

稀土催化体系 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{i-Bu})_3$ 对双烯烃聚合的活性*

阮埃乃 李柏林 王利祥**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

分析了催化剂 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{i-Bu})_3$ 三组分反应产物的组成, 用动力学方法研究了其催化异戊二烯聚合的活性。催化剂各组分的配比及制备方法对其活性及利用率有显著影响。催化剂的利用率随它使用时浓度的减小而增大, 最后达到恒定链终止反应由体系中过量的 AlEt_2Cl 吸附于活性体而发生。

关键词 催化活性、环烷酸钕、双烯烃

自从 Ziegler-Natta 催化剂问世以来, 许多学者对由 d 轨道过渡元素组成的催化体系的本质进行了广泛的研究^[1-7]。后来又发现稀土催化体系对双烯烃聚合有很大的活性, 从而对其活性中心及其催化双烯烃聚合的动力学行为作了一些探讨^[8-10]。在此基础上本文对环烷酸钕-一氯二乙基铝-三异丁基铝催化体系三组分间的反应以及它们对催化活性的影响作了进一步的考察。

实 验

1. 试剂

异戊二烯 (I_2), 聚合级, 蒸馏除去阻聚剂后以活性氧化铝干燥; 使用前再蒸馏。溶剂, 庚烷, 化学纯, 依次以浓硫酸, 氢氧化钠溶液以及水洗后蒸馏, 用活性氧化铝干燥; 使用前以钾钠合金回流后再蒸馏。环烷酸钕以文献[6]方法制备。

2. 催化剂的制备

催化剂 (A) 依次将一氯二乙基铝 (AlEt_2Cl) 和三异丁基铝 ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$) 连续加于环烷酸钕 ($\text{Nd}(\text{naph})_3$) 中, 震荡 30 分钟, 放置过夜。 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 浓度 (简称钕浓度, $[\text{Nd}]$) 为 $2.54 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。

催化剂 (B) 将 AlEt_2Cl 加于 $\text{Nd}(\text{naph})_3$, 产生沉淀, 放置 2 小时, 离心, 移去上层清液, 沉淀以庚烷洗涤三次, 除去过量的 AlEt_2Cl 。然后加 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 于固体产物, 震荡 30 分钟, 放置过夜, 钕浓度如上。

以上操作在氮气中进行。催化剂使用前加少量单体使予引发。

* 1984年9月6日收到; ** 现在黑龙江大学。

3. 催化剂各组分间反应产物的测定

(1). $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 与 AlEt_2Cl 间的反应 将 AlEt_2Cl 加于 $\text{Nd}(\text{naph})_3$, 产生沉淀, 放置 2 小时, 离心, 移去上层清液。沉淀以庚烷洗涤三次, 减压干燥。加水分解这固体产物, 收集气体, 测定水溶液中的钕, 铝和氯。

(2) $\text{Nd}(\text{naph})_3$, AlEt_2Cl 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 之间的反应 (i) 催化剂 (A) 在放置过夜后, 离心, 移去上层清液。固体产物洗涤, 干燥, 加水分解, 测定如上。(ii) 催化剂 (B) 在放置过夜后, 离心, 移去上层清液, 沉淀以庚烷洗涤三次。合并清液与庚烷洗涤液, 总称油相。固体产物干燥, 水解, 测定如上。油相则测定其中的氯含量。用 EDTA 络合滴定法测定铝和钕, 以 Volhard 法测定氯。

4. 聚合

在氮气保护下将催化剂加于 5 克异戊二烯的庚烷溶液 (50ml) 中, 在 50°C 聚合 5 小时; 或将异戊二烯的庚烷溶液 (0.88mol/l) 置于带有搅拌的反应瓶中, 在 30°C 聚合, 在不同时间取出反应液。以乙醇终止反应。聚合物在 40°C 减压干燥后置于褐色充氮的容器中。

