

# 乙炔在钕化合物-三烷基铝-第三组分 体系中的聚合规律\*

张一烽 蔡一平 杨慕杰 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州)

## 摘 要

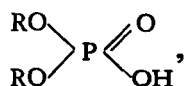
本文研究了不同钕化合物  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{P}_{350}$ ,  $\text{Nd}(\text{BA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与三烷基铝, 给电子化合物组成络合催化剂使乙炔聚合的规律。酸性磷酸酯钕盐  $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$  体系具有最高的催化活性, 所制得的聚乙炔膜的顺式结构含量可达 97% 以上。

稀土络合催化剂可以使乙炔在室温 ( $0 \sim 30^\circ\text{C}$ ) 下聚合得到高顺式聚乙炔膜<sup>[1]</sup>。为进一步了解该体系的催化聚合特征, 本工作研究了钕化合物中配位基团, 给电子化合物, 烷基铝及催化剂的制备方法对聚合活性和聚乙炔性能与结构的影响。

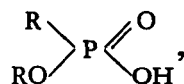
## 实 验 部 分

### 钕化合物的制备

参照文献[2, 3]制备钕化合物:  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  ( $\text{P}_{204}$  为二(2-乙基己基)膦酸:



$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2$ );  $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$  ( $\text{P}_{307}$  为 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯:



$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2$ );  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{P}_{350}$  ( $\text{P}_{350}$  为甲基膦酸二甲庚酯:  $\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{RO} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ );

$\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}$ );  $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{acac}$  为乙酰基丙酮:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ );

$\text{Nd}(\text{BA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BA}$  为苯甲酰基丙酮:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 经差动热分析

\* 1983年12月5日收到。参加本工作的尚有刘清、冯炜、李亮、陈智。

等表明这些钕盐纯度较高。

### 聚合及聚合物的后处理

按文献[1]方法进行聚合及聚合物的后处理。

### 聚乙炔的表征

直接用聚乙炔膜参照文献[1]方法进行结构与性能测试。

## 结果与讨论

### 1. 钕化合物中配位基团对聚合的影响

不同配位基团的钕化合物分别与三异丁基铝,  $P_{204}$ , 苯或甲苯按一定的方式制备得到均相络合催化剂对乙炔催化聚合。结果表明, 各种钕化合物体系具有不完全相同的, 显示最高催化活性的 Al/Nd 克分子比和第三组分/Nd (III/Nd) 克分子比, 图 1 例示 Nd ( $P_{207}$ )<sub>3</sub> 体系的催化活性与 Al/Nd, III/Nd 克分子比关系。各种钕化合物体系比较合适的聚合条件见表 1。由表 1 可知, 各种钕化合物组成的催化体系, 在最佳条件下, 对乙炔聚合的活性次序为:  $Nd(P_{207})_3 > Nd(P_{204})_3 > Nd(NO_3)_3 \cdot 3P_{330} > Nd(BA)_3 \cdot 3H_2O >$

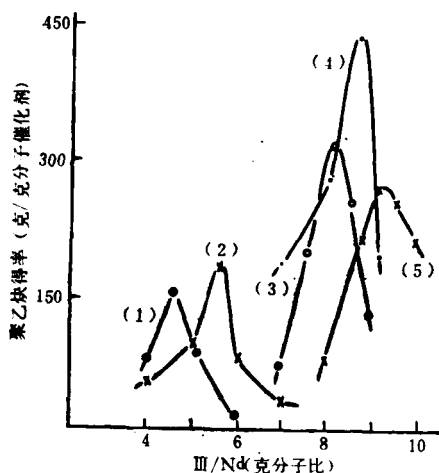


图 1 催化活性与 Al/Nd, III/Nd 克分子比关系  
Al/Nd: (1)7; (2)9; (3)11; (4)13; (5)14;  $Nd(P_{207})_3$ -Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>- $P_{204}$  体系; 30°C; 聚合 1 小时。

