

研究简报

二(三氟乙酸)氯化钕的合成及其对双烯聚合的催化活性*

金鹰泰 孙玉芳 欧阳均
(中国科学院长春应用化学研究所)

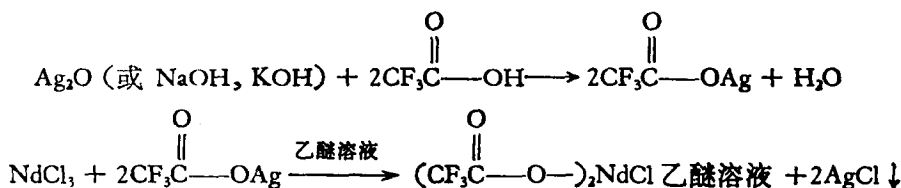
1976年 F. Dawans^[1] 在研究丁二烯定向聚合时,曾引入三氟乙酸氯化镍类型的乙醚络合物,对聚合机理作了令人满意的解释并已得到实际应用。但迄今为止,稀土催化剂作为定向聚合催化剂,在三烷基铝低用量条件下,均系非均相的三元体系^[2]。这在理论研究和实际应用上都存在一定困难。

本文报导一种新型稀土化合物——二(三氟乙酸)氯化钕乙醚络合物,与三烷基铝组成可溶性的二元体系,不需加第三组分氯化烷基铝,即可使丁二烯与异戊二烯聚合得到高顺式1,4-聚丁二烯与聚异戊二烯。有关催化剂活性中心及聚合机理的研究尚在进行。

实验部分

二(三氟乙酸)氯化钕乙醚络合物的合成原理与分析

原理:



分析: $(\text{CF}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O})_2\text{NdCl} \cdot 2\text{OEt}_2$

计算值: Nd, 26.00; Cl, 6.23

实验值: Nd, 25.90; Cl, 6.37

Cl/Nd 克分子比为 1.02。用 UR-10 型双光束红外分光光度计测定结果(图 1)表明,有羰基(1740 厘米⁻¹)、氟甲基(680 厘米⁻¹)、氟碳键(~1250 厘米⁻¹)、等特征吸收峰存在,并

在 ~515 厘米⁻¹ 处出现的吸收与钕氧键的存在有关。由此可以证实 $\text{CF}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 根的存在。

这一络合物在水中易水解,在乙醇、四氢呋喃等含氧有机溶剂中很好溶解,而在汽油、苯等脂肪烃或芳香烃溶剂中溶解度则较小。用 4.1 型示差精密热天平测得的分解温度为 160℃。

* 1979年3月14日收到。

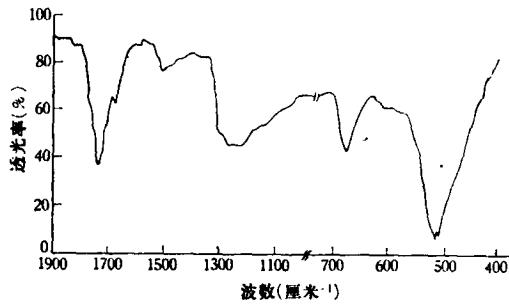


图 1 二(三氟乙酸)氯化镍的红外光谱

聚合

聚合实验按通常的方法进行,在 50°C 恒温水浴中聚合 5 小时。所用溶剂甲苯经钾钠合金迴流后再蒸出。Nd*/单体 = 1.0×10^{-5} (克分子/克), 单体浓度为 16%, AlEt₂Cl/Nd = 3 (克分子比), AlR₃/Nd = 30 (克分子比), 催化剂陈化浓度 = 8.0×10^{-6} 克分子/毫升, 陈化时间为 2.5 小时。

聚合结果(表1)表明,该络合物在实验条件下,单独或者与 AlEt₂Cl 组合均不成为催化活性体系 (AlEt₂Cl/Nd = 30 时也无活性), 而与 AlEt₃ 或 Al(*i*-Bu)₃ 组成的二元体系可以使丁二烯或异戊二烯聚合, 聚异戊二烯的顺式 1, 4-含量可达 95%。

这些二元体系, 不论其陈化溶液还是聚合物溶液, 都具有接近均相的相态。沈之荃等^[3] 用三烷基铝在高用量条件下, 由稀土螯合物与三烷基铝组成的体系, 视为均相体系。而在三烷基铝低用量条件下, 为了证实催化剂体系与聚合物溶液的相态, 用 PG-21 型岛津散射光度计 4360 Å 单色光测定的结果列于表 2, 同时与通用的 NdCl₃-EtOH-AlEt₃ 体系作比较。由表可见, 催化剂 B 在 90° 角的散射强度 (I) 约为催化剂 C 的 1/10, 聚合物溶液 D 在 90° 角的散射强度约为聚合物溶液 E 的 1/25, 同时不对称系数 (Z) 也有类似的关系。

表 1 二(三氟乙酸)氯化镍的聚合活性与聚合物的微观结构

单 体	烷基铝化合物	转化率(%)	聚合物微观结构(%)			
			顺式 1, 4-	1, 2-	反式 1, 4-	3, 4-
异戊二烯	—	无				
	AlEt ₂ Cl	无				
	Al(<i>i</i> -Bu) ₃	10.6	93.4			6.6
	AlEt ₃	39.4	95.2			4.8
丁二烯	—	无				
	AlEt ₂ Cl	无				
	Al(<i>i</i> -Bu) ₃	37.5	90.7	2.1	7.2	
	AlEt ₃	45.0	84.5	3.3	12.2	

* Nd 代表 $(CF_3C(=O)-O-)_2NdCl \cdot 2OEt_2$ 。

表 2 催化剂陈化溶液与聚合物溶液的光散射测定结果

编 号	名 称	I_{90° ^{c)}	Z ^{d)}
A	甲苯	20—30	1.0
B ^{a)}	(CF ₃ COO) ₂ NdCl·2OEt ₂ -AlEt ₃ -甲苯	86	1.22
C ^{a)}	NdCl ₃ -EtOH-AlEt ₃ -甲苯	836	10.93
D ^{b)}	用 B 聚合丁二烯的聚合物溶液	394	1.74
E ^{b)}	用 C 聚合丁二烯的聚合物溶液	9740	4.40

a) 钕浓度=8.3×10⁻³克分子/升。 b) 钕浓度=1.5×10⁻⁴克分子/升。 丁二烯浓度为 5%。

c) 代表 90° 角的散射强度。 d) 代表不对称系数。

这些催化剂的活性可能与催化剂相态有关, 而催化剂相态又可能与催化剂活性中心中过渡金属上的烷基数目有关。这一方面的工作有待进一步研究。

致谢: 程鏊时先生对有关相态问题提出了指导性意见, 特表感谢。

参 考 文 献

- [1] Dawans, F., *Angew. Makromol. Chem.*, **50**, 169 (1976).
 [2] 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, 即将出版。
 [3] 沈之荃等, 高分子通讯, **7**, 193(1965).

SYNTHESIS OF NEODYMIUM DI-TRIFLUORACETATE CHLORIDE AND ITS CATALYTIC ACTIVITY FOR POLYMERIZATION OF DIENES

Jin Ying-tai, Sun Yu-fang and Ouyang Chun
 (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new type of lanthanide complex was synthesized. The analytical results indicate that this compound is (CF₃COO)₂NdCl·2OEt₂. A binary catalyst system based on this complex combined with AlR₃ can initiate polymerization of butadiene and isoprene to give homopolymer of high cis-1, 4 content. Light scattering method indicates that both the states of the aged catalyst solution and of polymerization solution are homogeneous system.