

铁体系催化丁二烯聚合的研究

II. $\text{FeCl}_3-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -含氮配位体系聚合丁二烯*

刘国智 王凤江

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了 $\text{FeCl}_3-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -含氮配位体系对丁二烯聚合的催化活性。含一个氮的化合物对该体系聚合丁二烯的催化活性没有显著的提高。能与 Fe 形成五员螯合环的含氮化合物对活性提高有以下次序：邻啡罗啉 $> 2, 2'$ -联吡啶 $\gg$ 乙二胺或四甲基乙二胺。详细研究了 $\text{FeCl}_3-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -邻啡罗啉体系聚合丁二烯的规律，该体系可以得到中乙烯基聚丁二烯。提出了丁二烯聚合的反应机理。

用三乙酰基丙酮铁和三乙基铝为催化剂聚合丁二烯仅能得到低聚物^[1]。后来有人报道在不同的铁体系中加入 $(\text{RO})_3\text{P}$ ^[2]， H_2O ^[3] 或吡啶^[4] 能得到不同结构的聚丁二烯，但催化活性很低。近年来，Swift^[5]、Throckmorton^[6,7] 和章哲彦^[8,9] 等分别采用不同的含氮或含硫的双齿形配位体得到了活性较高的丁二烯聚合催化剂。我们在文献[10]中报道了 Et_2FeL_2 [L 为邻啡罗啉 (Phen) 或 2, 2'-联吡啶 (dipy)] 对丁二烯聚合的催化活性。然而，与通用的丁二烯聚合催化剂(镍或钴体系)相比较，这些催化剂的活性是很低的。

通常，活性高的 Ziegler-Natta 催化剂多数含有卤素。因此我们研究了以 FeCl_3 为主催化剂的催化体系聚合丁二烯，成功地找到一种络合剂可以与 FeCl_3 形成络合物而溶于甲苯中，研究了不同含氮配位体对催化体系的影响，从而得到一种高活性的、使丁二烯聚合为中乙烯基聚丁二烯的新催化体系。

实 验 部 分

1. 原料

无水三氯化铁 (Fe): 由铁屑和氯气反应制备，经升华提纯； $(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ (Al): 工业产品经蒸馏；丁二烯 (丁): 经活性氧化铝处理；加氢汽油: 经浓硫酸、稀碱及水洗，无水氯化钙干燥后蒸馏，浸泡在活性氧化铝中；其余为市售分析纯试剂。

2. 聚合反应

把称量的 FeCl_3 置于干燥充氮的封管中，加入少量络合剂和少量甲苯。待 FeCl_3 溶解

* 1983年5月4日收到。

后,用甲苯稀释成为所需浓度的 FeCl_3 -甲苯溶液。含氮化合物用甲苯配成浓度为 0.0185 摩尔/升的溶液。 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 用加氢汽油配成浓度为 0.37 摩尔/升的溶液。将丁二烯溶解在加氢汽油中,浓度为 1.85 摩尔/升。在干燥充氮的聚合瓶中加入 0.01 升丁油溶液,按含氮化合物、 FeCl_3 和 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 顺序加入催化剂,放在恒温水浴中聚合。用含 1% 防老剂(2,6-二叔丁基对甲基苯酚)的乙醇溶液终止聚合,聚合物干燥后称重并计算收率。

3. 聚合物分析

聚合物的 $[\eta]$ 和微观结构按文献 [10] 方法测定。

结果与讨论

1. 含氮配位体对催化活性的影响

若不加入配位体, FeCl_3 -($i\text{-C}_4\text{H}_9$) $_3\text{Al}$ 体系聚合丁二烯的催化活性很低。当 $\text{Fe}/\text{丁}$ 为 5×10^{-4} , $\text{Al}/\text{丁}$ 为 7.0×10^{-3} 时,聚合时间 5 小时,聚合物收率仅为 10% 左右。聚合温度较低 (0°C) 时,能顺利反应; 30°C 时,体系出现沉淀而不聚合,说明活性中心不稳定,高温时有分解现象。

