

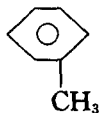
BF₃·OEt₂对钼体系催化合成 1,2-聚丁二烯的影响*

杨玉伟 辛浩波 唐学明

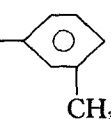
(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛, 邮政编码: 266042)

摘 要

在以加氢汽油为溶剂, MoCl₃(C₇H₁₅COO)₂(Mo)为主催化剂, (i-Bu)₂AlO



(Al)为助催化剂合成1,2-聚丁二烯的二元催化体系中, 添加 BF₃

·OEt₂等, 对体系的催化活性影响显著. 以 HO- / BF₃·OEt₂=1.0的混

合物为第三组份加入催化体系, 较大幅度提高了钼系催化体系的活性. 在 Mo/Bd=8.0×10⁻⁵(摩尔比), 聚合5小时, 丁二烯转化率可达到70%. 初步搞清了钼催化体系合成的1,2-聚丁二烯中产生凝胶的条件, 推测了凝胶的生成原因, 考察了聚合条件对催化活性、分子量及微观结构含量的影响.

关键词 齐格勒-纳塔聚合、钼系催化剂、1,2-聚丁二烯、三氟化硼、凝胶

羧酸钼体系合成的1,2-聚丁二烯, 抗湿滑性等性能十分优异, 适合于制备飞机轮胎^[1]. 该催化体系要实现工业化生产, 其催化活性有待进一步提高. 以前的工作表明, 引入推电子基团或添加剂^[2,3], 有利于提高催化剂的活性. 但本文在羧酸钼体系中引入 BF₃·OEt₂等强的 Lewis 酸, 取得了很有意义的结果.

实 验 部 分

原料、催化剂制备、聚合操作及聚合物表征见文献[4,5].

BF₃·OEt₂系齐鲁石油化学工业公司产品, 聚合级, 正辛醇、间甲酚为分析纯.

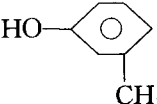
采用吊网法^[6]测定产物的凝胶.

* 1990年7月3日收到; 1992年10月24日修改完毕; 国家自然科学基金资助项目

结 果 与 讨 论

1. 第三组份对催化活性的影响

在制备1,2-聚丁二烯的 Mo-Al 二元催化体系中,加入 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等络合物后,催化活性有较大变化。

(1) 添加 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的体系 以 $\text{MoCl}_3 (\text{C}_7\text{H}_{15} \text{COO})_2 (\text{Mo})$ 为主催化剂、
 / $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 = 1.0$ (摩尔比) 的反应产物为助催化剂 (Al) 的体系中,添加

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (B) 引发丁二烯 (Bd) 聚合, 实验结果列入表1. 由表中数据可以看出, 体系中加入强的 Lewis 酸后, 活性很小, 这表明强的 Lewis 酸有碍于活性中心的生成。

Tab. 1 The effect of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ on the catalyst activity*

Additive order	Bd→Al→Mo→B								Bd→Mo→B→Al							
	Al/Mo (B/Mo=10)	6	8	10	12	16	20	25	35	6	8	10	12	16	20	25
Conversion (%)	0	10	22	30	35	34	34	23	13	13	21	25	29	29	30	30
B/Mo (Al/Mo=25)	0	2	4	6	8	12	16	20	0	2	4	6	8	12	16	20
Conversion (%)	76	29	21	18	34	21	14	31	45	37	30	30	31	29	25	0

* $[\text{Bd}] = 2.22 \text{ mol/l}$; $\text{Mo/Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$; Lewis acid/Mo = 6 (molar ratio); 50°C ; 5 hours (unless otherwise indicated, the experiment conditions below were the same as the described here)

