

## 聚合物载体-稀土金属络合物的研究

### VI. 聚合物载体-钕络合物对丁二烯聚合的催化活性\*

刘光冬\*\* 李玉良\*\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

#### 摘 要

红外光谱研究表明, 苯乙烯-丙烯酸共聚物载体-钕络合物具有双配位的羧酸根结构,  $\text{Nd}-\text{O}$  键富有共价性。考察了载体钕络合物催化丁二烯聚合的一般规律, 载体钕络合物的组成与聚合活性的关系。在溶剂 THF 或二氧六环的存在下制得的苯乙烯-丙烯酸共聚物最适宜于合成高活性的载体钕络合物。功能团  $-\text{COOH}$  含量大约 12%, 金属钕含量与功能团含量摩尔比在 0.20 左右的载体钕络合物催化活性最佳。

**关键词** 丁二烯、聚合、稀土、载体催化剂

1980 年以来我们<sup>[1-3]</sup>报道了用于双烯烃聚合的聚合物载体-金属 ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ln}$ ) 络合物催化剂。这一类催化剂具有很高的催化活性和定向效应。众所周知, 在烯烃络合催化聚合中, 催化剂活性中心的效率受到过渡金属的性质、价态和联结过渡金属配位体的种类的影响, 受到有机金属铝化合物的类型和催化剂形态的影响。有效地调节这些参数将导致新型高活性催化剂的出现。与小分子金属催化剂相比较, 高分子金属催化剂由于受配位体高分子化合物的影响, 催化剂活性中心金属离子的周围环境发生了新的变化, 因此它具有小分子金属催化剂不具备的性质和功能。本文研究了以苯乙烯-丙烯酸共聚物为配位体的聚合物载体-钕络合物的性质、组成及其与催化丁二烯聚合的活性关系。

## 实 验 部 分

### 1. 试剂和原料

苄基氯为化学纯, 简单蒸馏后使用。甲苯为分析纯, 用前经钾钠加热回流脱水。己烷为工业纯, 用前经活性氧化铝干燥处理。氯化钕 ( $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和乙酸钕分别按文献 [6] 和 [7] 制备。三乙基铝和三异丁基铝为 Fluka AG 产品。二乙基氯化铝和二异丁基氯化铝为 Merk 产品。丁二烯为聚合级产品, 用前经氢氧化钠, 分子筛干燥处理。苯乙烯-丙烯酸共聚物 (SAAC) 分别按 A 法<sup>[8]</sup> 和 B 法<sup>[9]</sup> 制备。

\* 国家自然科学基金资助项目; \*\* 现在广州市涂料研究所; \*\*\* 通讯联系人; 本刊 1988 年 8 月 30 日收到。

2. 苯乙烯-丙烯酸共聚物载体-钕络合物 (SAAC · Nd) 的合成

将氯化钕的甲醇溶液加入共聚物的丁酮溶液中。在室温搅拌下，向此混合溶液滴加氨水的丁酮溶液，滴加完毕，继续反应 1 小时。产物不溶于反应介质，直接过滤。用蒸馏水洗至滤液中无氯离子为止，于 60℃ 真空干燥 48 小时。

改变 Nd/—COOH 摩尔比可得到不同钕含量的聚合物载体-钕络合物。将此络合物灼烧后，以络合滴定法测定络合物中的钕含量。聚合物载体及其金属 (Na, Nd) 络合物的红外光谱以 KBr 压片用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪记录。

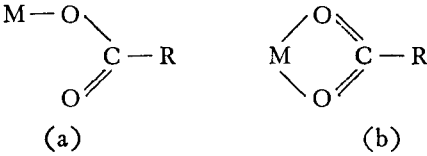
聚合与聚合物的结构分析见先前报道的方法<sup>[4]</sup>。

结果与讨论

1. 聚合物载体-钕络合物的特点

对载体 SAAC 与 NdCl<sub>3</sub> 的反应产物的元素分析表明，在所得产物中不存在 Cl。我们初步认为，NdCl<sub>3</sub> 中的氯与载体的羧酸根交换，生成以 Nd 为交联点的 SAAC · Nd 络合物。络合物的形成提高了共聚物 SAAC 的热稳定性(表 1)。