在体系中加入丙烯腈、苯胺和吡啶等含一个氮的化合物为配位体时,没有明显的提高催化活性。例如吡啶做配位体时,催化剂用量为 $\text{Fe}/\text{丁}=5.0 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{丁}=7.0 \times 10^{-3}$, 聚合物的最高收率为 18%; 用乙二胺和四甲基乙二胺等含二个氮的化合物为配位体时,催化活性稍有提高。Phen 和 dipy 可以使催化活性大大提高,其主催化剂用量降低一个数量级 ($\text{Fe}/\text{丁}=3.0 \times 10^{-5}$), 聚合物最高收率分别可达 97 和 50% (见图 1)。

由以上的实验结果可见,添加含一个氮的化合物, FeCl_3 -($i\text{-C}_4\text{H}_9$) $_3\text{Al}$ 体系的催化活性没有明显提高。Phen、dipy、乙二胺和四甲基乙二胺虽然都是含二个氮并可以与 Fe 形成五员螯合环的,但是前二者比后二者的催化活性高得多,其中又以 Phen 的活性最高:

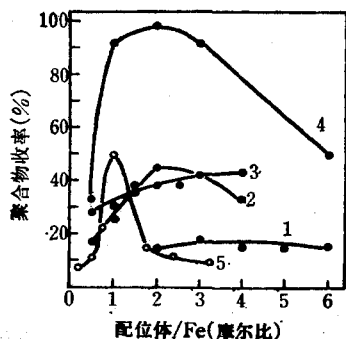


图 1 配位体对丁二烯聚合的影响

1—吡啶; 2—乙二胺; 3—四甲基乙二胺; 4—Phen; 5—dipy. 聚合条件: 1、2、3 曲线为 $\text{Fe}/\text{丁}=5.0 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{丁}=7.0 \times 10^{-3}$; 4、5 曲线为 $\text{Fe}/\text{丁}=3.0 \times 10^{-5}$, $\text{Al}/\text{丁}=2.0 \times 10^{-3}$; 30°C ; 5 小时。

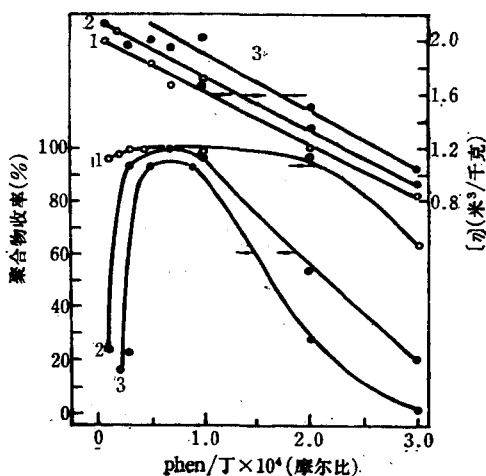


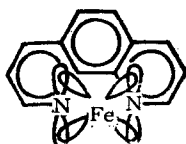
图 2 Phen 用量对聚合物收率及特性粘数的影响

聚合条件: 1— $\text{Fe}/\text{丁}=5.0 \times 10^{-5}$; 2— $\text{Fe}/\text{丁}=3.0 \times 10^{-5}$; 3— $\text{Fe}/\text{丁}=2.0 \times 10^{-5}$; $\text{Al}/\text{丁}=2.0 \times 10^{-3}$; 0°C , 5 小时。

Phen > dipy > 乙二胺或四甲基乙二胺

可以认为,对提高催化活性有显著效果的含氮配位体有以下特点:(1)含有二个氮原子,能与 Fe 形成五员或六员螯合环;(2)为共轭分子即与 Fe 配位的氮原子是不饱和的。

以 Phen 为例,它能与 Fe 形成非常稳定的五员螯合环。当 phen 与 Fe 螯合时,形成 Fe-N 配价键,同时形成反馈 π 键。反馈 π 键的形成可以使螯合环及配位体的芳环成为一个大共轭体系(如图所示),使活性中心的稳定性增加而催化活性得到提高,由此可知,能与活性中心形成螯合环的含氮化合物,其共轭效应大时,对活性中心的稳定化作用愈大,则催化活性提高愈显著。