表 1 不同钕化合物组成的催化体系最佳配比

钕化合物	催化剂浓度 (克分子/毫升) $\times 10^4$	Al/Nd (克分子比)	III/Nd (克分子比)	聚乙炔得率 (克/克分子催化剂)*	溶 剂
$Nd(P_{204})_3$	2.3	10	7	284	苯
$Nd(P_{207})_3$	2.4	13	8.5	434	苯
$Nd(NO_3)_3 \cdot 3P_{330}$	4.0	15	5	131	苯
$Nd(acac)_3 \cdot 3H_2O$	6.0	13	8	85	甲苯
$Nd(BA)_3 \cdot 3H_2O$	8.0	14	9	104	甲苯

\* 以钕化合物计算。

表 2 不同钕化合物体系聚乙炔的结构与性能

钕化合物	cis-含量 (%)	$\Delta H^{*1}$ (高斯)	$N^{*2} \times 10^{-16}$ (Spins/g)	电阻率 $\times 10^{-10}$ (欧·厘米)	晶面间距 ( $\text{Å}^\circ$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$	93.1	9.80	2.16	41.4	3.81	1.1670
$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$	92.0	9.86	1.86	36.1	3.83	1.1709
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{P}_{330}$	75.2	11.50	19.40	1.16	3.84	1.1644
$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86.6	10.65	4.41	8.4	3.83	1.1644
$\text{Nd}(\text{BA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86.0	11.17	4.38	8.0	4.00	1.1640

\*<sup>1</sup> ESR 线宽, \*<sup>2</sup> 未成对电子浓度.

$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 其规律基本符合异成二烯的聚合<sup>[2]</sup>. 中性磷酸酯钕盐和  $\beta$ -二酮类钕盐体系在  $30^\circ\text{C}$  下催化聚合乙炔的活性较低, 说明钕化合物中配位基团的酸性有利于提高催化活性. 各种钕化合物体系制备的聚乙炔膜结构与性能分析结果如表 2, 可知酸性磷酸酯钕盐  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$  和  $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$  体系所制得的聚乙炔膜的结构与性能相似,  $\beta$ -二酮钕盐体系的聚乙炔膜也接近.  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{P}_{330}$  体系制备聚乙炔膜的顺式含量最低, 电阻率稍低, 电子自旋密度稍高, 这些特性可能与其反式结构含量较高有关. 不同配位基团钕盐体系制备的聚乙炔膜的电子显微图(图 2、图 3)表明, 稀土聚乙炔膜都是由宽  $200\text{--}650 \text{ \AA}$ , 长度不等的混乱微纤维束堆叠而成, 纤维束呈绞合状, 膜的形貌不受配位基团影响.

