

· 研究简报 ·

球笼烯(C_{60}/C_{70})载体钕系催化丁二烯聚合的研究*

赵春英 陈滇宝** 仲崇祺 董文寰 徐 玲 唐学明

(青岛化工学院高分子材料系 青岛 266042)

杨海滨 李明辉 邹广田

(吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130023)

关键词 球碳载体钕系催化剂, 聚丁二烯, 催化活性

稀土催化剂具有其它体系不能相比拟的优点,但在催化体系的相态稳定性和催化活性等方面尚待进一步提高。球笼烯(Fullerenes)是90年代的重大发现之一,具有一系列奇异性质^[1],易发生氧化还原反应。若能利用球碳分子的这一独特性质用作载体和配体,实现在一个球笼烯分子上连接Nd、Al和Cl,构成一个“微观分子反应器”,则普通钕系中存在的相态和活性问题有可能得到进一步改善。球笼烯的存在可能会赋予聚丁二烯一些优异的性能,开创出球碳化聚丁二烯新型材料的研究方向。

1 原材料

丁二烯(Bd):齐鲁石化公司聚合级产品,纯度为99%以上,用前经活性氧化铝干燥,两次蒸馏提纯。加氢汽油:齐鲁石化公司聚合级产品,取 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 的馏分,经活性氧化铝干燥一周后使用。环烷酸钕($\text{Nd}(\text{naph})_3$) (Nd):实验室自制^[2]。 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (Al):北京燕山石化总公司聚合级产品。 C_{60} 、 C_{60}/C_{70} 及其衍生物(X):为实验室自制。以下凡涉及X与Nd的摩尔比,均以 C_{60}/Nd 表示。终止及防老剂:含1%2,6-二叔丁基-4-甲酚的乙醇溶液。

2 实验方法、分析和测试

10ml聚合管经反复烘烤抽空充高纯氮,注入0.1g/ml的Bd加氢汽油溶液,升至预定的聚合温度,加入陈化好的催化体系Nd-X-Al,聚合至规定时间,用含2,6-二叔丁基-4-甲酚的乙醇溶液终止,烘干至恒重,计算转化率。聚合物特性粘度 $[\eta]$ 系在 30°C 甲苯溶液中由一点法测定,按下式计算: $[\eta]=3(\eta_r^{1/3}-1)/C$ ($\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$)。

紫外可见光谱(UV-Vis)在751G型分光光度计上用10mm比色器通高纯氮下测定。IR谱在NICOLET SMX(美)红外谱仪上用KBr片涂膜法测定。

3 催化体系的宏观特征

在催化剂陈化过程中,含球碳的钕系表现出明显不同于普通钕系的特点(表1),其宏观相态呈褐红色溶液,长期稳定。

为深入了解球碳在催化体系中的存在状态和作用机理,测定了不同组分的近紫外和可见光谱(表2)。徐光宪等^[3]提出稀土化合物是带有离子性的共价化合物,共价键主

* 1994-07-11收稿;国家自然科学基金资助项目 ** 通讯联系人

Tab-1 Physical state of different ageing systems of neodymium catalyst

System	Physical state
Nd-AlEt ₂ Cl-Al	(Nd+Al) producing a good deal of white precipitate, reducing slightly after AlEt ₂ Cl being added into
Nd-Al ₂ (i-Bu) ₃ Cl ₃ -Al	(Nd+Al) yielding plenty of white precipitate, again decreasing slightly when Al ₂ (i-Bu) ₃ Cl ₃ added into
Nd-X-Al	(Nd+Al) yielding plenty of white precipitate, again X added into, it disappearing. The aging system in hydrogenated gasoline become a homogeneous solution in dark red colour

