

## 稀土络合催化苯乙烯均聚及其与二乙烯苯共聚\*

杨慕杰 郑 豪 赵 健 沈之荃

(浙江大学化学系,杭州)

### 摘 要

应用稀土化合物: 环烷酸钕  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  和二(2-乙基己基)膦酸钕  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  分别与三异丁基铝  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  组成络合催化剂引发苯乙烯均聚及其与二乙烯苯共聚。适宜的聚合温度为  $50^\circ\text{C}$ :  $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ ;  $[\text{M}] = 3 \times 10^{-3} \text{mol/ml}$ ;  $\text{Al}/\text{Nd} = 10$  (摩尔比), 并且催化剂按以下次序配制: 钕化合物 $\rightarrow$ 溶剂 $\rightarrow$ 苯乙烯 $\rightarrow$ 三异丁基铝, 苯乙烯的转化率在 90% 以上。溶剂种类及聚合条件不同, 制得的聚苯乙烯可为白色或黄色粉末状无定形聚合物, 分子量几百至上万。聚合体系中添加  $\text{FeCl}_3$  能抑制黄色产生。在共聚反应中, 二乙烯苯比苯乙烯显示较高的反应活性。

**关键词** 稀土催化、苯乙烯、二乙烯苯、聚合特征

稀土络合催化剂, 主要由稀土金属盐与 I—III 族烷基金属化合物所组成。自 60 年代以来, 应用稀土催化剂于双烯烃、炔烃和环氧烷烃聚合, 已有很多报道<sup>[1-4]</sup>。相比之下, 稀土络合催化  $\alpha$ -烯烃聚合的研究报道较少, 尤其对苯乙烯和二乙烯苯的均聚及共聚, 仅有我们和金鹰泰等人的报道<sup>[5-6]</sup>。本文系统地研究了苯乙烯、二乙烯苯在环烷酸钕及膦酸钕络合催化体系中的聚合反应特征, 并对聚合产物进行初步表征。这对拓宽稀土络合催化剂在分子领域中的应用, 加深对稀土络合催化聚合的认识具有意义。

### 实 验 部 分

#### 原料及试剂

苯乙烯 (St) 为上海试剂一厂出品, 化学纯, 经减压蒸馏精制。三氯甲烷 (S)、甲苯、四氢呋喃 (THF) 为分析纯试剂, 四氯化碳、氯苯、己烷为化学纯试剂, 用前分别经活性氧化铝浸泡。三异丁基铝  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  (Al) 系 ROTH 产品。环烷酸钕  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  (Nd) 用直接萃取法制备<sup>[1]</sup>, 并用无水乙醇沉淀而得。二(2-乙基己基)膦酸钕  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  由三氯化钕与  $\text{P}_{204}$  [二(2-乙基己基)膦酸] 反应制得<sup>[1]</sup>。

#### 聚合、聚合物处理及分析

聚合操作均在氮气中进行。聚合瓶经抽烤、充氮处理。按一定次序把稀土 Nd 化合物、溶剂、Al 和单体加入聚合瓶, 成均相体系后, 在一定温度下聚合。聚合结束, 加入

\* 1989 年 2 月 1 日收到; 为全国高分子学术论文报告会(1987 年)论文; 国家自然科学基金资助项目。

10% 盐酸-乙醇溶液终止反应,并用无水乙醇沉淀聚合物,过滤、洗涤,50℃ 下真空干燥 4 小时。

聚合物的核磁共振氢谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 是以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为参比,用 JEOL-90 兆脉冲付里叶变换核磁共振波谱仪测定。顺磁共振谱由 JES-1 × G 型磁共振仪测定。聚苯乙烯的分子量是用 Water Model 208 凝胶渗透色谱仪测定 (配成 0.5% THF 溶液;聚苯乙烯标样作参比,于 30℃ 测定)。

## 结果与讨论

### 1. 苯乙烯在 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 体系中的聚合特征

苯乙烯在实验温度 (30℃—50℃) 及氯仿溶剂中不发生热聚合。任一催化剂组份,  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  或  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  也不能引发苯乙烯聚合。但是,  $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  双组份催化剂在  $\text{CHCl}_3$  或  $\text{CCl}_4$  溶剂中,于 30—50℃ 温度下能使苯乙烯聚合。