(2) 添加 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 混合物 (BH) 的体系 为了降低 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的酸性及增加在加氢汽油溶剂中的溶解度, 在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 中加入不同量的正辛醇. 固定 $\text{B/Mo} = 1.0$, 按 $\text{Bd} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{BH}$ 加料顺序, 研究了 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 混合体系中醇用量对催化活性及聚合物分子量的影响规律 (见图1). 图中结果表明, $\text{Mo/Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$, 在 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 1.0$ 时, 催化体系的活性最高, 反应5小时, 丁二烯转化率高达92%. 在 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} < 1.0$ 或 > 1.0 , 聚合活性均有所降低, 醇用量进一步增加, 转化率趋于一稳定值. 文献[7]对 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 的混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 测定结果得出, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B} = 1.0$ 时氢的化学位移 δ_{H} 达到最大值, 认为此时每个 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子与一个 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 分子形成一个氢键, 但氟的化学位移 $\delta_{19\text{F}}$ 不变, 说明氢键的形成基本上不影响 F-B 键的强度。

图1中看到, 虽然 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 比值大幅度增加, 但催化活性变化不大, 而聚合物的 $[\eta]$ 稍有增加, 说明正辛醇几乎没有破坏活性中心. 这可能是其羟基中的氢与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 中的 F 原子形成氢键而被束缚, 变得不活泼; $[\eta]$ 稍有增加, 可能是添加 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 后降低了链转移反应所致. 图2给出了本体系的主催化剂用量与丁二烯转化率的关系. 可以看出, 在 $\text{Mo/Bd} = 1.5 \times 10^{-4}$ 时, 丁二烯转化率即可达80%, 而不加 BH 的体系^[4], 需 $\text{Mo/Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$ 时转化率才能达80%. 说明 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 的混合物对提高钼体系催化活性是有利的。

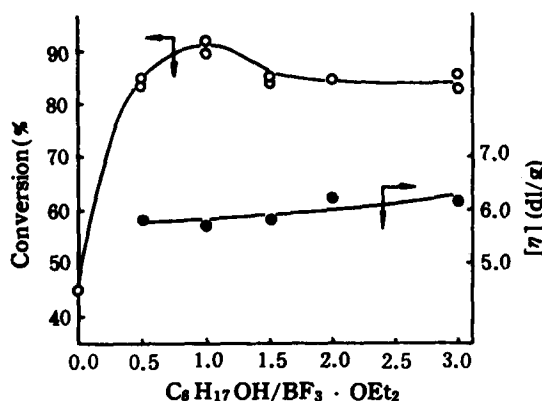


Fig. 1 The effect of the additive amount of *n*-C₈H₁₇OH in BF₃·OEt₂ on polymerization activity and $[\eta]$

additive order: Bd→Al→Mo→BH; B/Mo=1.0; Al/Mo=50

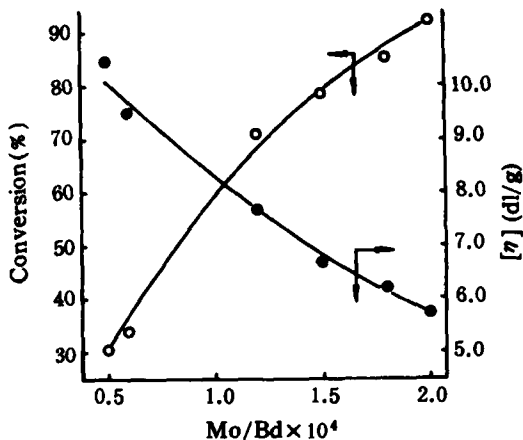


Fig. 2 The effect of values of Mo/Bd molar ratio on conversion and $[\eta]$

Mo-Al-*n*-C₈H₁₇OH/B(BH) system *n*-C₈H₁₇OH/B=1.0; B/Mo=1.0; Al/Mo=50

(3) 添加 CC1=CC=C(O)C=C1 / BF₃·OEt₂ 混合物 (BAH) 的体系 在二元 Mo—Al 体系

中, Al 组份由 AlR₃ 转变为 AlR₂OR' 时催化活性有一定程度的提高, 当引入带有大 π 共轭体系基团 CC1=CC=C(O)C=C1 时, 催化活性增加的更为显著^[8]. 设想, 在 BF₃·OEt₂ 中加入间甲酚组成新体系 (BAH), 也可以提高聚合活性, 实验结果证实了这种想法 (见表 2). 在 Mo/Bd=8×10⁻⁵ 时, 聚合 5 小时, 丁二烯转化率可达 70%, 即每克铝每小时可合成胶 987 克. 延长聚合时间, 转化率还可提高, 与不加 BAH 体系相比, 催化活性提高显著. 目前, 国内外研制的活性最高的羧酸铝体系^[9], 在 Mo/Bd=2.0×10⁻⁴, 50℃, 聚合 5 小时, 转化率达 90%, 即每克铝每小时制得 507 克胶, 本文研制的体系与之比较, 活性提高了近一倍. 综合以前的研究结果^[2], 可以看出, 相同的基团引入到 Mo、Al、B 中作用相似. 可以推测, 它们均参与了活性中心的组成, 至少对中心金属 Mo 的价态有影响.

