

聚合物载体-稀土金属络合物的表征及其 催化聚合共轭双烯的活性*

李玉良 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文采用含一定量功能团的直链碳氢共聚物作为载体, 如苯乙烯-丙烯酸共聚物 (SAAC), 苯乙烯-2-(甲基亚硫酸基) 乙基甲基丙烯酸酯共聚物 (SMC). 介绍了这类聚合物载体-稀土金属络合物的合成方法, 讨论了它们的红外光谱. 聚合物载体-钕络合物催化剂具有很高的催化活性和定向效应. SAAC·Nd 三元体系的催化效率高达 170kg 聚丁二烯/gNd·小时, SMC·NdCl₃ 二元体系的催化效率是小分子氯化钕二甲基亚砷络合物 NdCl₃·4DMSO 的 2—3 倍. 聚丁二烯顺式-1,4 结构含量在 98% 以上. 体系也适用于异戊二烯的聚合, 产物顺式-1,4 含量在 95% 左右.

关键词 丁二烯、聚合、稀土、载体催化剂

带 d-电子的过渡金属, Fe, Co, Ti 和 V 等载于聚合物链上构成了很有特色的聚合烯烃的催化剂^[1-3]. 我们^[4,5]发现, 固定在聚合物链上的含 f 轨道的稀土金属的络合物是聚合共轭双烯的良好催化剂. Bergbreiter 等^[6]的研究表明, 用聚苯乙烯-稀土羧酸盐体系可制得高顺式的聚丁二烯, 但催化活性极低. 催化剂用量为 25molNd/克单体, 聚合时间 48 小时, 单体转化率不足 50%. 在我们初期报道的工作中, 催化剂量只用到 1×10^{-3} molNd/克单体, 聚合时间 8 小时, 单体转化率在 90% 以上. 本文介绍的聚合物载体-钕络合物三元体系, 催化效率高达 170kg 聚丁二烯/gNd·小时, 而且载体催化剂保留了小分子稀土催化剂高定向效应的特点, 所得产物聚丁二烯顺式-1,4 结构含量在 98% 以上. 这类催化剂也适用于异戊二烯的聚合, 聚异戊二烯的顺式-1,4 含量在 95% 左右.

实 验 部 分

原料: 聚合所用溶剂, 己烷和甲苯, 单体丁二烯和异戊二烯按方法 [1,5,7] 纯制. 丙烯酸用前经真空蒸馏. 苯乙烯用 10% NaOH 溶液洗涤三次, 然后用蒸馏水洗至中性, 用 CaCl₂ 隔夜干燥后真空蒸馏. 2-(甲基亚硫酸基)乙基甲基丙烯酸酯^[8-11], 稀土氯化物^[12]和氯化钕二甲基亚砷络合物 (NdCl₃·4DMSO)^[13] 分别按文献方法制备.

* 1985年7月19日收到.

聚合物载体及其稀土金属络合物的合成: 苯乙烯-丙烯酸共聚物 (SAAC) 按方法 [14] 合成。以酸碱滴定法确定共聚物中功能团 $-\text{COO}^-$ 的含量。苯乙烯与 2-(甲基亚硫酸基)乙基甲基丙烯酸酯于甲苯中 70°C 下, 以偶氮二异丁腈为引发剂真空封管聚合 48—50 小时。所得共聚物 (SMC) 溶于四氢呋喃, 在加氢汽油中重沉淀, 于 40°C 下真空干燥 48 小时。聚合物中的 S 含量以元素分析法测定。

络合物的合成方法之一, 直接在丁酮(或四氢呋喃)中混合稀土金属氯化物(以少量甲醇溶解)和聚合物载体, 反应产物直接析出或加沉淀剂析出。方法二, 聚合物载体的悬浮液与稀土金属化合物溶液的作用, 反应产物以所用溶剂洗涤, 除去吸附的金属化合物。为防止可能产生的付反应, 合成时采用稀溶液。稀土金属络合物灼烧后以络合滴定法测定稀土含量。

