

均相稀土配位催化剂及其 活性体结构的研究

I. 丁二烯在 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH} - \text{AlEt}_3$ 体系中的聚合*

金鹰泰 李兴民 孙玉芳 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

合成了新的钕络合物。分析结果表明这一络合物为 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ 。这一络合物与三乙基铝可组成均相催化体系使丁二烯聚合得到顺式1,4-含量为78—98%的聚丁二烯。

众所周知, Ziegler-Natta 催化剂大多数是非均相体系。这一性质给实际应用和理论研究带来一定困难, 从而导致了一系列均相催化体系的研究^[1-4]。钴盐- R_2AlCl 体系已实现了工业化^[5]。稀土配位定向聚合催化剂迄今报道的也大多数是非均相体系。

实验证明, 各种稀土化合物作为双烯烃定向聚合催化剂组分之一须有稀土—卤素键存在^[6,7]; 各种卤代羧酸稀土氯化物的催化活性以三氟乙酸稀土化合物为最佳^[7]。本文在前一工作^[8]的基础上合成了二(三氟乙酸)氯化钕的乙醇络合物, 并与三乙基铝组成均相催化体系, 研究丁二烯在该体系下聚合的催化活性、聚合物分子量以及定向性, 发现这一体系对丁二烯聚合具有较高活性和定向性, 其活性中心具有较好的热稳定性。

实 验 部 分

按文献[8]原理合成了二(三氟乙酸)氯化钕乙醇络合物。

1. CF_3COOAg 的合成

综合 M. 霍特列斯基^[9]的两种方法合成 CF_3COOAg , 并采用精制汽油洗涤的方法精制。产物为白色结晶, 收率97%, 经分析银的重量百分数为49.6%, 理论值为48.7%。

2. 二(三氟乙酸)氯化钕的合成

合成反应在预先烘烤的反应器中于氮气保护下进行。含有 3.20×10^{-3} 克分子的110毫升氯化钕乙醇溶液与含有 6.40×10^{-3} 克分子的110毫升三氟乙酸银乙醇溶液, 分别置于反应瓶与加料滴管中, 室温下开始滴加并开动搅拌, 滴加速度为2毫升/分, 反应物溶液

* 1982年11月17日收到。

逐渐变混浊,同时放出热。滴加完毕后反应继续进行 4 小时,然后放置过夜。将反应物溶液用预先烘烤过的 1 G4 玻璃砂漏斗进行过滤,除去副产物氯化银(此时滤液中 $\text{Cl}/\text{Nd} = 0.98$, 克分子比)。将滤液在 50°C 下减压干燥至恒重即得 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ (以下简称络合物 I), 收率 98%。

钕、氯和乙醇的分析按文献[10]方法进行,结果见表 1。

聚合以己烷为溶剂,单体浓度为每升 100 克,在 60 毫升聚合瓶中进行。一般在 50°C 下聚合 5 小时。催化剂的配制是在自制安瓶中加入一定量的络合物 I, 甲苯和三乙基铝,在室温下放置 18—20 小时。以上操作均在预先烘烤抽空及充氮气的仪器中进行。

聚合物的 $[\eta]$ 于 30°C 在甲苯中用 $[\eta] = \frac{3(\eta_r^{1/3} - 1)}{c}$ 一点法测定,并按下式计算分子量 $[M]_r = 3.24 \times 10^{-4} M^{0.70}$, 其微观结构是用 580 B 型红外分光光度计测定。

结 果 与 讨 论

1. 二(三氟乙酸)氯化钕乙醇络合物的处理及性质

为确定二(三氟乙酸)氯化钕乙醇络合物的组成,将这一络合物的乙醇溶液在不同温度下减压 (0.1 mmHg) 干燥至恒重,然后分析各组分的重量百分数。由表 1 可见,干燥温度在 14°C 时,各组分含量较好地符合 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot 2\text{EtOH}$ 分子式,在 50、70 和 80°C 下则较好地符合 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$, 但在 90°C 以上分析结果和理论值偏差较大,而乙醇的含量变化不大。由此可见,这一络合物在 90°C 开始逐步分解,在完全脱除配位体乙醇之前便已开始分解。显然,这一络合物不同于乙醚络合物,后者在 100°C 时仍不分解,保留着 5 个配位体。络合物 I 的红外光谱表明,有羰基 ($1705-1620\text{ cm}^{-1}$)、氟碳键 ($1200-1150\text{ cm}^{-1}$)、氟甲基 ($1400-1000, 860-720\text{ cm}^{-1}$) 等特征吸收峰存在。由此