SAAC · Nd 的红外光谱(图 1)表明，由于聚合物载体-钕络合物的形成出现了新的属于—COO<sup>-</sup> 基团的不对称伸展振动吸收谱带和对称伸展吸收谱带。这与小分子羧酸稀土络合物的红外光谱相类似。稀土与羧酸的络合物有两种可能的结构<sup>[10-14]</sup>：



谱带  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  相接近符合双配位键 (b)，相距较远为单配位键 (a)。众所周知，M—O 键共价性的增加总是伴随着  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  谱带频率的降低和  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  谱

表 1 SAAC 与 SAAC · Nd 的热分解温度\*

| 化合物       | —COOH 含量**<br>(摩尔/克)×10 <sup>4</sup> | Nd 含量<br>(摩尔/克)×10 <sup>4</sup> | 分解温度(℃) |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|---------|
| SAAC      | 26.5                                 |                                 | 276     |
| SAAC · Nd | 26.5                                 | 3.98                            | 284     |
|           | 26.5                                 | 5.15                            | 283     |
|           | 26.5                                 | 6.10                            | 284     |
|           | 26.5                                 | 6.85                            | 285     |
|           | 35.4                                 | 5.95                            | 284     |

\* 用 DGS-2 热重分析仪测定； \*\* 每单位载体 SAAC 中含—COOH 摩尔数。

表 2 SAAC · Na 和 SAAC · Nd 的振动频率  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  和  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  的比较

| 络合物       | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$<br>cm <sup>-1</sup> | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$<br>cm <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$<br>cm <sup>-1</sup> |
|-----------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|
| SAAC · Na | 1576                                                | 1418                                               | 158                             |
| SAAC · Nd | 1550                                                | 1426                                               | 124                             |

表3 不同稀土络合物催化体系对丁二烯聚合的影响\*

| 催 化 体 系                                                                                                                                    | Nd/J<br>(摩尔/克)<br>$\times 10^7$ | Cl/Nd<br>(摩尔比) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| SAAC · Nd-PhCH <sub>2</sub> Cl-Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>                                                           | 2                               | 3.5            |
|                                                                                                                                            | 3                               | 3.5            |
|                                                                                                                                            | 3                               | 3.5            |
| SAAC · Nd-PhCH <sub>2</sub> Cl-Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                                                             | 3                               | 3.5            |
| SAAC · Nd-PhCH <sub>2</sub> Cl-Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H                                                         | 3                               | 3.5            |
| Nd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl-Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> | 6                               | 3.0            |
| Nd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -PhCH <sub>2</sub> Cl-Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>                               | 6                               | 3.0            |

聚合条件: 单体丁二烯(丁)浓度, 10g/100mL 己烷; 催化剂陈化浓度,  $1 \times 10^{-3}$  mol/mL 甲苯; 50°C, 6h.

\* 乙酸铈体系数据来自于广谦实验.