Tab. 2 The catalytic activity of Mo-Al-HO-CC1=CC=C(O)C=C1 / BF₃·OEt₂ system'

Conversion (%)	B/Mo							
		0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
m-methyl phenol/B								
	1.0	48	71	70	68	66	71	71
	1.5	48	71	70	69	68	70	58
	2.0	48	69	73	67	71	73	68
	2.5	48	71	69	68	71	68	70
	3.0	48	69	69	67	50	63	62
	3.5	48	54	69	65	49	48	37

* Mo/Bd=8×10⁻⁵; Al/Mo=60; Additive order: Bd→Al→Mo→BAH

2. 聚合条件的影响

Mo-Al 二元体系添加第三组份后,研究了聚合条件对体系催化活性、聚合物分子量及微观结构的影响规律.

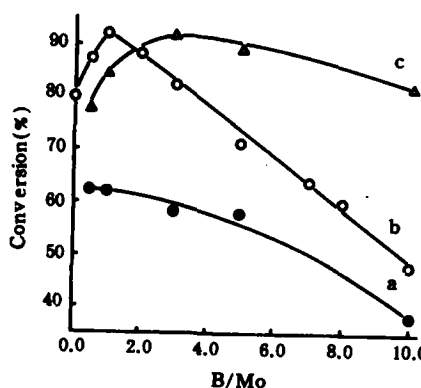


Fig. 3 The effect of the value of B/Mo molar ratio on polymerization activity Mo-Al- n -C₈H₁₇ OH/B system; Al/Mo=50

- a n -C₈H₁₇ OH/B=1.0, Bd→Mo→BH→Al
 b n -C₈H₁₇ OH/B=1.0, Bd→Al→Mo→BH
 c n -C₈H₁₇ OH/B=2.0, Bd→Al→Mo→BH

(1) 聚合活性 图3中曲线 a 的加料顺序为 Bd→Mo→BH→Al, 而 b, c 的加料顺序为 Bd→Al→Mo→BH, 显而易见, 先加 Mo 的活性明显低于先加 Al 的活性, 这是由于加氢汽油溶剂中的微量杂质先与 Mo 反应生成稳定的化合物, 妨碍了活性中心的形成. 曲线 b, c 表明, 随着 n -C₈H₁₇·OH/B 值增大, 最佳 B/Mo 值增大, 其适宜范围变宽. 由于 n -C₈H₁₇ OH/B 值增大, 混合物 BH 中没有形成氢键的氟原子数减少, 而生成活性中心时, 可能需要一定量的这种氟原子参与络合, 因此, 适宜的 B/Mo 值要提高. 在 n -C₈H₁₇ OH/B=1.0 时, B/Mo>1.0, 体系的催化活性急剧下降, 说明此时 BH 的 Lewis 酸性仍然很强, 而在 n -C₈H₁₇ OH/B=2.0 (曲线 C) 时, B/Mo 值对活性影响不大, 说明此时 BH 的 Lewis 酸性比较适宜, 此时, 随着 B/Mo 值增加, 催化活性稍有降低, 这可能是由于多量的 BH 包围在活性中心周围, 阻碍了丁二烯单体向内扩散, 从而降低了聚合速率所致.

(2) 分子量 如图2所示, 聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 随 Mo/Bd 值降低而急剧增加, 这是活性中心减少和大分子活性链很难发生链转移的结果. 表3中列入了在 Mo/Bd=2.0×10⁻⁴ 时 B/Mo 值对 $[\eta]$ 的影响. B/Mo 值增大, $[\eta]$ 变小; n -C₈H₁₇ OH/B 增大, $[\eta]$ 变大. 表明 BH 的 Lewis 酸性强时, 可导致发生链转移反应. 对于 Mo-Al-BAH 体系, B/Mo 值在 0.5—2.5 范围内增大时, 聚合物的分子量分布加宽 (见表4), 进一步证实了 B 具有加快链转移作用的结果.

