

环烷酸亚铁-烷基铝-邻菲咯啉-卤化物 体系催化丁二烯聚合的研究*

郭小光** 沈 琪 刘国智

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ (环烷酸亚铁)- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (三异丁基铝)-Phen (邻菲咯啉)-卤化物体系催化丁二烯聚合的一般规律。实验证实: 卤化物可以提高体系的催化活性, 调节聚合物的分子量, 并能增加体系活性中心的稳定性; 加料方式对体系的催化活性有显著的影响。催化剂的紫外-可见光谱研究表明: 510 nm 处的吸收代表了此体系活性中心的特征吸收。

关键词 聚丁二烯、齐格勒-纳塔催化剂、铁催化剂、均相催化

我们曾简要地报道了在三元铁体系: $\text{Fe}(\text{naph})_2$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -Phen 中加入第四组分氯化物可以得到一类新型四元铁催化剂 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -Phen-氯化物, 该体系催化丁二烯聚合, 显示出比原三元体系更高的活性; 所得聚合物具有中乙烯基结构, 其硫化胶具有优良的物理机械性能^[1]。本文将详细报道丁二烯在上述四元催化剂作用下聚合的一般规律。

实 验 部 分

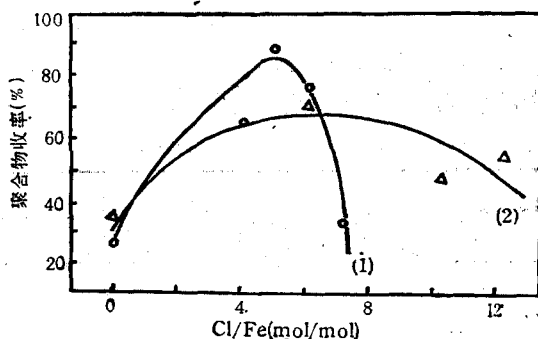
同前报[1]

结 果 与 讨 论

1. AlEt_2Cl 用量对聚合的影响

研究了 AlEt_2Cl (一氯二乙基铝) 用量对聚合的影响。图1示出了 AlEt_2Cl 用量对聚合活性的影响规律。由图1可见, 在 $\text{Fe}/\text{Bd} = 1.5 \times 10^{-3}$ (摩尔比, 下同) 时, 若不加 AlEt_2Cl , 则聚合物收率仅为 30%; 随 AlEt_2Cl 的加入, 体系的催化活性不断提高, 当 $\text{Cl}/\text{Fe} = 5.0$ 时, 体系的活性最高, 聚合物收率可达 90%。当 AlEt_2Cl 的用量再行增加时, 体系的催化活性开始降低。若将 Fe/Bd 比降至 1.0×10^{-3} , 此体系最佳 Cl/Fe 比时的聚合物收率仍为 70%。这就清楚地表明: AlEt_2Cl 可以明显增加原三元铁体系的聚合活性。我们认为, 很可能由于氯离子作为吸电子基团进入活性中心后, 其强电负性分散了 Phen 的氮原子向中心铁离子配位时所增大了的电子云密度, 使得活性中心更容易接

* 1987年3月3日收到; ** 现在青岛化工学院。

图1 AlEt_2Cl 用量对催化活性的影响

聚合条件: $[\text{Bd}]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (1) $\text{Fe}/\text{Bd} = 1.5 \times 10^{-5}$, $\text{Al}/\text{Fe} = 50$, $\text{Phen}/\text{Fe} = 1.0$; (2) $\text{Fe}/\text{Bd} = 1.0 \times 10^{-5}$, $\text{Al}/\text{Fe} = 50$, $\text{Phen}/\text{Fe} = 1.0$

受富电子的单体配位,致使体系的催化活性提高。

2. 氯化物性质对聚合的影响

我们考察了不同氯化物,如: AlEt_2Cl (烯丙基氯), 对聚合的影响。从图2可以看到,无论采用 AlEt_2Cl 还是 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 作为氯化物,结果是十分相似的。它们都可以使催化活性提高,而且在其它条件相同时,最佳 Cl/Fe 比也相近,都在5.0左右。从氯化物对聚合物分子量的影响结果看,虽然二种氯化物都具有降低分子量的作用,但 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 的效果更为明显,由图3可清楚地看出这一点。实验表明,当 $\text{Fe}/\text{Bd} = 3.0 \times 10^{-5}$ 时,对于 $\text{Fe}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Phen}$ 三元体系,所得聚合物 $[\eta] = 15.6 \text{ dl/g}$; 当向上述体系中逐