5. 聚合物的 $[\eta]$

聚合物的 $[\eta]$ 用甲苯溶液在 30°C , 用一点法测定, 以下式计算

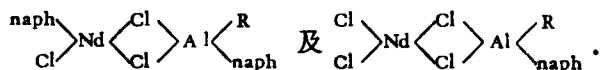
$$[\eta] = \frac{1.332\sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_r}}{C}$$

结 果 与 讨 论

1. 催化剂各组分间的反应

催化剂三组分原来都是庚烷溶液。当三组分反应时 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{naph})_3$ mole 比 (简称 Cl/Nd 比) 在 3 以上钕就全部沉淀出来。这固体产物对双烯烃聚合有催化活性。下面分两步考察各组分间的反应。

(1) $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 与 AlEt_2Cl 的反应 两组分反应时有氯与环烷酸基团的交换, 见表 1。反应时随着 Cl/Nd 比增大固体产物中连接于每个钕原子的氯原子由 2 个增加到 4 个; 并且 $\text{Cl}/\text{Nd} > 3$ 时, 体系中存在大量过量的 AlEt_2Cl 。产物中的 Al/Nd 比 < 1 , 表示有一部分产物中没有铝。而烷基的量接近于铝的量, 说明这些铝是络合于钕化合物上的。因此认为, 经过基团交换后, 钕化合物可能存在着下述几种形式: 在溶液中的为 $\text{Nd}(\text{naph})_2\text{Cl}$; 在沉淀中的为 $\text{Nd}(\text{naph})\text{Cl}_2$, NdCl_3 , 或这些形式又相互络合为更复杂的化合物。



(2). $\text{Nd}(\text{naph})_3$, AlEt_2Cl 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 的反应 三组分按催化剂 (A) 和 (B) 两种方式添加, 反应的结果见表 2。表 2 与表 1 相比, 固体产物中的烷基量都有所增加; 随着反应时 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Nd}(\text{naph})_3$ mole 比 (简称 Al/Nd 比) 增大, 产物中的 Cl/Nd 比减小, 可见在添加 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 后发生氯和烷基的交换反应。即使在添加方式 (A), 也以钕为中

表 1 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 与 AlEt_2Cl 反应产物的分析

反应物比 Cl/Nd (mole ratio)	沉淀的 Nd (%)	固体产物组成		
		Al/Nd (mole ratio)	Cl/Nd (mole ratio)	R^*/Nd (mole ratio)
2	19	0.49	2.48	0.50
3	97	0.78	2.84	0.73
4	100	0.82	2.92	0.81
5	100	0.87	3.01	0.90
7	100	0.94	3.32	0.94

* 为烷基由水解所得气体算出。

心先后进行着环烷酸基团与氯以及氯与烷基的交换反应。三组分按添加方式 (B) 反应时, 油相中的氯含量标志着氯与烷基的交换量。此量随反应的 Al/Nd 比增大而增大, 即钕的烷基化程度增大; 但不成比例。

2. 催化剂催化异戊二烯聚合的活性

表 2 $\text{Nd}(\text{naph})_3$, AlEt_2Cl 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 反应产物的分析

催化剂	反应条件		固体产物组成			油相中 Cl/Nd^* (mole ratio)
	Cl/Nd (mole ratio)	Al/Nd (mole ratio)	Al/Nd (mole ratio)	Cl/Nd (mole ratio)	R/Nd (mole ratio)	
A	3	10	0.77	2.54	0.85	—
		20	0.80	2.38	0.95	—
		30	0.86	2.34	1.22	—
	4	10	0.75	3.17	1.03	—
		20	0.78	2.73	1.08	—
		30	0.83	2.51	1.11	—
	5	10	0.70	3.18	1.02	—
		20	0.75	2.78	1.03	—
		30	0.79	2.70	1.08	—
	7	10	0.61	3.18	1.05	—
		20	0.66	2.87	1.10	—
		30	0.74	2.83	1.17	—
B	3	10	0.70	2.60	0.87	0.20
		20	0.74	2.49	0.97	0.27
		30	0.79	2.44	1.12	0.31
	4	10	0.69	2.63	0.97	0.30
		20	0.76	2.54	1.06	0.32
		30	0.82	2.48	1.21	0.39
	5	10	0.72 [*]	2.69	0.99	0.33
		20	0.75	2.62	1.09	0.35
		30	0.78	2.54	1.22	0.42
	7	10	0.68	2.91	1.01	0.41
		20	0.72	2.80	1.11	0.42
		30	0.81	2.74	1.24	0.49

