

稀土催化合成橡胶文集

中国科学院长春应用化学研究所第四研究室 著

稀土催化合成橡胶文集

中国科学院长春应用化学研究所第四研究室 著

科学出版社

1980

内 容 简 介

本书收集了中国科学院长春应用化学研究所第四研究室十几年来有关应用稀土催化剂在共轭双烯(丁二烯、异戊二烯与1,3-戊二烯)聚合方面的大部分研究报告和技术资料。内容包括稀土络合催化剂的制备与分析,共轭双烯在不同稀土催化体系下的均聚与共聚规律,各种稀土元素在催化聚合中的行为,所得合成橡胶的结构与性能以及各种稀土催化合成橡胶的硫化、加工与物理机械性质和防老化等方面论文共45篇。

本书适合于从事合成橡胶的科研、生产和教学人员参考,对从事高分子合成、稀土络合催化剂定向聚合方面的工作人员也有参考价值。

稀土催化合成橡胶文集

中国科学院长春应用化学研究所第四研究室 著

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年12月第一版 开本:787×1092 1/16

1980年12月第一次印刷 印张:25

印数:0001—1,660 字数:581,000

统一书号:13031·1321

本社书号:1839·13—4

定价: 3.85 元

前 言

我国有特别丰富的稀土资源。在“自力更生，奋发图强”的方针指导下，利用这一丰富资源为我国社会主义经济建设服务是具有巨大意义的。从五十年代开始，我所五室及八室对各种稀土元素的分离与分析就做了大量的研究工作，取得了显著的成绩，为我室在稀土应用方面的研究创造了良好的条件。六十年代初，我室探索稀土催化剂在丁二烯定向聚合中的应用，取得了肯定的结果。从1970年起，又开展了应用稀土催化剂聚合各种烯烃的研究，特别是对异戊二烯与丁二烯做了大量的工作，明确了含有稀土化合物的配位络合催化体系特别适用于共轭双烯的定向聚合；不仅定向效率高，而且可制得催化活性很高的催化体系，在聚合工艺上也有它的特点。用稀土催化体系对丁二烯与异戊二烯都能聚合成顺-1,4结构含量高的均聚物，而且在丁二烯与异戊二烯共聚物的链节结构上，两种单体单位的顺-1,4-结构含量都很高，这是一般钛、钴、镍、锂等催化剂所不能办到的。由于稀土和 IIIB 族元素的应用，现在可以说，Ziegler-Natta 型催化剂中的过渡金属不象过去所定义的那样，只限于元素周期表中的 IV—VIII 族，而是扩大到 III—VIII 族了。从具有 4f 电子的原子结构来看，稀土元素在络合催化剂中的应用，在理论上也具有特殊意义，它和一般具有 d 电子的过渡金属有显著的差别。因此，深入研究稀土元素在烯烃定向聚合中的反应机理，不仅在实用上，而且在理论上都具有重要意义。现在，稀土异戊橡胶与稀土顺丁充油橡胶已陆续在应用中显露头角。我室的这些研究工作都是在各兄弟单位、特别是吉林化工研究院和锦州石油六厂的大力支持和共同协作下完成的，也是在我所第五、六及九等兄弟室的大力协助下取得的。过去我室在这方面的研究工作很少向外报道。现在，为了更广泛地交流经验，相互促进，扩大稀土元素的科学研究与工业应用的范围，特编辑本文集，以供参考。本书收集了我室十余年来有关应用稀土催化剂在共轭双烯聚合方面的大部分研究报告和资料，内容有稀土络合催化剂的制备与分析、共轭双烯（丁二烯，异戊二烯与戊二烯-1,3）在不同稀土催化体系下的均聚与共聚规律，各种稀土元素在催化聚合中的行为，所得合成橡胶的结构与性能，以及各种稀土催化合成橡胶的硫化，加工与物理机械性质和防老化等，共四十五篇。过去的工作侧重应用，理论性研究还在开始阶段。在分子合成中，稀土催化剂还有许多未开垦的土地，需要我们继续探索和深入研究。我们的工作水平还不高，还存在不少缺点和错误，希望读者多加批评指正。

参加各篇报告的研究人员按姓氏笔划排列，附在文章末尾，执笔人以 * 标志。

欧阳均 沈之荃

1977 年 12 月

符 号 说 明

在文中经常出现的符号,代表意义如下:

Ln	稀土元素或化合物,或混合稀土及镧钕富集物
Nd	元素钕或钕化合物, La、Pr 等类推.
Al	烷基铝
AlH	氢化烷基铝 (AlR_2H)
Cl	含 Cl 的烷基铝
naph	环烷酸根
acac	乙酰丙酮基
P ₂₀₄	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \\ \text{RO} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{—O—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
P ₅₀₇	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \\ \text{RO} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{—O—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
P ₂₂₉	$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \\ \text{R} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{—O—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
	$\left. \begin{array}{l} \text{P}_{204} \\ \text{P}_{507} \\ \text{P}_{229} \end{array} \right\} \text{R} = \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$
P ₃₅₀	$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \\ \text{RO} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
	$\text{R} = \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$

目 录

稀土化合物在定向聚合中的催化活性(I) 稀土氯化物与三烷基铝组成的非均相体系 对丁二烯定向聚合的催化活性·····	(1)
稀土化合物在定向聚合中的催化活性(II) 稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对 丁二烯定向聚合的催化活性·····	(4)
混合脂肪酸稀土盐催化体系制备顺式聚丁二烯橡胶·····	(10)
丁二烯在环烷酸稀土盐-氢化二异丁基铝-氯化二异丁基铝体系下的聚合·····	(25)
丁二烯在环烷酸稀土盐-氯化二异丁基铝-三异丁基铝催化体系下的顺-1,4 聚合···	(38)
以稀土催化体系聚合时丁二烯聚合行为的初步探讨·····	(49)
丁二烯中某些杂质对环烷酸稀土-三异丁基铝-氯化二异丁基铝催化体系的聚合活性 和聚合物分子量的影响·····	(55)
加氢汽油中杂质对稀土催化体系聚合丁二烯的影响·····	(62)
三异丁氧基铝对丁二烯在稀土催化体系下聚合的影响·····	(66)
用稀土催化剂合成顺-1,4 聚异戊二烯橡胶的研究[综合报告]·····	(70)
$\text{Ce}(\text{naph})_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 催化体系异戊二烯模型连续聚合·····	(83)
各种杂质对异戊二烯在稀土催化剂中聚合的影响·····	(90)
异戊二烯在稀土催化剂作用下顺-1,4 定向聚合的某些规律·····	(100)
不同配位基团稀土化合物在异戊二烯聚合中的催化活性·····	(113)
P_{204} 稀土体系对异戊二烯聚合的催化活性·····	(124)
异戊二烯在 P_{507} 稀土化合物催化体系中的聚合·····	(134)
三异丁基铝与氢化二异丁基铝的相对含量对异戊二烯聚合的影响·····	(141)
稀土催化体系中不同氯化乙基铝对异戊二烯聚合的影响·····	(146)
用正交试验设计法研究异戊二烯在稀土催化剂中的聚合·····	(150)
丁二烯与异戊二烯在不同稀土催化体系下的共聚合·····	(161)
用稀土催化剂制备丁-异戊共聚橡胶·····	(174)
以稀土催化体系合成丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的研究·····	(190)
戊二烯-1,3在稀土催化体系中聚合的初步研究·····	(202)
对双烯聚合活性较高的氯化稀土催化剂·····	(210)
醇类在 $\text{LnCl}_3\text{-ROH-AlR}_3$ 体系中对丁二烯聚合的影响·····	(224)
$\text{LnX}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中不同稀土元素和不同卤素对双烯定向聚合的影响···	(230)
在稀土催化体系中双烯烃聚合过程的研究	
(I) 活性高分子链的性质·····	(238)
从屈服强度估算稀土顺丁橡胶的分子量·····	(246)
稀土异戊橡胶的分子量和分子量分布及其对性能的影响·····	(250)
稀土异戊橡胶顺-1,4 结构与性能的研究·····	(255)

顺-1,4聚异戊二烯生胶的热氧降解及稳定	
(I) 稀土催化剂对生胶热氧化的影响	(266)
顺-1,4 聚异戊二烯生胶的热氧降解及稳定	
(II) 后处理方法对生胶热氧化的影响	(276)
顺-1,4 聚异戊二烯生胶的热氧降解及稳定	
(III) 稀土异戊胶中抗氧剂的效能及作用规律	(285)
充油稀土顺丁橡胶的加工工艺性质	(297)
稀土顺丁橡胶的可塑性与特性粘数的关系	(308)
稀土异戊橡胶顺-1,4 结构含量与物理机械性能的关系	(313)
异戊胶混炼胶的挺性与弹性	(319)
稀土异戊橡胶硫化胶的热空气老化	(325)
芳香族亚硝基化合物对稀土异戊橡胶混炼胶性质的影响 (I)	(332)
芳香族亚硝基化合物对稀土异戊橡胶混炼胶性质的影响 (II)	(340)
合成异戊橡胶和天然橡胶的应力-应变性质	(347)
稀土异戊橡胶的物理机械性质	(353)
用稀土异戊橡胶试制轮胎	(365)
改进剂 DNMA 对异戊橡胶硫化胶的性质的影响	(371)
直接萃取法制备环烷酸稀土盐	(381)
附 原料及产品的分析方法	(388)