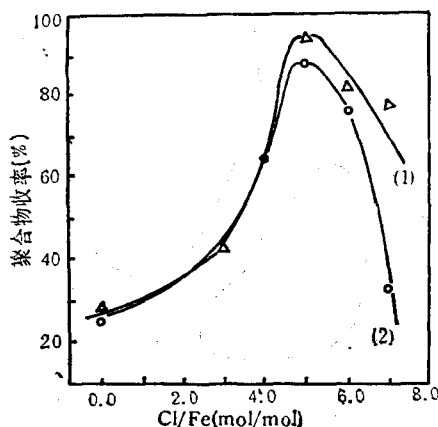


图2 不同氯化物对催化活性的影响

聚合条件: $[\text{Bd}]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{Fe}/\text{Bd} = 1.5 \times 10^{-5}$; $\text{Al}/\text{Fe} = 50$; $\text{Phen}/\text{Fe} = 1.0$; 其余同图1; (1) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$; (2) AlEt_2Cl

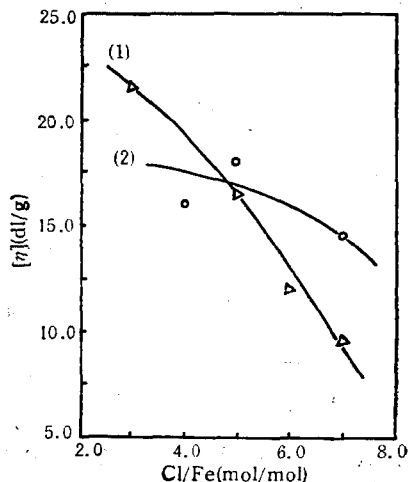


图3 氯化物对聚合物分子量的调节

聚合条件同图2; (1) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$; (2) AlEt_2Cl

渐加入 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 时,在聚合活性基本维持不变的情况下,可使聚合物 $[\eta]$ 降至 3.8 dl/g 。王凤江等^[2]曾报道 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 可作为链转移剂较有效地调节铁系催化剂所得聚合物的分子

量。我们的工作表明,在原有三元铁体系加入 C_3H_5Cl 不仅可在一定程度上起到调节聚合物分子量的作用,而且还可以提高体系的催化活性。

3. 加料方式对聚合的影响

表1 加料方式对聚合的影响*

加料方式**	卤化物***	聚合物收率(%)	$[\eta]$ (dl/g)	微观结构(%)		
				顺-1,4	1,2-	反-1,4
1	A	87.7	17.8	40.5	55.5	4.4
1	B	94.5	18.2	41.2	52.1	6.7
2	A	90.1	12.2	43.3	50.0	6.7
2	B	82.6	14.9	53.9	36.8	9.3
3	A	85.9	15.5	43.8	47.6	8.7
3	B	96.0	13.1	47.6	40.8	11.6
4	A	~2	凝胶	—	—	—
4	B	~5	—	52.8	45.0	2.2
5	A	~5	—	42.0	53.5	4.5
5	B	~2	凝胶	—	—	—
6	A	~2	—	45.8	48.7	5.5
6	B	~5	—	56.6	39.9	3.6

* 聚合条件: $[Bd]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $Fe/Bd = 1.5 \times 10^{-2}$; $Al/Fe = 50$; $Phen/Fe = 1.0$; $Cl/Fe = 5.0$; 其余同图1。 ** 单体 Bd 预先加入; 催化剂的加料方式为: 1, $Fe + Phen + Cl + Al$; 2, $Fe + Phen + Al + Cl$; 3, $Fe + Cl + Phen + Al$; 4, $Fe + Cl + Al + Phen$; 5, $Fe + Al + Cl + Phen$; 6, $Fe + Al + Phen + Cl$ 。 *** A, $AlEt_2Cl$; B, C_3H_5Cl 。

已知,在三元铁催化体系中,加料方式对聚合活性影响很大^[3],在我们所研究的体系中,这种影响更是十分明显,表1列出了不同加料方式对聚合的影响结果。可以看到,当采用 $Fe + Phen + Cl + Al$; $Fe + Phen + Al + Cl$ 或 $Fe + Cl + Phen + Al$ 时,聚合活性都很高;而当采用 $Fe + Cl + Al + Phen$; $Fe + Al + Cl + Phen$ 或 $Fe + Al + Phen + Cl$ 方式时,则体系仅显示出很低的催化活性。这就是说,只有当配体 $Phen$ 加在 Al 之前时,体系方有高催化活性。我们推测,这很可能是由于配体 $Phen$ 先与 Fe 络合后再与 Al 发生烷基化反应所生成的活性中心比较稳定;而在 Fe 与 Al 先行反应后,由于烷基化产物得不到 $Phen$ 的及时配位稳定而易发生分解,因此,催化活性明显降低。