* 油相中的 Cl 和固体产物中 Nd 的比。

(1). AlEt_2Cl 对催化剂活性的影响 过去大量工作表明, 催化剂配制时 $\text{Cl}/\text{Nd} = 2.5 \sim 3$, 它的活性最高. $\text{Cl}/\text{Nd} > 3$ 时活性迅速下降^[6]. 我们用催化剂 (A) 和 (B) 催化异戊二烯聚合以考察 AlEt_2Cl 的作用. 这两催化剂的差别是前者存在着过量的 AlEt_2Cl (表 2), 而后者已将其除去.

(i) Cl/Nd 比对异戊二烯聚合速度的影响: 图 1 是在相同时间内单体的转化率. 用催化剂 (A) 时重复了过去的结果, 即 $\text{Cl}/\text{Nd} > 3$ 时单体转化率迅速下降; 而用催化剂 (B) 时下降不多. 可能是催化剂 (A) 中过量的 AlEt_2Cl 吸附于活性体上, 使单体不能与之配位, 以致降低了聚合速度. 若将过量的 AlEt_2Cl 除去(催化剂 (B)), 活性体又恢复它的活力.

图 2 表示无论用催化剂 (A) 或 (B) 聚合速度与单体浓度都呈一级关系.

$$R_p = K[M]$$

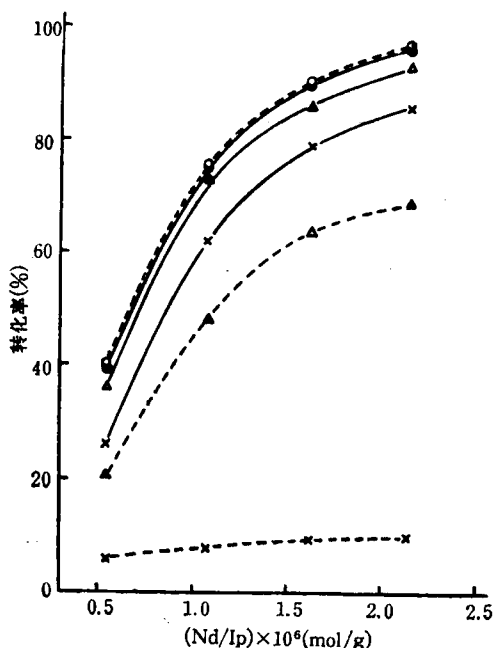


图 1 Cl/Nd 比对单体转化率的影响
催化剂 (A): ----; 催化剂 (B): ———;
 $\text{Al}/\text{Nd} = 30$; 聚合 5 小时 Cl/Nd 比:
○, 3; ●, 4; △, 5; ×, 7

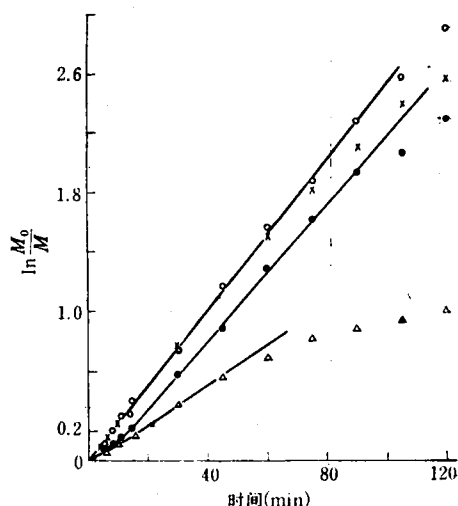


图 2 Cl/Nd 比对聚合速度的影响
 $\text{Nd}(\text{naph})$, 浓度: $[\text{Nd}] = 2.54 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$
 $\text{Al}(\text{i-Bu})$, 浓度: $[\text{Al}] = 1.06 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$
 Cl/Nd 比: 催化剂 (A): ×, 3; △, 5;
催化剂 (B): ○, 4; ●, 7

