

碳笼烯(C₆₀/C₇₀)载体钕系催化异戊二烯聚合*

华 静 陈滇宝** 于永良 张 彬 徐 玲 仲崇祺 唐学明

(青岛化工学院高分子材料系 青岛 266042)

摘 要 较系统地研究了 Nd(naph)₃-C₆₀X-Al(*i*-Bu)₃ 碳笼烯钕系催化异戊二烯配位聚合的反应规律,并测定了聚合物分子量、分子量分布和微观结构.碳笼烯钕系为一均相体系. Al/Nd 及 Cl/Nd 摩尔比对催化体系的活性、聚合物分子量都有较大的影响,活性中心的形成有很好的时间和温度的稳定性. PI_p 的特性粘数[η]在 2 左右,分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 在 3 左右,均小于传统钕催化体系. PI_p 的顺式含量大于 97%.

关键词 碳笼烯,钕系催化剂,聚异戊二烯

碳笼烯以其独特的结构和性能^[1]为有机合成、电化学、材料化学、生物化学、医药学、高分子材料等领域展示了广阔的应用前景.化学修饰的碳笼烯打开了一条通向合成种类繁多的新化合物^[2]的道路,而且也显示出了作为新型催化剂^[3,4]的应用前景.

陈滇宝等成功地采用了 C₆₀/C₇₀(Fullerenes)载体钕系均相催化剂, C₆₀/C₇₀ 在此催化体系中既是载体又作为配体,可同时连接 Nd、Al 和 Cl 构成微观“分子反应器”,引发丁二烯聚合,得到了高 *cis*-1,4 聚丁二烯^[5~7].在此基础上,开展了将该体系用于引发异戊二烯聚合的研究.

1 实验部分

1.1 原料及处理

异戊二烯(Ip):上海金山石化公司聚合级产品,纯度 99% 以上.使用前将加过阻聚剂的 Ip 用活性氧化铝浸泡后蒸馏,收集 34 ± 2℃ 馏分.

加氢汽油:齐鲁石化公司聚合级产品,取 70 ± 2℃ 的馏分,经活性氧化铝干燥一周后使用.

C₆₀/C₇₀:石墨电极电弧放电制得的粗粉中用甲苯提取得到.粗粉分别由武汉大学银汉公司及濮阳天安企业集团提供.

Al(*i*-Bu)₃(Al):北京燕山石化公司聚合级产品.

Nd(naph)₃(Nd)、Al(*i*-Bu)₂Cl(Cl)、C₆₀X(X):实验室自制.

终止—防老剂:1% 的 2,6-二叔丁基-4-甲酚的乙醇溶液.

1.2 聚合实验

将 10mL 聚合管在烘烤条件下反复抽真空、充氮操作多次后充入事先配制的 1.0g/10mL 的异戊二烯汽油溶液.在同样处理过的安瓿瓶中配制催化剂后按一定量加入到聚

* 1998-01-13 收稿,1998-04-07 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29474162);** 通讯联系人

合管中,放入恒温水浴聚合 6h 后,加入终止一防老剂终止反应,在真空干燥箱内恒重,计算转化率.

1.3 分析测试

1.3.1 粘均分子量的测定 以甲苯为溶剂,在 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,用乌氏粘度计测定 0.03g/25mL 聚合物溶液的流出时间 t 和纯甲苯的流出时间 t_0 ,按公式^[8]:

$$[\eta] = 1.332(\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{1/2}/C;$$

求出特性粘数 $[\eta]$ dL/g,再按公式^[8]:

$$[\eta] = 1.02 \times 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0.77}$$

计算聚合物的粘均分子量 $\bar{M}_\eta$.

1.3.2 分子量及其分布 称取聚合物 0.03g,用 10mL 四氢呋喃配成溶液,用福建师范大学制造的 NJ-729 型 GPC 仪进行测试.

1.3.3 聚合物微观结构分析 (1)红外光谱法:配制 CS_2 为溶剂的胶液,用 KBr 涂片法在 NICOLET SMX FT-IR 红外光谱仪上测定.

(2) ^{13}C -NMR 谱测定:在 AC-80(Bruker)NMR 谱仪上进行.使用 10mm 样管, CCl_4 作溶剂 D_2O 锁场,TMS 作化学位移内标.共振频率 20.15 MHz,脉宽 $10\mu\text{s}$,延迟时间 3s,采样时间 1.35s,采样次数 10000 次.