可以证实有 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 的存在。这一络合物为浅粉色粉状固体(乙醚络合物^[8]为粘性固体),在乙醇中可得到玫瑰红色的立状晶体,易水解,在乙醇、四氢呋喃等有机溶剂中很好溶解,而在己烷、甲苯等脂肪烃溶剂中溶解度较小。

表 1 二(三氟乙酸)氯化钕乙醇络合物的分析结果

处理温度 ($^\circ\text{C}$)	理论值* (重量%)			实验值(重量%)			Cl/Nd (克原子比)
	Nd	Cl	EtOH	Nd	Cl	EtOH	
14	28.96	7.13	18.47	29.37	6.95	18.47	0.98
50	31.90	7.85	10.17	32.65	8.09	10.18	1.00
70	31.90	7.85	10.17	32.18	8.29	10.17	0.97
80	31.90	7.85	10.17	33.91	8.24	10.18	0.98
90	31.90	7.85	10.17	35.10	7.86	10.17	0.90

* 14°C 处理时按 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot 2\text{EtOH}$ 计算; 50— 90°C 处理时按 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$ 计算。

用不同温度处理所得的二(三氟乙酸)氯化钕乙醇络合物与三乙基铝在甲苯中进行反

应时,可观察到体系中的相态是不同的。在 14°C 下处理的络合物较混浊, 50°C 处理的络合物几乎观察不到沉淀物,而在 70°C 以上处理络合物时,体系中逐渐出现微小的晶体,而且随处理温度升高产生的晶体增多。用这些催化剂反应溶液进行聚合结果(图1)表明,在 50°C 下处理的络合物活性最大,随着处理温度的升高分子量下降。处理温度在 14°C 时聚合物的顺式 1,4-含量较高,而在 50°C 以上时对聚合物微观结构的影响不大(图2)。综合上述结果,我们选择了在 50°C 下干燥处理稀土络合物研究本体系的聚合反应规律。

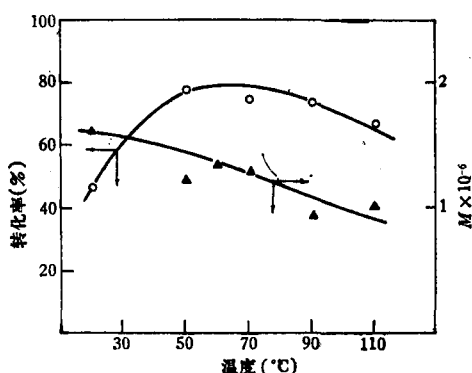


图1 络合物处理温度对聚合活性及分子量的影响
催化剂反应条件: $\text{Al}/\text{Nd} = 30$ (克分子比); 浓度: 2.5×10^{-3} 克分子/毫升, 溶剂: 甲苯, $14-18^{\circ}\text{C}$, $18-20$ 小时; 聚合条件: 单体浓度 10 克/100 毫升, 溶剂: 己烷, 50°C , 5 小时, 催化剂浓度 3×10^{-4} 克分子/升

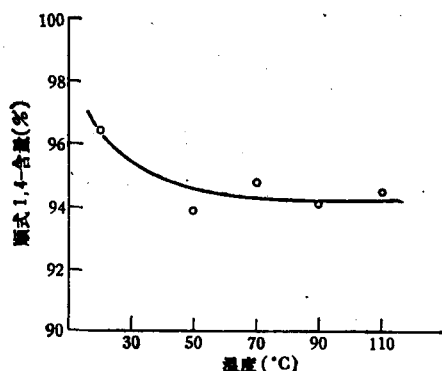


图2 络合物处理温度对聚合物微观结构的影响

2. 催化剂相态对聚合的影响

为了考察催化体系的相态,在固定络合物的浓度和其他条件下改变三乙基铝浓度.在

表2 催化组分反应产物中钕含量的分析

Al/Nd (克分子比)	液 相 (%)*	固 相 (%)*	总 计 (%)
1	2	91	93
2	19	70	89
3	46	—	—
5	61	34	95
7	73	26	99
10	79	—	—
20	75	16	91
30	88	2	90
50	91	9	100

