

聚合物载体-稀土金属络合物的研究

II. 在聚合物载体-钕络合物催化体系下丁二烯的定向聚合*

李玉良 逢束芬 薛大伟** 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文介绍了由苯乙烯-丙烯酸共聚物载体-钕络合物组成的新型丁二烯定向聚合催化体系 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 。研究了该体系的组分、组分比对体系活性的影响,考察了不同烷基铝、聚合物载体-钕络合物的表征参数与催化活性的关系。该体系有良好的活性和定向效应。聚丁二烯的顺式-1,4 结构含量高达 98%。

前文指出,苯乙烯-丙烯酸共聚物(SAAC)载体-钕络合物($\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$)和烷基铝组成的体系 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}-\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3-\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 能聚合共轭双烯^[1]。在此基础上,本文研究了 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 体系对丁二烯的聚合。该体系的活性较前一体系提高了一个数量级(前一体系稀土用量为 1×10^{-5} 克分子/克单体,本体系为 1×10^{-6} 克分子/克单体),高于氯化稀土催化体系(稀土用量为 2×10^{-6} 克分子/克单体)^[2],所得聚丁二烯的顺式-1,4 含量在 98% 以上。

实 验 部 分

$\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 按前文方法合成。本实验采用的载体钕络合物,其粒度在 160 目以下,钕含量为 6.7×10^{-4} 克分子/克载体。丁二烯为聚合级产品,用前经氢氧化钠、分子筛干燥处理。丁二烯的浓度为 10 克/100 毫升。溶剂,己烷,分析纯,用前经活性氧化铝长时间浸泡。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 纯产品。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, 50% 己烷溶液。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, 25% 己烷溶液。 $\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 化学纯。 $\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, 工业品,汽油溶液,浓度为 1.99×10^{-3} 克分子/毫升。

催化剂按聚合物载体-钕络合物、烷基卤化铝、烷基铝顺序加料配制,振荡 30 分钟后,在室温下陈化 18 小时。陈化浓度为 1×10^{-5} 克分子钕/毫升。催化剂的配制和聚合都是在干燥除氧的氩气下进行。

* 1983 年 2 月 8 日收到。

** 吉林大学 1981 年毕业实习生。

聚合物的特性粘数在 30℃ 下, 于甲苯中测定, 用一点法计算. 用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪确定聚合物的微观结构^[3].

结 果 与 讨 论

1. 丁二烯聚合的一般规律

烷基卤化铝、烷基铝对聚合的影响 二乙基氯化铝对聚合的影响见图 1. 在实验条件下, Cl/Nd (克原子比) = 3—4 时, 转化率曲线出现平峰, 即在此范围内, 催化体系的活性无差别, 并不受稀土用量及 Al/Nd 克分子比改变的影响. 可见, 此时形成的活性中心是同一类型的. 值得注意的是, 当 $\text{Cl}/\text{Nd} = 3 \sim 4$ 时, 所得聚丁二烯的特性粘数最小.

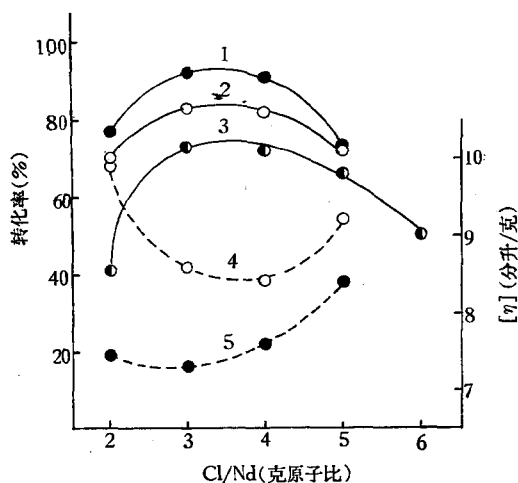


图 1 Cl/Nd 比对聚合的影响

稀土用量(克分子 Nd /克单体): 1, 5-为 1×10^{-6} , $\text{Al}/\text{Nd} = 80$; 2, 4-为 1×10^{-6} , $\text{Al}/\text{Nd} = 50$; 3-为 5×10^{-7} , $\text{Al}/\text{Nd} = 80$; 50℃; 8 小时

——转化率(%); ---- $[\eta]$ (分升/克).

