

研究简报

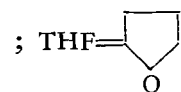
一苯氧基二氯化钕四氢呋喃络合物和三氯化钕酚合物对丁二烯聚合的催化活性*

于广谦 陈文启 王玉玲 关洪**

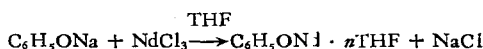
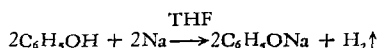
(中国科学院长春应用化学研究所)

脂肪族三烷氧基稀土化合物作为双烯烃定向聚合的主催化剂只有少数专利^[1]。最近,单成基等^[2]以 $\text{Nd}(\text{OR})_3 \cdot n\text{Cl}_m \cdot \text{AlEt}_3$ 催化体系对双烯烃聚合进行了研究。三氯化钕醇合物与烷基铝组成的双烯烃聚合催化体系已有报导^[3]。本文着重研究一苯氧基二氯化钕四氢呋喃络合物和三氯化钕酚合物与烷基铝组成的催化体系对丁二烯聚合的催化活性。

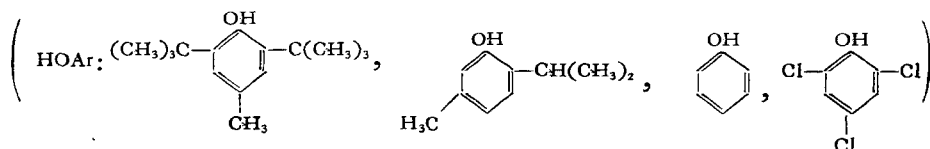
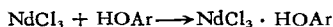
本文以四氢呋喃为溶剂,在氮气下按下面的反应合成了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$;



; $\text{THF}=\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$; $n = 1, 2$), 将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONdCl}_2 \cdot n\text{THF}$ 在抽空下加热脱 THF 得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONdCl}_2$ ^[4]。



在无水条件下使酚在 THF 中与无水氯化钕在室温下络合,离心除去固体物,加汽油后冷冻结晶得产物。产物的元素分析结果如表 1 所示。



催化剂的配制和聚合操作以及聚合物分子量测定见前文^[5]。





1. 一苯氧基二氯化钕四氢呋喃络合物和三氯化钕酚合物的催化活性

到目前为止,在所有的稀土体系中,环烷酸稀土^[3]和氯化稀土加醇体系^[6]催化活性是

* 1983 年 9 月 7 日收到。

** 大连工学院一九八一年毕业生。

表 1 三氯化钕酚合物的组成

NdCl ₃ · HOAr	元 素 分 析(%)	
	Nd	Cl
I NdCl ₃ · HO- 	42.06 (41.84)*	30.76 (30.86)
II NdCl ₃ · HO-  CH(CH ₃) ₂ Cl	35.80 (35.99)	25.35 (26.54)
III NdCl ₃ · HO- 	34.61 (32.20)	25.63 (23.74)
IV NdCl ₃ · HO- 	29.92 (30.62)	21.92 (22.58)

* 括号内的数字为计算值。

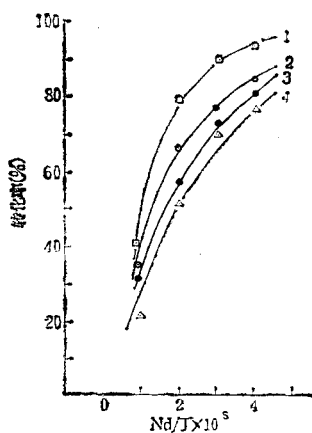
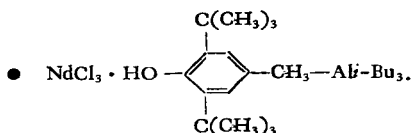
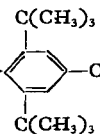


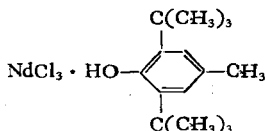
图 1 几种主要稀土体系催化活性的比较

- Nd(naph)₃-Al_i-Bu₃-Al_i-Bu₂Cl [Cl/Nd (摩尔比)=3];
 △ NdCl₃-C₂H₅OH-AlEt₃ [C₂H₅OH/Nd (摩尔比)=4];
 ○ C₆H₅ONdCl₂ · 2THF-Al_i-Bu₃;



聚合条件：丁二烯浓度 = 10 克/100 毫升；Al/Nd (摩尔比) = 30；50℃；5 小时。

比较高的。由图 1 可见, $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF$ 体系及 $NdCl_3 \cdot HO-$  体系和环烷酸及氯化稀土加醇体系基本相同。显然 $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF$ 和