稀土化合物在定向聚合中的催化活性

(I) 稀土氯化物与三烷基铝组成的非均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性*

稀土元素属于周期表中 III B 族的过渡金属,其卤化物有可能与烷基铝组成双金属络合物 (Ziegler-Natta 型催化剂),对烯烃的加成聚合具有催化活性^[1]。但迄今为止,除对乙烯的线型聚合^[2,3]以外,在文献中尚未见到将稀土化合物用作定向聚合催化剂的报道。我们研究了稀土化合物与烷基铝组成的非均相催化体系对丁二烯定向聚合的催化活性,发现有些体系定向效应很高。

聚合是在除去微量氧和水分的氮气氛中进行的。丁二烯(纯度 > 99% 克分子)的苯(分析纯)溶液流经活性氧化铝柱以除去水分及其它杂质^[4]。先在干燥的聚合反应瓶中称入一定量的稀土化合物,抽空烘烤充氮后,加入烷基铝苯溶液,搅拌混合,再加入丁二烯苯溶液,封闭,置恒温水槽中进行聚合。

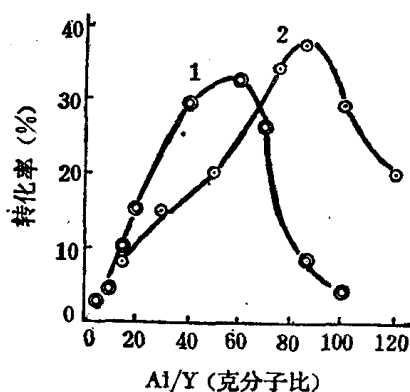


图1 Al/Y 克分子比对丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 及 $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合的影响
1. $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系 聚合条件: $[\text{丁}] = 3\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.6 \times 10^{-3}\text{ M}$; $(\text{Y}/\text{丁}) \times 10^4 = 4.8-6$; 16°C ; 45 小时。
2. $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系 聚合条件: $[\text{丁}] = 3.3\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.6 \times 10^{-3}\text{ M}$; $(\text{Y}/\text{丁}) \times 10^4 = 2.1$; 25°C ; 48 小时。

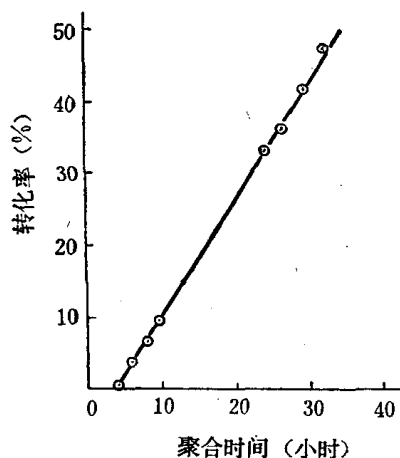


图2 丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合速率
聚合条件: $[\text{丁}] = 2.5\text{ M}$; $(\text{Y}/\text{丁}) \times 10^4 = 1.7$; $\text{Al}/\text{Y} = 60$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.6 \times 10^{-3}\text{ M}$; 25°C ; 搅拌。

研究了九种无水稀土(钇、镧、铈、铈、钆、钐、钐、钐、钐及镱)氯化物与三乙基铝组成的体系的催化效应。发现 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系具有较大的活性,在此体系中得到顺-1,4 结构含量高于 94%、分子量为 30—60 万的聚丁二烯。

在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组成的非均相催化体系中,催化剂组分克分子比、聚合时间、催化