* 占称取量。

室温下观察反应物可以清楚地看到,随着三乙基铝浓度的增加沉淀物减少,溶液部分的蓝色加深,当 Al/Nd 克分子比在 30 以上时看不出明显的沉淀。反应完毕后用 1 G4 漏斗过滤并洗涤沉淀部分,然后分析滤液部分的钕含量,结果(表 2)表明,在低 Al/Nd 克分子比条件下溶液中含有很少一部分钕, $\text{Al}/\text{Nd} \geq 30$ 克分子比时大约 90% 的钕在溶液中。另一方面可观察到,沉淀部分随反应时间增加逐渐减少,在室温下 $\text{Al}/\text{Nd} = 30$ (克分子比)时需要 6—8 小时,说明生成催化剂活性中心的反应是十分缓慢的。

催化剂固体部分无聚合活性,而再与三乙基铝反应则又显示出活性,但顺 1,4-含量较低,一般在 80—83% 左右。

滤液部分和混合液的聚合情况对比如图 3。由图 3 和图 4 可见,在不同 Al/Nd 克分子比条件下两者的聚合活性和聚合物分子量及其顺式 1,4-含量,都相差不大,只有在高 Al/Nd 克分子比条件下 ($\text{Al}/\text{Nd} > 40$) 有明显的影响。上述实验结果表明,催化剂的活性部分只存在于滤液中,另一方面,在聚合过程中没有观察到有沉淀产生,即本体系为均相催化体系。

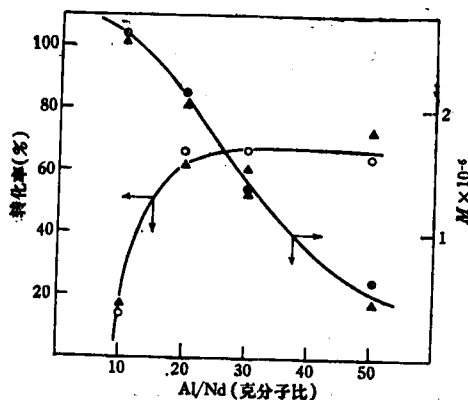


图 3 滤液与混合液聚合活性与聚合物分子量的关系

○ ○ 过滤液; △ △ 混合液

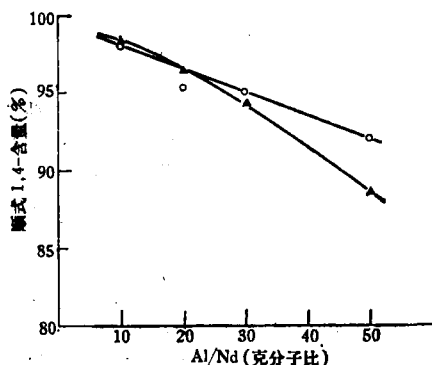


图 4 滤液与混合液对聚合物微观结构的影响

3. 催化剂浓度对聚合的影响

催化剂浓度与聚合活性以及聚合物分子量的关系(图 5)类似于一般聚合规律,但聚合物的顺式 1,4-含量则随着催化剂浓度的增加而降低(图 6)。

4. 催化剂反应温度对聚合的影响

在非均相稀土催化体系聚合的研究中,不少人观察到催化剂反应温度在 50°C 下导致活性中心的破坏^[11],或者出现活性中心失活过程^[12]。在本体系中看不出这种结果,由图 7 可见,在较低铝钕比 ($\text{Al}/\text{Nd} = 10$, 克分子比)条件下转化率随催化剂反应温度变化而变化,在 50°C 条件下催化活性最大。在催化剂反应过程中可观察到 10°C 时即使反应了 19 小时仍有很多沉淀存在,而在 30 和 50°C 下反应时,前者在 120 分钟之内,后者在 40 分钟之内全部变成均相体系。在 60 和 80°C 时,虽然很快变为均相体系,但经 19 小时反应后,又有沉淀生成,并且后者的沉淀多于前者。由此可见,适当提高催化剂反应温度有助于活性中心的生成,并表明催化剂活性中心在热力学上是相当稳定的,因此可以预想,采用一