Tab. 3 The effect of the amount of BF₃·OEt on $[\eta]$ *

$[\eta]$ (dl/g)	B/Mo	0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0
n -octyl alcohol/B	1.0	6.09	5.91	5.72	5.45	4.87	4.17
	2.0	6.09	6.51	6.24	5.59	5.53	5.40

* Mo-Al-BH system

Tab. 4 The amount of B and molecular distribution*

Conversion (%)	10.9	10.3	9.5	9.0	9.2	12.6
B/Mo	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
M_w/M_n	1.30	1.45	1.46	1.49	1.57	1.52

* Mo-Al-BAH system; HO-/B=1.0; Mo/Bd=1.5×10⁻⁴

(3)产物的微观结构 表5为不同 B 及 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 用量时的1,2-链节含量. 数据表明,B/Mo 值和 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ 值对产物1,2-链节含量影响不大.

Tab. 5 The content of 1,2-unit of poly butadiene in varied B/Mo values and $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$ values*

1,2-(%) $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}/\text{B}$	B/Mo					
	0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0
1.0	85.0	90.0	88.9	88.5	89.8	89.8
2.0	85.0	86.7	89.9	89.6	88.3	87.7

* Mo-Al-BH system

3. 凝胶产生及影响因素

普遍认为无凝胶是钼系聚丁二烯的重要优点之一,但由于分子链上无支化,导致胶料加工性能不好. 如果改变催化剂组成或改变聚合条件,使大分子链产生一定程度的支化或交联,生成一定量的凝胶或微凝胶,就有可能改善其加工性能,扩大应用范围.

本文对 Mo-Al 二元体系以及 Mo-Al-B 三元体系合成的1,2-聚丁二烯胶样进行凝胶含量(G%)分析得知,在 $\text{Mo}/\text{Bd}=2.0 \times 10^{-4}$, 50 °C 时,只有添加 BF₃·OEt₂的体系中产生了凝胶(见表6).

Tab. 6 The amount of B and the gel content*

B/Mo	0	6	14	18
G(%)	0	0.7	1.6	1.4



* Mo-Al-B system

凝胶的产生可能是强的 Lewis 酸性导致的. 为了证实这种看法,以苯甲酸、对硝基苯甲酸、乙酸、三氟乙酸分别与 MoCl₅反应的产物为主催化剂,不加 B 组份,对各催化体系胶样中凝胶含量进行分析,数据列入表7. 结果正如所推测的那样,酸性小的苯甲酸、乙酸与 MoCl₅反应产物组成的催化体系不产生凝胶,而酸性较强的对硝基苯甲酸、三氟乙酸催化体系的聚合物中却生成了一定量的凝胶. 由此可见,对主催化剂酸性有影响的因素,对聚合物中凝胶含量也有影响,且主催化剂 Lewis 酸性增加,产物中易产生凝胶.

当聚合温度降至20 °C时,无论是 Mo-Al 二元体系,还是 Mo-Al-BAH 三元体系均有凝胶生成,结果示于表8. 低温下易于产生凝胶的原因,可能是主、助催化剂在低温下不能很好地进行烷基化还原反应,此时没有烷基化还原的主催化剂 Mo 是酸性较强的 Lewis 酸,容易夺取高聚合物分子链中带乙烯基侧基碳上的3°H,生成比较稳定的碳正离子,进而引发单体进行正离子聚合而支化,或与另一个大分子的乙烯基侧基发生分子间反应而交联.

综上所述,添加 BF₃·OEt₂与正辛醇(或间甲酚)的混合物,使钼系催化剂引发丁二烯聚合的活性有明显增加;强的 Lewis 酸和低的聚合温度是生成凝胶的主要条件;有关凝胶生成机理有待通过大量的实验研究加以完善.