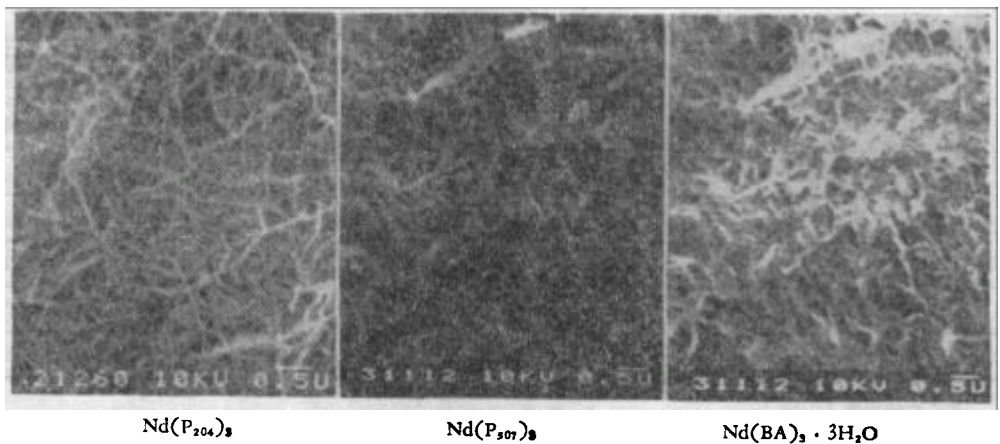
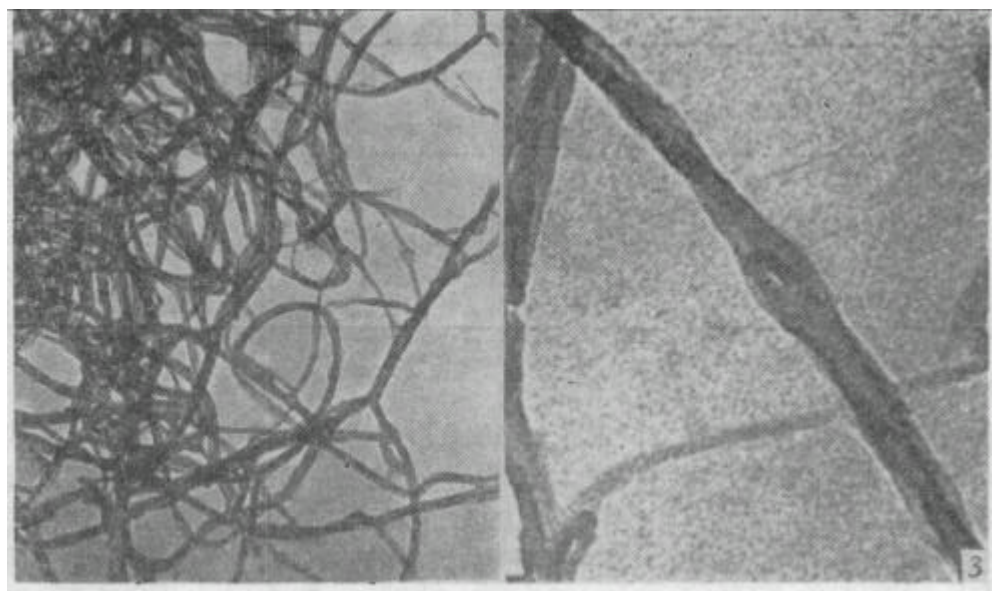


图 2 不同钕化合物体系聚乙炔的扫描电子显微图

聚合温度对各钕化合物体系的催化活性和聚乙炔膜的顺式含量有不同的影响(表 3).  $\text{P}_{204}$  和  $\text{P}_{507}$  钕盐体系  $30^\circ\text{C}$  催化聚合显示较高的活性和顺式立体定向性. 聚合温度降到  $0^\circ\text{C}$  左右催化活性显著降低, 顺式立体定向性有升高趋势.  $\beta$ -二酮类钕盐体系适合于较低温度聚合( $0^\circ\text{C}$  或更低温度).

聚乙炔得率与聚合时间关系表明, 活性较高的  $\text{P}_{204}$  钕盐、 $\text{P}_{507}$  钕盐体系, 聚合 90 分钟或 120 分钟后, 聚乙炔得率仍有上升趋势, 其余钕化合物体系聚合 1 小时后, 得率无上升趋势. 有关钕化合物体系催化活性中心的寿命问题有待进一步研究.

Nd(P<sub>104</sub>)<sub>3</sub> 体系

放大 4 万倍

Nd(P<sub>107</sub>)<sub>3</sub> 体系

放大 40 万倍

图 3 聚乙炔的透射电子显微图

表 3 聚合温度影响\*

敏化合物	-13℃		0℃		30℃		50℃
	聚乙炔得率 (克/克分子 催化剂)	cis-含量 (%)	聚乙炔得率 (克/克分子 催化剂)	cis-含量 (%)	聚乙炔得率 (克/克分子 催化剂)	cis-含量 (%)	聚乙炔得率 (克/克分子 催化剂)
Nd(P <sub>107</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	227	95.1	434	92.0	264
Nd(P <sub>104</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	92	95.4	284	93.1	92.3
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3P <sub>330</sub>	—	—	85	92.0	137	75.2	黑色粉末
Nd(acac) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	163	98.3	82	97.6	85	86.6	黑色粉末
Nd(BA) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	87	97.0	100	95.6	104	86.0	黑色粉末