表 1 表明, 烷基卤化铝分子中的卤素对催化体系的活性影响很大. 不同烷基卤化铝的活性顺序为 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. 除 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 使得产物聚丁二烯的特性粘数稍有增加外, 前两者无差异.

表 1 烷基卤化铝对聚合的影响*

类 型	转化率(%)	$[\eta]$ (分升/克)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	92	7.3
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	72	7.3
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	46	8.0

* 稀土用量(克分子 Nd /克单体) = 1×10^{-6} ; $\text{Cl}/\text{Nd} = 3$; $\text{Al}/\text{Nd} = 80$; 50℃; 8 小时.

助催化剂烷基铝不同, 体系的活性差别也很大(表 2). 由三异丁基铝形成的催化体系的活性远远大于二异丁基氯化铝和三乙基铝体系的活性. 但是, 用二异丁基氯化铝得到的产物的特性粘数要低得多. 随着 Al/Nd 比的增加体系的活性迅速提高, 达最大值

表 2 不同烷基铝对聚合的影响*

类 型	转化率(%)	[η](分升/克)
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	92	7.3
Al(i-C ₄ H ₉) ₂ H	34	4.0
Al(C ₂ H ₅) ₃	24	—

* 条件同表 1.

后活性渐趋平稳(图 2). 产物的特性粘数随 Al/Nd 比的增加急剧下降. 这一规律与典型的 Ziegler 催化剂相似.

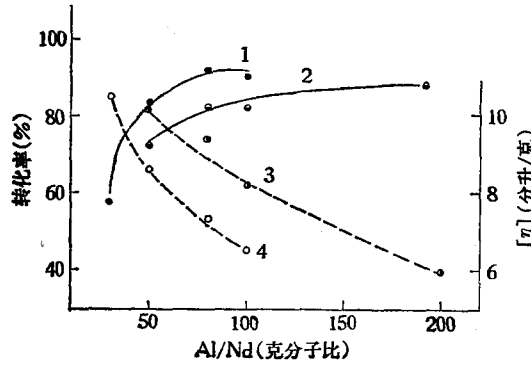


图 2 Al/Nd 比对聚合的影响

稀土用量(克分子 Nd/克单体): 1, 4 为 1×10^{-6} , Cl/Nd = 3; 2, 3 为 5×10^{-7} , Cl/Nd = 4; 50°C; 8 小时. — 转化率(%); ---[η](分升/克)

无论是以 Al(i-C₄H₉)₃ 为助催化剂或以 Al(i-C₄H₉)₂H 为助催化剂,均不影响产物聚丁二烯的微观结构(表 3). 改变烷基卤化铝, Cl/Nd 比或 Al/Nd 比,同样都不使产物的微观结构出现明显差别.

稀土用量对聚合的影响 从表 4 看出,在实验条件范围内,催化体系的活性随钕用量

表 3 烷基铝、烷基卤化铝对聚丁二烯微观结构的影响

烷基铝*	Al/Nd (克分子比)	微观结构(%)			烷基卤化铝**	Cl/Nd (克原子比)	微观结构(%)		
		顺式-1,4	反式-1,4	1,2-			顺式-1,4	反式-1,4	1,2-
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	80	98.8	0.8	0.4	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	3	98.8	0.8	0.4
Al(i-C ₄ H ₉) ₂ H	80	98.0	0.6	1.4	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	3	99.0	0.7	0.3
					Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	3	98.9	0.7	0.4
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	30	99.0	0.6	0.4	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	2	98.8	0.8	0.4
	50	98.7	0.8	0.5		3	98.8	0.8	0.4
	80	98.8	0.8	0.4		4	98.8	0.8	0.4
	100	98.6	0.8	0.6		5	99.0	0.5	0.5

聚合条件同表 1.

