

稀土-其它过渡金属混合催化剂用于 共轭双烯烃的聚合

IV. $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{phen-HAl}(\text{i-Bu})_2$ 体系对异戊二烯的聚合*

嵇显忠 逢束芬 孙 涛 单成基 杨继华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文报道由 $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{phen-HAl}(\text{i-Bu})_2$ 催化体系引发异戊二烯聚合的结果。在适当 Nd/Fe 比下, 该体系对异戊二烯聚合的活性可超过单一钕或铁催化剂的活性, 同时随催化剂中钕和铁含量的不同, 所得产物的微观结构变化很大, 当体系中钕含量由 100%→0 时, 产物的顺-1, 4 结构含量由 94.4%→22.1%, 而 3, 4 结构含量由 5.6%→77.9%。Al/M(M = Nd + Fe) 比、单体浓度和聚合温度不仅对聚合活性有影响, 对产物的微观结构影响也较大。事实表明, 该聚合体系中存在两种过渡金属 (Nd 和 Fe) 活性中心, 它们按各自的机理进行异戊二烯的聚合。

关键词 钕-铁混合催化剂、异戊二烯聚合、微观结构、活性中心

为了提高 Ziegler-Natta 催化剂的活性, 向聚合体系中引入另一种过渡金属盐已有很多报道^[1-3], 但引入的过渡金属盐能单独形成活性中心同时引发共轭双烯单体聚合的实例很少见。我们报道了对丁二烯聚合活性较高的氯化钕和氯化铁邻菲罗啉混合配合物 $[(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{phen}]$ 与氢化二异丁基铝 $\text{HAl}(\text{i-Bu})_2$ 所组成的催化体系^[4], 在适当的 Nd/Fe 比时, 其催化活性可高于单一的 Nd 或 Fe 催化剂, 尤其是通过改变体系中 Nd 和 Fe 的比例, 可得到结构由高顺式变到接近等二元的聚丁二烯^[5], 在此体系中既有能使丁二烯单体聚合成高顺-1, 4 结构的稀土活性中心, 又有能使单体聚合成高-1, 2 结构的铁活性中心^[6]。

在以上工作的基础上, 本文研究了 $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{phen-HAl}(\text{i-Bu})_2$ 催化体系对异戊二烯的聚合, 探讨了不同聚合条件对其催化活性及产物微观结构的影响, 再次肯定了该催化体系较单一金属催化剂活性有明显提高及体系中同时存在两种活性中心的聚合特点。这种催化剂可能为合成多相聚合物新材料及进一步提高稀土催化剂的效率提供途径。

* 1989年6月9日收到; 国家自然科学基金重大项目。

实 验 部 分

原料: 异戊二烯, 聚合级, 吉林化工研究院提供, 经蒸馏, 以干燥氧化铝浸泡一周后使用。HAl(i-Bu)₂ 为西德 Carl Roth 产品。其它原料、催化剂制备及聚合方法见文献[4]。

在 EM-390 型 90 MHz NMR 光谱仪上拍摄产物的 ¹H-NMR 谱图, 按文献[7]方法计算聚异戊二烯的微观结构。

结 果 与 讨 论

图 1 分别示出 NdCl₃ · 2phen-HAl(i-Bu)₂、FeCl₃ · phen-HAl(i-Bu)₂ 及典型的 (NdCl₃ + FeCl₃) · nphen-HAl(i-Bu)₂ 催化体系聚合异戊二烯所得产物的 ¹H-NMR 图。其中 5.24 ppm 和 4.81 ppm 分别为聚异戊二烯的-1,4 结构(顺-1,4 和反-1,4 结构的总和)和-3,4 结构的特征位移。这些产物的 ¹³C-NMR 谱图, 未见有反-1,4 结构的位移出现^[8], 故 ¹H-NMR 谱图中 5.24 ppm 位移可做为产物顺-1,4 结构含量的计算依据。由图可见, 由 NdCl₃ · 2phen 体系引发聚合异戊二烯, 产物是高顺-1,4 结构; FeCl₃ · phen 体系所得聚合物主要是-3,4 结构; (NdCl₃ + FeCl₃) · nphen 体系产物的微观结构组成则处于二者之间。