\* 聚合条件同表 1

## 2. 添加剂的影响

Nd(P<sub>204</sub>)<sub>3</sub>-AlR<sub>3</sub> 二元催化体系使乙炔聚合的特征如表 4, 表明三乙基铝与 Nd(P<sub>204</sub>)<sub>3</sub> 组成的催化体系只有在低 Al/Nd 克分子比时才能使乙炔聚合, 但易受环境影响。对于 Nd(P<sub>204</sub>)<sub>3</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub> 二元催化体系虽然在 Al/Nd = 3—7 克分子比范围内都能制得聚乙炔膜, 但催化活性低, 顺式立体定向性较差。为改善聚合情况, 我们选择了含氧、含氮、含磷 11 种不同的给电子化合物作第三组分研究三元络合催化剂使乙炔聚合。发现在一定的聚合条件下, 所有给电子试剂都能提高聚乙炔的顺式立体定向性, 一般可以从 80% 左右提高到 92% 以上, 例如添加二氧六环和吡啶, 顺式含量分别可达 97% 以上。各类给电子试剂, 对未掺杂聚乙炔膜的电性能, 热性能和微纤维束集结态形貌无明显影响。不同添

表 4  $Nd(P_{204})_3-AlR_3$  二元催化体系的聚合特征\*

Al/Nd (克分子比)		2	3	4	5	6	7	8
$AlEt_3$	聚乙烯得率 (克/克分子钕化物)	32	微量	—	黑色粉末	—	—	—
	cis-含量(%)	86.6	—	—	—	—	—	—
$Al(i-Bu)_3$	聚乙烯得率 (克/克分子钕化物)	红色粉末	25	36	50	58	42	黑色粉末
	cis-含量(%)	—	87.0	89.0	89.0	88.9	75.1	—

\* 35°C, 聚合 1 小时, 催化剂浓度  $3.5 \times 10^{-3}$  克分子/毫升

加剂对催化活性的影响的次序为:  $P_{204} >$  二氧六环  $>$  吡啶  $>$  磷酸三丁酯  $>$  正辛醇-三乙胺  $>$  苯胺  $>$  三苯膦  $>$  丁醇  $>$  丁酮  $>$  苯甲醚。

可见含氧化合物作第三组分添加剂活性较高, 特别是酸性磷酸酯  $P_{204}$  显示较高催化活性和顺式立体定向性。图 4 表示在一定的聚合条件下, 添加酸性愈大的磷酸酯其催化活性愈高, 即  $P_{204} > P_{507} > P_{350}$ 。

3. 催化剂制备条件的影响

络合催化剂  $Nd(P_{204})_3-AlR_3-P_{204}$  的制备方式对活性和聚乙烯的成膜情况影响显著。由表 5 可知, 钕化合物与三乙基铝的二元陈化或第三组分存在下的三元陈化, 催化活性高, 膜性能好。乙炔存在下陈化, 得到非均相催化体系, 膜脆且光泽暗。

催化剂陈化浓度对催化活性和顺式立体定向性的影响如表 6, 说明催化剂陈化浓度在  $1.2 \times 10^{-4} - 1.8 \times 10^{-4}$  克分子/毫升范围内, 催化活性和顺式立体定向性基本不变。催化剂陈化时间在 15—150 分钟内, 催化活性和顺

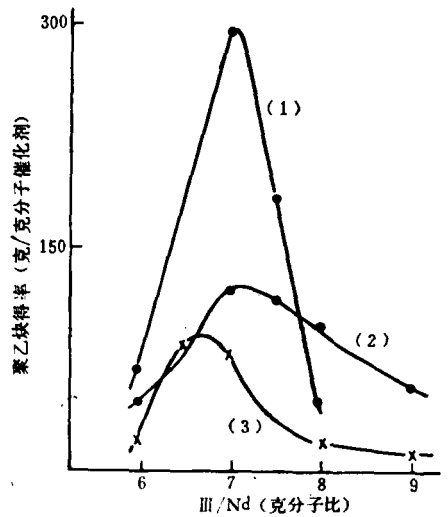


图 4 添加剂与催化活性关系  
添加剂: (1)  $P_{204}$ ; (2)  $P_{507}$ ; (3)  $P_{350}$   
 $Nd(P_{204})_3-Al(i-Bu)_3-III$  体系

