

研究简报

## 铁体系催化丁二烯聚合的研究

### ——烷基铁络合物聚合丁二烯\*

刘 国 智      王 凤 江

(中国科学院长春应用化学研究所)

Ziegler-Natta 催化剂各组分混合时,主要反应是过渡金属的烷基化反应。其催化活性中心与过渡金属的烷基化合物有直接的关系。但是过渡金属烷基化合物的不稳定性,其分离及直接的证明还很少。

Yamamoto<sup>[1,2]</sup> 等人曾经合成了室温下稳定的二乙基铁二联吡啶络合物,但它只能使丁二烯环二聚而得不到高聚物。我们合成了二乙基铁二邻啡罗啉络合物,研究了在少量烷基铝存在下,它对丁二烯聚合的催化活性。并且发现,二乙基铁二联吡啶与少量烷基铝作用后,也可使丁二烯催化聚合,成为高聚物。二者均可以得到中乙烯基聚丁二烯。烷基铁络合物催化丁二烯聚合,对研究过渡金属配位聚合共轭双烯的反应机理,提供了有意义的信息。

#### 1. 烷基铁络合物的合成

$\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  (dipy 为 2, 2'-联吡啶) 按文献的方法合成。仿照  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  的制备方法合成  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  (phen 为邻啡罗啉): 三乙酰基丙酮铁 1.5 克和邻啡罗啉 1.5 克装入干燥充氮的反应瓶中。加入 9 毫升干燥脱氧乙醚,在  $-20^\circ\text{C}$  下搅拌加入  $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$  1.9 毫升。将温度缓慢升至  $0-10^\circ\text{C}$ , 搅拌 2—3 小时,使反应物全部溶解。放置过夜,离心后倾出母液,用干燥乙醚反复洗涤沉淀,抽干后产物为黑褐色小颗粒。产率约为 50%。

$\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  的红外分析 (KBr): 2905、2850 厘米<sup>-1</sup> (乙基的 C—H); 1575、1433、759 厘米<sup>-1</sup> (dipy 的芳杂环)。  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  的远红外分析(石蜡油): 547 厘米<sup>-1</sup> (Fe—N); 246 厘米<sup>-1</sup> (Fe—C)。

$\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  的红外分析 (KBr): 3000—2800 厘米<sup>-1</sup> (乙基的 C—H); 1620、1575、1510 厘米<sup>-1</sup> (phen 的芳杂环骨架振动); 850、725 厘米<sup>-1</sup> (phen 的芳杂环的 C—H 面外振动)。  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  的远红外分析(石蜡油): 547 厘米<sup>-1</sup> (Fe—N); 406 厘米<sup>-1</sup> (phen); 246 厘米<sup>-1</sup> (Fe—C)。

络合物的铁含量分析:  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  分析值为 13.00%, 计算值为 13.10%;  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  分析值为 11.61%, 计算值为 11.81%。

在室温下加入水、稀硫酸和浓硫酸,络合物分解放出气体。色谱分析表明是乙烷和丁烷。

\* 本文部分内容曾在中、日、美第二次金属有机和无机化学讨论会(1982年,上海)上宣读,本刊于1983年4月11日收到。

## 2. 聚合反应

在精确称量的烷基铁络合物中加入少量甲苯, 然后加入所需的  $\text{Et}_3\text{Al}$ , 陈化半小时, 配制每升 100 克的丁二烯-己烷溶液, 在经烘干抽空充氮的瓶中加入 0.01 升上述溶液及催化剂, 恒温水浴中聚合. 用 1% 防老剂 (2, 6-二叔丁基对甲基苯酚) 的乙醇溶液终止聚合反应, 聚合物干燥称重, 计算聚合物收率.

聚合物的  $[\eta]$  在甲苯中  $30^\circ\text{C}$  测定, 按  $[\eta] = 3(\eta_r^{1/3} - 1)/C$  计算<sup>[3]</sup>; 用盐板涂膜法在红外光谱仪上测定聚合物的微观结构<sup>[4]</sup>.

### (1) 烷基铝用量的影响

$\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  中加入少量的  $\text{Et}_3\text{Al}$ , 可以催化丁二烯聚合. 图 1 是  $\text{Et}_3\text{Al}$  用量对聚合反应的影响. 当  $\text{Fe}/\text{丁} = 5 \times 10^{-4}$ ,  $\text{Al}/\text{Fe}$  为 4 时, 聚合物收率为 4%, 当  $\text{Fe}/\text{丁} = 1 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Al}/\text{Fe}$  为 3 时, 收率为 2%,  $\text{Al}/\text{Fe}$  增加, 聚合物收率增加, 且  $\text{Al}/\text{Fe}$  在 5—10 范围内, 聚合物收率均在 80% 以上.