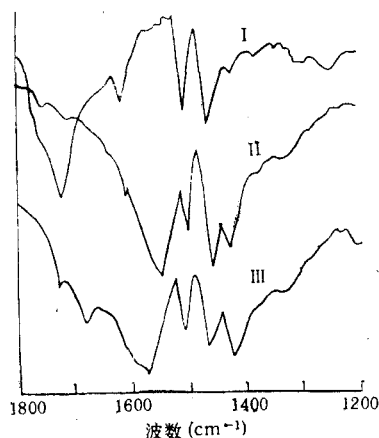


图1 SAAC, SAAC · Nd 和 SAAC · Na 的红外光谱

I. SAAC, II. SAAC · Nd, III. SAAC · Na

带频率的增加。从表2的数据可以看出, 聚合物载体-铈络合物的光谱谱带  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  和  $\nu_s(\text{COO}^-)$  相接近。我们推断, 聚合物载体-铈络合物具有双配位的羧酸根结构,  $\text{Nd}-\text{O}$  键富有共价性。对用于共轭双烯聚合的三元稀土催化体系, 通过烷基卤化铝中的氯与稀土环烷酸盐中羧基的交换使稀土离子带有卤离子, 这是形成活性中心的必要条件之一<sup>[15-17]</sup>。聚合物载体-铈络合物中,  $\text{Nd}-\text{O}$  键的共价性使得这种交换反应易于进行。这一点从聚合物载体-铈络合物对丁二烯聚合有较高的催化活性得到充分的证明(表3)。Петров 等<sup>[18]</sup>通过稀土丙酸盐的红外光谱研究指出, 从稀土乙酸盐过渡到丙酸盐  $\text{Ln}-\text{O}$  键的特点没有本质的改变, 键的共价性不大。从表3数据可以清楚地看出, 乙酸铈的催化活性很低。显然, 这与乙酸铈的  $\text{Nd}-\text{O}$  键的共价性不大有着直接关系。图2和3表明了体系 SAAC · Nd-PhCH<sub>2</sub>Cl-Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 的活性与组分用量的关系。苄基氯用量在较大的范围内, Cl/Nd 摩尔比从3到6, 体系的活性都处于较高的区域。在此区域内得到的聚合物的特性粘数最小。随着 Al/Nd 摩尔比的增加, 体系的活性增大, 达到一定值

| Al/Nd<br>(摩尔比) | 转化率<br>(%) | [ $\eta$ ]<br>(分升/克) | 聚丁二烯的微观结构(%) |        |     |
|----------------|------------|----------------------|--------------|--------|-----|
|                |            |                      | 顺式-1,4       | 反式-1,4 | 1,2 |
| 200            | 88         | 8.5                  | 98.6         | 0.9    | 0.5 |
| 200            | 94         | 6.3                  | 98.6         | 0.9    | 0.5 |
| 100            | 82         | 9.4                  | 98.5         | 0.8    | 0.7 |
| 200            | 78         | 6.5                  | 98.2         | 1.0    | 0.8 |
| 200            | 66         | 4.9                  | 98.1         | 1.0    | 0.9 |
| 100            | 4          | 6.2                  | 98.7         | 1.0    | 0.3 |
| 100            | 2          | —                    | —            | —      | —   |

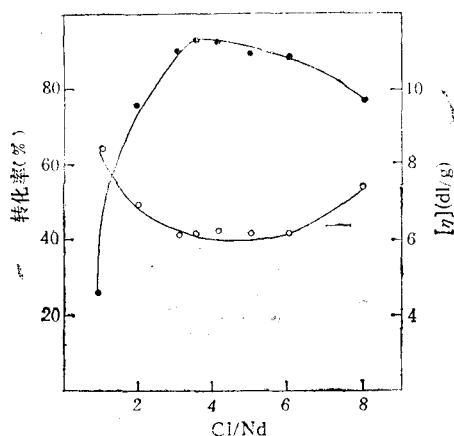


图2 Cl/Nd 比对丁二烯聚合的影响  
聚合条件见表3。

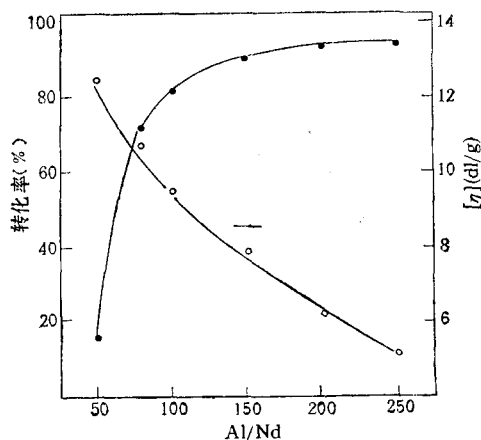


图3 Al/Nd 比对丁二烯聚合的影响  
聚合条件见表3。

后,活性趋于平稳。聚丁二烯的特性粘数随 Al/Nd 比的增加急剧下降。 聚合物载体-钕络合物催化剂保留了小分子稀土催化剂的特点,所得聚丁二烯具有很高的顺式-1,4 结构。