2. $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al-phen}$ 体系聚合丁二烯

(1) Phen 用量的影响 当 Fe/丁为 5.0×10^{-5} 时, Phen/丁在 $2.0-2.5 \times 10^{-5}$ 范围内有较高的聚合物收率。FeCl₃ 用量降低, Phen 在较窄的用量范围内保持高的催化活性。Fe/丁为 2.0×10^{-5} 时, Phen/丁在 $0.5-1.0 \times 10^{-4}$ 范围内有较高的活性(图2)。从图2可见, Phen 用量增加,聚丁二烯的 $[\eta]$ 下降,从 2.0 下降到 $0.9 \text{ 米}^3/\text{千克}$ 左右。曲线前半段聚合物收率随 Phen 用量增加而提高,聚合物 $[\eta]$ 下降,可能是由于 Phen 用量增加,体系中活性中心增多之故; Phen 多量时聚合物收率下降而 $[\eta]$ 继续降低,则可能是 Phen 阻碍丁二烯对活性中心的配位,使增长中的活性链终止的结果。

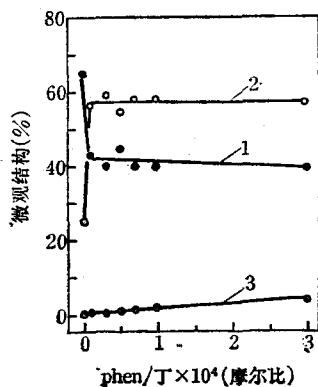


图3 Phen 用量对聚丁二烯微观结构的影响
1—顺-1,4; 2—1,2-; 3—反-1,4。聚合条件: Fe/丁 $= 3.0 \times 10^{-5}$; Al/丁 $= 2.0 \times 10^{-3}$; 不加配位体的: Fe/丁 $= 1.0 \times 10^{-5}$; Al/丁 $= 1.6 \times 10^{-2}$; 0°C; 5小时。

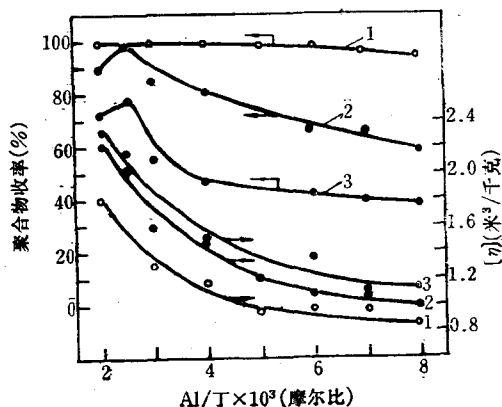


图4 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 用量对聚合物收率及特性粘数的影响
聚合条件: Fe/丁为 1— 5.0×10^{-5} ; 2— 3.0×10^{-5} ; 3— 2.0×10^{-5} ; phen/丁 $= 5.0 \times 10^{-5}$; 0°C; 5小时。

不加任何配位体, $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 体系聚合得到的聚丁二烯具有较高的顺-1,4 结构(74.4%), 1,2-结构为 25.0%。加入 Phen 后,聚合物的微观结构有较大的改变。顺-1,4 结构下降至 40—44%, 而 1,2-结构增加到 56—59% (见图3)。在没有配位体存在下,丁二烯顺式配位的机会较多;加入 Phen 后,由于 Phen 与 Fe 形成螯合物而占据了活

性中心的空轨道,不利于单体的顺式配位,导致顺-1,4 结构降低,1,2-结构增加。

(2) $(i-C_4H_9)_3Al$ 用量的影响 Al 用量不同,对催化活性及聚合物的 $[\eta]$ 均有影响(见图4)。 $Fe/丁$ 为 5.0×10^{-5} 时, $Al/丁$ 在 $2-8 \times 10^{-3}$ 范围内有高的催化活性。 Fe 用量降低,则 Al 用量在较窄的范围内有较高的活性。 $Fe/丁$ 为 3.0×10^{-5} 时, $Al/丁$ 在 $2.0-4.0 \times 10^{-3}$ 内,聚合物收率为 80% 以上。 Al 用量增加,聚合物的 $[\eta]$ 从 2.0—2.2 降到 0.9—1.1 米³/千克。烷基铝在聚合过程中是起到一定的链转移作用的。

