALYST

XU Ling, ZHAO Senkun and TANG Xueming
(Qingdao College of Chemical Technology)

ABSTRACT

The catalytic effect of $\text{MoCl}_n\text{(OR)}_{4-n}\text{-(i-Bu)}_2\text{AlOPh}$ on polymerization of butadiene in hydrogenated gasoline is studied (R is alkyl, cycloheptyl, phenyl of C_{4-16}). In the system, the solubility and the catalytic activity of the catalyst are not related to the number of carbon atom in R group whether odd or even. The R group with primary and secondary carbon atom have a rather great influence on the catalytic activity. When R is an alkyl, the catalytic activity increases and the range of Al/Mo values that keep higher conversion of butadiene is broadened with increasing the size of R group. The content of 1,2-units in the polymers did not change with the size of R group.