催化剂各组份按不同次序加入,按不同方式配制,以及陈化时间的不同,都会显示不同的催化活性。如表 1 所示,在五种催化剂配制方式中,配制方式 V ( $\text{Nd} + \text{S} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇动 20min}} + \text{Al} \xrightarrow{\text{摇动 20min}}$ ) 显示较高的催化活性,聚合 6 小时,转化率达 86%。然而,第 I 种配制方式,仅仅是把 St 与 Al 的加入次序调换,催化活性便很低,聚合 6 小时,转化率只有 5.5%。但通过改变催化剂的陈化时间,仍可使配制方式 I 显示较高的催化活性 (表 2)。

表 1 催化剂配制方式对聚合的影响\*

| No  | 配 制 方 式                                                                                                            | 转化率 (%) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| I   | $\text{Nd} + \text{S} + \text{Al} \xrightarrow{\text{摇 20min}} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇 20min}}$           | 5.5     |
| II  | $\text{Nd} + \text{S} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇 20min}} + \text{稀 Al} \xrightarrow{\text{摇 20min}}$         | 72.3    |
| III | $\text{Nd} + \text{S} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇 20min}} + \text{Al} \xrightarrow{\text{聚合 1h}} + \text{Al}$ | 18.3    |
| IV  | $\text{St} + \text{Al} + \text{Nd} (\text{甲苯溶液}) \xrightarrow{\text{摇 20min}}$                                     | 74.4    |
| V   | $\text{Nd} + \text{S} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇 20min}} + \text{Al} \xrightarrow{\text{摇 20min}}$           | 86.0    |

\* 聚合条件:  $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ ;  $[\text{M}] = 3 \times 10^{-3} \text{mol/ml}$ ;  $\text{Al/Nd} = 10$  (摩尔比);  $[\text{稀 Al}] = 2 \times 10^{-3} \text{mol/ml}$ ; 50℃ 聚合 6 小时。

表 2 催化剂陈化时间的影响\*

| 陈化时间 (min) | 10  | 20  | 60   | 600  |
|------------|-----|-----|------|------|
| 转化率 (%)    | 4.3 | 5.5 | 80.2 | 67.2 |

\* 催化剂配制方式:  $\text{Nd} + \text{S} + \text{Al} \xrightarrow{\text{摇 20min}} \xrightarrow{\text{陈化}} + \text{St}$  聚合条件同表 1。

催化剂浓度  $[\text{Nd}]$ 、单体浓度  $[\text{M}]$ 、 $\text{Al/Nd}$  摩尔比对催化效率及单体转化率的影响,分别见图 1、2 和图 3。可见,适宜的聚合条件为  $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-5} \text{mol/ml}$ ;  $[\text{M}] = 3 \times 10^{-3} \text{mol/ml}$ ;  $\text{Al/Nd} = 10$  (摩尔比)。苯乙烯在此条件下聚合 6 小时,转化率达 86.7%。