在 Cl/Nd 比大时, 用催化剂 (B) 的聚合速度常数 K 比用催化剂 (A) 的大, 表 3. 这是说前者的活性体浓度比后者大. 即催化剂 (A) 中有部分活性体被 AlEt_2Cl 吸附而失活. 用催化剂 (B), Cl/Nd 比为 7 时出现约 15 分钟的诱导期, 表示少量的 AlEt_2Cl 吸附于活性体上未能洗去. 单体与它发生吸附竞争, 达到平衡后反应进入稳态. 此时仍有一小部分活性体被吸附, 所以 K 值较小. 由于没有过量的 AlEt_2Cl , 无论 Cl/Nd 比为 4 或 7, 稳态阶段都延续到 90 分钟, 单体转化率分别达 90 和 86%. 这时体系粘度很大, 单体扩散困难, 反应才偏离稳态. 因此可以说体系中不存在过量 AlEt_2Cl 时不发生动力学

表 3 异戊二烯在不同催化剂条件下的聚合动力学行为

催化剂	Cl/Nd (mole ratio)	$[\text{Nd}] \times 10^4$ (mole/l)	$[\text{Al}] \times 10^3$ (mole/l)	Al/Nd (mole ratio)	$K \times 10^3$ (min^{-1})	α	$k_p \times 10^{-3}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
A	3	1.02	0.51	50	0.47	0.137*	1.28
		1.52	0.76	50	1.37	0.137*	
		2.03	1.02	50	2.25	0.137*	
		2.54	1.06	42	2.51	0.077	
	5	2.54	1.06	42	1.27	0.040	1.25
B	4	2.54	1.06	42	2.51	0.077	1.28
	5	2.54	1.06	42	2.21	0.068	1.28
	7	2.54	1.06	42	2.11	—	

* 为计算值。

链终止反应。而用催化剂 (A) 时情况就不同。当 Cl/Nd 比为 3 时存在着少量过量的 AlEt_2Cl , 它和单体的吸附竞争迅速达到平衡, 所以观察不到诱导期, K 值也和 Cl/Nd 比为 4 的催化剂 (B) 相同。但稳态阶段只有 60 分钟, 转化率只达 78%。Cl/Nd 比为 5 时过量的 AlEt_2Cl 更多, 反应出现诱导期, 稳态阶段更短, 为 45 分钟, 转化率仅 43%。这时反应偏离稳态是单体浓度减小后吸附平衡向 AlEt_2Cl 方向移动, 越来越多的活性体被吸附而终止的结果。

(ii) Cl/Nd 比与催化剂利用率的关系: 用环戊二烯 (C_5) 阻聚法测定催化剂的利用率, $\alpha = [\text{C}^*]/[\text{C}]$ 式中 $[\text{C}^*]$ 为活性体浓度; $[\text{C}]$ 为催化剂浓度, 以 $[\text{Nd}]$ 表示。在 Cl/Nd 比大时催化剂 (B) 的利用率大于催化剂 (A), 见图 3 和表 3, 与上节的结果相符。这证明活性体确是由于被过量的 AlEt_2Cl 的吸附而失活。

聚合在稳态阶段 K 为常数 $K = k_p \alpha [\text{C}]$ 式中 k_p 为链增长速度常数。由上述结果得到在不同催化剂条件下异戊二烯聚合的 k_p 不变, 见表 3。