* 本文曾发表在科学通报, 1964 年第 4 期 335 页。

剂用量等的改变对丁二烯聚合的影响示于图 1、2、3。

由图可见,丁二烯的聚合速度随着 Al/Y 克分子比的增大而逐渐加快,至 Al/Y 克分子

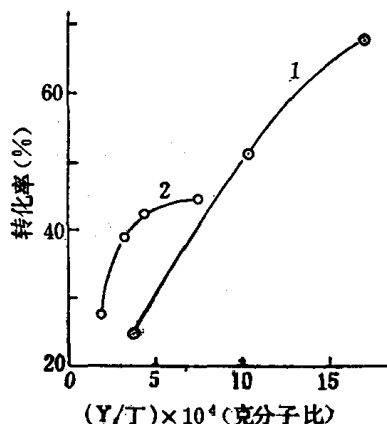


图 3 催化剂用量对丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 及 $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合转化率的影响

1. $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系 聚合条件: 20°C ; 47 小时; $\text{Al/Y} = 60$; $[\text{丁}] = 2.5\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.6 \times 10^{-3}\text{M}$.
2. $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系 聚合条件: 25°C ; 48 小时; $\text{Al/Y} = 75$; $[\text{丁}] = 2.8\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2.8 \times 10^{-3}\text{M}$.

子比达到 60 时,聚合转化率出现最大值;但聚合物的链结构则不因 Al/Y 克分子比的变化而有所改变(见表 1)。丁二烯的聚合速度也随催化剂用量的增多而加速。丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合比在一般 Ziegler 催化体系如 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 中的速度要慢一些,聚合物中凝胶含量也较多(20%左右)。

由 $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组成的非均相体系也能聚合丁二烯成顺-1,4 结构含量高达 95% 的聚合物。实验结果与 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系的相似(图 1、3),只是活性稍高。

在这些非均相体系中,聚合发生在催化剂的表面上,呈絮状生长,生成的聚合物在反应介质中呈胶冻状态,而不是完全溶解。曾试验乙酰丙酮钪与三乙基铝的均相体系,未发现有催化活性,显然催化剂的表面结构在这类体系中起着主要的作用。

比较氧化钪和氯化钪的催化活性,结果表明氯化钪-烷基铝组成的体系的活性远高于氧化钪体系。

表 1 Al/Y 克分子比对丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 非均相体系中聚合的影响*

Al/Y (克分子比)	聚合物的性质		聚合物的结构*** (%)		
	不溶于苯中的量 (%)	分子量** ($\bar{M} \times 10^{-4}$)	顺-1,4	反-1,4	1,2
5	15.7	57.2	100	0	0
15	16.0	59.1	94	6	0
30	18.7	41.6	97	3	0
50	20.1	32.0	96	3	1
60	19.1	34.2	95	4	1
70	19.1	41.9	95	4	1
80	22.5	36.2	96	3	1
100	19.2	32.4	94	5	1

* 聚合条件: 温度 20°C , 46 小时, 丁二烯浓度 21% (重量), $(\text{Y/丁}) \times 10^4$ (克分子比) = 4—6。

** 按 $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.725}$ 式^[5] 算出。

*** 由 UR-10 型红外仪测定,按 Silas 等^[6] 方法算得。

比较由不同烷基铝与氯化钪所组成的体系的催化活性,发现改换烷基铝上的烷基对催化活性有很大的影响。 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 体系都不显现活性,而

$\text{YCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 体系的活性也比 $\text{YCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系的低(见表 2)。聚丁二烯的平均分子量和凝胶含量都较高,但聚合物的链结构并未受到大影响。

表 2 Al/Y 克分子比对丁二烯在 $\text{YCl}_3\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 非均相体系中聚合的影响*

Al/Y (克分子比)	转化率(%)	聚合物的性质		聚合物的结构(%)		
		不溶于苯中的量 (%)	分子 量 ($\bar{M} \times 10^{-4}$)	顺-1,4	反-1,4	1,2
5	2	42.4	100.4	96	2	2
10	2					
20	6					
40	8					
50	8					
60	16	52.7	70.7	100	0	0
70	6					

* 聚合条件: 温度 15°C , 66 小时, 丁二烯浓度 22.8%(重量), $(\text{Y/丁}) \times 10^4 (\text{克分子比}) = 3.2-5$ 。

参 考 文 献

- [1] C. A. Finch, "Международный симпозиум по макромолекулярной химии", Москва, II, 364 (1960).
- [2] R. D. Mulley, P. A. Small, *Brit. Pat.*, 840, 327 (1960); *C. A.*, 55, 2192(1961).
- [3] N. G. Merckling, *U. S. Pat.*, 2,907,757 (1959); *C. A.*, 54, 2818(1960).
- [4] 谢洪泉等, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第八集, 64 页, (1963).
- [5] F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, *J. Polym. Sci.*, 51, 475(1961).
- [6] R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, *Anal. Chem.*, 31, 529(1959).