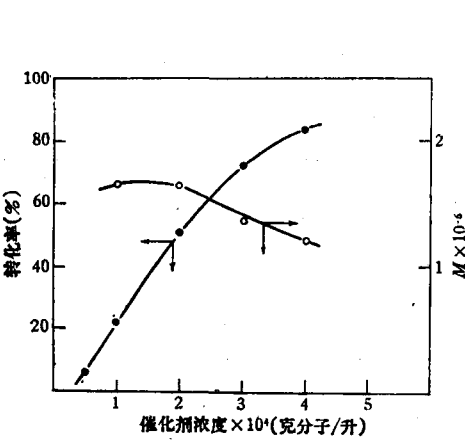


图 5 催化剂浓度对聚合活性和聚合物分子量的影响

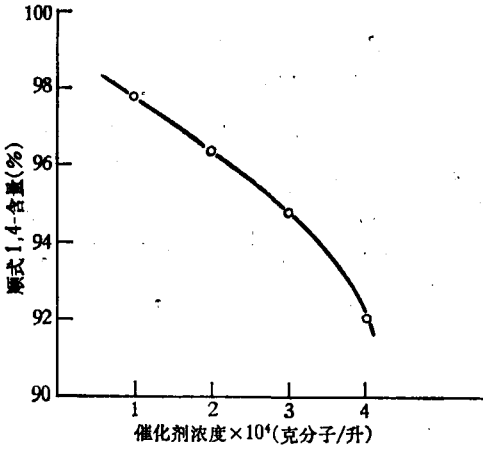


图 6 催化剂浓度对聚合物微观结构的影响

般的实验技术有可能合成出单组分活性催化剂,并已得到实验证实(见 II 报).

催化剂反应温度对聚合物的分子量也有一定的影响(图 7). 有意思的是聚合物的顺式 1,4-含量随反应温度升高而呈直线下降(图 8).

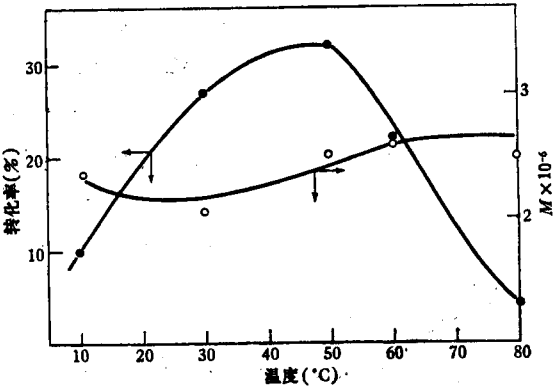


图 7 催化剂反应温度对聚合物分子量和聚合活性的影响

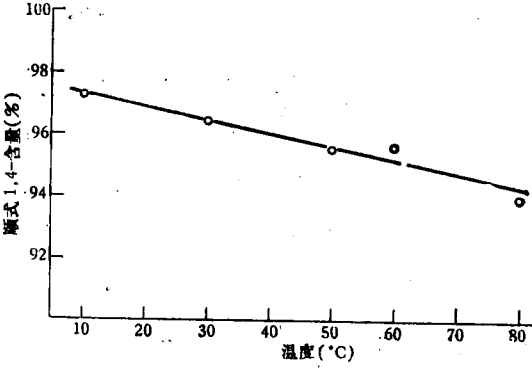


图 8 催化剂反应温度对聚合物微观结构的影响

5. Al/Nd 克分子比对聚合的影响

由表 2 可见随着 Al/Nd 克分子比的增加液相中的钕浓度增加,当 Al/Nd 克分子比大于 50 时钕大部分在液相中。由图 9 可见,此时聚合转化率亦不再增大,显然,分析结果与聚合结果吻合。这一结果似乎表明,溶液中含有的钕浓度可代表活性中心的浓度,但用 $M_{\text{计算}}/M$ 值^[1]计算结果表明(图 10),即使在 Al/Nd (克分子比)等于 120 的条件下,其值仍不超过 1。这和 ЗГОННИК 等^[2]所研究的钴催化体系恰好相反,说明即使在均相体系中并非每一钕离子都能形成活性中心,这可能由于活性中心的某种缔合或者与活性中心的动力学不稳定性导致失活,其原因尚待进一步研究。