2 结果与讨论

2.1 影响催化活性的因素

以环烷酸铈($\text{Nd}(\text{naph})_3$),三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$)和 C_{60}X 组成催化体系,引发 Ip 的聚合反应,其活性与催化剂组成、陈化方式、陈化条件和聚合条件等因素有关.

2.1.1 陈化方式 固定其他反应条件,考察五种陈化方式对催化体系活性的影响.如表 1 所示,各种陈化液都呈均相,且长期稳定.由此看出,碳笼烯铈系催化剂不同于传统的稀

Table 1 Physical state of different aging method of neodymium catalyst*

Aging method	Physical state
Al + Nd + X	Al + Nd producing light yellow oily precipitate, becoming a homogeneous solution in dark brown colour after X being added into
(Al + X) + Nd	(Al + X) producing a homogeneous solution in dark brown colour, again X added into, aging solution remained
Al + X + Nd	The physical state like that of (Al + X) + Nd
Nd + X + Al	Nd + X producing a homogeneous solution in brown colour, the colour being dark after Al being adding into
(Al + X) + Ip + Nd	The physical state just like that of (Al + X) + Nd, having no change of physical state as Ip adding into

* Solvent being hydrogenated gasoline;

$[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$; $\text{Al}/\text{Nd} = 60$; $\text{Cl}/\text{Nd} = 5$, $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 2\text{h}$

土三元催化剂 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ (陈化液呈非均相).经 He-Ne 激光光束观察陈化液的丁达尔效应确认本催化体系为均相溶液.经 UV-Vis 光谱测定证实了催化体系中, C_{60}X 既为载体又作为配体^[9],可同时连接 Nd, Al 和 Cl,构成一个微观“分子

反应器”,可引发异戊二烯聚合.图 1 中四种不同陈化(加料)方式催化活性大小顺序为:X + Al + Nd>Nd + X + Al>Al + Nd + X>(Al + X) + Nd. 还值得指出的是,加入单体的四元陈化方式的催化活性未见提高.

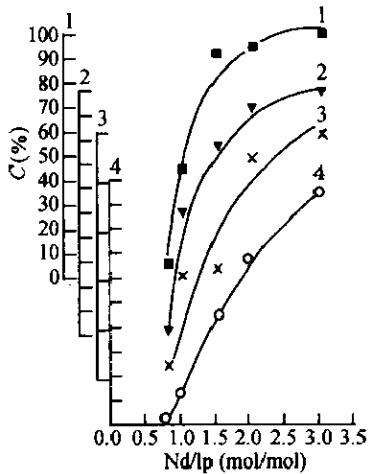


Fig.1 Relationship between aging method and conversion rate of monomer
1. X + Al + Nd; 2. Nd + X + Al; 3. Al + Nd + X; 4. (Al + X) + Nd;
Aging conditions: [Nd] = 1.2×10^{-5} mol/mL; Al/Nd = 60; Cl/Nd = 5; T = 30℃; t = 2h
Polymerization conditions: T = 60℃; t = 6h; [Ip] = 1.0g/10mL, C(%) conversion

2.1.2 陈化温度和陈化时间 表 2 显示了陈化温度对活性中心的生成速度和稳定性有较大影响.在 20℃~60℃ 范围内活性较高,较低温度(0℃)下陈化活性中心的相对生成速度慢,数量少,催化剂利用率下降.而在 80℃ 左右陈化时,活性略有下降,温度稳定性较好.

Table 2 Effect of aging temperature and time on the conversion of monomer

Aging	T(℃)	t(h)	C(%)	Aging	T(℃)	t(h)	C(%)
0		1	85.8	30		1	98.3
		2	92.5			2	100
		4	97.2			4	99.2
		48	100			1	99.1
12		1	81.7	60		2	100
		2	83.3			4	97.0
		4	85.0			1	87.5
		48	100			2	85.0
					80		4

Nd/Ip = 2×10^{-4} ; Polymerization conditions are the same as Fig. 1

陈化温度低时,延长陈化时间活性提高较大.尤其在 0℃,陈化时间从 1h 延长至 2h 活性提高约 7%.提高陈化温度,延长陈化时间,活性下降也不大,甚至三年前配制的陈化液,仍保持有较好的活性.说明本体系的活性中心有较好的时间稳定性.