聚合和聚合物分析: 除特殊指出外, 聚合和测定聚合物的特性粘数和微观结构均按文献方法 [5]。

结果与讨论

1. 聚合物载体-稀土金属络合物的表征

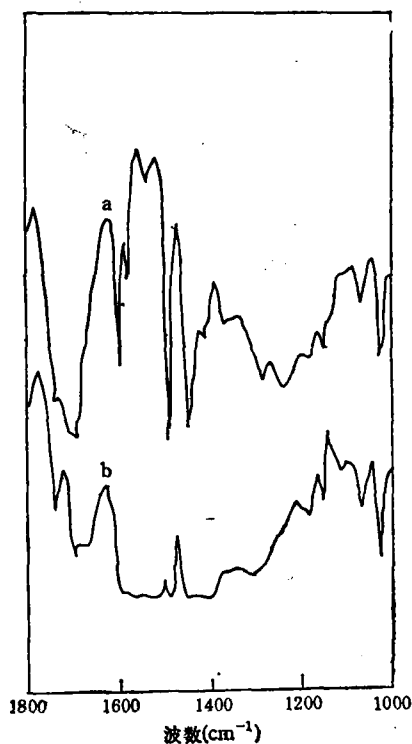


图1 SAAC 和 SAAC·Nd 的红外光谱

用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱记录,
KBr 压膜

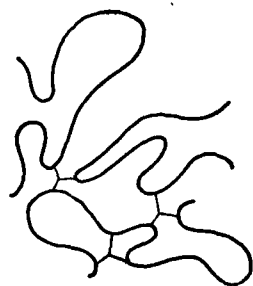


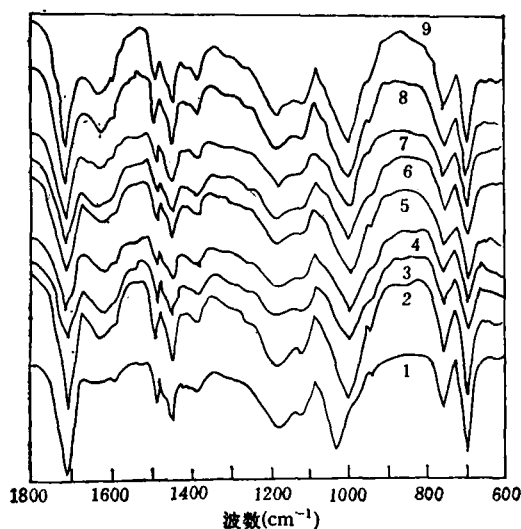
图2 SAAC·Nd 中 $-\text{O}-\text{Nd}-\text{O}-$ 键的示意图

聚合物载体-稀土金属络合物的表征参数于表 1。在共聚物 SAAC 的红外光谱中,

表 1 聚合物载体-稀土金属络合物的表征参数

载 体	功能团含量 (mol/g)×10 ⁴	结合金属的含量 (mol/g)×10 ⁴	结合金属的含量/ 功能团含量 (mol/mol)	载体与 Nd 结合的方式
SAAC	32	6.7	0.21	$\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{Nd}$
SMC	30	6.8	0.23	$\text{>S=O} \rightarrow \text{NdCl}_3$

1000—1800 cm^{-1} 区域内的吸收波数 1450, 1500 和 1700 cm^{-1} 分别表征 $-\text{COO}^-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征吸收峰(图 1a), 较之均聚物聚丙烯酸的相应基团的吸收峰稍有偏移^[15]. 在 SAAC · Nd 的光谱中对应基团的吸收峰却明显地变宽和缩短(图 1b). 可见, SAAC 与稀土钕化合物反应生成了络合物. 较宽吸收峰的出现可能与联结稀土阳离子的羧基的振动谱带分裂有关^[16]. 生成的络合物 SAAC · Nd 中 Nd-O 键的示意形式如图 2. SMC 与 LnCl_3 反应后, >S=O 基团的振动频率由 SMC 的 1044 cm^{-1} 向 SMC · LnCl_3 的低频率区域 (998—1006 cm^{-1}) 移动(图 3), 表明配位键络合物 $\text{>S=O} \rightarrow \text{LnCl}_3$ 的形成.

图 3 SMC 和 SMC · LnCl_3 红外光谱

1-SMC, 2-SMC · LaCl_3 , 3-SMC · PrCl_3 , 4-SMC · NdCl_3 ,
5-SMC · EuCl_3 , 6-SMC · HoCl_3 , 7-SMC · ErCl_3 , 8-SMC ·
 TmCl_3 , 9-SMC · YbCl_3 . 用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱
记录, KBr 压膜

2. 聚合物载体-铈络合物催化聚合共轭双烯的一般特点

对于聚合丁二烯的 SAAC · Nd 三元体系, 第三组分, 烷基氯化铝或三苯基氯甲烷, 直接影响到体系的催化活性. 由表 2 看出, 以丁二烯转化率达 80% 为例, 按每克单体消耗 Nd 和 Al 的总量计算(耗量低, 活性大), 烷基氯化铝的活性顺序为 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} > \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$. 在相近的实验条件下, $\text{Al}/\text{Nd} = 150$, 对含 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系, 丁二烯