$\text{Et}_3\text{Al}$  用量增加, 聚合物的  $[\eta]$  下降. 如  $\text{Fe}/\text{丁}$  为  $5 \times 10^{-4}$ ,  $\text{Al}/\text{Fe}$  从 4 增加到 10,  $[\eta]$  则从  $1.37 \text{ 米}^3/\text{千克}$  下降到  $0.44 \text{ 米}^3/\text{千克}$  (图 1). 显然过量的  $\text{Et}_3\text{Al}$  起链转移作用. 聚合物没有凝胶, 其顺-1, 4 结构为 41—50%, 1, 2-结构为 42—53%, 反-1, 4 结构为 3—9%, 是中乙烯基聚丁二烯.

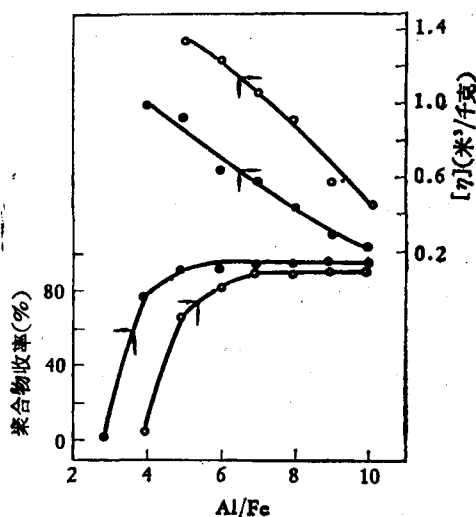


图 1  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  对丁二烯聚合的催化活性

聚合条件:  $30^\circ\text{C}$ , 反应 5 小时; ●  $\text{Fe}/\text{丁} = 1 \times 10^{-3}$

○  $\text{Fe}/\text{丁} = 5 \times 10^{-4}$

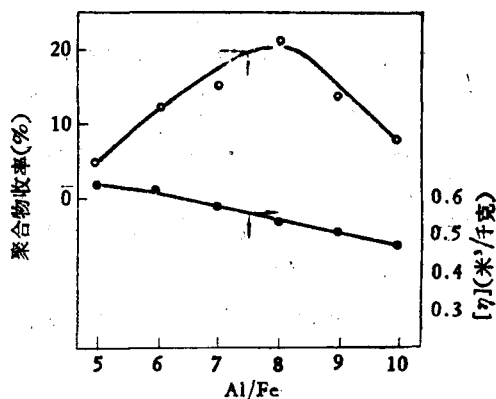


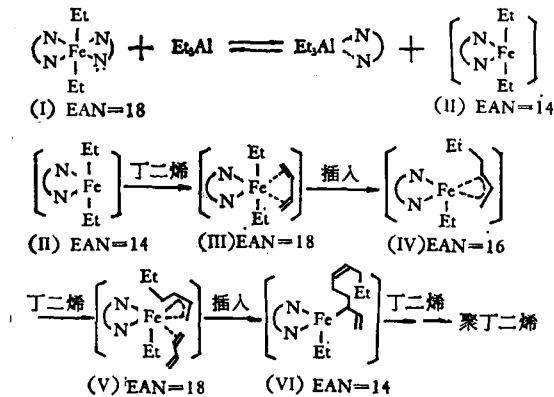
图 2  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  对丁二烯的聚合催化活性

聚合条件:  $30^\circ\text{C}$ , 反应 5 小时;  $\text{Fe}/\text{丁} = 5 \times 10^{-4}$

$\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  中加入  $\text{Et}_3\text{Al}$ , 也可以催化丁二烯聚合, 但活性比  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  低; 在相同的条件下, 其聚合物收率最高只有 21%,  $\text{Al}/\text{Fe}$  从 5 增加到 10, 聚合物的  $[\eta]$  从  $0.6 \text{ 米}^3/\text{千克}$  下降到  $0.47 \text{ 米}^3/\text{千克}$  (图 2). 聚合物凝胶很多, 占 30—50%. 聚丁二烯的顺-1, 4 结构为 46—50%, 1, 2-结构为 43—46%, 反-1, 4 结构为 5—8%.