2.1.3 Al/Nd 和 Cl/Nd 摩尔比 在相同实验条件下,固定 Nd/Ip、C₆₀X/Nd 比,考察 Al/

Nd 比对催化活性及 $[\eta]$ 的影响见图 2 所示, Al/Nd 对催化活性和分子量的影响规律与文献相似, 但 $[\eta]$ 远小于文献值^[10].

在固定 Al/Nd 比和 Nd/Ip 比下, 考察 Cl/Nd 比对本体系催化活性的影响, 结果如图 3. 从图中看出, Cl/Nd 在 5 左右时出现峰值.

这个实验结果与传统的 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlR}_2\text{Cl-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 催化体系有明显的不同: 传统体系的活性最高的 Cl/Nd 比值为 3^[10], 由此可见碳笼烯体系比传统体系的 Cl 利用率低; 传统体系在 Cl/Nd > 2.5 时就是非均相, 过量则引起催化剂聚沉, 而碳笼烯体系在 Cl/Nd 达到 9 时仍呈均相, 且长期稳定. 说明碳笼烯在体系中即作载体又作配体的特殊作用.

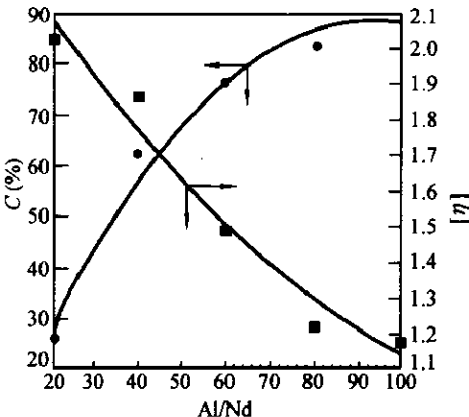


Fig. 2 Effect of Al/Nd mole ratio on the conversion of monomer and intrinsic viscosity of PIp
Nd/Ip = 2×10^{-4}
Other conditions: the same as Fig. 1

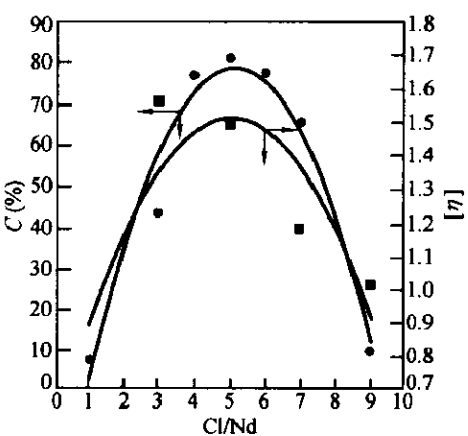


Fig. 3 Effect of Cl/Nd mole ratio on the conversion of monomer and intrinsic viscosity of PIp
Nd/Ip = 4×10^{-4} ;
Other conditions: the same as Fig. 1

聚合物 $[\eta]$ 随 Cl/Nd 增加有一最大值, 这一点与传统三元体系的 $[\eta]$ 随 Cl/Nd 增加一直增大的规律^[11]不同. 这里 X 可能具有的链转移剂及封端作用, 值得进一步研究测定^[12].

2.1.5 单体浓度 在固定 Al/Nd 比和 X/Nd 比下, 考察单体浓度 $[M]$ 对催化活性的影响. 如图 4 所示, 单体浓度增大, 聚合速度随之提高, 催化活性也得到较大提高. 特性粘度随 $[M]$ 增大而增大(如表 3).

Table 3 Effect of $[M]$ on intrinsic viscosity of PIp

$[M](\text{g}/10\text{mL})$	0.5	0.8	1.0	1.4	2.0	Bulk
$[\eta](\text{dL}/\text{g})$	1.12	1.52	1.49	1.74	3.47	3.98

Nd/Ip = 2×10^{-4} , Other conditions: the same as Fig. 4

2.1.6 聚合温度 一般情况下, 聚合温度对聚合速率的影响符合 Arrhenius 经验公式: $K = A\exp(-E_a/RT)$ 升高温度可以提高聚合反应速率, 但温度还会影响活性中心的稳定性.

