

环烷酸镧催化体系合成高反式聚丁二烯*

史辰君 张一烽 沈之荃**

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用 $\text{La}(\text{naph})_3-(n\text{-Bu})_2\text{Mg-THF}$ 三元稀土催化剂合成反 1,4-含量达 96% 的高反式聚丁二烯. 详细考察了催化剂组份的摩尔比 (Mg/La , Mg/THF), 不同稀土元素和聚合反应条件对丁二烯反式聚合反应的影响. 初步研究聚合反应动力学, 表明聚合反应速率与单体浓度呈一级动力学关系.

关键词 环烷酸镧, 高反式聚丁二烯, 正丁基镁

高反式聚丁二烯类似于古塔波胶, 常温下是结晶性固体. 有良好的耐疲劳性和高的拉伸强度, 在轮胎行业中可用做配胶^[1]. 此外, 最近有文献报道经碘掺杂后的反式聚丁二烯可由绝缘体变为半导体^[2], 因此有望其在有机半导体材料领域有新的应用前景^[3].

由于反式聚丁二烯的应用领域不及顺式聚丁二烯广泛, 因此有关合成反式聚丁二烯的报道不多, 其催化剂一般为过渡金属钒, 钛等体系, 这些体系有的催化活性不高, 有的则反 1,4 定向性欠佳. 稀土催化剂很早就被发现是双烯烃顺式聚合的优良催化体系^[4], 经过多年的改进和完善已成功地使用氯化稀土和给电子试剂形成的配合物与烷基铝组成的二元催化体系^[5]和由稀土化合物-含卤素化合物-烷基铝组成的三元催化体系^[6]合成了顺式 1,4 含量可达 97% 的高顺式聚丁二烯. 但是用稀土催化剂合成反式聚丁二烯的报道则很少, 只有 Jenkins^[7]曾在研究稀土催化剂的助催化时, 简单报道过用混合稀土辛酸盐体系合成聚反式丁二烯.

本文系统研究了合成高反式聚丁二烯的稀土催化体系及催化聚合反应特征. 表征了所得聚合物的微结构和物性. 初步探讨了聚合反应动力学.

1 实验部分

1.1 试剂及纯化

丁二烯和加氢汽油(聚合级)系上海高桥化工厂提供, 前者经氢氧化钾和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 净化处理, 后者用 Al_2O_3 浸泡 1 周后使用. 甲苯、环己烷、四氢

呋喃、1,4-二氧六环等溶剂均为分析纯试剂, 经金属钠回流重蒸. AlEt_3 、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为德国 Roth. Co 产品. 正丁基镁(含一定量烷基铝 $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}/\text{AlR}_3$)参照文献[8]方法合成.

1.2 稀土催化剂的制备

在经真空 130℃ 抽烤并充氮气的单口瓶中依次按比例加入稀土盐如 $\text{La}(\text{naph})_3$, 正丁基镁及活化剂, 在 50℃ 恒温水浴中陈化一定时间, 得到均相棕黄色的稀土催化剂溶液.

1.3 丁二烯聚合反应

聚合反应在经真空 130℃ 抽烤并充氮气的单口瓶中进行. 在氮气氛中按顺序加入溶剂、稀土催化剂、液态丁二烯, 混合均匀后置于恒温水浴中反应. 经一定时间后加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止, 得到白色粉末状聚丁二烯(PBd)产物经乙醇反复洗涤、过滤, 真空干燥至恒重.

1.4 聚合物的表征

聚合物的熔点和结晶度用 DSC-7 型仪测定. 聚合物的微结构由 BRUKER 红外分光光度仪测定(氯仿溶液涂膜法), 并参照文献[9]计算反式含量. 特性粘数用一点法测定(甲苯溶液, 30℃), 聚合物分子量的计算按下式: $[\eta] = 2.94 \times 10^{-4} M_v^{0.753} (\text{dL/g})^{[10]}$ 进行. 分子量分布用 Waters 100 型 GPC 测定(四氢呋喃为溶剂, 25℃).