也都是具有较高催化活性的体系。

2. 络合物 (THF) 对催化聚合活性的影响

由图 2 可以看出, 在给定的实验条件下, $C_6H_5ONdCl_2$ 没有与 THF 络合时, 对丁二烯的催化聚合活性最低。当 $C_6H_5ONdCl_2$ 与 THF 络合时, 其活性明显地提高。活性顺序为: $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF > C_6H_5ONdCl_2 \cdot THF > C_6H_5ONdCl_2$ 。

在上述实验条件下 $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF$ 体系中各种烷基铝的活性次序: $Al-i-Bu_2H > Al-i-Bu_3 > AlEt_3$, 聚合物的 $[\eta]$ 值次序则与此相反。

3. 三氯化钕酚合物的催化聚合活性

三氯化钕酚合物对丁二烯催化聚合活性主要取决于所含酚类的性质。实验结果表明, 芳香环上带有推电子基团的酚类活性大, 带有吸电子基团的酚类活性小, 苯酚的活性居中 (图 3)。它们的活性顺序为:

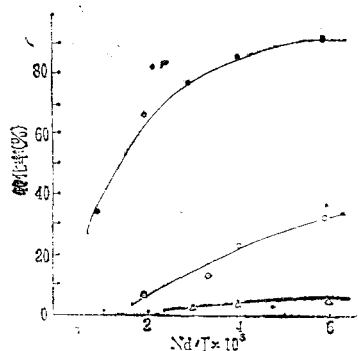
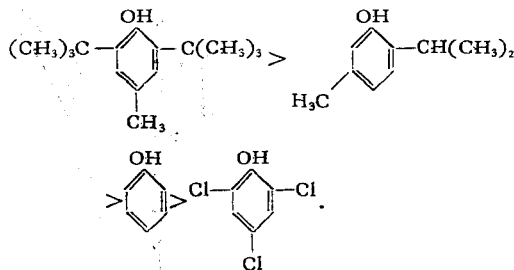


图 2 络合物 (THF) 对催化活性的影响
 Δ $C_6H_5ONdCl_2$; \odot $C_6H_5ONdCl_2 \cdot THF$;
 \bullet $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF$ 聚合条件同图 1。

供电性较强的酚类有利于降低稀土离子的正电性, 减弱 $Nd-Cl$ 键的离子性, 易于进行烷基化反应, 有利于活性中心的形成。而带有吸电子基团的酚类, 上述的这种作用就差一些。因此, 其活性也较低。

4. $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF-Al-i-Bu_2H$ 体系催化丁二烯聚合动力学的初步结果

为了进一步了解 $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF-Al-i-Bu_2H$ 体系的聚合规律, 我们对这一体系聚合动力学作了初步研究。

从图 4 可见, 在转化率不高的情况下, 不同的丁二烯起始浓度, 在相同时间内转化率相同。这表明反应速度和单体浓度呈一级关系。

在不同的催化剂浓度下, 转化率与聚合时间呈线性关系; 聚合物的 $[\eta]$ 值随转化率的增加 (即随聚合时间的增加) 而降低 (图 5)。

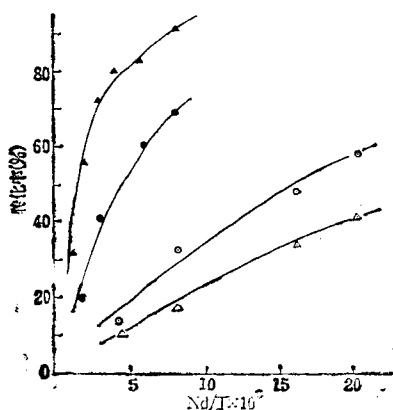
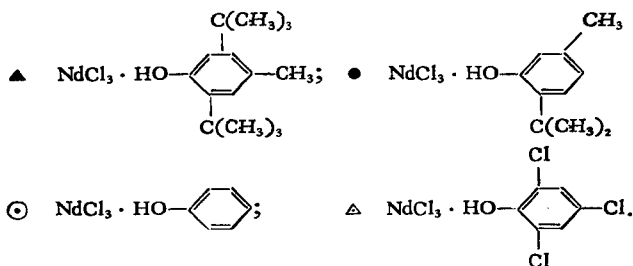


图3 三氯化钕酚合物催化聚合活性的比较



聚合条件同图1。

用 GPC 法测定了不同聚合时间所得聚合物的分子量分布。结果(图6)表明,随转化率的升高,分布曲线的峰位不变,但峰值降低,峰尾拖长。这说明大分子的数均聚合度不变,重量份数降低了。低分子级份增加,分布变宽。这与聚合物 $[\eta]$ 值随转化率增加而下降的结果是非常符合的。产生这种现象可能有两种因素在起作用,首先是由于活性中心数目逐渐增加,其次是由于链转移作用造成的。

