

希土化合物在定向聚合中的催化活性

II. 希土螯合物与三烷基鋁組成的均相体系 对丁二烯定向聚合的催化活性*

沈之荃 龔仲元 歐陽均

(中国科学院应用化学研究所)

在 Ziegler-Natta 型催化剂中,通常采用的过渡金属组分都属于周期表 IV—VIII 族过渡金属的化合物。文献中除了本文作者不久前所发表的关于希土卤化物与烷基鋁組成的非均相催化体系对丁二烯定向聚合的工作^[1]外,迄今尚未见到任何有关希土化合物用作定向聚合催化剂的报导。

从探索希土化合物的新用途与定向聚合的新催化剂,或从希土元素的 4f 层电子结构与定向聚合机理等方面考虑,应用希土化合物与烷基金属組成的催化体系于烯烴的定向聚合,在实际及理論上都有意义。在第一报中^[1]作者仅报导了希土卤化物与烷基鋁組成的非均相体系的催化活性。本文进一步試探应用希土螯合物与三烷基鋁組成的均相体系于丁二烯的聚合,得到了远比非均相催化体系的活性为高的效果,确証这是一类值得深入研究的新催化剂。

本工作研究不同希土元素的苯(甲)酰丙酮、苯(甲)酰三氟丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮等 β -二酮类螯合物与三烷基鋁的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性及一些聚合規律。实验結果証明,用某些体系可得到順式-1,4 含量高达 96% 的聚丁二烯。尤其有趣的是聚合物鏈结构中 1,2-鏈节的含量极少($\leq 1\%$),并且不受聚合条件的影响。

实 驗 部 分

試剂与原料

希土螯合物按文献方法制备^[2]。三乙基鋁系自鋁鎂合金与溴乙烷反应再經鈉鉀合金脫卤制得,純度为 95%。溶剂苯系北京化工厂或上海化工厂二級品,使用前經鈉鉀合金迴流处理。丁二烯純度为 99% 以上,使用前再經氫氧化鉀柱、活性氧化鋁柱精制干燥。

聚合

聚合操作系在純氮保护下,于經過抽空烘烤、充氮处理的干燥玻璃反应瓶或膨胀計中进行。聚合时先向反应装置中用 Schlenk 管加入苯和丁二烯苯溶液,然后加入烷基鋁苯溶液,最后加入希土螯合物苯溶液。然后,封閉反应装置,放在給定温度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)的恆温槽中反应一定時間。膨胀計中置有电磁攪拌棒,在聚合过程中不断攪拌;聚合速度根据聚

* 1964 年 11 月 23 日收到。
第一报为文献^[1]。

合液体积收缩算得。聚合完毕后,加入含有 1% N-苯基-β-萘胺的乙醇-苯溶液以终止反应,再加入乙醇沉淀,将所得聚合物用乙醇洗涤数次,于真空干燥器中干燥至恒重。

聚合物的分析

聚合物的平均分子量系在 30°C 测定其甲苯溶液粘度,按 $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} M^{0.725}$ 式^[3] 求出。聚合物的链结构系用 Zeiss UR-10 型双光束红外分光光度计(稜镜和吸收池均为 NaCl) 测定其在二硫化碳中的红外光谱,再按 Silas 等^[4] 方法计算其顺式-1,4、反式-1,4 及 1,2 链节的含量。

结果和讨论

一、希土螯合物-三乙基铝均相体系所得聚丁二烯的链结构

实验结果表明,下列希土螯合物与三乙基铝组合时都具有使丁二烯进行顺式-1,4 定向聚合的催化活性:

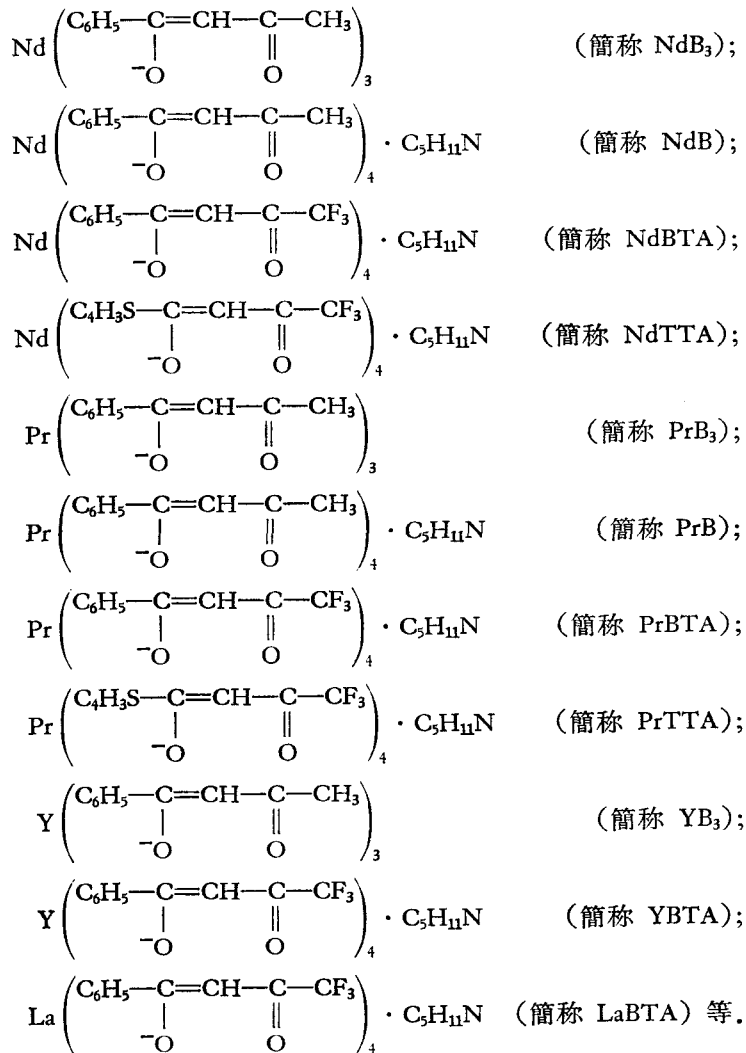


表 1 例示这些均相催化体系所得聚丁二烯的链结构。由表可见,希土螯合物与三乙基铝

组成的均相催化体系对丁二烯-1,4 加成聚合具有很高的定向效应, 并且聚合物链结构中 1,2 链节含量均极少 ($\leq 1\%$).

表 1 稀土螯合物-三乙基铝均相催化体系所得聚丁二烯的链结构

催化体系	聚丁二烯的链结构 (%)		
	顺式-1,4	1,2	反式-1,4
NdB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	95	1	4
NdB-Al(C ₂ H ₅) ₃	96	0	4
NdBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	92	0	8
NdTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	94	0	6
PrB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	94	1	5
PrB-Al(C ₂ H ₅) ₃	92	1	7
PrBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	90	0	10
PrTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	85	1	14
YB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	85	1	14

二、稀土螯合物-三乙基铝均相体系的催化活性

实验结果显示, 这些均相催化体系的活性远比非均相稀土氯化物体系^[1]的高. 当 Al(C₂H₅)₃ 用量固定在 Al/稀土 (克分子比) = 300 时, 只需要使用丁二烯的十万分之二

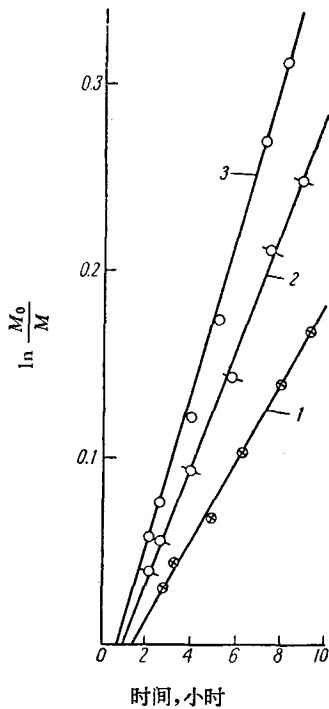


图 1 丁二烯在 PrB₃-Al(C₂H₅)₃ 体系中的聚合速率

聚合条件: [丁] = 2.5M;

[Al] = 3.75 × 10⁻³M; 30°C.

1—[稀土] = 5.0 × 10⁻⁵;

2—[稀土] = 8.75 × 10⁻⁵;

3—[稀土] = 11.25 × 10⁻⁵M.

