

聚合物载体-稀土金属络合物的研究

VIII. 聚合物载体-双金属络合物对丁二烯聚合的催化活性*

李玉良 于广谦 姚健

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

研究了苯乙烯-丙烯酸共聚物载体-双金属络合物(SAAC·Nd·Na, SAAC·Nd·Fe)的合成以及由其组成的新型丁二烯聚合催化体系。发现在双金属络合物中Nd与游离的—COOH功能团的摩尔比较小时体系的催化活性最佳。对于SAAC·Nd·Fe体系,随着Fe含量的增加活性逐渐下降。对于SAAC·Nd·Na体系,无论Na含量多少都有着促进活性提高的作用,只是在Nd/—COOH摩尔比较小时活性提高较大。此外,初步考察了在邻啡绕啉存在下SAAC·Nd·Fe体系聚合丁二烯的活性以及所得产物的微观结构与络合物SAAC·Nd·Fe中Fe的含量关系。

关键词 丁二烯、聚合、稀土、载体催化剂

Ziegler-Natta 催化剂一经固载在高分子上之后催化活性大为改观。Голубева^[1]等指出,聚乙烯-接枝-聚4-乙烯基吡啶钴络合物用于共轭双烯烃的聚合其催化活性大大高于氯化钴吡啶络合物,前者钴几乎全部参与活性中心的生成。而作为配体的高分子化合物的结构又将对活性产生进一步的影响。Помогайло^[2]等工作表明,PE-g-PSAA(聚乙烯接枝-N-邻羟苄基丙烯酰胺)双核钴络合物在丁二烯聚合过程中其活性远远低于PE-g-PAAA(N-邻羟苄基丙烯酰胺是通过聚乙烯-接枝-聚丙烯腈与醋酸酐反应固定在聚乙烯表面上)钴的单核络合物。同样在丁二烯聚合过程中,发现^[3,4],高分子稀土金属络合物的催化活性随着配体高分子化合物功能团的序列分布,功能团的含量以及稀土金属与功能团摩尔比的变化而有很大的不同。显然,这些对活性影响的因素是由于配体高分子的作用产生的。

本文除继续讨论上述因素对催化活性影响外介绍的是另外一种因素对活性的影响。在同一种配体苯乙烯-丙烯酸共聚物(SAAC)链中引进两种金属离子,由于第二种金属离子的参与而改变了络合物SAAC·Nd·Na和SAAC·Nd·Fe的催化活性。此外,本文还考察了在邻啡绕啉存在下SAAC·Nd·Fe体系聚合丁二烯的活性以及所得产物的微观结构与络合物SAAC·Nd·Fe中Fe含量的关系。

* 1991年1月13日收到;国家自然科学基金资助项目

实 验 部 分

原料

NaCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯试剂。甲醇, 丁酮为化学纯试剂。 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按文献[5]制备。邻啡绕啉 (Phen., $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为分析纯试剂, 用前配成一定浓度的甲苯溶液。甲苯为分析纯试剂, 用前经 $\text{K}-\text{Na}$ 加热回流脱水处理。二乙基氯化铝 (AlEt_2Cl) 和三异丁基铝 ($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$) 为 Fluka AG 产品。溶剂, 己烷, 用前经活性氧化铝长时间浸泡干燥。丁二烯为聚合级产品, 用前经氢氧化钠干燥。苯乙烯-丙烯酸共聚物(SAAC)以四氢呋喃为溶剂, 按文献[6]合成。

聚合物载体-双金属络合物的合成

1. 络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 的合成 将一定重量比的 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 的甲醇(稍加一些蒸馏水)溶液加到 SAAC 的丁酮溶液中, 在室温搅拌下向此混合液滴加一定量的氨水丁酮稀溶液。滴加完毕再搅拌 30 分钟。所得混浊液倾入蒸馏水中, 过滤, 水洗至洗涤液中无氯离子为止。所得产物于真空 60°C 下干燥 48 小时。