化活性和顺式立体定向性基本不变。催化剂陈化时间在 15—150 分钟内, 催化活性和顺

表 5 催化剂陈化方式的影响\*

方式	乙炔存在下陈化	第 III 组分存在下陈化	$Nd(P_{204})_3-AlEt_3$ 陈化
聚乙烯得率 (克/克分子催化剂)	135	104	98
cis-含量(%)	—	93.8	91.3
体系相态	非均相	均相	均相
膜情况	膜脆、金属光泽差	柔性膜、银色光泽	柔性膜、银色光泽

\*体系:  $Nd(P_{204})_3-AlEt_3-P_{204}$  Al/Nd = 6, III/Nd = 3, 35°C, 聚合 1 小时

表 6 催化剂陈化浓度的影响\*

催化剂浓度(克分子/毫升) $\times 10^4$	0.35	0.6	0.9	1.2	1.8
聚乙烯得率(克/克分子催化剂)	红色粉末	29	36	53	48
cis-含量(%)	—	92.2	92.0	94.2	93.8

\*  $Nd(P_{204})_3-AlEt_3-P_{204}$  体系 Nd/Nd = 5, III/Nd = 1.5, 35°C 聚合 1 小时

表 7 催化剂陈化时间的影响\*

时间(分)	15	30	60	90	120	150	840
聚乙炔得率 (克/克分子催化剂)	76	91	100	100	95	75	红色粉末
cis-含量(%)	92.1	92.5	93.0	93.0	93.2	92.0	—

\* 聚合条件同表 5

式立体定向性基本相同(表 7)。

由表 4 可知,对于  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-AlR}_3$  二元催化体系,烷基铝的种类对聚合的影响大,当添加  $\text{P}_{204}$  作第三组分时烷基铝的改变对聚合影响不明显(表 8),还原性较强的三乙基铝的用量可适当降低,聚合反应速度较三异丁基铝体系大,而催化活性和聚乙炔膜的顺式含量接近。

表 8 烷基铝种类的影响\*

$\text{AlR}_3$	Al/Nd	III/Nd	聚合时间 (小时)	聚乙炔得率 (克/克分子催化剂)	cis-含量 (%)
$\text{AlEt}_3$	6	3.5	1.5	156	95.2
$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	7	5	2.0	147	95.8

\* 催化剂浓度  $3.5 \times 10^{-4}$  克分子/毫升;  $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3\text{-AlR}_3\text{-P}_{204}$  体系;聚合温度  $35^\circ\text{C}$ 。

致谢 张来友、王子卿等同志协助进行本工作,特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 沈之荃、杨慕杰、蔡一平、石明孝,中国科学, B 辑, 1983, 119—130。  
 [2] 欧阳均、沈之荃等,“稀土催化合成橡胶文集”,科学出版社,1980年,113—123页;135—140页。  
 [3] Popet, G.W., Sieinbach, F.J., WaGner, F.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961, 20, 304—313。

## POLYMERIZATION OF ACETYLENE BY COORDINATION CATALYSTS COMPOSED OF NEODYMIUM COMPOUND-TRIALKYL ALUMINUM-THIRD COMPONENT

ZHANG Yifeng, CAI Yiping, YANG Mujie and SHEN Zhiquan  
 (Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

## ABSTRACT

The polymerizations of acetylene by coordination catalysts composed of neodymium compounds ( $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{P}_{307})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{P}_{330}$ ,  $\text{Nd}(\text{BA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), trialkyl aluminum and a third component have been investigated. It is found that neodymium phosphonate-trialkyl aluminum-2-ethyl hexyl phosphonate system shows higher catalytic activity and gives high cis% polyacetylene films at  $30^\circ\text{C}$ .