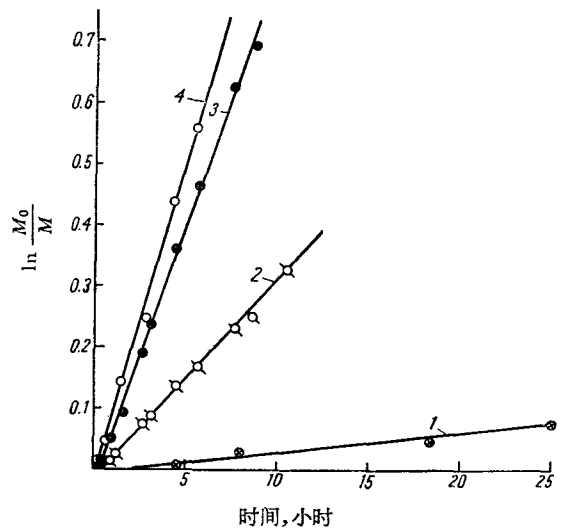


图 2 丁二烯在 PrBTA-Al(C₂H₅)₃ 体系中的聚合速率

聚合条件: [丁] = 2.5M; [Al] = 3.75 × 10⁻³M; 30°C.

1—[稀土] = 5.0 × 10⁻⁵; 2—[稀土] = 8.75 × 10⁻⁵;

3—[稀土] = 11.25 × 10⁻⁵; 4—[稀土] = 15 × 10⁻⁵M.

相催化体系中聚合速率对单体浓度呈一级关系。聚合有一段诱导期，随着体系中希土螯合物量的减少而增长。至于有关诱导期产生的原因及其定量数据，还待研究查明。表 2 示出各种含镧螯合物催化体系在一定聚合条件下聚合丁二烯的速率常数 k' 值。从这些数值以及所得聚丁二烯的链结构数据可见，同一希土元素的不同螯合物体系的聚合反应速率及聚合物链结构没有很显著的差别。这与钛化合物—氯二烷基铝的均相体系相同，似乎说明只有希土螯合物的阳离子部分参加活性络合物的形成，对丁二烯的定向加聚起着重要作用。研究了儿种希土元素螯合物体系的结果说明不同希土元素的同一螯合物体系的聚合活性相差较显著，含有镧和铈的螯合物体系的活性比其他体系的大，这可能是因为镧和铈的这些 β -二酮螯合物具有适合于形成活性催化中心的稳定性^[5]，因而具有最大的催化活性。

表 2 丁二烯在各种含镧螯合物-三乙基铝催化体系中的聚合反应速率常数 k' 值

k' 值 (分) ⁻¹ 希土螯 合物浓度[M]	PrB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	PrB-Al(C ₂ H ₅) ₃	PrBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	PrTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃
5.0×10^{-5}	3.6×10^{-4}	—	5.85×10^{-5}	5.1×10^{-4}
8.75×10^{-5}	5.3×10^{-4}	6.3×10^{-4}	5.5×10^{-4}	7.6×10^{-4}
11.25×10^{-5}	6.9×10^{-4}	8.2×10^{-4}	14.2×10^{-4}	11.1×10^{-4}
15×10^{-5}	—	10.0×10^{-4}	17.4×10^{-4}	13.4×10^{-4}

聚合条件: [丁] = 2.5M; [Al] = $3.75 \times 10^{-2}M$; 30°C.

将聚合速率常数 k' 值的对数与希土螯合物浓度的对数作图得到直线(图 3),从直线的斜率得出聚合速率对希土螯合物浓度也近似为一级关系。

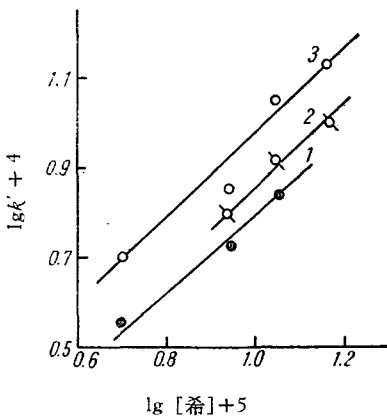


图 3 各种含镧螯合物体系中丁二烯聚合速率与希土螯合物浓度的关系
1——PrB₃-Al(C₂H₅)₃; 2——PrB-Al(C₂H₅)₃;
3——PrTTA-Al(C₂H₅)₃.