用环烷酸镧催化体系合成的聚丁二烯, 它的红外谱图见图 1. 波数为 960 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 740 cm^{-1} 处的 $=\text{CH}$ 面外弯曲振动峰分别归属为聚丁二烯的反 1,4-, 1,2-, 及顺 1,4-结构^[9]. 参照文献[9]的方法计算, 聚合物的反 1,4-链节结构含

* 2000-07-05 收稿, 2000-09-28 修稿; 国家重点基础研究(G1999064801)和国家教委资助课题(G98402); ** 通讯联系人

量达 96% 以上, 还含少量 1,2-链节(3% 左右)几乎不含顺 1,4-链节. 聚合反应所得聚合物的分子量为 5×10^3 左右, 可溶于多种有机溶剂并具有良好的成膜性能. 聚合物的 GPC 图(图 2)显示分子量分布曲线呈较窄单峰状, 分子量分布指数为 1.2 左右. DSC 测得聚合物的熔点为 80℃ 与文献值^[11]相符.

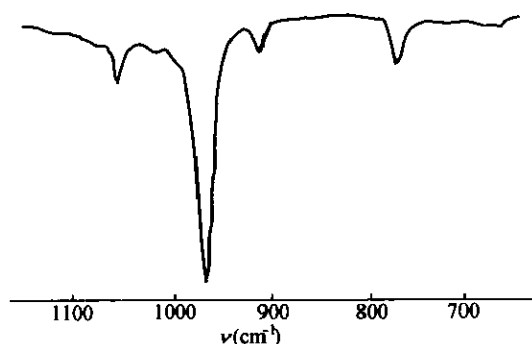


Fig. 1 IR spectrum of *trans*-polybutadiene synthesized by $\text{La}(\text{naph})_3$ catalytic system

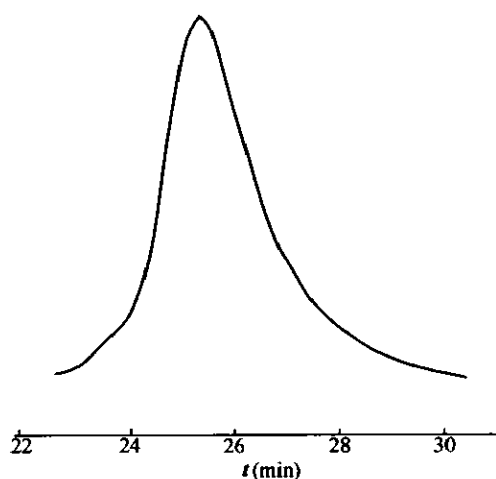


Fig. 2 GPC pattern of *trans*-polybutadiene

2 结果与讨论

2.1 稀土催化剂的研究

本文采用二类不同的稀土催化体系:(1)由环烷酸镧-正丁基镁($\text{La}(\text{naph})_3$ - MgBu_2)组成的二元体系;(2)环烷酸镧-正丁基镁-活化剂($\text{La}(\text{naph})_3$ - MgBu_2 -III)组成的三元体系.

实验结果(表 1)表明,在二元稀土催化体系中添加不同的第三组分(四氢呋喃(THF)、乙酰丙酮(acac)、2-乙基己基膦酸酯(P_{204})、六甲基膦酰胺

(HMPA)等)对聚合反应活性的影响明显不同,其中添加 THF 能有效地提高催化活性,添加 P_{204} 则影响不大,而添加 HMPA、acac 则对聚合反应有毒化作用.此外,第三组分的添加量对聚合反应也有重要的影响,当 THF/ MgBu_2 的摩尔比在 1~1.2 范围时聚合反应的活性最大. THF 的加入对聚合物的微结构无显著影响.

作为助催化剂的正丁基镁一般是以缔合态($[(n\text{-Bu})_2\text{Mg}]_n$)存在于甲苯溶剂中^[8].为了制备高活性的均相正丁基镁助催化剂,在正丁基镁合成时需加入适量的烷基铝,促进其解缔合而溶解,从而制备成一定浓度的正丁基镁/甲苯溶液.经反复研究表明 Mg/Al 摩尔比在 2~9 时正丁基镁/甲苯溶液比较稳定.我们考察了烷基铝助催化剂中烷基铝的含量对丁二烯反式聚合反应的影响(见表 2).实验结果表明当 Mg/Al 摩尔比在 2.5~8.7 范围内变化时,对聚合反应活性及聚合物的分子量和微结构并无明显影响.而且采用不同的烷基铝如三乙基铝(AlEt_3)和三异丁基铝($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$)作为解缔合剂,对聚合反应也无明显的影响.采用纯的 AlEt_3 、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 分别与 $\text{La}(\text{naph})_3$ -THF 组成三元催化体系进行比较实验发现这些体系没有催化活性.因此可以认为只有环烷酸镧、正丁基镁和 THF 组成的体系才能以较高的活性制备反 1,4-含量达 96% 的聚丁二烯,加入适量烷基铝只是为了使正丁基镁解缔合.