图 2 示出 (NdCl₃ + FeCl₃) · nphen-HAl(i-Bu)₂ 体系在固定 [M], 改变 Nd/Fe 比

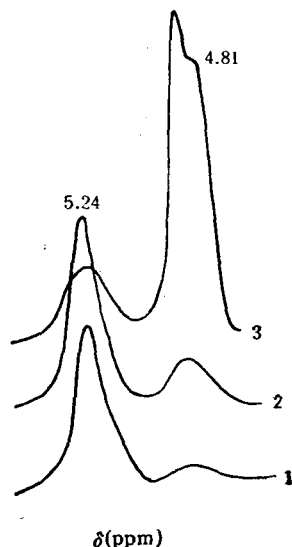


图 1 不同催化体系所得聚异戊二烯的 ¹H-NMR 谱图

(1) NdCl₃ · 2phen-HAl(i-Bu)₂ 体系; (2) (NdCl₃ + FeCl₃) · nphen-HAl(i-Bu)₂ 体系, Nd/Fe(0.76:0.24) 摩尔比; (3) FeCl₃ · phen-HAl(i-Bu)₂ 体系。

聚合条件: [M] = 6.84 × 10⁻²(mol/l) ([M] = [Nd] + [Fe] 下同), [Al] = 4.10 × 10⁻²(mol/l), [Ip] = 1.00(mol/l), 50°C, 5h, 己烷溶剂。

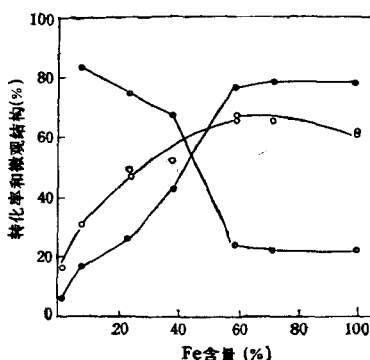


图 2 不同 Nd/Fe 含量催化剂对异戊二烯的聚合活性及产物微观结构的影响

—○—转化率; —●—产物顺-1,4 结构;
—●—产物3,4 结构。

聚合条件: [M] = 6.84 × 10⁻²(mol/l), [Al] = 4.16 × 10⁻²(mol/l), [Ip] = 1.00(mol/l), 50°C, 6h, 己烷溶剂。

时对异戊二烯的聚合结果。由图可见,该体系的聚合活性明显高于单一稀土体系的活性,而且在合适的 Nd/Fe 比(如 $\sim 0.4/0.6$ 时)其活性也高于单一的铁催化体系。我们认为这可能因两种过渡金属盐互为载体而导致活性的提高。图 2 还表明,在固定 [M] 下,随混合催化剂中 Fe 含量的增加,聚异戊二烯的顺-1,4 含量下降, -3,4 含量增加。当 Fe 含量由零增加到 100% 时,产物的顺-1,4 结构含量由 94.4% 下降到 22.1%,而 -3,4 结构含量由 5.9% 增加到 77.9%。实际上,当 Fe 含量达 60% 左右时,产物的微观结构变化就趋于平稳,已接近单一铁催化剂的水平。这种情况暗示着混合催化剂中过渡金属 Nd 和 Fe 都能形成使异戊二烯单体聚合的活性中心,与文献 [6] 中对丁二烯聚合所得结果类似。

为进一步证实此点,我们考察了在固定一种过渡金属量 (Nd 或 Fe), 改变另一种过渡金属量 (Fe 或 Nd) 时所得产物微观结构的变化情况(见表 1)。可见,当固定体系中 Nd 含量,随体系中 Fe 含量的增加,聚异戊二烯的顺-1,4 结构含量降低, -3,4 结构含量增加,逐渐显示出铁催化体系的聚合特征。反之,当固定体系中 Fe 含量则随体系中 Nd 含量的增加,所得产物的顺-1,4 结构增加, -3,4 含量降低,逐渐显示出 Nd 催化体系的聚合特征。由此可以断定在混合催化剂中过渡金属 Nd 和 Fe 都可形成使异戊二烯单体聚合的活性中心,它们按各自的机理引发聚合,所得产物应当是两类具不同微观结构聚合物的混合物,这也可由产物分级后各级之间微观结构组成差别很大的事实得到证实(数据另文发表)。由表 1 数据还可看出,当混合催化剂中 Fe 含量约达 60% 时,所得产物微观结构开始接近单一 Fe 催化剂的水平,与图 2 结果相符。这表明当 Fe 含量超过混合催化剂中总金属含量一半以上,聚合体系中 Fe 催化剂就起主导作用了,这可能意味着在该实验条件下,体系中 Fe 催化剂活性中心比 Nd 催化剂活性中心更为活泼些。

