

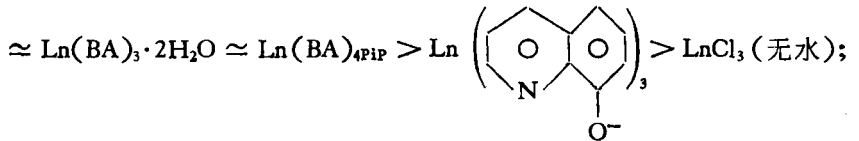
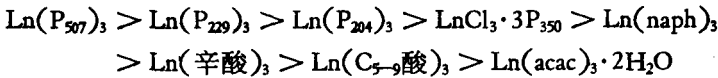
研究简报

## 几种稀土定向聚合催化剂的活性\*

逢束芬 扈晶余 杨继华 欧阳均

(中国科学院长春应用化学研究所)

在用不同稀土催化剂定向聚合异戊二烯时,发现催化剂的活性有如下顺序<sup>[1]</sup>:



其中  $\text{Ln}(\text{P}_{507})_3$  的活性居于首位,而无水氯化稀土最差。但添加少量乙醇后,我们发现催化活性改变很大,所得结果如图1。

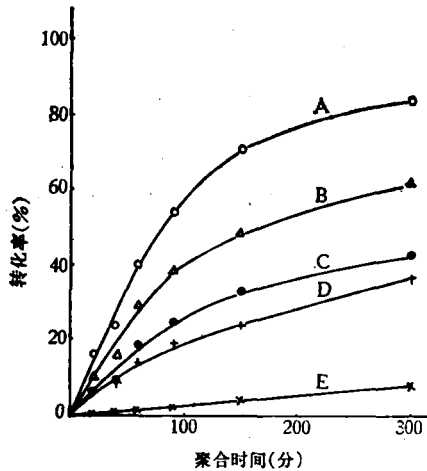


图1 几种稀土催化剂对异戊二烯聚合的活性

A:  $\text{NdCl}_3\text{-EtOH-AlEt}_3$ ; B:  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ;  
C:  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(\text{Et}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3)$ ; D:  $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ;  
E:  $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ .

聚合条件:  $\text{Nd}/\text{M} = 1.5 \times 10^{-4}$  (克分子/克);  $\text{Al}/\text{Nd} = 25$  (克分子比);  
M = 异戊二烯;  $[\text{M}] = 100$  (克/升);  $\text{EtOH}/\text{Nd} = 4$  (克分子比);  
Cl/Nd = 3 (克原子比); 温度:  $50^\circ\text{C}$   
 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  中含  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}20\%$ .

\* 1981年1月25日收到。

显然, 添加醇的氯化钕催化体系的活性是很高的。为进一步考察催化剂的活性, 我们又用膨胀计法测定几种催化体系对丁二烯的聚合活化能, 所得结果见表 1。

表 1

催化体系	活化能(千焦耳/克分子)
NdCl <sub>3</sub> -EtOH-Al(i-Bu) <sub>3</sub> ,	47.3
Nd(P <sub>307</sub> ) <sub>3</sub> -Al(i-Bu) <sub>2</sub> Cl-Al(i-Bu) <sub>3</sub> ,	56.5
NdCl <sub>3</sub> ·3P <sub>350</sub> -Al(i-Bu) <sub>3</sub> ,	58.6
Nd(naph) <sub>3</sub> -Al(i-Bu) <sub>2</sub> Cl-Al(i-Bu) <sub>3</sub> ,	62.0
NdCl <sub>3</sub> -EtOH-AlEt <sub>3</sub> ,	45.2
Nd(P <sub>307</sub> ) <sub>3</sub> -Al(i-Bu) <sub>2</sub> Cl-AlEt <sub>3</sub> ,	63.3
NdCl <sub>3</sub> ·3P <sub>350</sub> -AlEt <sub>3</sub> ,	75.0
Nd(naph) <sub>3</sub> -Al(i-Bu) <sub>2</sub> Cl-AlEt <sub>3</sub> ,	*

\* 在实验条件下, 反应太慢, 不能测出。

聚合条件: [Nd] = 1.9 × 10<sup>-4</sup> (克分子/升), Al/Nd = 20(克分子比),

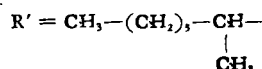
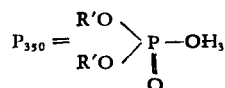
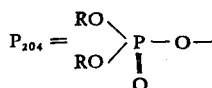
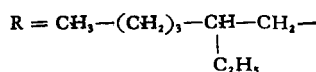
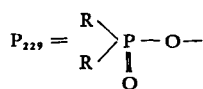
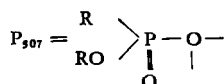
EtOH/Nd = 4 (克分子比), Cl/Nd = 3(克原子比)

[M] = 0.56(克分子/升), 温度: 10-40℃。

由表可见, NdCl<sub>3</sub> + EtOH-AlEt<sub>3</sub> 体系对丁二烯的聚合活化能最低, 所以聚合活性最高。

绝大多数的 Ziegler-Natta 型催化剂都以含有卤素作为具有催化活性的必要条件, NdCl<sub>3</sub> 本身含有卤素, 满足了这一要求, 而 Nd(P<sub>307</sub>)<sub>3</sub>, Nd(naph)<sub>3</sub> 两种催化剂都不含卤素, 故需先进行配位体与卤素的交换, 所以活性较低。NdCl<sub>3</sub>·3P<sub>350</sub> 虽然含有卤素, 但活性较差, 可能与 P<sub>350</sub> 和 ROH 的给电子性质及立体效应等因素不同有关。

注: Ln-去镧混合稀土元素



naph = 环烷酸根

acac = 乙酰基丙酮基

BA = 苯甲酰基丙酮基

H<sub>pip</sub> = 六氢吡啶

## 参 考 文 献

- [1] 庞德仁, 中国科学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, (1980), 70 页。

## THE ACTIVITY OF SEVERAL STEREOSPECIFIC CATALYSTS OF LANTHANIDE

Fen Shufen, Hu Jingyu, Yang Jihua, Ouyang Jun  
(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

By comparison of the activity of several lanthanide catalysts for stereospecific polymerization of isoprene it was found that  $\text{NdCl}_3\text{-EtOH-AlR}_3$  system is the most active one. Its polymerization activation energy for butadiene is the least. The result was explained.