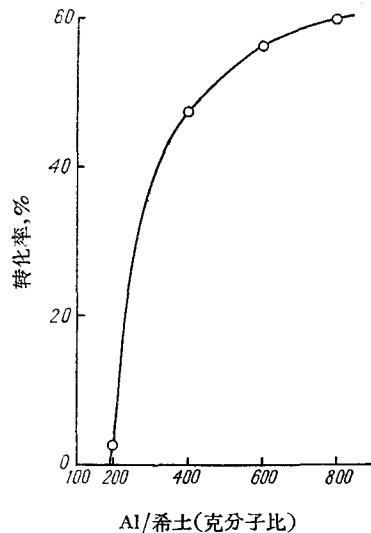


图 4 NdBTA-Al(C₂H₅)₃ 体系中丁二烯聚合转化率与 Al/希土克分子比的关系
聚合条件: [丁] = 2.52M;
希土/丁(克分子比) = 4×10^{-5} ; 22°C, 48 小时。

当希土螯合物用量固定在希土/丁 = 2×10^{-5} (克分子比) 时, 这些催化体系只有在 Al/希土(克分子比) 大于 100 时才显现聚合活性。在一定的三乙基铝浓度范围内, 催化活性随着 Al/希土(克分子比) 的增大而提高(见图 4)。有趣的是随着 Al/希土(克分子比) 的增大, 聚丁二烯链结构中顺式-1,4 含量略有降低, 而其 1,2 含量保持不变, 如表 3 及图 5 所示。这可能由于多量烷基铝的存在引起聚丁二烯的顺反异构化^[6]。

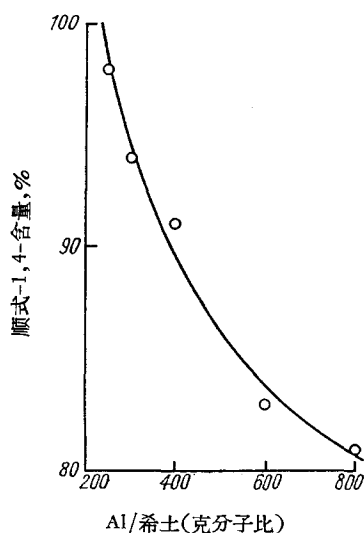


图 5 $\text{NdTTA-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚丁二烯链结构中顺式-1,4 含量与 Al/希土克分子比的关系
聚合条件: $[\text{丁}] = 2.52\text{M}$;
希土/丁克分子比 = 4×10^{-5} , 22°C 。

三、丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合时温度的效应

应用膨胀计研究了丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系中于 0°C 至 30°C 温度范围内的聚合速率, 如图 6 所示。试验结果指出聚合反应速率常数与温度的关系服从 Arrhenius 公式(图 7), 聚合的总活化能为 13 ± 0.5 千卡/克分子, 较丁二烯在均相钴系^[7]或均相镍系^[8]中的高, 这可能也是丁二烯在本体系中的聚合速率不如在均相钴系或均相镍系中快的原因之一。随着聚合温度的降低, 聚合物链结构中顺式-1,4 含量略有增加(见表 4)。这与丁二烯在均相钴催化体系中的聚合结果相似^[9]。

四、聚合物的分子量

由这些均相催化体系所得聚丁二烯都不含或含很少量的凝胶, 聚合物的 $[\eta]$ 随着

表 3 丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合的聚合物链结构与 Al/希土的关系

Al/希土 (克分子比)	聚合物链结构 (%)		
	顺式-1,4	1,2	反式-1,4
1300	84	1	15
1040	87	1	12
800	89	1	10
580	91	1	8

聚合条件: $[\text{丁}] = 2.5\text{M}$; $[\text{希土}] = 1.12 \times 10^{-4}\text{M}$; 30°C 。