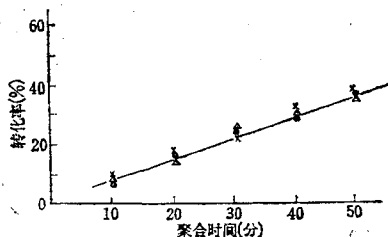


图4 不同起始单体浓度的聚合结果
聚合条件: 丁二烯浓度(摩尔/升)=
1.85(θ),
1.48(Δ), 1.11(\times); $\text{Nd} = 3.33 \times 10^{-3}$ 摩尔/升; $[\text{Al}] = 2.00 \times 10^{-3}$ 摩尔/升; 50°C 。

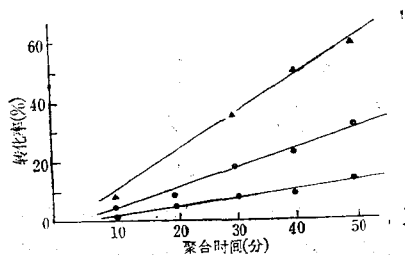


图5 不同催化剂浓度的聚合结果
聚合条件: 丁二烯浓度=1.11摩尔/升;
 $[\text{Nd}]$ (摩尔/升)= 6.66×10^{-3} (\blacktriangle), 3.33×10^{-3} (\circ), 2.22×10^{-3} (\bullet); $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ (摩尔比)=30; 50°C 。

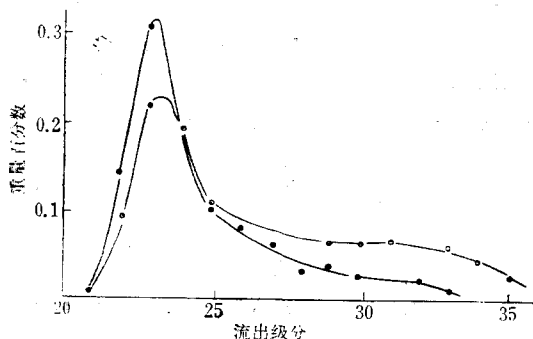


图6 聚合物分子量分布曲线
聚合时间: 10分钟(\bullet), 60分钟(\circ)。


参 考 文 献

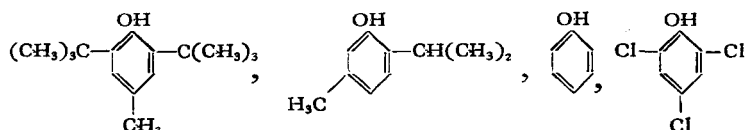
- [1] 日本特许, 昭 54-40890(1979); 昭 55-12189(1980).
 [2] 单成基、李玉良、逢束芬、欧阳均, 化学学报, **1983** 41(6), 490.
 [3] 中国科学院吉林应用化学研究所四室三组, 中国科学, **1974**, (5), 486.
 [4] 陈文启、于广谦、包晓华、暴长赋, 化学学报, **1985**, 43(1), 79.
 [5] 钱汉英、于广谦、陈文启, 高分子通讯, **1984**, (3), 226.
 [6] 仲崇祺、杨继华、逢束芬、扈晶余、谢德民、欧阳均, “稀土催化合成橡胶文集”, 科学出版社, 北京, 1980, 210.

ACTIVITIES OF BUTADIENE POLYMERIZATION USING PHENOXY NEODYMIUM DICHLORIDE TETRAHYDROFURAN AND NEODYMIUM TRICHLORIDE PHENOL COMPLEXES COMBINED WITH ALUMINIUM ALKYL

YU Guangqian, CHEN Wenqi, WANG Yuling and GUAN Hong
 (Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

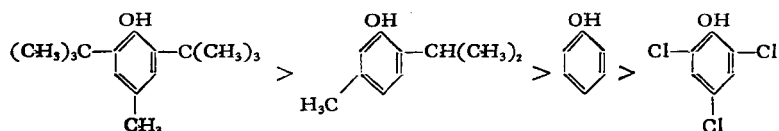
ABSTRACT

$C_6H_5ONdCl_2 \cdot nTHF$ (THF = ; $n = 0, 1, 2$) and $NdCl_3 \cdot HOAr$ ($HOAr =$



combined with aluminium alkyls are highly active for butadiene polymerization.

In $C_6H_5ONdCl_2 \cdot nTHF-AlR_3$ system the activities increase with the increase in the coordination number of THF. In $NdCl_3 \cdot HOAr-AlR_3$ the polymerization activities of various phenols are in the following order:



The polymerization rate is the first order with respect to the monomer concentration in $C_6H_5ONdCl_2 \cdot 2THF-Ali-Bu_2H$. The plot of the conversion vs polymerization time is linear. The $[\eta]$ of polymer decreases with the increase in the conversion of butadiene.