表 2 丁二烯的聚合结果

催化体系	稀土用量 (mol/克单体) $\times 10^6$	Cl/Nd (mol/ mol)	Al/Nd (mol/ mol)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (小时)	转化率 (%)	[η] (分升/ 克)	聚合物的微观结构(%)		
								顺式- 1,4	反式- 1,4	1,2
SAAC · Nd- $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	10	1	30	50	8	54	6.3	98.0	1.3	0.7
		3	30	50	8	80	4.5	97.8	1.6	0.6
		3	50	50	8	92	3.2	97.5	1.9	0.6
		5	30	50	8	72	4.0	97.2	2.3	0.5
SAAC · Nd- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	0.3	2	200	50	8	78	—	97.4	1.6	1.0
		3	80	50	8	34	11.5	98.5	0.8	0.7
		3	150	50	8	80	9.0	98.3	0.9	0.8
		3	200	50	8	86	8.3	97.7	1.3	1.0
		4	200	50	8	66	—	98.7	0.6	0.7
		6	200	50	8	44	—	98.7	0.7	0.6
SAAC · Nd- Ph_2CCl - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	0.2	2	300	50	6	52	—	98.8	0.7	0.5
		3.5	50	50	6	20	17.5	98.8	0.8	0.4
		3.5	150	50	6	92	9.7	98.9	0.7	0.4
		3.5	300	50	6	90	7.2	98.7	0.9	0.4
		4	300	50	6	88	—	99.2	0.5	0.3
		5	300	50	6	90	—	98.6	0.9	0.5

单体浓度, 10 克/100ml 己烷.

表 3 异戊二烯的聚合结果

催化体系	稀土用量 (mol/克单体) $\times 10^6$	Cl/Nd (mol/ mol)	Al/Nd (mol/ mol)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (小时)	转化率 (%)	[η] (分升/ 克)	聚合物的微观结构 (%)	
								顺式- 1,4	3,4
SAAC · Nd- $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	5	3	30	30	10	28	3.0	95.7	4.3
	5	3	30	50	10	46	2.7	94.6	5.4
	5	3	30	70	10	76	1.8	94.8	5.2
SAAC · Nd- Ph_2CCl - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	4	3.5	100	50	8	90	8.8	96.5	3.5
	4	3.5	150	50	8	94	7.4	95.0	5.0
	5	3.5	50	50	8	78	10.8	94.2	5.8
	5	3.5	100	50	8	98	7.0	93.9	6.1
	5	3.5	150	50	8	98	5.8	94.9	5.1

单体浓度, 10 克/100ml 己烷.

的转化率达 80%, 聚合时间需 8 小时. 对于 Ph_2CCl , 在稀土用量少 1/3 的条件下, 聚合时间 6 小时转化率便达到 92%. 显然, Ph_2CCl 对活性的影响远远大于 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. 体系的催化活性不仅与第三组分的种类有关, 而且随着 Cl/Nd 比的变化而改变. 在 Ph_2CCl 的情况下, Cl/Nd 比从 3.5 到 5 的范围内, 体系的活性都处于高峰 (转化率达 90%). 对于 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, Cl/Nd 比的变化范围较窄, 活性处于高峰时 Cl/Nd 比值都等于 3. 聚丁二烯的微观结构不受 Al/Nd 比和 Cl/Nd 比的影响. 聚合物载体-钨络合物催化剂也适用于异戊二烯的聚合 (表 3). 无论是用于丁二烯聚合或者异戊二烯聚合, 体系的活性随着 Al/Nd 比的增加而增大, 所得聚合物的特性粘数随之

下降。这种现象和一般典型的 Ziegler-Natta 催化剂的规律是相似的。在相同的实验条件下, 聚合物载体-铈络合物催化剂较之小分子稀土催化剂有着更高的催化活性。SMC · NdCl₃ 体系的催化效率 56kg 聚丁二烯/克 Nd · 小时是 NdCl₃ · 4DMSO 体系的 2—3 倍, SAAC · Nd 体系的催化效率高达 170kg 聚丁二烯/克 Nd · 小时。聚合温度在 70℃ 下, 聚丁二烯的顺式-1,4 含量仍保持在 98% 以上(表 4)。