4. 温度对聚合的影响

图4、5分别是三元体系 $Fe(naph)_2-Al(i-Bu)_3-Phen$ 和四元体系 $Fe(naph)_2-Al(i-Bu)_3-Phen$ -卤化物于不同温度下聚合时聚合物收率随聚合时间的变化。可以看出,二个体系的催化活性都随温度的升高而相应降低。这说明二个体系的活性中心都是热不稳定的。例如,在 $0-30^\circ\text{C}$ 时,二个体系皆可得到 90°C 以上的聚合物收率;当聚合温度提高到 50°C 时,二个体系的催化活性都明显下降,但可看到含氯化物的四元体系(图5)对温度的敏感性远小于不含氯化物的三元体系(图4)。如在 50°C 聚合时,三元体系的聚合物收率只有40%,而四元体系的聚合物收率仍可达64%。因此,可以认为氯离子引入活性中心后,可在一定程度上增加体系活性中心的稳定性。

5. 催化剂紫外-可见光谱

章哲彦等^[4]曾经报道了 $Fe(acac)_3$ (三乙酰基丙酮铁)- $Al(i-Bu)_3-Phen$ (biPy 联吡

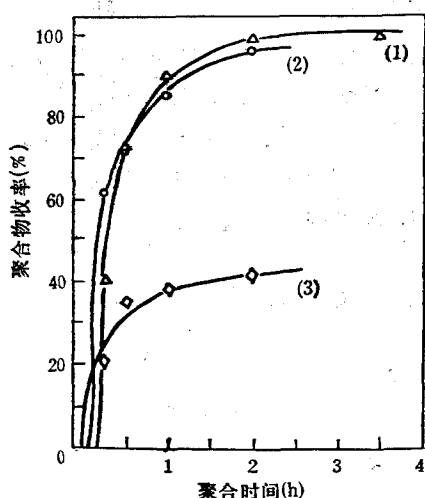


图4 温度对三元体系聚合的影响

聚合条件: $[Bd]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $Fe/Bd = 5.0 \times 10^{-3}$; $Al/Fe = 20$; $Phen/Fe = 0.75$; 其余同图1; (1) 0°C ; (2) 30°C ; (4) 50°C

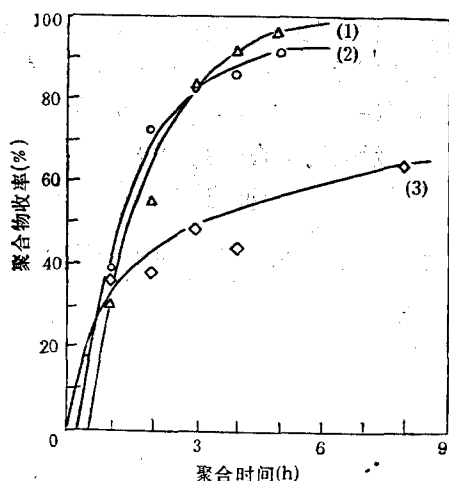


图5 温度对四元体系聚合的影响

聚合条件: $[Bd]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $Fe/Bd = 1.5 \times 10^{-3}$; $Al/Fe = 50$; $Phen/Fe = 1.0$; $Cl/Fe = 5.0$; 其余同图1; (1) 0°C ; (2) 30°C ; (3) 50°C

啉)体系的紫外-可见光谱的研究结果,但没有把这些结果与催化活性联系起来。我们研究了 $Fe(naph)_2-Al(i-Bu)_3-Phen$ 三元体系及 $Fe(naph)_2-Al(i-Bu)_3-Phen-AlEt_2Cl$ 四元体系的紫外-可见光谱,并进一步考察了这些特征吸收峰的强度与催化剂聚合活性关系。从图6可见,上述三元体系和四元体系分别在 530 nm, 510 nm 处显示出特征吸收。这两个特征吸收峰位置的不同,说明了 $AlEt_2Cl$ 的确参与了形成活性中心的反应,从而组成了与原三元体系结构不同的活性中心。

