

研究简报

二价氯化稀土催化丁二烯聚合的活性*

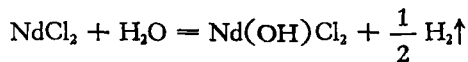
杨继华 逢束芬 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

稀土催化聚合双烯烃的研究表明^[1],不同稀土元素的催化活性极不一样,对此虽有不同的解释,但通常公认 Sm、Eu 等活性骤低,可归之于它们在制备催化剂过程中极易被烷基铝从三价还原到二价,又根据大部分具活性的其它稀土元素在催化体系中总是三价的事实,进而推断:只有在体系中能保持三价的稀土化合物方有产生活性的可能,二价化合物则不具活性。然而,由于二价稀土化合物,特别是除 Sm、Eu 之外的二价化合物难以制得,迄今为止并无直接的实验事实来判断这些推断是否正确。

最近, Rossmannith 首先报道用溶液还原法不仅可制得 Sm、Eu、Yb 等经典的二价氯化物^[2],还可制得二价氯化钕四氢呋喃络合物 ($\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$, $n = 1.5 \sim 2.0$)^[3]。不久前我们曾指出,三价的氯化钕四氢呋喃络合物 ($\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$) 可与烷基铝组成有效的双烯烃定向聚合催化剂^[4]。显然,与此相对照,研究 $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}-\text{R}_3\text{Al}$ 体系的聚合行为,将会对二价稀土化合物的催化活性问题给出直接的回答。本工作即采用 Rossmannith 方法合成了二价的 SmCl_2 和 $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$, 并分别以它们与 Et_3Al 组成催化剂考察对丁二烯的聚合活性,结果表明, SmCl_2 确无明显活性,但 $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ 则有相当可观的顺式聚合活性,这里显然与以前的推断有所不符,从而为稀土催化剂结构与性能的研究提供了新的实验事实。

合成及聚合的所有操作均在严格绝氧去潮惰性气氛下进行。二价钕和钐的氯化物分别按文献方法^[2,3]在四氢呋喃中于苯存在下以金属锂还原相应的三价稀土氯化物制备。如此合成的二价钕化合物系棕黑色粉末,含一定量的四氢呋喃溶剂化分子,组成分析表明为 $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$, 其中 $n = 1.4 - 2.0$, 与产物最后减压干燥程度有关(如一次典型合成的产物分析值为: Nd, 45.80%; Cl, 22.32%; Cl/Nd = 1.98 摩尔比;对 $\text{NdCl}_2 \cdot 1.4\text{THF}$ 计算值: Nd, 45.63%; Cl, 22.47%)。该产物在空气中极易氧化、褪色变白;遇水剧烈分解并按下式放出计算量的氢气:



我们还在 Hitashi MPF-4 荧光光谱仪上分别测得了该产物与无水 NdCl_3 及 $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 三者的激发光谱 (5000—8000 Å) 及荧光光谱 (8000—10500 Å) (见图 1), 比较可见所合成的二价产物在两种光谱中均不存在三价化合物所呈现的特征峰, 表明与三价化合物的明显差异。合成而得的二价钐化合物 (SmCl_2) 系红棕色粉末(此色为 Sm^{2+} 离子的特征颜色), 不含 THF 溶剂分子, 溶于水成红色溶液, 而后逐渐褪色。

* 1983年6月1日收到。

将上述两种化合物在己烷中分别与三乙基铝作用(使 $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ln}^{++} = 20$ 摩尔比)配成催化剂,其悬浮物颜色仍分别为棕黑色和红棕色,表明其价态并无进一步的变化。表 1

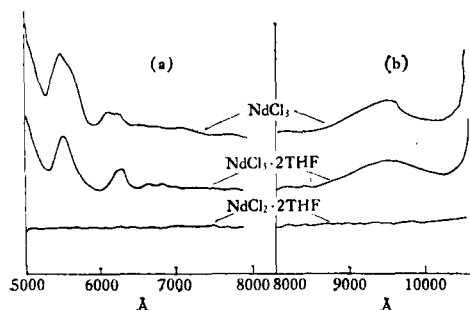


图 1 不同氯化钕化合物的粉末激发光谱 (a) 和荧光光谱 (b)