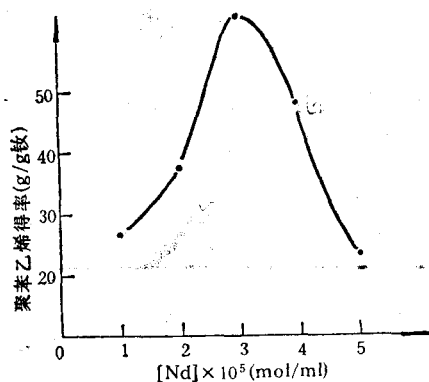


图1 催化剂浓度与催化效率关系  
聚合条件同表1; 按表1方式V配制催化剂

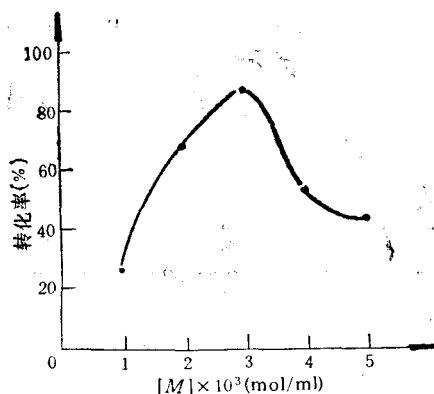


图2 单体浓度与转化率关系  
聚合条件同图1

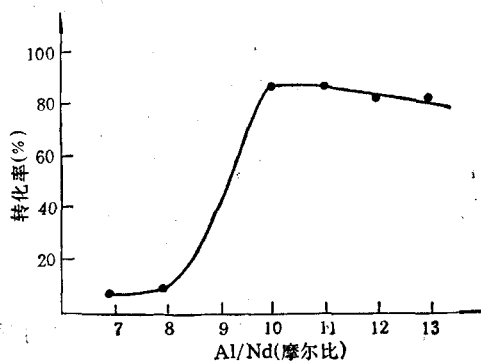


图3 Al/Nd 摩尔比与转化率关系  
聚合条件同图1

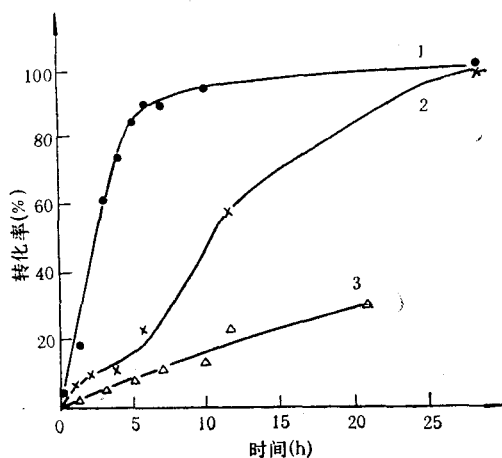


图4 不同聚合温度的时间-转化率曲线  
—●—50°C; —×—40°C; —△—30°C.  
聚合条件同图1

表3 Al/Nd 摩尔比对聚苯乙烯分子量的影响

| Al/Nd (摩尔比)                | 7   | 8   | 10  | 11  | 12  | 13  |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\bar{M}_n \times 10^{-2}$ | 23  | 18  | 5.7 | 4.4 | 4.0 | 3.3 |
| $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | 10  | 8.1 | 4.0 | 3.5 | 3.3 | 2.7 |
| MWD                        | 4.6 | 4.4 | 7.0 | 7.9 | 8.1 | 8.3 |

聚苯乙烯分子量和 Al/Nd 摩尔比的关系(表3)表明,随着 Al/Nd 比增加,分子量降低且分子量分布增宽,但当 Al/Nd 比大于10时,分子量降低很慢,与转化率变化规律相似。

图4例示苯乙烯在不同温度下,氯仿溶剂中聚合的时间-转化率曲线。不同温度对聚合速率的影响,次序如下: 50°C > 40°C > 30°C, 低于30°C 苯乙烯难以聚合。

值得指出的是,随着溶剂种类,催化剂配制方式, Al/Nd 摩尔比及聚合时间的不同,所得得的聚苯乙烯可为白色或黄色粉末(表4)。由表4可见,催化剂按方式I配制比按

方式V容易形成黄色聚苯乙烯;提高 Al/Nd 比或在  $\text{CCl}_4$  溶剂中聚合,更有助于黄色聚苯乙烯的形成。白色粉末为正常无规聚苯乙烯。数均分子量  $\bar{M}_n$  为  $10^2-10^3$ , 重均分子量  $\bar{M}_w$  为  $10^3-10^4$ 。黄色粉末聚苯乙烯,除具有聚苯乙烯的结构特征外,在微结构上与正常聚苯乙烯有所差别。由白色、黄色聚苯乙烯的  $^1\text{H-NMR}$  谱(图5)可见,随着聚苯乙烯的颜色加深,苯氢质子与碳链氢质子比例明显减少。

表4 形成白色、黄色聚苯乙烯条件的比较\*

| 溶剂              | *催化剂配制方式 | Al/Nd (摩尔比) | 聚合时间 (h) | 产物颜色 |
|-----------------|----------|-------------|----------|------|
| $\text{CHCl}_3$ | V        | 10          | 22       | 白色   |
| $\text{CHCl}_3$ | V        | >13         | 22       | 黄色   |
| $\text{CHCl}_3$ | I        | 10          | >10      | 黄色   |
| $\text{CCl}_4$  | I        | 10          | >1       | 黄色   |

\* 除聚合时间外,其它聚合条件同表1。

苯乙烯聚合过程伴随形成黄色的付反应,可加入  $\text{FeCl}_3$  进行抑制,如表5所示。进一步用 ESR 跟踪聚合反应表明,苯乙烯在

$\text{CCl}_4$  体系中的聚合,有明显的自由基信号,  $g = 1.9993$ , 添加  $\text{FeCl}_3$  后, ESR 信号大大减弱,甚至几乎消失,说明使聚苯乙烯产生黄色的副反应,很可能是自由基过程。另外,苯乙烯的聚合能被  $\text{FeCl}_3$  及空气中的  $\text{O}_2$  部份抑制,显示配位阴离子及自由基活性种共存于体系的可能性。