Al 用量不同,聚合物微观结构有差别。用量少时,1,2-结构为 60% 左右,顺-1,4 结构为 35—37%; 用量多时,1,2-结构下降到 50% 左右,顺-1,4 结构增加到 45%,反-1,4 结构基本不变(见图 4)。这是由于烷基铝用量大时要与活性中心上的 $Phen$ 作用,使其空出轨道而有利于丁二烯顺-1,4 聚合。

(3) 温度对聚合反应的影响 温度升高,聚合活性要下降(见表 1)。温度对聚丁二烯的微观结构的影响是显著的,0℃ 聚合几乎没有反-1,4 结构; 50℃ 时反-1,4 结构增至 7.5%; 1,2-结构随温度的升高而减少,顺-1,4 结构则随温度升高而增加。温度升高,聚合物的 $[\eta]$ 降低。

表 1 温度对聚合反应、聚合物微观结构和 $[\eta]$ 的影响*

编 号	聚合温度 (℃)	聚合物收率 (%)	$[\eta]$ (米 ³ /千克)	微 观 结 构(%)		
				顺-1,4	1,2-	反-1,4
1	0	98	2.15	42.9	56.3	0.8
2	30	89	1.60	46.70	48.5	4.8
3	50	40	1.23	50.6	41.9	7.5

* $Fe/丁=3.0 \times 10^{-5}$; $Al/丁=2.0 \times 10^{-3}$; $Phen/丁=5.0 \times 10^{-2}$; 聚合时间 5 小时。

(4) 聚合机理的探讨 按照 Medeja 等^[11]的方法制备 $FeCl_2 \cdot (phen)_2$ 。该络合物和 $(i-C_4H_9)_3Al$ 用于丁二烯聚合时,其催化活性、聚合体系的颜色及聚合物的微观结构都与 $FeCl_3-(i-C_4H_9)_3Al-Phen$ 体系得到的结果相似(表 2)。可以想到这两个体系的活性中心是一样的,作者在研究 Et_2FeL_2 对丁二烯聚合的催化活性时曾提出^[10],在聚合中真正的活性

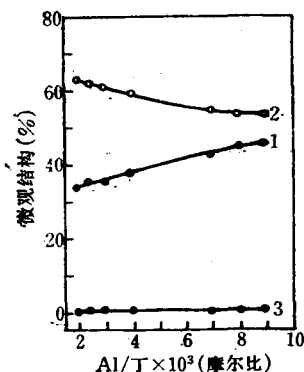


图 5 $(i-C_4H_9)_3Al$ 用量对聚合物微观结构的影响

1—顺-1,4; 2—1,2-; 3—反-1,4; 聚合条件: $Fe/丁=3.0 \times 10^{-5}$; $Phen/丁=5.0 \times 10^{-2}$; 0℃; 5 小时。

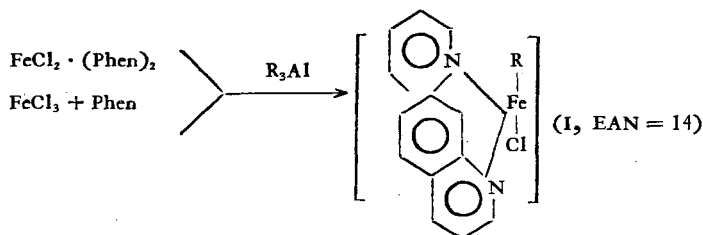
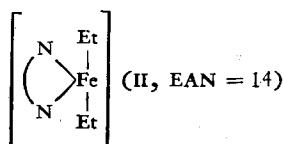


表 2 $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{Phen})_2 + (\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 聚合丁二烯的结果*