列出了以这些催化剂进行丁二烯-己烷溶液聚合的结果。由表可见, $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{THF}$ 体系(简称 Nd^{++})呈现相当可观的聚合活性,当催化剂量为 2×10^{-6} 摩尔/克单体时转化率为 13%,在 6×10^{-6} 摩尔/克单体下转化率为 35%,所得聚丁二烯的分子量也较高,微观结构仍为高顺式;为了对比同时列出了以 $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF} - \text{Et}_3\text{Al}$ 体系(简称 Nd^{+++})进行聚合的相应数据,可注意该体系在所述条件下使用 6×10^{-7} 摩尔/克单体用量时活性几乎为零。此外,对 SmCl_2 体系而言,即使在 1×10^{-5} 摩尔/克单体用量下也不呈明显活性,而且仿照醇合物体系^[5]外加 $\text{ROH}/\text{Sm}^{++}$ 为 4 摩尔比的乙醇情况下也无可观活性,但相应的 $\text{SmCl}_3 - \text{EtOH} - \text{Et}_3\text{Al}$ 体系在 2×10^{-6} 摩尔/克单体用量下尚有 7% 的转化率。

表 1 二价与三价稀土氯化物体系对丁二烯聚合的比较*

催化体系	Ln/丁二烯 (摩尔/克)	转化率 (%)	[η] (分升/克)	微观结构 (%)		
				顺-1,4	1,2	反-1,4
$\text{NdCl}_3 \cdot 1.4\text{THF} - \text{Et}_3\text{Al}$	2×10^{-6}	13.6	12.5	95.9	0.9	3.2
	6×10^{-6}	35.2	8.7			
$\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{THF} - \text{Et}_3\text{Al}$	2×10^{-6}	88.4	11.5	96.5	0.7	2.8
	6×10^{-6}	94.4	6.4			
	6×10^{-7}	痕量	—			
$\text{SmCl}_2 - \text{Et}_3\text{Al}$	1×10^{-5}	痕量	—			
$\text{SmCl}_2 - \text{EtOH} - \text{Et}_3\text{Al}$	1×10^{-5}	痕量	—			
$\text{SmCl}_3 - \text{EtOH} - \text{Et}_3\text{Al}$	2×10^{-6}	7.0				

* 聚合条件: $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ln}$ (摩尔比) = 20, 己烷溶剂, [丁二烯] = 10%, 50°C, 5 小时。

上述结果虽然显示出 Sm^{++} 无明显活性, Nd^{++} 则有可观的聚合活性的事实,但是在作出 Nd^{++} 确有聚合活性的结论之前,尚应排除这种活性会来自于 Nd^{++} 产物中残存有 Nd^{+++} 化合物,或者在操作及聚合过程中的偶然因素引起两价离子氧化成三价而出现活性的可能性。

尽管对二价产物的表征以及严格绝氧条件的操作可以令人忽视上述可能性的存在,但为了进一步排除这些疑点,我们又进行了 Nd^{++} 和 Nd^{+++} 两种化合物在不同条件下配制催化剂的活性对比试验。其中,除有在正常条件下制备的催化剂外,还有在加 Et_3Al 之前将陈化管中的 Nd^{++} 或 Nd^{+++} 化合物暴露于空气中 1—2 分钟,然后抽空通氩气再加 Et_3Al 而得的催化剂。试验结果表明(表 2),这种暴露对 Nd^{++} 化合物有显著影响,除外观颜色由棕黑色渐变灰白(表明有强烈氧化发生)外,相应的聚合活性也明显下降;但

表 2 催化剂配制方式对聚合活性的影响

催化体系	催化剂配制方式*	Nd ⁺⁺ 或 Nd ⁺⁺⁺ 外观	聚合转化率(%)	
			Nd/丁二烯(摩尔/克)	
			2×10 ⁻⁶	6×10 ⁻⁶
NdCl ₂ ·1.4THF-Et ₃ Al	正 常	棕 黑 色	13.6	35.2
	Nd ⁺⁺ 暴露 1 分钟	稍 灰 白	7.4	18.3
	Nd ⁺⁺ 暴露 2 分钟	较 多 灰 白	4.4	14.8
	Nd ⁺⁺ 80℃ 下减压受热 5 分钟	黑 灰 色	痕 量	0.3
NdCl ₃ ·2THF-Et ₃ Al	正 常	浅 紫 粉	87.8	97.4
	Nd ⁺⁺⁺ 暴露 1 分钟	浅 紫 粉	91.2	97.4
	Nd ⁺⁺⁺ 暴露 2 分钟	浅 紫 粉	91.3	98.4