由图 5 可知, 聚合活性随聚合温度的升高而增大. 而普通体系^[10]的聚合活性在聚合

温度升高到 70°C 时,活性就有所降低,由此看出本体系具有较好的温度稳定性.这进一步证实了碳笼烯参与了活性中心的形成,在体系中起到了很好的载体和配体作用,有较好的高温稳定性.这一优点对工业生产很有意义,这样有利于反应热传递的控制,有利于聚合釜的设计和实际操作.

2.2 聚合物分子量分布

本体系和普通体系($\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$)的 GPC 图的比较见图 6. 其中普通体系的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为 7.89; $C_{60}\text{X}$ 体系的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为 3.40. 从图中可以看出本体系聚合出的 PIp 的分布曲线都具有以下的特征: (1) 高分子量比例少, 低分子量比例大, 这有利于聚合物的加工性能的改善. (2) $\bar{M}_w$ 低于传统体系的 PIp. 通常认为聚合物的 $\bar{M}_w$ 越小, 最长应力松弛时间 τ_m 越长, 其加工行为越好. 故本催化体系聚合得到的 PIp 含有较好的加工性能. (3) $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值低, 一般为 3~4, 远小于普通体系得到的聚合物. 尽管 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 小不利于加工, 但由于本体系得到的聚合物中的低分子量级分较多, 高分子量的级分少, 从而弥补了此缺点.

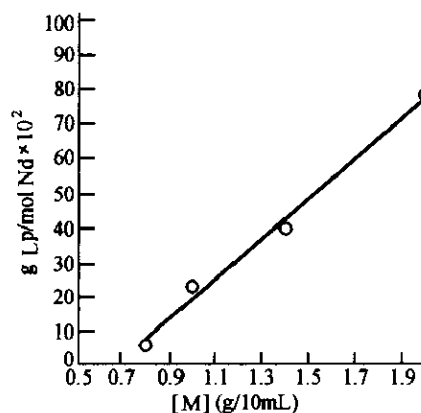


Fig. 4 Relationship between $[M]$ and activity of polymerization

Other conditions: the same as Fig. 2

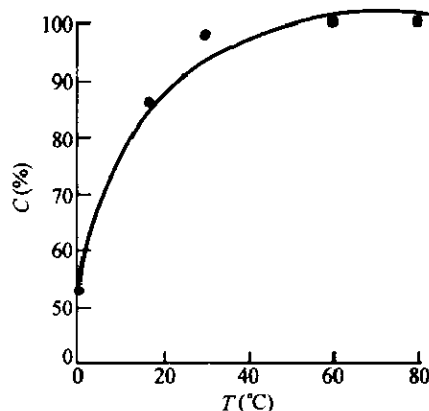


Fig. 5 Relationship between polymerization temperature (T) and conversion rate of monomer

$\text{Nd}/\text{Ip} = 2 \times 10^{-4}$ (mol ratio); Other conditions: the same as Fig. 2

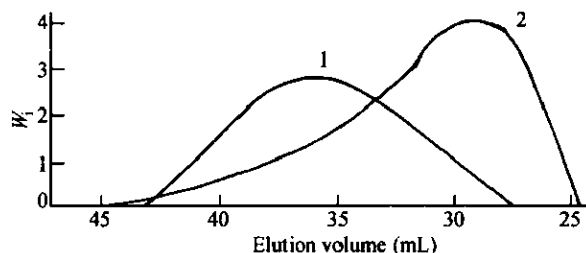


Fig. 6 Molecular weight distribution of PIp with different catalyst systems

1. Fullerenes C_{60} -Supported neodymium catalyst;

2. Ordinary neodymium system($\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$)

以上三点正是我国目前合成橡胶存在的问题,也是碳笼烯 Nd 系的优点所在.但本体系得到的 PIP 的 $\bar{M}_n$ 不高,而 $\bar{M}_n$ 直接影响到硫化胶的强度,这有待改善.

分子量低的可能原因与 $C_{60}X$ 具有链转移作用有关,此外在聚合物体系中 C_{60} 分子是否起着“分子滚珠”的作用^[13],使聚合物的表观分子量降低,这一新现象有待深入探讨.总之,本体系聚合物分子量较低有利于解决稀土胶加工性能差的弊病.

分子量分布窄是本体系的又一特点.由于大多数传统稀土体系为非均相,故引发反应不可能在聚合一开始所有活性中心同时产生,而球碳载体钕系为均相,几乎在同一瞬间内开始引发和活性链的增长.