参加工作人员: 仲崇祺 沈之荃* 欧阳均 龚仲元

工作完成日期: 1963 年 10 月

稀土化合物在定向聚合中的催化活性

(II) 稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性*

在 Ziegler-Natta 型催化剂中,通常采用的过渡金属组分都属于周期表 IV—VIII 族过渡金属的化合物。文献中除了本文作者不久前所发表的关于稀土卤化物与烷基铝组成的非均相催化体系对丁二烯定向聚合的工作^[1]外,迄今尚未见到任何有关稀土化合物用作定向聚合催化剂的报道。

从探索稀土化合物的新用途与定向聚合的新催化剂,或从稀土元素的 4f 层电子结构与定向聚合机理等方面考虑,应用稀土化合物与烷基金属组成的催化体系于烯烃的定向聚合,在实际上及理论上都有意义。在第一报中作者仅报道了稀土卤化物与烷基铝组成的非均相体系的催化活性。本文进一步试探应用稀土螯合物与三烷基铝组成的均相体系于丁二烯的聚合,得到了远比非均相催化体系的活性为高的效果,确证这是一类值得深入研究的新催化剂。

本工作研究不同稀土元素的苯(甲)酰丙酮,苯(甲)酰三氟丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮等 β -二酮类螯合物与三烷基铝的均相体系对丁二烯定向聚合的催化活性及一些聚合规律。实验结果证明,用某些体系可得到顺-1,4 含量高达 96% 的聚丁二烯。尤其有趣的是聚合物链结构中 1,2-链节的含量极少($\leq 1\%$),并且不受聚合条件的影响。

实 验 部 分

试剂与原料

稀土螯合物按文献方法制备^[2]。三乙基铝系自铝镁合金与溴乙烷反应再经钠钾合金脱卤制得,纯度为 95%。溶剂苯系北京化工厂或上海化工厂二级品,使用前经钠钾合金回流处理。丁二烯纯度为 99% 以上,使用前再经氢氧化钾柱、活性氧化铝柱精制干燥。

聚合

聚合操作系在纯氮保护下,于经过抽空烘烤、充氮处理的干燥玻璃反应瓶或膨胀计中进行。聚合时先向反应装置中用 Schlenk 管加入苯和丁二烯苯溶液,然后加入烷基铝苯溶液,最后加入稀土螯合物苯溶液。然后,封闭反应装置,放在给定温度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)的恒温槽中反应一定时间。膨胀计中置有电磁搅拌棒,在聚合过程中不断搅拌;聚合速度根据聚合液体积收缩算得。聚合完毕后,加入含 1% N-苯基- β -萘胺的乙醇-苯溶液以终止反应,再加入乙醇沉淀,将所得聚合物用乙醇洗涤数次,于真空干燥器中干燥至恒重。

* 本文曾发表在《高分子通讯》第 7 卷第 3 期 193 页 (1965)。

聚合物的分析

聚合物的平均分子量系在 30℃ 测定其甲苯溶液粘度,按 $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} M^{0.725}$ 式^[3] 求出。聚合物的链结构系用 Zeiss UR-10 型双光束红外分光光度计(棱镜和吸收池均为 NaCl) 测定其在二硫化碳中的红外光谱,再按 Silas 等^[4]方法计算其顺-1, 4, 反-1, 4 及 1, 2 链节的含量。

结果和讨论

稀土螯合物-三乙基铝均相体系所得聚丁二烯的链结构

实验结果表明,下列稀土螯合物与三乙基铝组合时都具有使丁二烯进行顺-1, 4 定向聚合的催化活性:

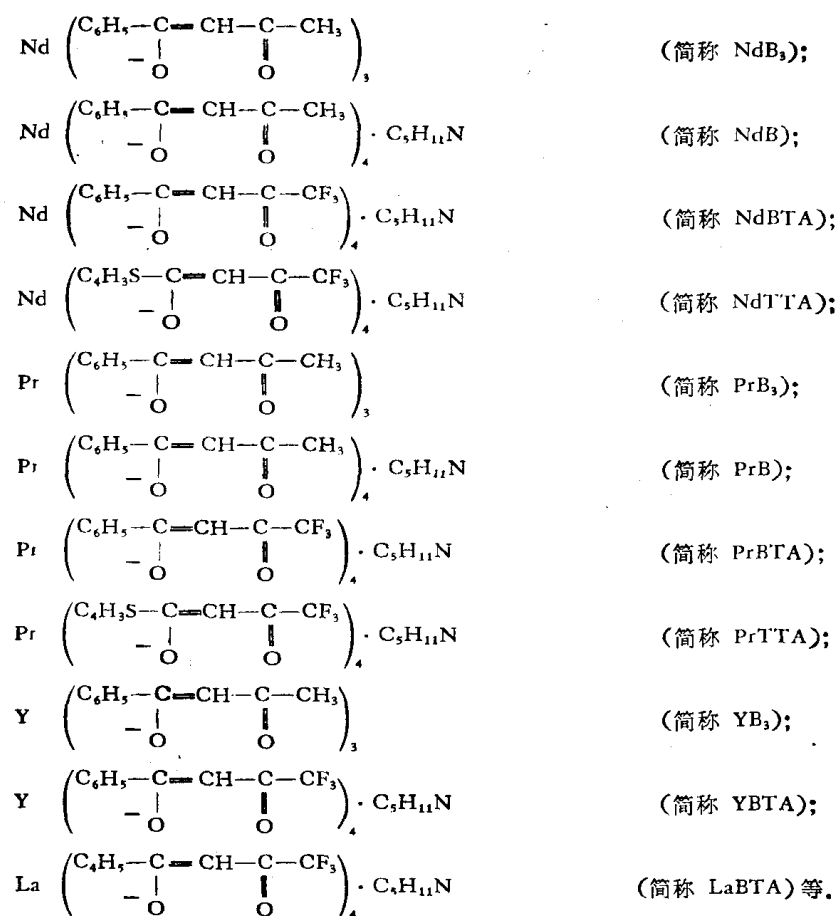


表 1 例示这些均相催化体系所得聚丁二烯的链结构。由表可见,稀土螯合物与三乙基铝组成的均相催化体系对丁二烯 1, 4-加成聚合具有很高的定向效应,并且聚合物链结构中 1, 2 链节含量均极少 ($\leq 1\%$)。

稀土螯合物-三乙基铝均相体系的催化活性

实验结果显示,这些均相催化体系的活性远比非均相稀土氯化物体系^[1] 的高。当

表 1 稀土螯合物-三乙基铝均相催化体系所得聚丁二烯的链结构

催化体系	聚丁二烯的链结构 (%)		
	顺-1, 4	1, 2	反-1, 4
NdB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	95	1	4
NdB-Al(C ₂ H ₅) ₃	96	0	4
NdBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	92	0	8
NdTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	94	0	6
PrB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	94	1	5
PrB-Al(C ₂ H ₅) ₃	92	1	7
PrBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	90	0	10
PrTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	85	1	14
YB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	85	1	14

Al(C₂H₅)₃ 用量固定在 Al/稀土(克分子比) = 300 时, 只需要使用丁二烯的十万分之二
的稀土螯合物(克分子比)就能使丁二烯进行顺-1, 4 聚合。随着稀土/丁(克分子比)的增
大, 聚合速度增大(见图 1、2 及表 2)。图 1、2 例示丁二烯在 PrB₃-Al(C₂H₅)₃ 及 PrBTA-Al
(C₂H₅)₃ 催化体系中的聚合速率。由图可见, 在这些均相催化体系中聚合速率对单体浓
度呈一级关系。聚合有一段诱导期, 随着体系中稀土螯合物量的减少而增长。至于有关
诱导期产生的原因及其定量数据, 还待研究查明。表 2 示出各种含镨螯合物催化体系在
一定聚合条件下聚合丁二烯的速率常数 k' 值。从这些数值以及所得聚丁二烯的链结构

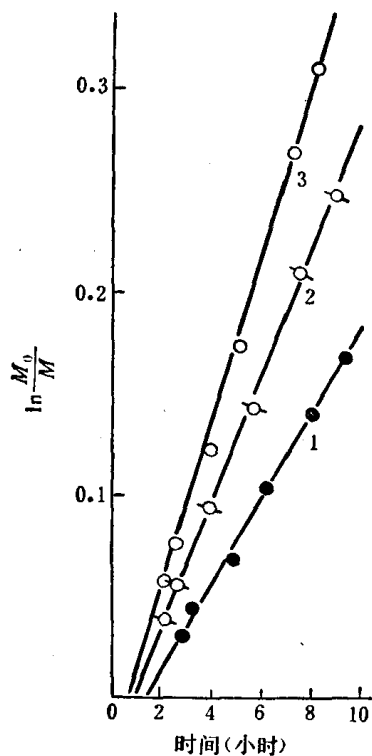


图 1 丁二烯在 PrB₃-Al(C₂H₅)₃ 体系中的聚合速率
聚合条件: [丁] = 2.5 M; [Al] = 3.75 × 10⁻² M; 30°C.
1. [稀土] = 5.0 × 10⁻⁵ M; 2. [稀土] = 8.75 × 10⁻⁵ M;
3. [稀土] = 11.25 × 10⁻⁵ M.