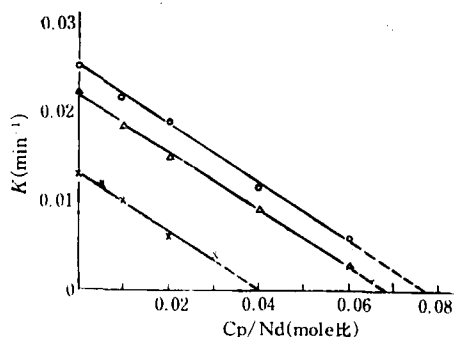


图 3 Cl/Nd 比对催化剂利用率的影响
 $[\text{Nd}] = 2.54 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$;
 $[\text{Al}] = 1.06 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$;
 Cl/Nd: 催化剂 (A): 0, 3; $\times$, 5
 催化剂 (B): Δ , 5

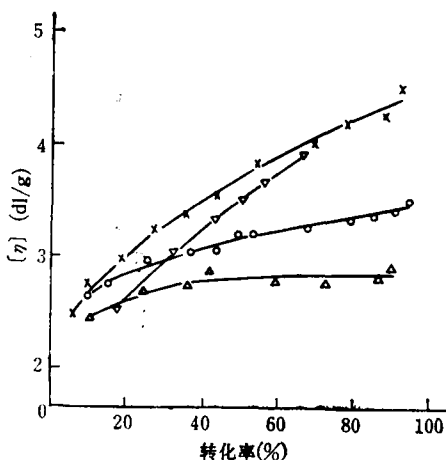


图 4 Cl/Nd 比对聚合物 $[\eta]$ 的影响
 Cl/Nd: 催化剂 (A): $\times$, 3; ∇ , 5
 催化剂 (B): Δ , 7

(iii) Cl/Nd 比与聚合物 $[\eta]$ 的关系: 图 4 表明聚合物的 $[\eta]$ 随转化率升高而不断增大, 即此时链增长速度大于链转移速度。用催化剂 (A) 时聚合物的 $[\eta]$ 比用催化剂 (B) 的大, 说明 AlEt_2Cl 比 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 更容易靠近活性体, 因而降低了后者的链转移速度。而用同一种催化剂时, Cl/Nd 比增大而聚合物的 $[\eta]$ 减小, 其原因尚不清楚, 有待进一步研究。

(2) 催化剂浓度与它活性的关系 一般认为催化剂制备条件相同, 它的利用率相同。但图 5 表明只有在催化剂浓度小时, K 与 $[\text{Nd}]$ 才成直线关系, 此时聚合速度与催化剂浓度为一级关系。直线部分的斜率为 $k_p\alpha$ 。由上面得到的 k_p 求得 $\alpha = 0.137$ (表 3), 此值大于催化剂浓度大时的利用率。可见催化剂的利用率不仅取决于它的制备条件, 还取决于它使用时的浓度。只有在浓度小时, 它的利用率为常数, 并且达到最大。这 α 值与表 2 的结果相比说明烷基化的铈不全部是活性体。从 AlEt_2Cl 比 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 更容易靠近活性体的事实, 可以推断缺电子桥键上的 $\text{Nd}-\text{C}$ 键更有可能是活性体。

(3) 烷基铝浓度与催化剂活性的关系 烷基铝浓度增大时聚合速度增大到一定程度后不再变化, 见图 6。这表示开始时活性体浓度随铈的烷基化程度的增大而增大。以后可能是活性体的形成与烷基铝在其上的吸附达到平衡而使活性体的浓度不再增大。故认为烷基铝是形成活性体的必要条件之一, 但两者的浓度不成比例; 同时它又是链转移剂, 它的一部分消耗于链转移反应, 见图 6。所以讨论烷基铝浓度与聚合速度的级数关系是没有意义的。

烷基铝的链转移作用也有极限, 即当它的浓度不再影响催化剂活性时它对聚合物 $[\eta]$ 的影响就很小, 见图 6。同时氯化烷基铝对聚合物的 $[\eta]$ 也有影响。所以这催化体系所引起的链转移反应很复杂, 有待进一步研究。