此外,从表 3 的实验结果发现,在 $\text{La}(\text{naph})_3$ - MgBu_2 -THF 催化体系中正丁基镁的用量对聚合反应有着明显的影响,当 Mg/La 摩尔比在 10~12 的窄范围内时聚合反应才有较高的反应活性.

本文考察了不同稀土元素环烷酸盐($\text{Ln}(\text{naph})_3$)所组成的三元催化体系对丁二烯反式聚合的影响.结果见表 4.

从表中可以看出尽管各个稀土元素的物理化学性质相近,但是它们的催化活性还是有很大的差异. La 、 Nd 、 Pr 三个元素表现出较高的催化活性,其中 La 的活性最高,这同稀土环烷酸盐催化丁二烯顺式聚合规律有一定差别^[3].在此可发现催化活性随着三价稀土离子半径的收缩而明显降低,这表明稀土离子半径的大小可能是不同稀土元素催化活性差异的内在原因.

本文还考察了不同配体对聚合反应的影响.表 5 列出了不同稀土钨盐、钼盐与 MgBu_2 -THF 组

Table 1 Effect of third component

	La:Mg:Ⅲ (molar ratio)	Conv (%)	$M_n \times 10^{-3}$	Microstructure of PBd		
				trans 1,4(%)	1,2(%)	cis 1,4(%)
La-Mg	1:10	14.5	2.5	99	1	0
La-Mg-HMPA	1:10:12	Trace	—	—	—	—
La-Mg-acac	1:10:12	Trace	—	—	—	—
La-Mg-P ₂₀₄	1:10:12	20.1	2.5	95.6	4.1	0.3
La-Mg-THF	1:10:8	81.5	4.7	96.6	3.3	0.1
La-Mg-THF	1:10:10	82.1	4.5	98.9	1	0.1
La-Mg-THF	1:10:12	87.5	4.5	97.8	2.1	0.1
La-Mg-THF	1:10:16	48.9	3.9	98.2	1.7	0.1
La-Mg-THF	1:10:18	37.6	3.5	96.4	3.5	0.1

Conditions: [La] = 4.6 × 10⁻³ mol/L, [Bd] = 2.8 mol/L, solvent is hydrogenated benzin, 50℃, 8 h, Mg/Al = 5.5

Table 2 Effect of content of alkyl aluminum in (n-Bu)₂Mg

No	Mg:Al (mol/mol)	Conv (%)	$M_n \times 10^{-3}$	Microstructure of PBd		
				trans 1,4(%)	1,2(%)	cis 1,4(%)
1	2.5:1	86.2	6.2	96.5	2.9	0.6
2	3.2:1	87.1	6.3	96.0	3.1	0.9
3	4.5:1	88.0	6.2	97.0	2.8	0.2
4	5.5:1	86.9	6.4	96.0	3.2	0.8
5	6.5:1	88.2	6.2	96.5	3.0	0.5
6	8.7:1	86.8	6.3	96.0	3.0	1.0

Conditions: [La] = 4.6 × 10⁻³ mol/L, La:MgBu₂:THF = 1:10:12(molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, toluene, 50℃, 8 h

(1) Alkyl aluminum was Al(*i*-Bu)₃; (2) ~ (6): Alkyl aluminum were AlEt₃

Table 3 Effect of Mg(Bu)₂/La molar ratio

Mg(Bu) ₂ :La	8	9	10	12	15
Conv (%)	3.2	44.8	87.5	79.9	67.7
$M_n \times 10^{-3}$	—	3.6	4.3	3.7	2.6

Conditions: [La] = 4.6 × 10⁻³ mol/L, MgBu₂:THF = 1:1.2(molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, hydrogenated benzin, 50℃, 8 h, Mg/Al = 5.5

