

稀土催化剂的性质——添加不同结构的化合物对丁二烯聚合的影响*

任守经 高秀峰 姜连升

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

探讨了一系列不同结构和极性的化合物对以稀土催化的丁二烯聚合的影响。这些添加剂中绝大多数降低了催化活性,并使聚合物的分子量上升,而只有烯丙基衍生物虽然降低了催化活性,却使聚合物的分子量下降。从稀土催化剂的活性中心寿命很长和其对普遍用于 Ziegler-Natta 催化体系的调聚剂的不敏感性看来,稀土催化体系具有一定的特点,其聚合机理有可能与一般过渡金属催化体系不尽相同。

用环烷酸镨钕富集物、氢化二异丁基铝和氯化二异丁基铝催化体系制备顺式聚 1, 4-丁二烯,催化活性和聚合物的分子量主要是靠改变环烷酸镨钕富集物的用量及其对氢化二异丁基铝的比例来调节的。为了提高催化活性和降低聚合物的分子量,就必须增大催化剂的总用量。我们探讨了一系列不同结构和极性的化合物对丁二烯聚合的影响,试图从中找到催化活性剂或者调聚剂。另外,在已经观察到稀土催化剂的活性中心寿命很长这一特点上,也对稀土催化剂的性质作了初步的考察。

实 验 部 分

原料

丁二烯纯度为 99% 以上,经氢氧化钠、硅胶和 5 Å 分子筛干燥。加氢汽油沸程为 60—90°C,经氧化铝脱水。自制环烷酸镨钕富集物、氢化二异丁基铝和氯化二异丁基铝。

聚合

在经过烘烤、抽空和充氮处理的小口玻璃瓶(约 110ml)中,顺序加入丁二烯的汽油溶液、添加剂和催化剂。封闭瓶口,摇匀后,在 50°C 聚合 4 小时。聚合完毕,加入含有少量 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇溶液以终止反应和凝聚。聚合物干燥后,定转化率和 $[\eta]$ 。

结果与讨论

许多含氧、含氮、含卤、烯烃等化合物可以成为 Ziegler-Natta 型催化体系的一个组份,

* 1981年11月5日收到。

它们或能提高催化活性、或能调节聚合物的结构或分子量。我们观察了前人曾经用之有效的化合物和我们试用的如烯丙基衍生物,对稀土催化的丁二烯聚合的影响。结果可分为三类。

1. 影响较小的添加物

表 1 添加量大于 10000ppm 的添加物对聚合的影响

添加物	添加量 (ppm)	转化率(%)	$[\eta]$ (100dl/g)
溴化苯	0	100	3.0
	20000	100	3.1
溴化萘	0	100	3.0
	20000	100	3.1
间二氯苯	0	100	3.0
	20000	100	3.1
辛烯	0	88	2.8
	10000	90	3.1
4-乙烯基环己烯	0	94	2.4
	10000	87	2.8

表 1 所列的卤化烃和烯烃含量达到 10000ppm (对丁二烯) 之多, 仍没有影响丁二烯的转化率和聚合物的分子量。苯甲醚、1, 2 二溴乙烯、碘戊烷也属于这类。我们曾以卤化烃(氯仿), 为以 $TiI_4-Al(i-Bu)_3$ 催化的丁二烯聚合的调聚剂, 收到了成效^[4]。

2. 影响较大的添加剂

图 1—2 所示的添加物都不同程度地降低了丁二烯的转化率, 并使聚合物的分子量上升。十二硫醇、苯酚、4-甲基-2-戊烯、四氢呋喃、苯甲醛和三氟醋酸也属于这一类。这类

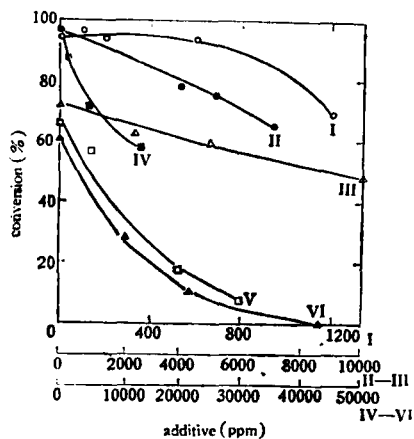


图 1 添加剂对转化率的影响

I, 乙醇; II, 二氢萘; III, 氯仿; IV, 二乙基苯胺;
V, 三苯甲烷; VI, 辛酸。

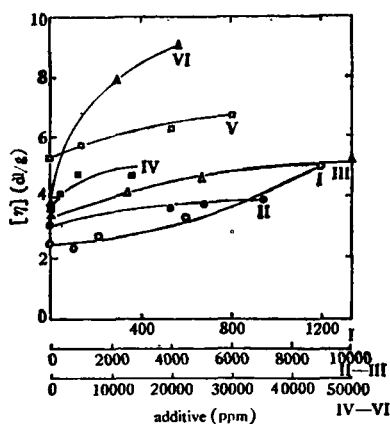


图 2 添加剂对 $[\eta]$ 的影响

I, 乙醇; II, 二氢萘; III, 氯仿; IV, 二乙基苯胺;
V, 三苯甲烷; VI, 辛酸

化合物实际上是链终止剂, 这样, 终止掉部份活性中心, 丁二烯的浓度与活性中心的数目比有所提高, 从而使聚合物的分子量也相应地提高了。这些不同性质的化合物普遍地终