要由 $5d$ 轨道参与成键, $4f$ 轨道是高度定域的, 即稀土元素主要通过 $f \rightarrow d$ 跃迁由 d 电子成键。表中 Nd(naph)₃ 的可见光谱与文献[4]相同, 在 582 nm 处有明显的 Nd³⁺ 的特征吸收峰; Nd-Al 体系吸收峰红移; Nd-X 和 Nd-X-Al 体系中, 此特征吸收峰几乎未移动。在近紫外区吸收峰明显蓝移或红移, 这是在 Nd-Al、Nd-X 和 Nd-X-Al 体系中 Nd 上配位体发生了交换反应的结果; 在 X-Al 体系中, X 原有的特征吸收带 360、350 nm 消失, 说明形成了 X-Al 球碳铝配合物, 其正确组成尚待测定。Nd 上配位体的交换会引起配体谱带的移动, 但不影响 Nd 的价态, 故 582 nm 吸收带变化较小, 如在 Nd-X 体系中 582 nm 峰未变, 但近紫外的配体谱带却明显蓝移, 这表明生成了 X-Nd 球碳钕配合物。这里是一个球碳连接一个或多个 Nd? 还是两个球碳与 Nd 形成“夹心式”配合物? 尚需深入研究。但仍可以初步推断球碳在体系中的作用即可作配体又作载体, 一个球碳上同时连接 Nd、Al 和 Cl 等组分, 可写成: Nd_nC₆₀Al_mCl_s, 系数 n、m 和 s 待定, 构成了一个具有引发丁二烯聚合活性的“微观分子反应器”。

Tab-2 UV-Vis spectrum of different components in catalyst system

Component	Nd	Nd-Al	Nd-X	Nd-X-Al	X	X-Al
Characteristic absorption band	582	586	582	584		
in near-UV-vis region (nm)	350	360	325	340	350 360	disappear

4 Al/Nd (摩尔比) 对活性及 $[\eta]$ 的影响

在相同实验条件下, 固定 Nd/Bd、 C_{60}/Nd 和 Cl/Nd 比, 考察 Al/Nd 对催化活性及 $[\eta]$ 的影响见图 1 所示, Al/Nd 比对活性和分子量的影响规律与文献[5]相似, 但 $[\eta]$ 远小于文献值。

5 C_{60}/Nd 比与催化活性的关系

由于 C_{60} 、 C_{60}/C_{70} 及其衍生物在加氢汽油中的溶解度较小 (<5 mg/1 ml, 室温), 图 2 只给出了按 $C_{60}/Nd=1/20$ 和 $1/10$ 的配比制成球碳载体钕系催化剂的加氢汽油溶液的催化活性, 随 C_{60} 、 C_{60}/C_{70} 及其衍生物 (X) 用量的增加, 活性迅速提高, 故可以预测在改进催化剂制备方法后, 催化活性会有更大的提高, 钕、铝用量亦可以降低。

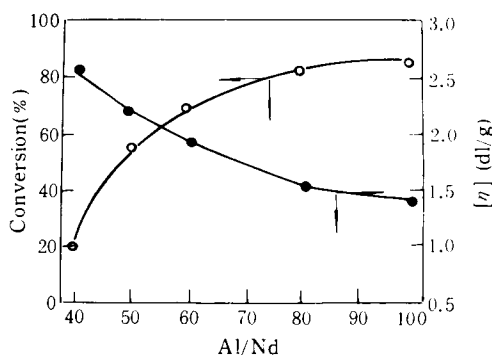


Fig.1 Effect of Al/Nd mole ratio on conversion of monomer (c %) and intrinsic viscosity $[\eta]$ aging condition: $T=12\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=12\text{ min}$ Polymerization condition: $\text{Nd/Bd}=8\times 10^{-5}$; $\text{Cl/Nd}=1.78$; $\text{C}_{60}/\text{Nd}=1/10$; $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5 h

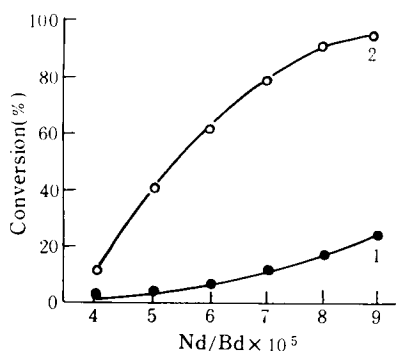


Fig.2 Effect of C_{60} -Supporter (X) on catalytic activity Curve: 1- $\text{C}_{60}/\text{Nd}=1/20$; $\text{Cl/Nd}=1.00$; 2- $\text{C}_{60}/\text{Nd}=1/10$; $\text{Cl/Nd}=1.78$; Other conditions are the same as in Fig.1

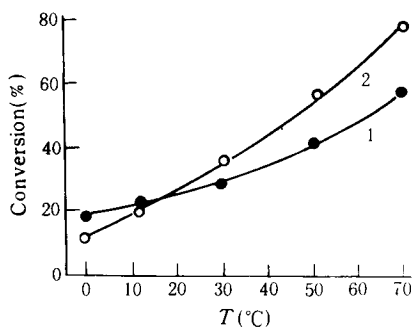


Fig.3 Relationship between aging and polymerization temperature and conversion rate of monomer Curve: 1-polymerization temperature $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2h 2-aging temperature, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5h Condition: $\text{Nd/Bd}=8\times 10^{-5}$; aging time: 10min Other conditions are the same as in Fig.1