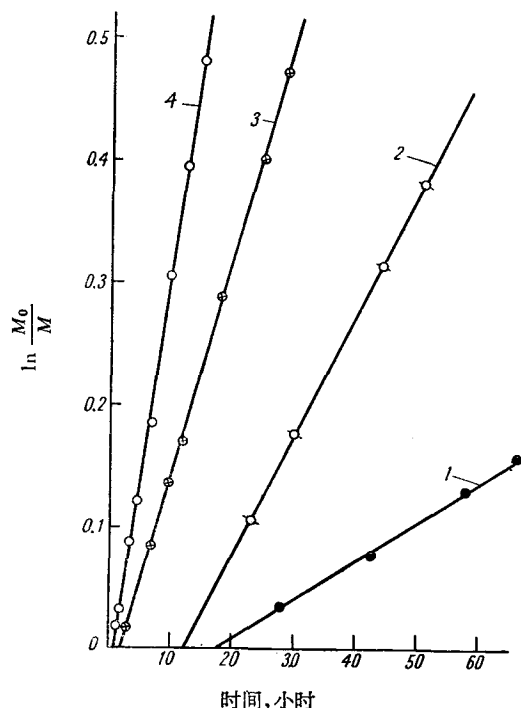


图 6 丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合速率
聚合条件: $[\text{丁}] = 2.5\text{M}$; $[\text{Al}] = 6.5 \times 10^{-3}\text{M}$;
 $[\text{希土}] = 1.12 \times 10^{-4}\text{M}$ 。

1— 0°C ; 2— 10°C ; 3— 20°C ; 4— 30°C 。

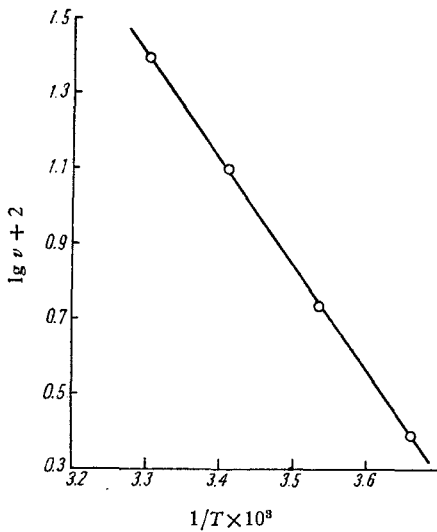


图 7 $NdB_3-Al(C_2H_5)_3$ 体系中丁二烯聚合速率与温度的关系

聚合条件: $[丁] = 2.5M$; $[Al] = 6.5 \times 10^{-2}M$; $[希土] = 1.12 \times 10^{-4}M$.

表 4 丁二烯在 $NdB_3-Al(C_2H_5)_3$ 体系中的聚合

聚合温度 (°C)	聚合物链结构 (%)		
	顺式-1,4	1,2	反式-1,4
0	97	0	3
10	95	1	4
20	93	1	6
30	90	1	9

聚合条件: $[丁] = 2.5M$; $[希土] = 1.12 \times 10^{-4}M$; $[Al] = 6.5 \times 10^{-2}M$.

Al/希土克分子比以及希土/丁(克分子比)的增大而降低, $[\eta]$ 可以从 4—5 降至 1 以下, 例见表 5 所示。三异丁基铝也能与这些螯合物构成活性催化体系, 但活性比 $Al(C_2H_5)_3$ 组合的低很多。 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 则不能与这些希土螯合物构成活性催化体系。

表 5 丁二烯在 $NdB_3-Al(C_2H_5)_3$ 体系中的聚合
聚合物 $[\eta]$ 与 Al/希土及希土/丁的关系

编 号	Al/希土 (克分子比)	希土/丁 (克分子比)	$[\eta]$	$\bar{M} \times 10^{-4}$	凝胶 (%)
1	200	2×10^{-5}	4.50	56.1	1.7
2	300	2×10^{-5}	2.76	28.6	0.8
3	400	2×10^{-5}	1.92	17.6	1.2
4	500	2×10^{-5}	1.24	9.6	2.3
5	300	3×10^{-5}	4.20	51	5
6	300	5×10^{-5}	0.87	6.0	1
7	300	6×10^{-5}	0.63	3.8	2
8	300	8×10^{-5}	0.51	2.7	1

聚合条件: No. 1,2,3,4— $[丁] = 3.1M$; No. 5,6,7,8— $[丁] = 2.15M$; 40 小时; 22°C.