表 1 分别固定一金属含量改变另一金属量时所得聚异戊二烯的微观结构

混合催化剂中金属含量			聚异戊二烯微观结构	
Nd $\times 10^{-3}$ (mol/l)	Fe $\times 10^{-3}$ (mol/l)	Fe (%mol)	顺-1,4 (%)	3,4 (%)
6.80	0	0	94.4	5.6
	2.37	25.8	73.7	26.3
	4.13	37.8	67.5	32.5
	9.69	58.8	23.7	76.3
0	6.80	100	22.1	77.9
4.78		58.8	23.0	77.0
11.21		37.8	74.3	25.7
19.59		25.8	89.5	10.5

其它聚合条件: [Ip] = 1.00 (mol/l), Al/M = 60 (mol/mol) 己烷溶剂, 50℃, 5h.

图 3 示出 $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{phen-HAl}(\text{i-Bu})_2$ 体系中不同 Al/M 比对异戊二烯聚合活性及产物微观结构的影响。随 Al/M 比的增加,聚合活性在 Al/M = 40 左右出现高峰,然后下降渐趋平缓。Al/M 比较低时,可能因过渡金属烷基化程度低或无足够的剩余烷基铝清除杂质保护活性中心,故催化活性不高;当 Al/M 比过高时,过多的烷基铝吸附在活性中心上,干扰了单体向活性中心配位,也使催化活性降低,故只有在适当的 Al/M 比时,催化活性才达到峰值。随 Al/M 比的增加,产物的顺-1,4 结构增加, -3,4 结

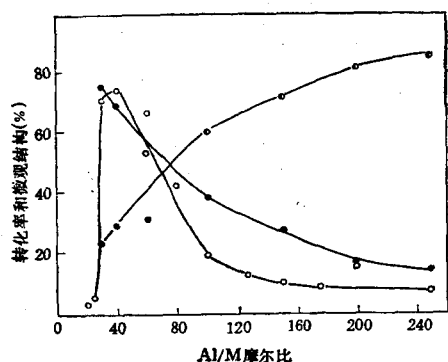


图3 Al/M 比对催化剂活性及产物微观结构的影响

—○—转化率; —●—产物的顺-1,4 结构;
—●—3,4 结构.

聚合条件: Nd/Fe = 0.63/0.37 (摩尔比, 下同),
[M] = 6.84×10^{-3} (mol/l), [Ip] = 1.00 (mol/l), 50℃, 6h, 己烷溶剂.

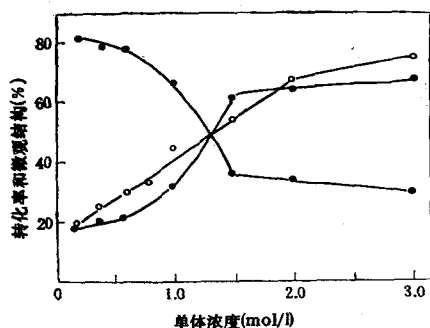


图4 单体浓度对催化活性和产物微观结构的影响

—○—转化率; —●—产物顺-1,4 结构;
—●—3,4 结构.

聚合条件: Nd/Fe = 0.63/0.37, [M] = 9.31×10^{-2} (mol/l), [Al] = 5.58×10^{-3} (mol/l), 50℃, 5h, 己烷溶剂.

构降低,这可能是由于 Al/M 比的增加,过量的烷基铝较多地掩蔽了过渡金属 Fe 的活性点,使单体难以向其配位、插入及链增长,具有 f-电子的稀土 Nd 因有较多的空轨道,它对过量烷基铝的适应性可能要比 Fe 宽些.