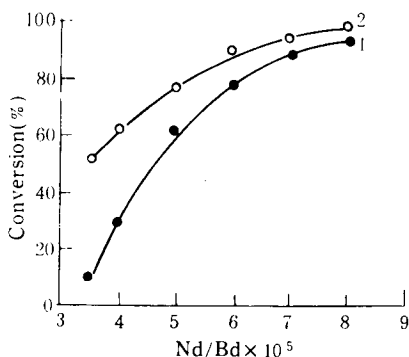


Fig.4 Effect of $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ on catalytic activity Curve: 1-no $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ in Catalyst system; 2- $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ added into system Other conditions are the same as in Fig.1

6 陈化温度、陈化时间与聚合活性的关系

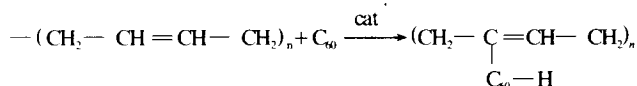
图 3 曲线 1 显示了陈化温度对活性中心的生成和稳定均有十分重要的作用, 在 $0 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 陈化温度范围内, 活性随温升而迅速提高; 曲线 2 则表明在 $0 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚合温度范围内, 活性亦随温升而不断提高, 这一现象明显有别于普通钆系^[5]和镍系^[6]. 这与球碳及其衍生物直接参与了活性中心配合物的形成, 使活性中心的热稳定性得到提高有关.

7 补加 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$

在以加氢汽油为溶剂的钆系催化丁二烯聚合过程中单独添加 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 混合物, 图 4 显

示出 C₆₀/C₇₀ 有提高聚合活性的作用. 比较普通钕系和添加 C₆₀/C₇₀ 体系所得聚合物的 FT-IR 谱, 两者均为高顺 1,4- 结构, 但掺 C₆₀/C₇₀ 的试样在 3006.8cm⁻¹ 处 $\begin{array}{c} \text{--- C}=\text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 碳-氢伸缩振动明显减弱, 又根据试样在 CCl₄ 或 CS₂ 中溶解过程的难易程

度, 参考文献^[7] 报道 C₆₀ 与苯分子的反应形成分子加合物, 推测可能存在如下的反应, 形成分子加合物:



关于每个球碳分子是否还可以连接多个聚丁二烯链, 形成球碳化聚丁二烯, 以及这一新型聚合物的物理力学性能等是值得深入研究的一个新课题.

参 考 文 献

- [1] Haulfer R E, Conceicao J, Chibante L P F, et al. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 8634
- [2] 中科院长春应用化学研究所第四研究室. 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 北京: 1980, 381
- [3] 任镜清, 徐光宪. 北京大学学报(自然科学版), 1985, **4**: 59
- [4] 中科院长春应用化学研究所第四研究室. 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 北京: 1980, 102
- [5] 蒋芝兰, 龚志. 合成橡胶工业, 1994, **17**(1): 23
- [6] 陈滇宝, 仲崇祺, 朴光哲等. 化学反应工程与工艺, 1994, **10**(1): 1
- [7] Olah G A, Bucsi I, Lambert C, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, **113**: 9387

NOVEL FULLERENES C₆₀/C₇₀ SUPPORTED NEODYNIUM CATALYST FOR BUTADIENE POLYMERIZATION

ZHAO Chunying, CHEN Dianbao, ZHONG Chongqi, DONG Wenhuan,
XU Ling, TANG Xueming

(Department of Polymer Materials, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

YANG Haibin, LI Minghui, ZOU Guangtian

(State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract For the first time, the fullerenes were applied to butadiene polymerization. The behaviour of butadiene polymerization with novel fullerenes supported neodymium catalyst system were investigated. The effects of polymerization conditions on the catalytic activity were also examined. It revealed that the function of the fullerenes might is a ligand and a supporter and the mole ratio of Al/Nd and C₆₀/Nd. The aging temperature and polymerization temperature had a relatively effect on catalytic activity. The catalyst system showed much better stability in catalytic activity for aging time and aging temperature as compared to general neodymium and nickle catalyst systems.

Key words Fullerenes C₆₀-supported neodymium catalyst, Polybutadiene, Catalytic activity