Tab. 7 The G value of varied catalytic systems

Catalyst	Al/Mo	G (%)						
		20	30	40	50	60	80	90
 COOH/MoCl ₅ = 1.0 + ethyl acetate		—	0	—	—	0	—	0
O ₂ N  COOH/MoCl ₅ = 1.0 + ethyl acetate		—	7.99	—	—	12.9	—	7.61
CH ₃ COOH/MoCl ₅ = 6.0 + toluene		0	—	—	0	—	0	—
CF ₃ COOH/MoCl ₅ = 6.0 + toluene		0.59	—	—	1.40	—	1.98	—
CF ₃ COOH/MoCl ₅ = 6.0 + ethyl acetate		0.59	—	0.80	—	—	0.51	—

Tab. 8 The G(%) value of varied catalytic systems polymerization temperature: 20 °C

Polymerization time (min)	120	130	140	150	173	183	190	200
Mo-Al	—	3.9	—	6.8	4.3	9.7	17.9	18.6
Mo-Al-BAH	5.2	3.2	2.3	7.1	5.6	8.8	5.5	13.0

参 考 文 献

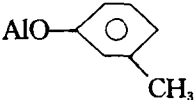
- [1] 王松波、张新惠、赵东明,合成橡胶工业,1984,7(3),2150
- [2] YANG Yuwei(杨玉伟)、TANG Xueming(唐学明) Chinese J. Polym. Sci., 1986,(2),200
- [3] 王松波、唐学明,合成橡胶工业,1982,5(5),336
- [4] 辛浩波、杨玉伟、唐学明,青岛化工学院学报,1989,10(1),12
- [5] 辛浩波、杨玉伟、唐学明,石油化工,1990,19(8),530
- [6] 中国科学院吉林应用化学研究所顺丁橡胶组,石油化工,1977,6(3),248
- [7] 陈滇宝、于守良、张玉冰、唐学明,第五届全国波谱学学术会议论文集,1988,C27,249
- [8] 倪少需、唐学明,化工学报,1983,(1),84
- [9] 王松波、唐学明,中国科学院长春应用化学研究所集刊,1983,(20),53

THE EFFECT OF BF₃·OEt₂ ON SYNTHESIZING 1,2-POLYBUTADIENE WITH MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

YANG Yuwei, XIN Haobo, TANG Xueming

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao, Post code: 266042)

ABSTRACT

By adding BF₃·OEt₂ (B) and its derivatives to the MoCl₃(C₇H₁₅COO)₂-(i-Bu)₂(Mo-Al) two-component catalyst system of synthesizing 1,2-polybutadiene with hydrogasoline as solvent, the catalytic activity was influenced remarkably. By adding the product of  (BF₃·OEt₂=1.0 to the catalyst system, the highest catalytic activity of molybdenum carboxylate system was obtained for the first time. A conversion of more than 70% butadiene (Bd) was achieved with Mo/Bd=8.0×10⁻⁵ (molar ratio) at 50 °C for 5hr. The conditions to produce the gel were preliminarily thrashed out in synthesizing 1,2-polybutadiene with molybdenum catalyst system, and the reasons of producing the gel was inferred. The influence of the polymerization conditions on catalytic activity, molecular weight and microstructure was also investigated.

ic activity of molybdenum carboxylate system was obtained for the first time. A conversion of more than 70% butadiene (Bd) was achieved with Mo/Bd=8.0×10⁻⁵ (molar ratio) at 50 °C for 5hr. The conditions to produce the gel were preliminarily thrashed out in synthesizing 1,2-polybutadiene with molybdenum catalyst system, and the reasons of producing the gel was inferred. The influence of the polymerization conditions on catalytic activity, molecular weight and microstructure was also investigated.

ic activity of molybdenum carboxylate system was obtained for the first time. A conversion of more than 70% butadiene (Bd) was achieved with Mo/Bd=8.0×10⁻⁵ (molar ratio) at 50 °C for 5hr. The conditions to produce the gel were preliminarily thrashed out in synthesizing 1,2-polybutadiene with molybdenum catalyst system, and the reasons of producing the gel was inferred. The influence of the polymerization conditions on catalytic activity, molecular weight and microstructure was also investigated.

Key words Ziegler-Natta polymerization, Molybdenum catalyst system, 1,2-Polybutadiene, Effect of BF₃·OEt₂, Gel