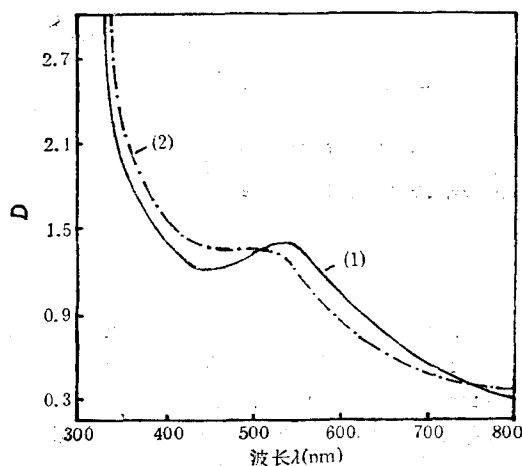


图6 不同体系活性中心的特征吸收

实验条件: $[Fe]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $Al/Fe = 40$; $Phen/Fe = 1.0$; $Cl/Fe = 4.0$ (2); 溶剂己烷; (1) 三元体系; (2) 四元体系

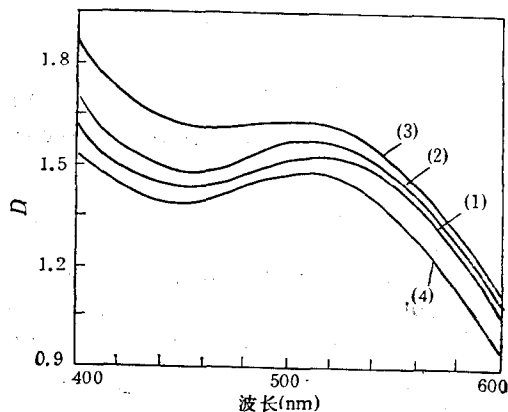


图7 氯用量对特征吸收峰强度的影响

实验条件: 同图6; (1) $Cl/Fe = 1.0$; (2) $Cl/Fe = 2.0$; (3) $Cl/Fe = 4.0$; (4) $Cl/Fe = 8.0$

为了进一步说明 510 nm 处的吸收峰的确代表了四元体系活性中心的特征吸收,我们考察了吸收强度、聚合活性与 AlEt_2Cl 用量之间的关系。图 7 是不同氯用量时的可见光谱图,可以看到当 Cl/Fe 比从 1.0 变化到 4.0 时,510 nm 处的吸收峰强度是逐渐增强的;但当 Cl/Fe 比增至 8.0 时,510 nm 处的吸收峰强度明显减弱。这一变化规律与此催化体系所显示出的聚合活性的变化规律是一致的,即当 Cl/Fe 比从 1.0 增至 4.0 时,催化活性是明显增加的;而当 Cl/Fe 比为 8.0 时,催化活性却较低,见表 2。

表 2 特征吸收峰强度与催化活性的关系

编 号	Cl/Fe	聚合物收率* (%)	光密度 D^{**}	编 号	Cl/Fe	聚合物收率* (%)	光密度 D^{**}
1	1.0	81	1.53	3	4.0	90.0	1.63
2	2.0	84.9	1.57	4	8.0	62.1	1.49

* 聚合条件: $[\text{Bd}]_0 = 1.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{Fe/Bd} = 5.0 \times 10^{-2}$; $\text{Al/Fe} = 20$; $\text{Phen/Fe} = 1.0$; 其余同图 1。

** D 值与图 7 对应。

由以上实验结果,我们可以认为: 510 nm 处的吸收确实代表了四元体系活性中心的特征吸收。

参 考 文 献

- [1] 郭小光、沈琪、刘国智,应用化学,1987,4(4),66.
- [2] 刘国智、王凤江,高分子通讯,1984,(5),389.
- [3] 章哲彦、张洪杰、马惠敏、吴越,催化学报,1982,3(1),1.
- [4] Zhang, Z. Y., Zhang, H. J., Ma, H. M. and Wu, Y., J. Mol. Catal., 1982, 17, 65.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH FERROUS NAPHTHENATE-TRIISOBUTYL ALUMINIUM-PHENANTHROLINE-HALIDES CATALYST

GUO Xiaoguang, SHEN Qi and LIU Guozhi

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

ABSTRACT

Polymerization of butadiene catalyzed by the title catalyst have been investigated. It was found that by adding halides to a tricomponent catalyst, the catalytic activity and the stability of active species of the system will be increased and the molecular weight of the polymer can be regulated. The feeding order of the catalyst components has significant influence on the catalytic activity, UV-Vis spectra of the catalyst indicated that the absorption band at 510 nm is the characteristic band of active species of the catalyst. A possible mechanism for the interaction between components of the catalyst was suggested.

Key words lybutadiene, Ziegler-Natta catalysts, Iron catalysts, Homogeneous catalysis