## 2. 聚合物载体-钕络合物的组成与催化活性的关系

为了查明聚合物载体-钕络合物的组成与催化活性的关系,我们用不同方法,按照功能团—COOH 含量的多少合成出三组 SAAC。从表4看出,无论是用A法或B法合成的 SAAC,只要金属钕含量与功能团含量的摩尔比大约等于0.20时,所得聚合物载体-钕络合物的催化活性都处于最佳状态。这表明在这种情况下络合物中的金属钕所处的环境最有利于与第三组分,烷基铝,接触形成活性中心。在三组中,功能团—COOH 含量处于中间(12%左右)的 SAAC·Nd 的活性要比功能团含量较高(大约16%)的好。功能团含量较高,即使金属钕含量与功能团含量比等于0.20,催化活性也远不如功能团含量较低的。显然,由于功能团含量较高,要维持钕含量与功能团含量比等于0.20,势必增加结合金属钕的含量(见实验 93,82,74;182,272,162;214,202,17)。结合钕含

表 4 SAAC · Nd 的表征参数与催化活性的关系

| 实验编号 | SAAC<br>的合成方法 | 功能团含量 |                      | 结合金属的含量              |              | 丁二烯的转化率<br>(%) |
|------|---------------|-------|----------------------|----------------------|--------------|----------------|
|      |               | 重量(%) | (摩尔/克) $\times 10^4$ | (摩尔/克) $\times 10^4$ | 摩尔/功能团<br>摩尔 |                |
| 74   | A             | 8.8   | 19.6                 | 3.7                  | 0.19         | 84             |
| 73   |               |       |                      | 5.0                  | 0.26         | 82             |
| 72   |               |       |                      | 5.7                  | 0.29         | 76             |
| 71   |               |       |                      | 6.3                  | 0.32         | 60             |
| 82   |               | 11.5  | 25.5                 | 4.5                  | 0.18         | 87             |
| 81   |               |       |                      | 6.0                  | 0.24         | 80             |
| 83   |               |       |                      | 7.3                  | 0.29         | 72             |
| 85   |               |       |                      | 8.0                  | 0.31         | 64             |
| 95   |               | 15.9  | 35.4                 | 4.5                  | 0.13         | 31             |
| 94   |               |       |                      | 6.0                  | 0.17         | 64             |
| 93   |               |       |                      | 6.7                  | 0.19         | 78             |
| 92   |               |       |                      | 10.0                 | 0.28         | 48             |
| 161  | B<br>溶剂: THF  | 8.6   | 19.2                 | 3.1                  | 0.16         | 74             |
| 162  |               |       |                      | 3.9                  | 0.20         | 90             |
| 163  |               |       |                      | 6.2                  | 0.32         | 60             |
| 272  |               | 12.0  | 26.7                 | 5.1                  | 0.19         | 94             |
| 273  |               |       |                      | 6.1                  | 0.23         | 90             |
| 274  |               |       |                      | 7.8                  | 0.29         | 82             |
| 181  |               | 16.6  | 36.8                 | 6.5                  | 0.18         | 58             |
| 182  |               |       |                      | 7.4                  | 0.20         | 74             |
| 183  |               |       |                      | 9.1                  | 0.25         | 54             |
| 17   | B<br>溶剂: 二氧六环 | 9.3   | 20.7                 | 3.7                  | 0.18         | 92             |
| 18   |               |       |                      | 4.9                  | 0.24         | 90             |
| 19   |               |       |                      | 6.4                  | 0.31         | 82             |
| 202  |               | 11.9  | 26.5                 | 5.2                  | 0.20         | 94             |
| 203  |               |       |                      | 6.1                  | 0.23         | 92             |
| 204  |               |       |                      | 6.9                  | 0.26         | 85             |
| 205  |               |       |                      | 8.5                  | 0.32         | 62             |
| 214  |               | 15.2  | 33.8                 | 5.7                  | 0.17         | 84             |
| 213  |               |       |                      | 7.6                  | 0.23         | 80             |
| 212  |               |       |                      | 8.3                  | 0.25         | 76             |

聚合条件: 单体浓度, 10g/100mL 己烷; Nd/J(mol/克) =  $3 \times 10^{-7}$ ; 第三组分,  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ; Cl/Nd (摩尔比) = 3.5; 助催化剂,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ; Al/Nd (摩尔比) = 200; 催化剂陈化浓度,  $1 \times 10^{-3}$  摩尔/mL 甲苯; 50°C, 6h.