2. 络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Fe}$ 的合成方法同上, 但无须加蒸馏水。

双金属络合物经灼烧后以络合滴定法分别测定 Nd 和 Fe 的含量, 以原子吸收光谱法测定 Na 含量。双金属络合物经研钵研磨后过 160 目标准分样筛备用。聚合和测定聚合物的特性粘数和微观结构均按先前报道的方法进行^[7]。

结 果 与 讨 论

我们在研究苯乙烯-丙烯酸共聚物载体-钕络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 体系的活性时指出, 无论 SAAC 组成如何, 只要金属 Nd 含量与功能团含量的摩尔比大约等于 0.20, 络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 的催化活性都处于最佳状态。从表 1 可以看出, 随着络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 中结合金属 Nd 含量的增加或结合金属 Nd 含量与功能团含量的摩尔比的增加 (实验编号 272、273、274), 催化活性逐渐降低。我们认为, 在 $\text{Nd}/-\text{COOH}$ 比大约等于 0.20 的条件下, 络合物中的金属 Nd 所处的环境最有利于与第三组分、烷基铝接触形成活性中心。在 SAAC 聚合物链中引入两种金属, 即形成双金属络合物时, 活性规律有了变化。在催化活性处于最佳状态时, 金属 Nd 含量与功能团含量的摩尔比发生了前移。在 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 场合, $\text{Nd}/-\text{COOH} = 0.17$, 活性最佳。随着 $\text{Nd}/-\text{COOH}$ 比的增加活性有所下降, 但综合比较表 1 所列数据, $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 体系的活性仍大于 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 体系的活性。可见, 在本实验条件下, 络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 中的 Na 含量从 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 增加到 $5.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$, 金属 Na 离子都有着促进体系活性提高的作用。即使功能团几乎全部为 Nd 占有, $\text{Nd}/-\text{COOH}$ 比等于 0.29, 由于 Na 离子的存在双金属络合物 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 体系仍然保持着相当可观的活性。可能, $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Na}$ 体系的活性提高来自于 Na 离子的协同作用。在 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Fe}$ 场合, $\text{Nd}/-\text{COOH}$ 比等于 0.15, 活性最佳。随着 $\text{Nd}/-\text{COOH}$ 比的增加活性下降, 而活性下降又伴随着 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Fe}$ 中的 Fe 含量的增加。但是比较表 1 数据 (实验 272、273、274 和 61) 不难看出, 由于 Fe 离子的存在, $\text{SAAC} \cdot \text{Nd} \cdot \text{Fe}$ 体系的活性较之 $\text{SAAC} \cdot \text{Nd}$ 体系的低。Fe 与 Na 不同, 在双金

表 1 SAAC · Nd · Na 和 SAAC · Nd · Fe 的表征参数与催化活性的关系^(a)

实验编号	功能团含量, (摩尔/克)×10 ⁴	结合金属的含量			丁二烯的转化率, (%)
		(Nd 摩尔/克) ×10 ⁴	(M 摩尔/克) ×10 ⁴	Nd 摩尔/功能团 摩尔 ^(b)	
272	27.0	5.1	—	0.19	94
273		6.1	—	0.23	90
274		7.8	—	0.29	82
200		6.1	—	0.23	78
84		4.3	M=Na 2.1	0.17	90
65		4.6	5.1	0.21	83
80		6.3	3.0	0.26	82
88		7.3	1.5	0.29	82
92		4.1	M=Fe 0.1	0.15	82
61		5.1	0.5	0.20	75
53		5.4	1.4	0.24	71

^(a) 聚合条件: 单体丁二烯(Bd)浓度, 10g/100ml 己烷; Nd/Bd(mol/g) = 1×10^{-2} ; 第三组分, AlEt₂Cl, Cl/Nd (mol/mol) = 3.5; 助催化剂, Al(i-Bu)₃, Al/Nd(mol/mol) = 200; 催化剂陈化浓度, 1×10^{-2} mol/ml 甲苯; 50℃, 6h. 实验 272—274, Nd/Bd(mol/g) = 3×10^{-2} ; 第三组分, PhCH₂Cl; Cl/Nd (mol/mol) = 3.5, 其它条件同上;