## 2. 苯乙烯在 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ 体系中的聚合特征

$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  络合催化苯乙烯的聚合,由于催化剂配体的改变,对聚合影响较大,实验结果列于表6。与  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  体系不同,苯乙烯在甲苯、氯苯或己烷溶剂中容易聚合,并较  $\text{CHCl}_3$  溶剂中的聚合显示高的分子量和窄的分子量分布。

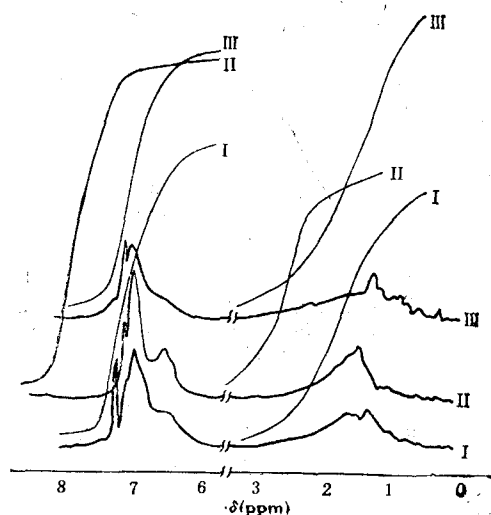


图5 稀土聚苯乙烯的  $^1\text{H-NMR}$  谱图  
I-淡黄色聚苯乙烯; II-白色聚苯乙烯;  
III-土黄色聚苯乙烯

表5 添加剂对苯乙烯聚合的影响\*

| 溶剂              | *添加剂            | 转化率 (%) | 产物颜色 |
|-----------------|-----------------|---------|------|
| $\text{CHCl}_3$ | 无               | 89.1    | 白色   |
| $\text{CHCl}_3$ | $\text{FeCl}_3$ | 74.4    | 白色   |
| $\text{CHCl}_3$ | 空气              | 20.9    | 白色   |
| $\text{CCl}_4$  | 无               | 94.9    | 黄色   |
| $\text{CCl}_4$  | $\text{FeCl}_3$ | 51.2    | 白色   |

\*  $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  体系;聚合 11 小时,其余同表1。  $\text{FeCl}_3$  的加入量为 0.1% 单体重。

表 6 溶剂对苯乙烯聚合的影响\*

| 溶剂 | 转化率 (%) | $\bar{M}_n$       | $\bar{M}_w$        | MWD | 产物颜色 |
|----|---------|-------------------|--------------------|-----|------|
|    |         | GPC               |                    |     |      |
| 甲苯 | 38.7    | $1.2 \times 10^4$ | $1.84 \times 10^4$ | 1.5 | 白色   |
| 氯苯 | 43.3    | $1.2 \times 10^4$ | $1.76 \times 10^4$ | 1.4 | 白色   |
| 己烷 | 28.1    | $7.0 \times 10^3$ | $1.10 \times 10^4$ | 1.5 | 白色   |
| 氯仿 | 56.6    | $3.4 \times 10^3$ | $1.50 \times 10^4$ | 4.3 | 白色   |

\*  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  体系;  $50^\circ\text{C}$  聚合 5 小时; 催化剂配制方式:  $\text{Nd} + \text{S} + \text{St} \xrightarrow{\text{摇 20min}} + \text{Al} \xrightarrow{\text{摇 20min}}$  其余条件同表 1.

表 7 列出了  $\text{Al}/\text{Nd}$  摩尔比、聚合时间和添加剂对苯乙烯在  $\text{CHCl}_3$  溶剂中聚合的影响。由表 7 可见, 苯乙烯聚合的适宜  $\text{Al}/\text{Nd}$  摩尔比为 10。  $\text{Al}/\text{Nd}$  摩尔比  $> 10$ ; 或聚合时间  $t > 10$  小时, 同样会产生黄色聚苯乙烯, 但加入  $\text{FeCl}_3$  后, 黄色消失。  $\text{FeCl}_3$  及空气中的  $\text{O}_2$  对苯乙烯聚合的抑制作用不及在  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  体系明显。  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  体系的催化活性较  $\text{Nd}(\text{naph})_3$  体系稍低。

表 7  $\text{Al}/\text{Nd}$  比、聚合时间及添加剂的影响

| $\text{Al}/\text{Nd}$ (摩尔比) | 5    | 7    | 10   | 12   | 15   | 10   | 10              | 10           |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------|--------------|
| 添加剂                         | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | $\text{FeCl}_3$ | $\text{O}_2$ |
| 聚合时间 (h)                    | 6    | 6    | 6    | 6    | 6    | 11   | 11              | 11           |
| 转化率 (%)                     | 10.6 | 19.6 | 65.8 | 98.7 | 62.1 | 86.5 | 88.0            | 71.5         |
| 产物颜色                        | 白    | 白    | 白    | 黄    | 黄    | 黄    | 白               | 白            |

\* 聚合体系, 条件同表 6.