致谢: 袁刚同志以及唐学明同志与朱晋铝先生领导的小组分别为本工作供应希土螯合物、烷基铝与测定红外光谱, 作者谨致谢忱。本文承黄葆同先生审阅并提出宝贵意见, 作者深表感谢。

摘 要

本工作研究了 β -二酮类希土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性及一些聚合规律。实验结果表明下列希土螯合物与三乙基铝组合时都具有使丁二烯进行顺式-1,4 定向聚合的催化活性: NdB_3 ; NdB ; $NdBTA$; $NdTTA$; PrB_3 ; PrB ; $PrBTA$; $PrTTA$; YB_3 ; $YBTA$ 以及 $LaBTA$ 等。这些均相催化体系的活性远比非均相希土氯化物体系的高。在一定的催化剂浓度范围内, 催化活性随着 Al/希土及希土/丁(克分子比)的增高而增大。聚合反应速率对单体浓度呈一级关系, 对希土螯合物浓度也近似呈

一級关系,并呈现一誘导期。丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合的总活化能为 13 ± 0.5 千卡/克分子。研究不同稀土元素的这些螯合物表明同一元素的不同螯合物体系的聚合反应速率和聚合物鏈结构都没有显著的差别,但不同稀土元素的同一螯合物体系的聚合活性相差较大,含有镧和铈螯合物体系的活性比其他体系大。由这些均相催化体系所得聚丁二烯的 1,2 鏈节含量不超过 1%,都不含或含很少量凝胶,聚合物的 $[\eta]$ 随着 Al/稀土(克分子比)以及稀土/丁(克分子比)的增大而降低, $[\eta]$ 可以从 4—5 降至 1 以下。 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 也能与这些螯合物組成活性催化体系,但活性很低。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 則不能与这些螯合物构成活性催化体系。

参 考 文 献

- [1] 沈之荃、龔仲元、仲崇祺、欧阳均,科学通报 335 (1964);中国科学 13, 1339(1964).
- [2] 袁刚、姚克敏、陈瑞范、扈晶余,未发表的工作。
- [3] F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci. 51, 475 (1961).
- [4] R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, Anal. Chem. 31, 529 (1959).
- [5] N. K. Dutt, P. Bandyopadhyay, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 729 (1964).
- [6] Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, ДАН СССР 123, 685 (1958).
- [7] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН 145, 1285 (1962).
- [8] 沈之荃、姜连升、李兴亚、仲崇祺、欧阳均,即将发表。
- [9] M. Gippin, Ind. Eng. Chem. Prod. Pes. Development 1, 32 (1960).

CATALYTIC ACTIVITY OF RARE EARTH COMPOUNDS IN THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION

II. THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH HOMOGENEOUS SYSTEMS COMPOSED OF CHELATES OF RARE EARTH ELEMENTS AND TRIALKYL ALUMINIUM

SHENG TSE-CHUAN, GUNG CHUNG-YUAN AND OUYANG CHÜN

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The stereospecific polymerization of butadiene catalysed by homogeneous systems formed by combination of trialkyl aluminium with β -diketone chelates of rare earth elements has been studied. It has been shown that combinations of the following rare earth chelates with triethyl aluminium could induce *cis*-1,4 stereospecific polymerization of butadiene: NdB_3 (B=benzoylacetate), NdB, NdBTA (BTA=benzoyltrifluoroacetate), NdTTA (TTA = thenoyltrifluoroacetate), PrB_3 , PrB, PrBTA, PrTTA, YB_3 , YBTA, and LaBTA. These homogeneous systems appear to possess much higher catalytic activity than those of the heterogeneous systems formed by combination of triethyl aluminium with halides of lanthanons studied earlier. Up to a certain extent of catalyst concentration, the catalytic activities of these systems increase with increasing ratio of Al/chelate or chelate/butadiene (molar ratio). The polymerization has an induction period and it is found that the rate of polymerization is of first order with respect to the monomer concentration and approximately of first order to the chelate concentration. With the $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ system, the activation energy of polymerization has been determined to be 13.0 ± 0.5 kcal/mole. Both polymerization rate and microstructure of polybutadiene depend upon the nature of the rare earth metal in the chelates rather than that of the ligands in various chelates, and the praseodymium and neodymium chelate systems gave higher catalytic activity. It is interesting to note that polybutadienes obtained with these homogeneous systems always have a 1,2-structure content less than 1%, with little or even no gel formation. The intrinsic viscosities of the polymers obtained varying from 4—5 to 1, depend on the Al/chelate and chelate/butadiene ratios. Variation in alkyl groups on the aluminium component results in a marked difference in catalytic activity. The $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ system exhibits low activity and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ system is inactive.