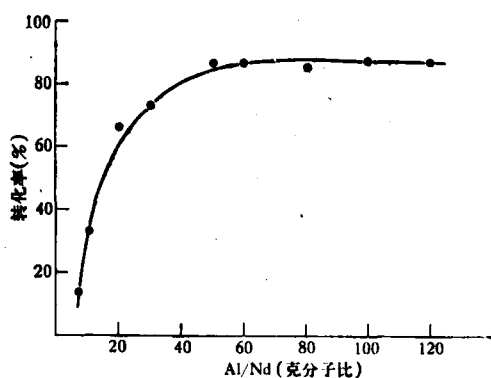


图 9 Al/Nd 克分子比对聚合活性的影响

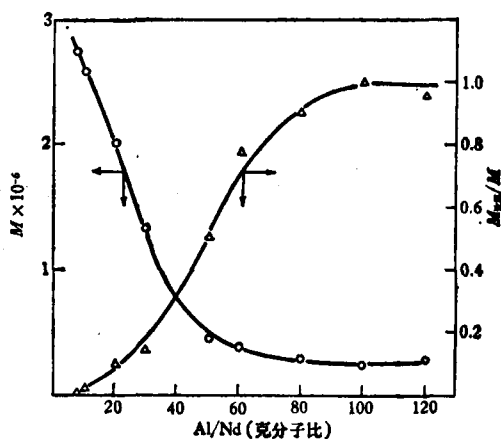


图 10 Al/Nd 克分子比对聚合物分子量及 $M_{\text{计算}}/M$ 的影响

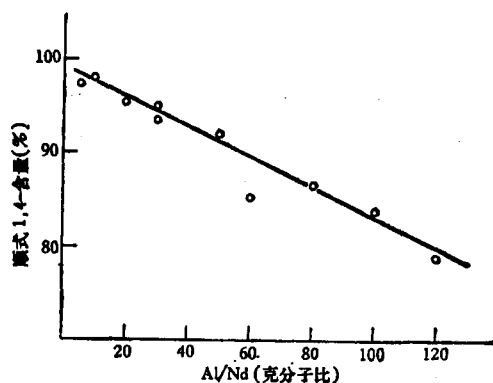


图 11 Al/Nd 克分子比对聚合物微观结构的影响

Al/Nd 克分子比对聚合物中顺式 1,4-含量的影响(图 11)和催化剂浓度对顺式 1,4-含量影响相似,也呈直线下降(图 6)。其原因将进一步解释。

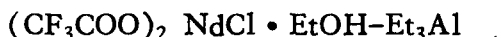
参 考 文 献

- [1] Долгопоск, Б. А., Кропачева, Е. Н., Хренникова, Е. К., Кузнецова, Е. И., Голодова, К. Г., ДАН

- CCCP, 1960, 135, 847.
- [2] Longiave, C., Castelli, R., Croce, G.F., *Chim. Ind.*, 1961, 43, 625.
- [3] Згонник, В. Н., Долгоплоск, Б. А., Николаев, Н. И., Кропачев, В. А., *Высокомолек. Соед.*, 1962, 4, 1000.
- [4] Gippin, M., *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1962, 1, 32.
- [5] 浅井治海, “合成ゴム概説”, 東京朝倉鑛造発行, 1971 年, 73 页.
- [6] 中国科学院长春应用化学研究所四室三组, 中国科学, 1974, 5, 486.
- [7] 金鹰泰, 郑玉莲, 待发表.
- [8] 金鹰泰, 孙玉芳, 欧阳均, 高分子通讯, 1979, (6), 367.
- [9] М. 霍特列斯基著, 戴行义等译“有机氟化合物的化学”, 上海科学技术出版社第一版, 1965 年, 175 页.
- [10] 中国科学院长春应用化学研究所四室, “稀土催化合成橡胶文集”, 科学出版社, 1980 年, 224 页.
- [11] 杨继华, 扈晶余, 连束芬, 潘恩黎, 谢德民, 仲崇祺, 欧阳均, 中国科学, 1980, 2, 127.
- [12] 于广谦, 胡振亚, 高分子通讯, 1980, (6), 321.
- [13] Згоник, В. Н., Долгоплоск, Б. А., Кропанев, В. А., Николаев, Н. И., *ДАН СССР*, 1962, 145, (6), 1285.

INVESTIGATION OF THE HOMOGENEOUS SYSTEM BASED ON RARE EARTH COORDINATION CATALYST AND ITS STRUCTURE OF ACTIVE SPECIES

I. Polymerization of Butadiene in the Presence of



Jin Yingtai Li Xingmin Sun Yufang and Ouyang Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new type of neodymium complex was synthesized. The analytical results indicated that this compound is $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{NdCl} \cdot \text{EtOH}$. A homogeneous catalyst system was obtained from this complex combined with triethylaluminium and gave polybutadiene containing cis-content from 78 to 98%.