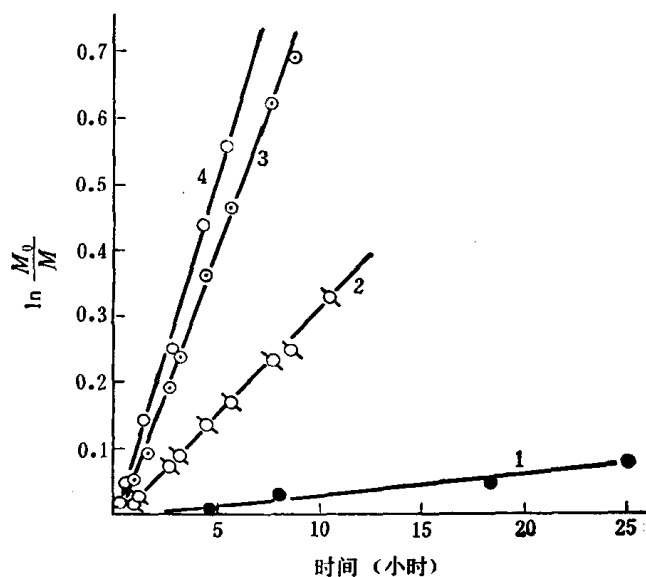


图 2 丁二烯在 PrBTA-Al(C₂H₅)₃ 体系中的聚合速率
聚合条件: [丁] = 2.5 M; [Al] = 3.75 × 10⁻² M; 30°C.
1. [稀土] = 5.0 × 10⁻⁵ M; 2. [稀土] = 8.75 × 10⁻⁵ M;
3. [稀土] = 11.25 × 10⁻⁵ M; 4. [稀土] = 15 × 10⁻⁵ M.

表2 丁二烯在各种含错螯合物-三乙基铝催化体系中的聚合反应速率常数 k' 值*

k' 值 (分) ⁻¹ 稀土螯合物浓度 [M]	催化体系	PrB ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	PrB-Al(C ₂ H ₅) ₃	PrBTA-Al(C ₂ H ₅) ₃	PrTTA-Al(C ₂ H ₅) ₃
5.0×10^{-3}		3.6×10^{-4}	—	5.85×10^{-3}	5.1×10^{-4}
8.75×10^{-3}		5.3×10^{-4}	6.3×10^{-4}	5.5×10^{-4}	7.6×10^{-4}
11.25×10^{-3}		6.9×10^{-4}	8.2×10^{-4}	14.2×10^{-4}	11.1×10^{-4}
15×10^{-3}		—	10.0×10^{-4}	17.4×10^{-4}	13.4×10^{-4}

* 聚合条件: [丁]=2.5 M; [Al] = 3.75×10^{-2} M; 30°C.