* 加 Et₃Al 之前, Nd 化合物经受处理的方式。聚合条件: 同表 1。

对 Nd⁺⁺ 化合物, 无论是外观颜色还是聚合活性均无可见变化, 显然这与 Nd⁺⁺⁺ 化合物对氧化作用比较稳定有关。

由这组试验结果可以说明如下两点:

(1) Nd⁺⁺ 催化剂的活性随暴露程度而明显降低的事实表明, 在实验操作过程中可能引起 Nd⁺⁺ 氧化的因素并未导致活性提高, 因此原体系所显示的活性不是由于操作过程中的偶然因素使二价离子氧化成三价所引起的, 估计这种氧化易导致氯氧型产物 (NdClO) 生成, 已有实验证明它不具组成活性催化剂的能力。

(2) Nd⁺⁺⁺ 催化剂的聚合活性不随暴露程度而异, 可以推断 Nd⁺⁺ 体系所呈现的聚合活性不会是由于其中可能残存有 Nd⁺⁺⁺ 化合物所引起, 否则该体系的活性不应随暴露程度明显降低而应保持不变。此点还可由其它方面得到旁证: a) 已知 Nd⁺⁺⁺ 体系在 6×10^{-7} 摩尔/克单体用量下已无活性, 因此如果 Nd⁺⁺ 体系所显示的活性系由残存的 Nd⁺⁺⁺ 所引起, 则至少需假设 Nd⁺⁺ 产物中含有 30% 以上的 Nd⁺⁺⁺ 化合物, 这显然不能令人置信; b) 同样制备方法下, 如 Nd⁺⁺ 中会残存 Nd⁺⁺⁺ 化合物, 则 SmCl₂ 中更应残存一定量的 SmCl₃ (在制备过程中, 前者呈均相状态^[2], 后者呈非均相状态^[2]), 那么在外加醇情况下及加大催化剂用量, Sm⁺⁺ 体系最终也会呈现一定活性, 但事实却并非如此。

综上所述, 我们可以初步断定, Sm⁺⁺ 不具明显活性, Nd⁺⁺ 却可呈现可观的顺式聚合活性的实验事实, 应该是可信的。

为解释上述事实, 我们注意到 Rossmanith 方法制备的 Sm、Eu、Nd 等二价化合物的组成是不同的, Sm、Eu 的二价氯化物不呈溶剂化作用, 化合物中无 THF 络合分子存在; 二价钕化合物则含 1.5—2 个 THF 络合分子。已知, 仅三价氯化稀土本身与 R₃Al 组合不能形成有效的活性催化剂, 但与 ROH、THF 等化合物络合后, 就可大大提高其活性, 推测这种络合作用可能会减弱 Ln—Cl 键, 或改变化合物的晶格结构, 有利于烷基化生成活性中心^[7]。二价氯化钕和钐之间的活性差异原因可能与此相类似。将 Nd⁺⁺ 络合物于 80℃ 减压受热 5 分钟 (此时显然有部分 THF 络合分子被除去), 再配制成催化剂, 其活性

明显降低(表 2), 这一事实正是对上述解释的很好说明。

致谢 样品的荧光光谱和激发光谱由张思远同志提供, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 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, 北京, 1980 年。
- [2] Rossmannith, K., *Monatsh. Chem.*, 1979, 110, 109.
- [3] Rossmannith, K., *Monatsh. Chem.*, 1979 110, 1019.
- [4] 杨继华, Tsutsui, M. 等. *Macromolecules*, 1982, 15, 230.
- [5] 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.

ON CATALYTIC ACTIVITY OF BIVALENT RARE EARTH CHLORIDES FOR BUTADIENE POLYMERIZATION

Yang Jihua Pang Shufen and Ouyang Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Bivalent rare earth chlorides— $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ and SmCl_2 —have been synthesized through the reduction of corresponding trivalent chlorides with Lithium/Naphthaline in THF. Their catalytic activity for butadiene polymerization was studied. The system composed of $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ and Et_3Al showed a moderate catalytic activity while that composed of SmCl_2 and Et_3Al was inactive. The difference in activity between $\text{NdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ and SmCl_2 was discussed.