单体浓度对混合催化剂的活性及产物微观结构的影响如图 4 所示. 随单体浓度增加,初期活性提高很明显,达一定浓度时(如 2 mol/l) 则趋平缓,这是由于单体浓度较高时,在聚合反应后期,体系粘度变大,使单体向活性中心扩散受阻,使聚合速度降低之故. 随单体浓度的增加,产物的顺-1,4 结构含量先急剧下降而后趋于平缓, -3,4 结构含量先

急剧增高而后也趋于平缓. 产物微观结构随单体浓度的变化而大幅度地改变可以归因于单体浓度不同时, 单体向两种类型活性中心配位聚合速度不同而造成的.

温度对混合催化体系引发异戊二烯聚合的影响如图 5 所示. 随温度的升高, 聚合活性增加, 产物的顺-1,4 结构含量降低, -3,4 结构含量升高. 文献 [9] 报道以 Fe 体系聚合丁二烯时, 聚合活性随温度升高明显下降, 本文使用混合催化剂却得到相反结果, 可能是由于混合催化剂中 Nd 和 Fe 互为载体而改进了 Fe 活性中心在高温下的稳定性, 这成为混合催化剂的又一优点. 产物微观结构随聚合温度的变化表明, 体系中两种活性中心

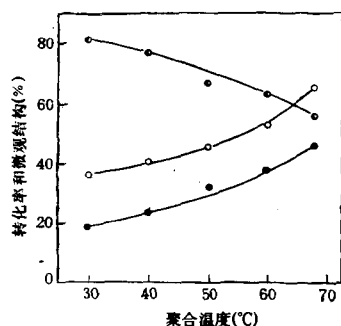


图5 聚合温度对催化活性和产物微观结构的影响

—○—转化率; —●—产物顺-1,4 结构;
—●—3,4 结构.

聚合条件: Nd/Fe = 0.63/0.37, [M] = 2.03×10^{-4} (mol/l), [Al] = 1.22×10^{-2} (mol/l), [Ip] = 1.00 (mol/l), 5h, 己烷溶剂.

心对温度的适应性不同,在较低温度下, Nd 活性中心比 Fe 活性中心活泼,在较高温度时, Fe 活性中心比 Nd 活性中心活泼. 这与前述某些实验事实是相一致的.

参 考 文 献

- [1] Van Amerongen, G. J., in "Elastomer Stereospecific Polymerization", *Advances in Chemistry Series 52*, ACS, Washington, 1966, p.136.
- [2] Otsuka S. and Kawakami M., *Preprints, Div. Petrol. Chem.*, 1964, 9(4), A-33.
- [3] Ruebensaal, C. F., *Rubber J.*, 1970, 152(9), 34.
- [4] 嵇显忠、逢束芬、孙涛、单成基、杨继华, 催化学报, 1988, 9(2), 197.
- [5] 嵇显忠、逢束芬、孙涛、单成基、杨继华, 分子催化, 1989, 3(2), 159.
- [6] 嵇显忠、逢束芬、孙涛、单成基、杨继华, 催化学报, 1989, 10(4), 409.
- [7] Tanaka Y. and Takeuchi Y., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1971, 9, 43.
- [8] Boor J., Jr., "Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization", Academic Press, 1979, p.56.
- [9] 刘国智、王凤江, 高分子通讯, 1985, (4), 252.

POLYMERIZATION OF CONIUGATED DIENES WITH MIXED CATALYST OF RARE EARTH AND OTHER TRANSITION METAL

IV. Polymerization of Isoprene with $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{Phen} - \text{HAl}(\text{i-Bu})_2$ System

JI Xianzhong, PANG Shufen, SUN Tao, SHAN Chengji and YANG Jihua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code 130022)

ABSTRACT

Polymerization of isoprene in the presence of $(\text{NdCl}_3 + \text{FeCl}_3) \cdot n\text{Phen} - \text{HAl}(\text{i-Bu})_2$ was studied. The results indicate that the catalytic activity and the microstructure of polymer obtained changed greatly with changing Nd/Fe ratio in the mixed catalyst. When the content of Fe changes in the range of 0—100%, the corresponding cis-1,4 and 3,4 contents of the polyisoprene vary in the range of 94.4—22.1% and 5.6—77.9%, respectively. The catalytic activity and the polymer microstructure are influenced by Al/M ratio, concentration of monomer and polymerization temperature. In the polymerization system, there are two kinds of active centers having higher catalytic activity for isoprene polymerization.

Key words Mixed catalyst of rare earth, Polymerization of isoprene, Microstructure, Active centers