Table 4 Effect of various Ln(naph)₃ in catalytic system

Rare earth naphthenate	Radius of M ³⁺	Conv (%)	$M_n \times 10^{-3}$	Microstructure of PBd		
				trans 1,4(%)	1,2(%)	cis 1,4(%)
La(naph) ₃	1.061	82.4	4.8	97	2.9	0.1
Pr(naph) ₃	1.031	72.3	4.2	96	3.8	0.2
Nd(naph) ₃	0.995	60.7	3.9	94.2	5.7	0.1
Sm(naph) ₃	0.964	23.5	2.6	92.1	7	0.9
Gd(naph) ₃	0.938	2	—	—	—	—
Er(naph) ₃	0.881	Trace	—	—	—	—
Y(naph) ₃	0.900	Trace	—	—	—	—

Condition: [Ln] = 4.6 × 10⁻³ mol/L, Ln:MgBu₂:THF = 1:10:12(molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, hydrogenated benzin, 50℃, 8 h, Mg/Al = 5.5

成的催化剂催化丁二烯反式聚合的结果.发现在相同条件下以环烷酸(Ln(naph)₃),辛癸酸(Ln-(vesatate)₃)为配体的钪盐体系催化活性最大,以苯甲酸(Ln(OOCph)₃),乙酰丙酮(Ln(acac)₃)为配

体时活性很小而以膦酸酯(Ln(P₂₀₄)₃)为配体时几乎没有活性.

2.2 聚合反应条件的影响

从表 6 可见,La(naph)₃-MgBu₂-THF 三元催化

体系引发丁二烯反式聚合的最合适温度为 50℃ 左右。

溶剂对聚合反应影响见表 7, 可以发现甲苯、汽油等烃类溶剂有利于聚合反应, 而四氢呋喃、

1,4-二氧六环这些含氧类溶剂则不利于聚合反应, 并且在甲苯中获得的反式聚丁二烯的分子量高于加氢汽油体系。

Table 5 Effect of different neodymium and lanthanum compounds

LnL ₃	Ln(P ₂₀₄) ₃		Ln(vesatate) ₃		Ln(acac) ₃		Ln(OOCph) ₃		Ln(naph) ₃	
	Nd	La	Nd	La	Nd	La	Nd	La	Nd	La
Conv (%)	Trace	1.2	71.0	85.0	3.4	11.0	11.1	Trace	60.7	84.2
$M_n \times 10^{-3}$	—	—	4.1	4.6	—	2.4	2.3	—	4.0	4.7

Conditions: [Nd] = 4.6×10^{-3} mol/L, Nd: MgBu₂: THF = 1:10:12 (molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, hydrogenated benzin, 50℃, 8 h, Mg/Al = 5.5

Table 6 Effect of temperature

Temperature(℃)	Conv (%)	$M_n \times 10^{-3}$	Microstructure of PBd		
			trans 1,4(%)	1,2(%)	cis 1,4(%)
30	Trace	—	—	—	—
40	38.4	3.5	91.0	8.8	0.2
45	72.5	4.0	94.1	5.7	0.2
50	87.5	4.3	97.8	2.1	0.1
55	82.3	4.2	96.1	3.7	0.2
60	80.5	4.8	90.2	9.7	0.1
70	Trace	—	—	—	—

Conditions: [La] = 4.6×10^{-3} mol/L, La: MgBu₂: THF = 1:10:12 (molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, hydrogenated benzin, 8 h, Mg/Al = 5.5

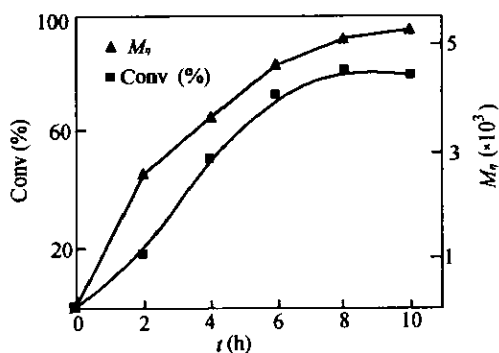


Fig. 3 Relationship between time and conversion, viscosity

Conditions: [La] = 4.6×10^{-3} mol/L, [Bd] = 2.8 mol/L, La: MgBu₂: THF = 1:10:12, 50℃, hydrogenated benzin

Table 7 Effect of different solvents

Solvent	Toluene	1,4-Dioxane	THF	Gasoline
Yield (%)	79.5	Trace	Trace	87.5
$M_n \times 10^{-3}$	6.4	—	—	4.3