* 第三组分采用 Al(C₂H₅)₂Cl;

** 助催化剂采用 Al(i-C₄H₉)₃.

的增加而增大,聚合物的 $[\eta]$ 值却随钕用量的增加而下降。聚合物的微观结构无变化,聚合反应对单体浓度是一级反应(图 3)。聚合有诱导期,这可能由于有机铝化合物缓慢地扩散到聚合物载体催化剂的粒子中,与稀土金属钕逐渐形成活性中心的缘故。用最小二乘法处理图 3 数据,所得聚合速率常数 50°C 时为 7.0×10^{-5} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$ (Nd 用量: 1×10^{-6} 克分子/克单体)和 2.5×10^{-5} 升·克分子 $^{-1}$ ·秒 $^{-1}$ (Nd 用量: 5×10^{-7} 克分子/克单体)。

表 4 稀土用量对聚合的影响

Nd 用量(克分子/ 克单体) $\times 10^7$	转 化 率 (%)	$[\eta]$ (分升/克)	微观结构(%)		
			顺式-1,4	反式-1,4	1,2-
2	43	—	—	—	—
5	73	9.2	99.1	0.5	0.4
8	82	8.5	99.0	0.5	0.5
10	92	7.3	98.8	0.8	0.4

Cl/Nd = 3, Al/Nd = 80; 50°C ; 聚合 8 小时。

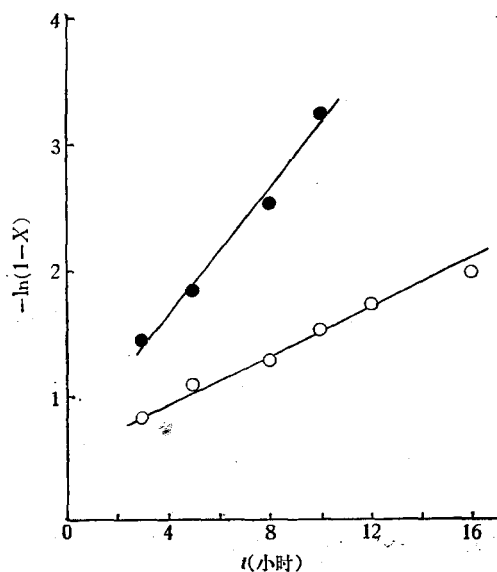


图 3 丁二烯在己烷溶液中的聚合

稀土用量(克分子 Nd/克单体): 1. 1×10^{-6} , Cl/Nd = 3, Al/Nd = 80;
2. 5×10^{-7} , Cl/Nd = 4, Al/Nd = 80; 50°C 。

2. 共聚物载体-钕络合物的表征参数与催化活性之间的关系

从表 5 看出,在实验条件下,共聚物载体-钕络合物所含稀土金属的多少与活性有直接关系。随着钕含量的增多($5.1-6.7 \times 10^{-4}$ 克分子 Nd/克载体)活性增大。为了了解其原因,通过分析试验数据,计算了载体上游离羧基的量(每克载体含游离羧基功能团的克分子数)及其与结合在载体上的金属钕量(每克载体含金属钕的克分子数)的比值。当比值为 1.8 时,不同聚合时间的转化率都比 1.1 时的相应时间的转化率大。我们推测,这可

表 5 共聚合物载体-钕络合物的表征参数与催化活性之间的关系

粒度(目)	功能团含量		结合金属的含量		游离功能团 克分子/克	聚合 时间 (小时)	转化率(%)	[η] (分升/克)	微观结构(%)		
	重量(%)	10^4 克分子/克	克分子/ 克分子功能团	10^4 克分子/克					顺式-1,4	反式-1,4	1,2-
*160 以下	14.3	32	0.21	6.7	1.8	5	84	6.5	98.8	0.8	0.4
						8	92	7.3	98.8	0.8	0.4
						10	96	7.3	98.8	0.7	0.5
**160 以下 振 10 小时	9.5	21	0.24	5.1	1.1	5	78	7.1	98.6	0.8	0.6
						8	82	6.6	98.7	0.7	0.6
						10	88	7.8	98.8	0.8	0.4
160 以下振 20 小时	14.3	32	0.21	6.7	1.8	8	15	—	—	—	—
						8	4	—	—	—	—

* 稀土用量(克分子/克单体) $=1 \times 10^{-6}$, Cl/Nd $=3$, Al/Nd $=80$, 聚合温度: 50°C;** 稀土用量(克分子/克单体) $=1 \times 10^{-6}$, Cl/Nd $=4$, Al/Nd $=80$, 聚合温度: 50°C.