2.3 聚合物的微观结构

用¹³C-NMR 和 FT-IR 测定了产物的微观结构.其中陈化方式对微观结构无影响,说明不同陈化方式下形成的活性中心结构相同,活性的差异可能由于活性中心数目不同而造成的;陈化时间、陈化温度、Cl/Nd 比变化对产物微观结构影响不大;随 Al/Nd 比增加,顺式含量降低,反式含量增多.

Table 4 Effect of polymerization temperature on the microstructure of PIP

T(°C)	0	12	30	60	80
cis-1,4 (%)	97.9	98.5	98.8	99.1	99.5
3,4 (%)	2.1	1.5	1.2	0.9	0.5

而聚合温度由 0℃ 增至 80℃ 时, cis-1,4 含量略有增加,这与文献[10]报道的顺式含量随聚合温度的增加而减少的趋势相反.这是因为本催化体系活性中心的结构与传统体系的活性中心不尽相同,本体系的活性中心稳定性更高,有利于同式结构向对式结构的异构化反应的进行.

REFERENCES

- 1 Hulfer R E, Conceicao J, Chibante L P T, et al. J Phys Chem, 1990, 94: 8634~8639
- 2 Lin Yongsheng(林永生), Wu Zhenruan(吴振奕), Zhan Mengxiong(詹梦熊), et al. Chemistry(化学通报), 1996, (9): 5~11
- 3 Liu Ye(刘 晔), Zhao Zhuanyun(赵转云), Liu ShengMing(刘省明). Journal of Molecular Catalysis(分子催化), 1996, 10(4): 257~262
- 4 Serizawa S, Gabrielove I, Fujimoto T, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1994, 7: 799~800
- 5 Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(仲崇祺), Tang Xueming(唐学明), et al. 36th IUPAC MACRO Seoul, 1996. 131
- 6 Zhao Chunying(赵春英), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(仲崇祺), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996(1): 102~105
- 7 Zhao Chunying(赵春英), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(仲崇祺), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996(3): 361~364
- 8 Zhang Wanjun(章婉君), Ruan Meina(阮梅娜), Cheng Rongshi(程箬时). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1986, 3(1): 14~18
- 9 Chen Dianbao(陈滇宝), Wang Lixia(王利峡), Yu Yongliang(于永良), et al. Symposium on Polymers Preprints, 1997. a-131

- 10 Pong Deren(庞德仁). Rare Earth Catalytic Synthetic Rubber Collectanea(稀土催化合成橡胶文集). Beijing(北京): Science press(科学出版社), 1980. 72~82
- 11 Liao Yuzhen(廖玉珍). Rare Earth Catalytic Synthetic Rubber Collectanea(稀土催化合成橡胶文集). Beijing(北京): Science press(科学出版社), 1980. 25~37
- 12 Chen Dianbao(陈滇宝), Yu Yongliang(于永良), Wang Lixia(王利峡), et al. China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1997, 20(4): 215~217
- 13 Zhang Jun(张 军), Xue Qunji(薛群基), Du Zuliang(杜祖亮). Science in China: B(中国科学 B 辑), 1995, 25(3): 253~257

POLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH FULLERENES(C_{60}/C_{70})- SUPPORTED NEODYMIUM CATALYST SYSTEM

HUA Jing, CHEN Dianbao, YU Yongliang, ZHANG Bin, XU Ling,
ZHONG Chongqi, TANG Xueming

(Department of Polymer Materials, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract The polymerization behaviour of isoprene conducted by using a novel C_{60} -Supported neodymium catalyst system $Nd(nhph)_3(Nd)-C_{60}X(X)-Al(i-Bu)_3(Al)$ was investigated. It revealed that this catalyst system in hydrogenated gasoline was a homogeneous catalyst, and the molar ratios of Al/Nd and X/Nd seriously affect catalytic activity, molecular weight and its distribution. The formation of active center complexes and the catalytic activity have well stability with the aging time and aging temperature. The intrinsic viscosity of polymer obtained is from 1 to 4 dL/g; the molecular weight distribution is from 2 to 4. The content of *cis*-1,4 unit of PIp is about 98%.

Key words Fullerenes, Neodymium catalyst system, Polyisoprene