Condition: [La] = 4.6×10^{-3} mol/L, La: MgBu₂: THF = 10:12 (molar ratio), [Bd] = 2.8 mol/L, 50℃, 8 h, Mg/Al = 5.5

2.3 聚合反应动力学的初步探讨

La(naph)₃-MgBu₂-THF 三元催化体系引发丁二烯反式聚合, 在 50℃ 下其反应时间对转化率和聚合物分子量的关系见图 3. 在一定的范围内

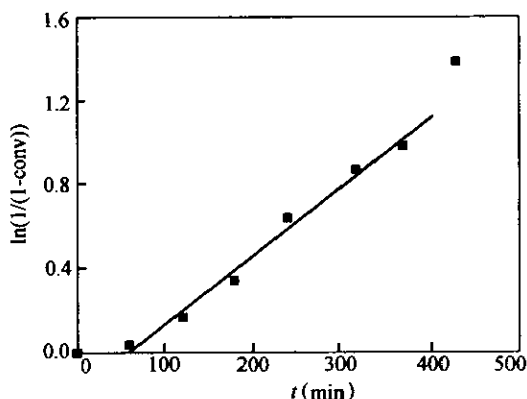


Fig. 4 Plot of $\ln(1/(1-\text{conv}))$ versus polymerization time

Conditions: [La] = 4.6×10^{-3} mol/L, [Bd] = 2.8 mol/L, La: MgBu₂: THF = 1:10:12 (molar ratio), hydrogenated benzin, 50℃, Mg/Al = 5.5

(0~8 h) 随着聚合反应时间的增长转化率和特性粘度都逐渐增高. 聚合反应在 8 h 左右转化率达到最大。

在 50℃ 时, 三元稀土催化剂引发丁二烯聚合在反应开始后的 1~7 h 内, 以 $\ln(1/(1-\text{conv}))$ 对时间(t)作图(见图 4), 得到直线. 这表明在一定范围内聚合反应速率和单体浓度成一级动力学关系。

REFERENCES

- 1 Sandstrom Paul Harry. Eur Pat, 505904. 1992-05-18; 538700. 1992-10-12
- 2 Shang Quanyuan, Pramanick Shekhar, Hudson Bruce. Macromolecules, 1990, 23: 1886 ~ 1889
- 3 Dai Liming, Griesser Hans J, Hong Xiaoying, Mau A W H, Surling Tom H, Yang Yongyuan, White John W. Macromolecules, 1996, 29: 282 ~ 287
- 4 Shen Zhiquan(沈之荃), Gong Zhongyuan(龚仲元), Zhong Chongqi(钟崇祺), Ouyang Jun(欧阳均). Scientia Sinica(中国科学), 1964, 13: 1339 ~ 1342
- 5 Yang J H, Tsutsui M, Chen Z, Berghreiter D E. Macromolecules, 1972, 5: 230 ~ 233
- 6 Shen Zhiquan(沈之荃), Gong Zhongyuan(龚仲元), Zhong Chongqi(钟崇祺), Ouyang Jun(欧阳均). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1964, 15: 335 ~ 336
- 7 Jenkins D K. Polymer, 1985, 26: 147 ~ 151
- 8 Malpass D B, Fanin L W. J of Organometallic Chem, 1975, 93: 1 ~ 8
- 9 Silas R S, Yates J, Thornton Vernon. Anal Chem, 1959, 31: 529 ~ 532
- 10 Endo R. Nippon Gomu Kyokaishi, 1962, 35: 685 ~ 662
- 11 Dainton F S. Polymer, 1962, 3: 297 ~ 309

SYNTHESIS OF *trans*-POLYBUTADIENE BY LANTHANUM NAPHTHENATE CATALYTIC SYSTEM

SHI Chenjun, ZHANG Yifeng, SHEN Zhiquan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract High *trans*-polybutadiene (over 96% *trans* 1,4- content) was prepared by lanthanum naphthenate, dibutyl magnesium and THF catalytic system. The dependence of polymerization on molar ratio of catalyst components (Mg/La, Mg/THF), different rare earth elements, solvents and temperature was studied in detail. It was found that the dependence of polymerization rate on monomer concentration followed the 1st order relationship.

Key words Lanthanum naphthenate (La(naph)₃), *trans*-Polybutadiene, *n*-Dibutyl magnesium ((*n*-Bu)₂Mg)