表 4 不同催化体系的活性比较*

催化体系	稀土用量 (mol/克单体) × 10 ⁷	Al/Nd (mol/ mol)	聚合时间 (分钟)	催化效率 kg 聚丁 二烯/克 Nd · 小时	[η] (分升/ 克)	聚丁二烯的微观结构(%)		
						顺式- 1,4	反式- 1,4	1,2
SAAC · Nd- Ph ₃ CCl- Al(i-C ₄ H ₉) ₃ **	1	2000	20	137	3.5	98.8	0.7	0.5
	2	1500	10	169	2.2	98.4	1.2	0.4
	2	1000	10	143	2.8	98.5	0.9	0.6
	2	500	15	83	3.3	98.0	1.3	0.7
	3	500	15	93	3.4	98.8	0.7	0.5
SMC · NdCl ₃ - Al(i-C ₄ H ₉) ₃	3	1000	15	56	2.7	98.1	1.1	0.8
	3	1000	30	33	2.8	98.0	1.2	0.8
	3	300	30	17	6.5	98.4	1.0	0.6
	2	200	30	19	8.5***	98.6	0.7	0.7
NdCl ₃ · 4DMSO- Al(i-C ₄ H ₉) ₃	3	1000	30	16	2.7	98.7	0.8	0.5
	3	300	30	8	5.9	99.0	0.6	0.4

* 聚合装置为 100ml 带有电磁搅拌器的不锈钢釜。单体丁二烯用量, $M = 16-17$ 克, $M(\text{克})/\text{己烷}(\text{ml}) = 1.6$, 催化剂陈化浓度 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol Nd/ml}$ 甲苯, 陈化时 $\text{Al/Nd} = 100$, 余下的铝补加, 聚合温度 70℃。

** $\text{Cl/Nd} = 4$ 。

*** 本体聚合, 单体用量 21 克。

参 考 文 献

- [1] 李玉良, 逢束芬, 韩冬, 欧阳均, 催化学报, 1984, 5, 174.
- [2] Голубева, Н. Д., Помогайло, А. Д., Кузаев, А. И., Пономарев, А. Н., Дьячковский, Ф. С., ДАН СССР, 1979, 244, 89.
- [3] Кабанов, В. А., Сметанюк, В. И., Попов, В. Г., ДАН СССР, 1975, 225, 1377.
- [4] 李玉良, 李雪华, 逢束芬, 欧阳均, 功能高分子学术报告会预印集, 中国昆明, 1981, 109.
- [5] 李玉良, 逢束芬, 薛大伟, 欧阳均, 高分子通讯, 1985 (2), 111.
- [6] Bergbreiter, D. E., Li-Ban Chen, Chandran, R., Macromolecules, 1985, 18, 1055.
- [7] 单成基, 李玉良, 逢束芬, 欧阳均, 化学学报, 1983, 41(6), 490.
- [8] Blatt, A. H., Organic Syntheses, Fourth Printing, N. Y., 1951, Coll. Vol. II. 411.
- [9] Blatt, A. H., *ibid.*, Coll. Vol. II. 345.
- [10] 大桥 力, 林 良知, 小田良平, 高分子化学, 1967, 24, 334.
- [11] Hofmann, V., Ringsdorf, H., Muasevic, G., Makromol. Chem., 1975, 176, 1929.
- [12] Сахарова, Н. Н., Сахарова, Ю. Г., Ежова, Т. А., Измайлова, А. А., Ж. неорган. химии, 1975, 20, 1479.
- [13] Ramalingam, S. K., Soundararajan, S., Z. anorg. allg. Chem., 1967, 353, 216.
- [14] Зак, А. Г., Кузнецов, Н. А., Лишанский, И. С., Роганова, З. А., Смолянский, А. Л., Высокомолек. соед., 1974, А16, 886.
- [15] Leyte, J. C., Zuiderweg, L. H., Vledder, H. J., Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 1397.
- [16] Петров, К. И., Зайцев, М. Г., Плющев, В. Е., Ж. неорган. химии, 1973, 18, 682.

CHARACTERIZATION OF POLYMER-SUPPORTED RARE EARTH METAL COMPLEXES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES

LI Yuliang and OUYANG Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

In this paper linear hydrocarbon copolymers containing certain amount of function groups were used as the support such as styrene-acrylic acid copolymer (SAAC) and styrene-2-(methyl sulfinyl) ethyl methacrylate copolymer (SMC). The preparation of polymer-supported rare earth metal complexes (SAAC·Nd and SMC·LnCl₃) and their infrared spectra were described.

The catalytic system formed from polymer-supported neodymium complexes shows high catalytic activity and stereospecificity for butadiene polymerization. The catalytic efficiency for SMC·NdCl₃-Al(*i*-C₄H₉)₃ system is twice or triple that of NdCl₃·4DMSO system. The catalytic efficiency of the ternary system, SAAC·Nd-Ph₃CCl-Al(*i*-C₄H₉)₃, reaches up to 170 kg polybutadiene/g·Nd·hr. The *cis*-1,4 content of polybutadiene is more than 98%. This system was also used for isoprene polymerization. The *cis*-1,4 content of the polyisoprene obtained is about 95%.

Key words Butadiene catalyst, Polymerization, Rare earth, Support