^(b) 扣除为 Na 离子或 Fe 离子占有的功能团

表 2 双金属络合物中 Na 与 Fe 的摩尔分数与聚丁二烯的特性粘数和微观结构的关系

双金属络合物	$\frac{\text{Na(mol)}}{(\text{Nd} + \text{Na})(\text{mol})}$	$\frac{\text{Fe(mol)}}{(\text{Nd} + \text{Fe})(\text{mol})}$	[η] (dL/g)	聚丁二烯的微观结构(%)		
				顺式-1,4	反式-1,4	1,2
SAAC · Nd · Na	0.33		5.2	98.8	0.9	0.3
	0.53		5.9	98.6	1.1	0.3
SAAC · Nd · Fe		0.03	6.1	98.5	1.1	0.4
		0.21	8.2	98.6	1.0	0.4

聚合条件同表 1

属络合物中 Fe 是以交联点(体型结构)的形式存在, 对金属 Nd 离子有着较大的屏蔽作用。随着 Fe 含量的增加, 这种作用也随之增加。因此造成了 Nd³⁺ 与烷基铝接触的困难, 活性中心形成较少, 致使活性下降。表 2 表明, 无论是双金属络合物 SAAC · Nd · Na 还是 SAAC · Nd · Fe, 第二种金属 Na 或 Fe 含量的多少都不影响所得聚丁二烯的微观结构。Na 的摩尔分数由 0.33 增至 0.53, 所得产物的特性粘数改变不大。Fe 的摩尔分数由 0.03 增加到 0.21, 产物的特性粘数变化较大。

我们^[9]也曾指出, 在邻啡绕咪的存在下, SAAC · Fe-Al(i-Bu)₃ 是获得等二元结构聚丁二烯的良好催化体系, 顺式-1,4 和 1,2 结构含量分别为 42—44 和 55—57%。Fe 离子生成的活性中心的性质决定了所得产物聚丁二烯的等二元结构^[9]。上述讨论的双金属络

表3 SAAC·Nd·Fe-Phen-AlEt₂Cl-Al(i-Bu)₃ 体系中 SAAC·Nd·Fe 的表征参数与丁二烯的聚合活性和产物的结构关系

功能团含量, (摩尔/克) $\times 10^4$	结合金属的含量		Fe 摩尔 (Nd + Fe)摩尔	丁二烯的转 化率, (%)	聚丁二烯的微观结构(%)		
	(Nd 摩尔/克) $\times 10^4$	(Fe 摩尔/克) $\times 10^4$			顺式-1,4	反式-1,4	1,2
27.0	4.9	4.0	0.45	12	54.4	8.1	37.5
27.5	4.8	3.0	0.39	32	95.9	1.5	2.6
27.0	4.7	2.8	0.37	66	98.3	1.1	0.6
27.0	6.0	2.7	0.31	60	97.3	1.2	1.5
21.0	4.9	2.0	0.29	32	96.1	1.2	2.8
27.0	5.4	1.4	0.21	24	92.3	1.1	6.6

聚合条件: 单体浓度, 10g/100ml 己烷; (Nd + Fe)/Bd(mol/g) = 5×10^{-2} ; Phen/(Nd + Fe) (mol/mol) = 0.7; AlEt₂Cl, Cl/(Nd + Fe) (mol/mol) = 3.5; Al(i-Bu)₃, Al/(Nd + Fe) (mol/mol) = 100, 催化剂陈化浓度, 1×10^{-2} mol/ml 甲苯; 50°, 6h