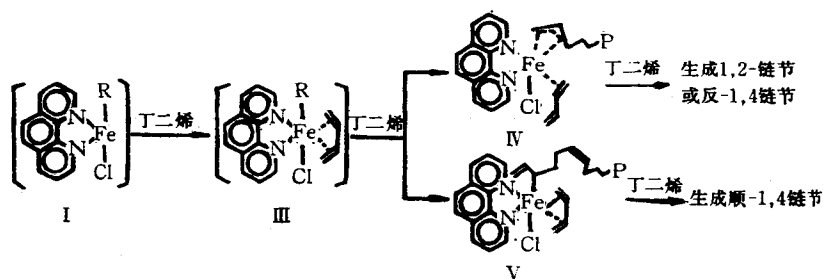
编 号	Al/Fe (摩尔比)	聚合物收率 (%)	$[\eta]$ (米 ³ /千克)	微 观 结 构(%)		
				顺-1,4	1,2-	反-1,4
1	20	50.7	13.7	40.9	41.7	17.4
2	25	77.9	12.6	34.6	42.2	22.9
3	30	81.8	11.0	36.8	40.3	22.9

* 聚合条件: $\text{Fe}/\text{丁}=5.0 \times 10^{-2}$; 时间5小时, 0°C .

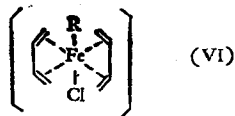
中心是有效原子数 (the effective atomic number, 简称 EAN) [12] 为 14 的 II, I 和 II 的差别在于 I 上的铁原子与一个吸电子的氯原子连接, 从而有利于双烯烃的配位. 这也许就是



FeCl_3 体系的催化活性比 Et_2FeL_2 高得多的原因. 配位体对活性中心的稳定作用实质上和对烷基铁衍生物的稳定作用相同. phen 与铁络合的能力最强, 容易形成比较稳定的 I (EAN = 14). 丁二烯对它不断地进行如下的配位, 插入反应而实现链增长:



由于丁二烯配位方式不同, 可以得到顺-1,4 结构或 1,2-结构 [13]. 当体系中不存在配位体时, 活性中心只有靠丁二烯的络合来稳定.



而丁二烯的络合能力很弱, 温度升高时活性中心便分解产生沉淀. 故聚合反应只能在比较低的温度下才能进行, 且催化活性很低, 同时在活性中心上总有双配位的丁二烯存在, 因而聚合物中顺-1,4 链节处于优势地位.

致谢: 本所测试中心红外组测定聚合物结构, 许肖龙同志给予热情帮助, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] Hidai, M., Uchida, Y. and Misono, A., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1965, 38, 1243.
- [2] 高桥大, 山口宗明, 椎原庸, 特许公报, 昭 45—11154.
- [3] 市川光男, 竹内安正, 栗田久美, 木村章, 特许公报, 昭 45—872.
- [4] 杉浦正太郎, 上野治夫, 高野实, 相川秀之, 特许公报, 昭 44—2234.
- [5] Swift, H. E., Bozik, J. E. and Wu, C. Y., *J. Catal.*, 1970, 17, 331.
- [6] Throckmorton, M. C., *U. S. Pat.*, 3936432, 1974.
- [7] Throckmorton, M. C., *U. S. Pat.*, 4168244, 1976.
- [8] 章哲彦, 张洪杰, 马惠敏, 吴越, 催化学报, 1980, (1), 221.
- [9] 章哲彦, 张洪杰, 马惠敏, 吴越, 催化学报, 1982, (3), 1.
- [10] 刘国智, 王凤江, 高分子通讯, 1984, (2), 149.
- [11] Madeja, K., Wilke, W. and Schuidt, S., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1966, 346, 306.
- [12] Tolman, C. A., *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1, 337.
- [13] 古川淳二, “遷移金属触媒重合”, 化学同人, 1972, 104.

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

II. The Polymerization of Butadiene with Catalyst System of $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ - Ligand Containing Nitrogen

LIU Gouzhi and WANG Fengjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

It was found that the addition of compounds containing one nitrogen atom, such as pyridine, does not raise the catalytic activity in the polymerization of butadiene for the system of $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, and that the compounds containing two nitrogen atoms can increase the activity in the following order: 1, 10-phenanthroline > 2, 2'-dipyridyl > ethylenediamine or tetramethyl ethylenediamine. The polymerization of butadiene in the presence of $\text{FeCl}_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -phenanthroline have been studied in more detail. A possible mechanism is proposed.