量的增加意味着每单位载体体积内钕量增多,于是出现了非均相催化剂的缺点,即只有催化剂表面上的金属与烷基铝形成活性中心,而埋藏在内部的不易与有机铝化合物接触,难以形成活性中心,导致活性不高. 用B法,即在溶剂 THF 或二氧六环存在下合成的 SAAC, 它的钕络合物的催化活性最大. 这可能由于溶剂的存在影响了所得共聚物 SAAC

中单体的序列分布,从而进一步影响聚合物载体-钕络合物的催化活性.

### 参 考 文 献

- [1] 李玉良,逢束芬,韩冬,欧阳均,催化学报,1984,5,174.
- [2] 李玉良,李雪华,逢束芬,欧阳均,功能高分子学术报告会预印集,中国昆明,1981,109.
- [3] 李玉良,逢束芬,薛大伟,欧阳均,高分子通讯,1985(2),111.
- [4] 李玉良,韩冬,欧阳均,催化学报,1986,7,276.
- [5] Yuliang Li and Jun Ouyang, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1987, A24, 227.
- [6] Сахарова, Н. Н., Сахарова, Ю. Г., Ежова, Т. А., Измайлова, А. А., *Ж. неорган. химии*, 1975, 20, 1479.
- [7] Karraker, D. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 31, 2815.
- [8] Зак, А. Г., Кузнецов, Н. А., Лишанский, И. С., Роганова, З. А., Смолянский, А. Л., *Высокомолек. соед.*, 1974, A16, 886.
- [9] Николаев, А. Ф., Гальперин, В. М., *Высокомолек. соед.*, 1967, A9, 2469.
- [10] Krishnamurthy, S. S., Soundararajan, S., *J. Less-Common Metals*, 1968, 16, 1.
- [11] Edwards, D. A., Hayward, R. H., *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 3443.
- [12] Patil, K. P., Chandrashekar, G. V., George, M. V., Rao, C. N. R., *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 257.
- [13] Krishnamurthy, V. N., Soundararajan, S., *J. Less-Common Metals*, 1967, 13, 263.
- [14] Misra, S. N., Misra, T. N., Mehrotra, R. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, 25, 201.
- [15] 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.
- [16] Throckmorton, M. C., *Kautsch. u. Gummi Kunststoffe*, 1969, 22, 293.
- [17] Монаков, Ю. Б., Биешев, Я. Х., Берг, А. А., Рафиков, С. Р., *ДАН СССР*, 1977, 234, 1125.
- [18] Петров, К. И., Зайцев, М. Г., Плющев, В. Ж., *Ж. неорган. химии*, 1973, 18, 682.

## EFFECT OF SOME FACTORS OF POLYMER-SUPPORTED NEODYMIUM COMPLEXES ON THE CATALYTIC ACTIVITY IN THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE

LIU Guangdong and LI Yuliang

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

### ABSTRACT

The IR spectra of styrene-acrylic acid copolymer-supported neodymium complexes were investigated. The complexes possess a structure of bidentate carboxylate groups and the Nd-O bond in the complexes is rich in covalency. The general feature of the butadiene polymerization catalyzed by the supported neodymium complexes as well as the relationship between the nature, constitution of the complexes and the catalytic activity were studied. The copolymers prepared by solution polymerization in THF or dioxane were better supporter for the synthesis of highly active supported catalyst. The polymer-supported neodymium complexes containing about 12 wt% functional group -COOH gave optimum catalytic activity at Nd/-COOH molar ratio=0.20.

**Key words** Butadiene catalyst, Polymerization, Rare earth, Support