合物 SAAC·Nd·Fe 与 SAAC·Nd^[4] 相似, 对丁二烯聚合具有相当高的定向效应, 所得聚丁二烯顺式-1,4 结构含量在 98% 以上, 可以说, SAAC·Nd·Fe 中的 Fe 没有参与活性中心的形成。倘能使 Fe 也形成活性中心, 有可能调节所得产物的微观结构。为此, 我们初步考察了在邻啡绕咪的存在下 SAAC·Nd·Fe-AlEt₂Cl-Al(i-Bu)₃ 体系对丁二烯聚合的规律和产物结构的变化。表 3 表明, 随着双金属络合物 SAAC·Nd·Fe 中 Fe 的摩尔分数的增加活性逐渐增加, 达到一定值后活性下降。所得产物聚丁二烯的顺式-1,4 结构含量与 Fe 含量之间有着相似的依从关系。Fe 含量过高或过低顺式-1,4 结构含量也都比较低。Fe 含量过高时, 所得产物的微观结构近似于等二元, 双金属络合物 SAAC·Nd·Fe 表现出 SAAC·Fe 的特点。Fe 含量居中活性较高时产物顺式-1,4 结构含量在 98% 以上, 双金属络合物又表现出 SAAC·Nd 的特点。显然, 在邻啡绕咪的存在下, 双金属络合物中共存的两种金属离子 Nd 与 Fe 各自形成性质相异的活性中心。有效地调节双金属络合物中 Fe 的含量可得到不同结构含量的聚丁二烯。

参 考 文 献

- [1] Голубева, Н. Д., Помогайло, А. Д., Кузаев, А. И., Пономарев, А. Н., Дьячковский, Ф. С., ДАН СССР, 1979, 244, 89
- [2] Помогайло, А. Д., уфлянд, И. Е., Голубева, Н. Д., Кинетика и катализ, 1985, 26 (6), 1404
- [3] Li Yuliang, Yu Guangqian, J. Macromol. Sci.-Chem., 1990, A27(9-11), 1335
- [4] Li Yuliang, Liu Guangdong, Yu Guangqian, J. Macromol. Sci.-Chem., 1989, A26 (2&3), 405
- [5] Сахарова, Н. Н., Сахарова, Ю. Г., Ежова, Т. А., Измайлова, А. А., Ж. неорг. химии, 1975, 20, 1479
- [6] Зак, А. Г., Кузнецов, Н. А., Лишанский, И. С., Роганова, З. А., Смолянский, А. Л., Высокомолек. соед., 1974, A16, 886
- [7] Li Yuliang, Ouyang Jun, J. Macromol. Sci.-Chem., 1987, A24 (3&4), 227
- [8] 李玉良、连束芬、韩冬、欧阳均、催化学报, 1984, 5, 174
- [9] Zhang, Z. Y., Zhang, H. J., Ma, H. M., Wu, Y., J. Mol. Catal., 1982, 17, 65

RESEARCH ON POLYMER-SUPPORTED RARE EARTH METAL COMPLEXES VIII. CATALYTIC ACTIVITY OF POLYMER-SUPPORTED BIMETAL COMPLEXES IN THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE

LI Yuliang, YU Guangqian, YAO Jian

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

ABSTRACT

The bimetal complexes supported on styrene-acrylic acid copolymer (SAAC.Nd.Na. and SAAC.Nd.Fe) have been presence of a new type catalyst system composed of these complexes has been studied. We have found that the system activity is optimum when Nd and free function group $-\text{COOH}$ molar ratio in the bimetal complexes is lower. For SAAC.Nd.Fe the system activity decreases gradually with increasing the Fe content. For SAAC.Nd.Na metal Na can promote the system activity, no matter whether the content of Na in the bimetal complexes is much or little. Only when the molar ratio of Nd to $-\text{COOH}$ is lower, the activity increase is greater. In addition, the activity of the putadiene polymerization catalyzed by SAAC.Nd.Fe-AlEt Cl-Al(i-Bu) in the presence of phenanthroline and the relationship between the polybutadiene microstructure obtained with the content of Fe in SAAC.Nd.Fe were studied.

Key words Butadiene catalyst, Polymerization, Rare earth, Support