止了聚合反应的现象,说明了稀土催化体系在某种程度上有异于一般过渡金属催化体系。

十二硫醇是典型的游离基聚合的调聚剂,而二氢萘是典型的烯醇催化聚合的调聚剂。正如结果表明的,稀土催化聚合机理看来既不是游离基机理也不是阴离子机理。

3. 烯丙基衍生物

在我们普遍地探索了多种类的化合物之后,终于找到了 3-碘丙烯和二- α -丙烯醚作为聚丁二烯的调聚剂,如图 3, 4 所示。加入这类化合物之后,催化活性有所降低,但如图 5 所示,适当地延长聚合时间,仍可以将转化率提高到 80% 以上,而 $[\eta]$ 保持不变。3-氯丙烯、3-溴丙烯和烯丙基醇也起类似的作用。

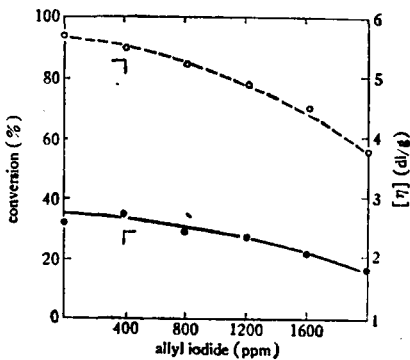


图 3 3-碘丙烯对聚合的影响

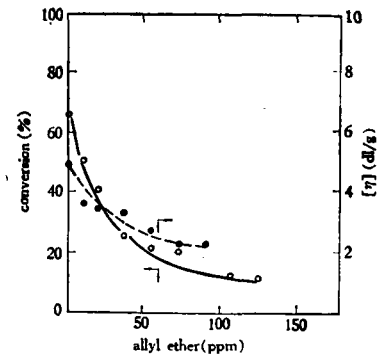


图 4 二- α -丙烯醚对催化活性和 $[\eta]$ 的影响

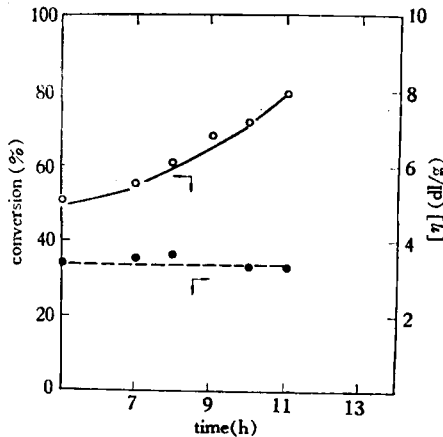


图 5 聚合时间对转化率和 $[\eta]$ 的影响
二- α -丙烯醚: 10ppm.

稀土催化剂的寿命很长,配制好以后,在室温可以存放数星期,仍然具有活性。聚合过程中分子量随转化率增加而增大。因此上述情况清楚地说明了聚丁二烯的分子量由于烯丙基化合物的存在不随转化率而变化。

从六十年代初以来,我所开展了稀土催化剂在丁二烯定向聚合中的应用^[2],国外亦陆

续发表了一些有关文献^[3-5],但是关于该催化剂的聚合机理仍然很不清楚。本文仅以点滴之见供深入进行探索参考。

参 考 文 献

- [1] 任守经等, 未发表工作。
- [2] 沈之荃等, 科学通报, 1964 (4), 335.
- [3] Dohlen, W. C. von, et al., *Belg. Pat.*, 644, 291(1964); *Can. Pat.*, 733,578(1966); *U. S. Pat.*, 3,297,667(1967).
- [4] Throckmorton, M. C., *Kautsch. Gummi Kanst.*, 22(6), 293(1969).
- [5] Throckmorton, M. C., et al., *Ger. Pat.*, 2,011,543(1970); *Chem. Abstr.*, 74, 1398(1971).

THE NATURE OF THE RARE-EARTH CATALYTIC SYSTEM —THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE

Ren Shoujin, Gao Xiufeng and Jiang Liansheng
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The effects of a series of compounds having varied structure and polarity on the polymerization of butadiene with the rare-earth catalytic system were studied. It was found that for most of these compounds the catalytic activity is lowered and the molecular weight of the polymers is increased, with the exception of allyl derivatives both the catalytic activity and the molecular weight are lowered. In view of its relative long lifetime and the insensitiveness towards modifiers usually used in Ziegler-Natta catalytic systems, the rare-earth catalytic system is assumed to have its special nature, leading to somewhat different polymerization mechanism.