由上述结果可以看到,  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  和  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{dipy})_2$  单独使用不能催化丁二烯聚合, 因为它们都是有效原子数(EAN)为 18 的配位饱和的络合物. 而加入少量  $\text{Et}_3\text{Al}$  的重要

作用之一,是从络合物上夺去一个配位体<sup>[5]</sup>,形成配位不饱和的活性中心。与一般均相催化反应相似,聚合过程可表示为



这里  $\begin{pmatrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{pmatrix}$  表示 phen 或 dipy。首先 (I) 与  $\text{Et}_3\text{Al}$  反应,形成有供丁二烯配位的空轨道的活性中心 (II)。留下的一个配位体可以起到稳定活性中心的作用。丁二烯配位在活性中心上 [(III), EAN = 18], 然后插入到 Fe—C 键间形成  $\pi$ -烯丙基络合物 [(IV), EAN = 16]。继续配位的丁二烯便以单配位形式形成络合物 (V), 插入得到 (VI)。如此反复形成高聚物。当丁二烯形成双配位时,进行顺-1,4 聚合;单配位时,则产生 1,2-链节或反-1,4 链节。因而得到中乙烯基聚丁二烯。

### (2) 温度的影响

在 0—30℃ 范围内,考察了聚合温度对  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{phen})_2$  催化丁二烯聚合的影响。温度愈高,聚合愈快(见图 3)。聚合温度为 30℃,反应 3 小时,聚合物收率可达 70%;而 0℃ 只有 24%。聚合温度不同,对聚合物的结构有影响。温度高,顺-1,4 和反-1,4 结构都有些增加。聚合物的  $[\eta]$  随温度升高而下降(见表 1)。

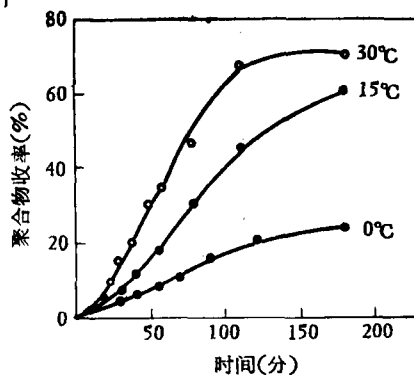


图 3 温度对聚合反应的影响

聚合条件:  $\text{Fe}/\text{丁} = 5 \times 10^{-4}$ ;  $\text{Al}/\text{Fe} = 5$

表 1 温度对聚合物微观结构和  $[\eta]$  的影响\*

| 聚合温度<br>(°C) | 微 观 结 构 (%) |        |          | $[\eta]$<br>(m <sup>3</sup> /kg) |
|--------------|-------------|--------|----------|----------------------------------|
|              | 顺-1,4 结构    | 1,2-结构 | 反-1,4 结构 |                                  |
| 0            | 43.8        | 54.6   | 1.6      | 1.58                             |
| 15           | 44.7        | 52.7   | 2.6      | 1.42                             |
| 30           | 44.9        | 51.8   | 3.3      | 1.37                             |

\* 聚合条件:  $Fe/丁 = 5 \times 10^{-4}$ ;  $Al/Fe = 5$ ; 聚合时间 5 小时

致谢: 本所测试中心红外组测定聚合物结构, 刘靖芝、那玉贤同志给予帮助, 谨此致谢

## 参 考 文 献

- [1] Yanamoto, A., Morifuji, K., Ikeda, S., Saito, T., Uchida, Y. and Misono, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1878.  
 [2] 山本明夫, 山本隆一, 触媒, 1977, 19, 372.  
 [3] 钱人元等著, “高聚物的分子量测定”, 科学出版社, 1956 年, 第 43 页。  
 [4] 朱晋钢等, “中国科学院高分子学术会议会刊”, 科学出版社, 1963 年, 第 389 页。  
 [5] Thiele, K. H. and Brüser, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1967, 349, 33.

## STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE IN THE PRESENCE OF IRON CATALYST

### —ALKYL IRON COMPLEXES POLYMERIZED BUTADIENE

Liu Gouzhi and Wang Fengjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

#### ABSTRACT

It had been identified by the analysis of the structure that diethyl bis (1,10-phenanthroline) iron Complex was formed by the reaction of ferric acetylacetonate with diethyl aluminium ethoxide in the presence of 1, 10-phenanthroline.

Butadiene does not polymerize by  $Et_2Fe(phen)_2$  alone but polymerize when triethylaluminium is used as co-catalyst, giving a polymer with mid-vinyl structure.  $Et_2Fe(dipy)_2$  can also polymerize butadiene to high polymer in the presence of triethylaluminium.