### 3. 稀土络合催化苯乙烯、二乙烯苯共聚

$\text{Nd}(\text{naph})_3$  和  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  络合催化体系在  $\text{CHCl}_3$  溶剂中, 不仅能使苯乙烯聚合, 而且能使二乙烯苯 (DVB) 均聚及与苯乙烯共聚, 实验结果分别如表 8 和表 9 所示。随

表 8 苯乙烯-二乙烯基苯共聚的结果 ( $\text{Nd}(\text{naph})_3$  体系)\*

| $\text{St}/\text{DVB}$ (体积比) | 6/1    | 4/1  | 5/2  | 2/5  | 0/1  |
|------------------------------|--------|------|------|------|------|
| 转化率 (%)                      | 25.3   | 39.0 | 61.1 | 85.7 | 94.4 |
| 产物性状                         | 白色弹性凝胶 |      |      | 透明凝胶 |      |
| 氯仿溶解性                        | 大部分    | 部分   | 部分   | 少部分  | 不溶   |

\*  $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/ml}$ ;  $\text{Al}/\text{Nd} = 10$  (摩尔比);  $50^\circ\text{C}$  聚合 6 小时。

表 9 苯乙烯-二乙烯基苯共聚的结果 ( $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  体系)\*

| $\text{St}/\text{DVB}$ (体积比) | 6/1    | 4/1  | 5/2  | 4/3  | 0/1  |
|------------------------------|--------|------|------|------|------|
| 转化率 (%)                      | 60.1   | 52.2 | 67.5 | 71.4 | 99.6 |
| 产物性状                         | 白色弹性凝胶 |      |      | 透明凝胶 |      |
| 氯仿溶解性                        | 部分溶解   |      |      | 不溶   |      |

\* 聚合条件同表 8.

着 DVB 量的增多,聚合加快,转化率增高,显示二乙烯苯在共聚体系中比苯乙烯有更高的聚合活性。

### 参 考 文 献

- [1] 欧阳均、沈之荃,主编《稀土催化合成橡胶文集》,科学出版社,1980.
- [2] 沈之荃、杨慕杰、蔡一平、石明孝,中国科学 B 辑,1983,(2),119.
- [3] 沈之荃、张一烽、彭建德,浙江大学学报(自然科学版),1985,19(5),172.
- [4] 杨慕杰、赵健、沈之荃,中国稀土学报,1987,5(2),9.
- [5] 杨慕杰、郑豪、赵健、沈之荃,全国高分子学术论文报告会预印集,1987,174.
- [6] 金鹰泰、李兴民、林永华、金松春、史恩栋、王明义,科学通报,1988,33(16),1234.

## HOMOPOLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE BY RARE-EARTH COORDINATION CATALYSTS

YANG Mujie, ZHANG Hao, ZHAO Jian and SHEN Zhiqian

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

### ABSTRACT

Rare-earth coordination catalysts were used for the first time for the homopolymerization and copolymerization of styrene (St) and divinylbenzene (DVB). Features of the polymerization of St and DVB by  $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  and  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  systems have been investigated. The conversion of styrene was more than 90% under the optimum conditions ( $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-5}$  mol/ml;  $[\text{M}] = 3 \times 10^{-3}$  mol/ml,  $\text{Al/Nd} = 10$  (mole ratio),  $50^\circ\text{C}$ ), while the catalyst system prepared by the following addition order:  $\text{Nd} \rightarrow \text{solvent} \rightarrow \text{St} \rightarrow \text{Al}$ . With the variation of polymerization conditions and solvents, rare-earth polystyrene obtained was white or yellow powder showing atactic structure. Number-average molecular weight of PSt obtained ranges from  $10^2$  to  $10^4$ .  $\text{FeCl}_3$  added to the polymerization system may suppress forming yellow colour powder. DVB showed higher activity than styrene in copolymerization.

**Key words** Rare-earth coordination catalysts, Styrene, Divinylbenzene, Polymerization features