根据上述结果, 在催化剂浓度低时异戊二烯的聚合动力学方程式为

$$R_p = k_p\alpha[\text{C}][\text{M}].$$

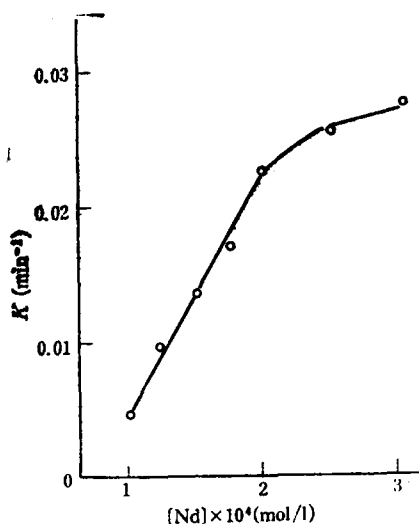


图5 催化剂浓度对它活性的影响
催化剂 (A): Cl/Nd = 3mole 比; Al/Nd = 50mole 比

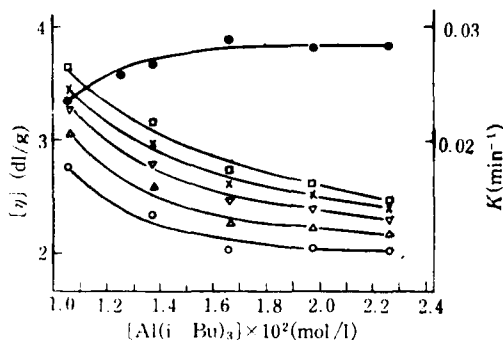


图 6 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 浓度对催化剂活性及聚合物 $[\eta]$ 的影响
 催化剂 (A); $\text{Cl}/\text{Nd} = 3\text{mole 比}$; $[\text{Nd}] = 2.54 \times 10^{-4}\text{mole/l}$
 $K-[\text{Al}]$: ●
 $[\eta]-[\text{Al}]$: 转化率: 0, 10; △, 20; ▽, 30; ×, 40; □, 50

参 考 文 献

- [1] Long, W. P., Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82(8), 1953.
- [2] Natta, G., Corradini, P., Allegra, G., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 51, 399.
- [3] 荒川高晶, 工業化学雑誌(日), **1969**, 72(8), 1733.
- [4] Cucinella, S., Mazzei, A., Marconi, W., Busetto, C., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1970**, A4(7), 1549.
- [5] Pennington, B. T., Howell, J. E., *J. Organometallic Chem.*, **1976**, 113, 75.
- [6] 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, 北京, **1980**.
- [7] 潘恩黎等, 化学学报, **1982**, 40(4), 301.
- [8] 潘恩黎等, 化学学报, **1982**, 40(5), 395.
- [9] 于广谦, 胡振亚, 高分子通讯, **1980**(6), 321.
- [10] 龚志, 李柏林, 杨国洁, 王佛松, 高分子通讯, **1983**(2), 116.

THE ACTIVITY OF RARE EARTH CATALYST SYSTEM $\text{Na}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-Al}(\text{i-Bu})_3$ IN DIENE POLYMERIZATION

RUAN Ainai LI Bailin and WANG Lixiang

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

ABSTRACT

The chemical composition of reaction products of a rare earth catalyst, $\text{Na}(\text{naph})_3$, AlEt_2Cl and $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, has been analyzed, and its activity in polymerization of isoprene was studied using kinetic method. The results revealed that the recipe of catalyst components and the method of preparation effected the activity markedly. Besides, the utilization coefficient of the catalyst increased with decrease in catalyst concentration and attained constant value. It was found that the active sites was occupied by excess AlEt_2Cl present in the system and thus led to the chain termination reaction.

Key words Catalytic activity, Neodymium naphthenate Diene, Polymerization, Kinetics