能由于比值大时,即载体上游离羧基较多,减少了苯环的空间位阻作用,便于烷基铝和钕形成活性中心,从而提高了体系的活性。

共聚物载体-钕络合物经振动磨处理后,不仅没有提高催化体系的活性,反而大幅度下降。例如,载体-钕络合物经振磨 20 小时后,体系基本上失去了活性。初步认为这一现象系由于载体-钕络合物经振磨之后,其孔隙受到紧缩或破坏,载体上的钕难于和烷基铝接触,导致活性中心不易生成所致。有趣的是,将配制于陈化管中严重失活的催化剂在 50°C 的恒温水槽内加热一段时间,然后冷却至室温,再用于聚合反应,其催化活性又得到明显恢复,如图 4 所示。催化剂受热 1 小时,丁二烯的转化率急剧上升,所得产物聚丁二烯的 $[\eta]$ 也迅速达到峰值。此后,随着加热时间的延长,转化率继续有所上升,而 $[\eta]$ 却陡然下降。这可能与催化剂在没有受热之前,只在载体表面上的钕形成了活性中心所以催化活性很低,特性粘数也比一般条件下的高。催化剂受热后加速了烷基铝向载体内部的扩散和进攻能力,使活性中心的浓度增加,从而催化活性得到了相当充分的恢复。产物 $[\eta]$ 的出现峰值,即与活性中心增加有关,也可能与随着加热时间的延长,进入载体内部的烷基铝数量不断增加,除了生成活性中心外,多余的烷基铝参与了链转移反应有关。

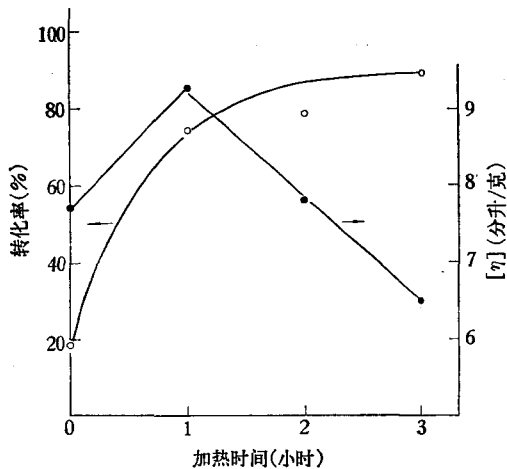


图 4 丁二烯的转化率与加热处理失活催化剂的时间的关系
 稀土用量(克分子Nd/克单体) $=1 \times 10^{-6}$, Cl/Nd = 4, Al/Nd = 80; 50°C; 12 小时。

参 考 文 献

- [1] 李玉良,李雪华,逢东芬,欧阳均,功能高分子学术报告会预印集,中国昆明, 1981, 109.
- [2] Yang Ji Hua Tsutsui, M., Chen Zonghan., Bergbreiter, David E., *Macromolecules*, 1982 15(2), 230.
- [3] 于宝善,分析化学, 1974,(2), 311.

RESEARCH ON POLYMER-SUPPORTED RARE-EARTH METAL COMPLEXES II. THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH THE CATALYTIC SYSTEM OF POLYMER-SUPPORTED NEODYMIUM COMPLEX

LI Yuliang, PANG Shufen, XUE Dawei and OUYANG Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

A new catalyst system composed of neodymium complex supported on styrene-acrylic acid copolymer (SAAC) $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ for the stereospecific polymerization of butadiene is described. The effects of the components, the component ratio, the different alkylaluminium halides, as well as alkylaluminums and the characterization parameters of polymer-supported neodymium complex on its activity have been studied. It shows that the system possesses good activity and high stereospecificity giving pol polybutadiene with 98% cis-1, 4 content.