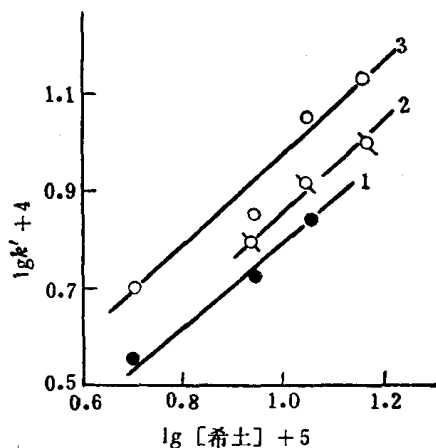


图3 各种含错螯合物体系中丁二烯聚合速率与稀土螯合物浓度的关系

1. PrB₃-Al(C₂H₅)₃; 2. PrB-Al(C₂H₅)₃;
3. PrTTA-Al(C₂H₅)₃.

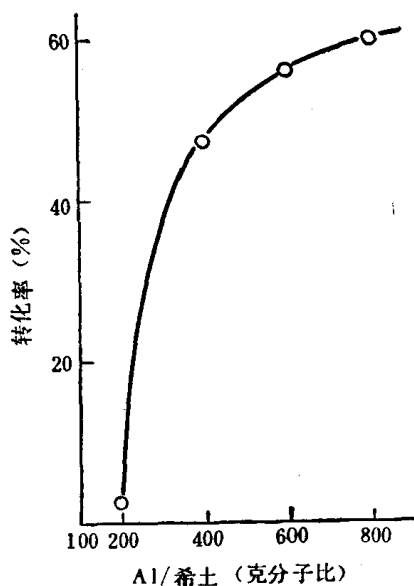


图4 NdBTa-Al(C₂H₅)₃ 体系中丁二烯聚合转化率与 Al/稀土克分子比的关系

聚合条件: [丁]=2.52 M; 稀土/丁(克分子比)= 4×10^{-3} ; 22°C; 48 小时.

数据可见,同一稀土元素的不同螯合物体系的聚合反应速率及聚合物链结构没有很显著的差别。这与钴化合物-氯化二烷基铝的均相体系相同,似乎说明只有稀土螯合物的阳离子部分参加活性络合物的形成,对丁二烯的定向加聚起着重要作用。研究了几种稀土元

表3 丁二烯在 NdB₃-Al(C₂H₅)₃ 体系中聚合的聚合物链结构与 Al/稀土的关系*

Al/稀土 (克分子比)	聚合物链结构 (%)		
	顺-1, 4	1, 2	反-1, 4
1300	84	1	15
1040	87	1	12
800	89	1	10
580	91	1	8

* 聚合条件: [丁]=2.5 M; [稀土]= 1.12×10^{-4} M; 30°C.

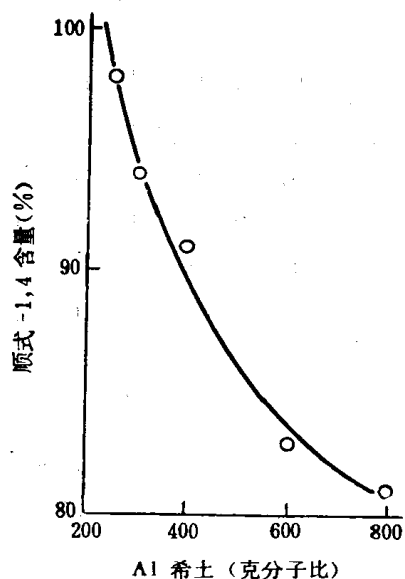


图5 $\text{NdTTA-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚丁二烯链结构中顺-1,4 含量与 Al/稀土克分子比的关系
聚合条件: $[\text{丁}]=2.52\text{ M}$; 稀土/丁(克分子比)
 $=4\times 10^{-5}$; 22°C .

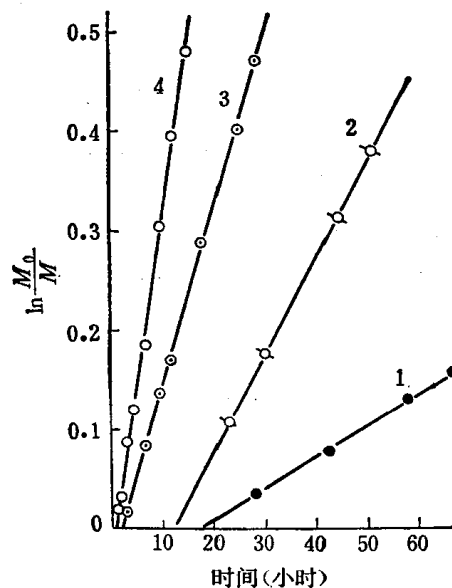


图6 丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合速率
聚合条件: $[\text{丁}]=2.5\text{ M}$; $[\text{Al}]=6.5\times 10^{-2}\text{ M}$; $[\text{稀土}]=1.12\times 10^{-4}\text{ M}$.
1. 0°C ; 2. 10°C ; 3. 20°C ; 4. 30°C

素螯合物体系的结果说明不同稀土元素的同一螯合物体系的聚合活性相差较显著, 含有镧和铈的螯合物体系的活性比其他体系的大, 这可能是因为镧和铈的这些 β -二酮螯合物具有适合于形成活性催化中心的稳定性^[5], 因而具有最大的催化活性。

将聚合速率常数 k' 值的对数与稀土螯合物浓度的对数作图得到直线(图3), 从直线的斜率得出聚合速率对稀土螯合物浓度也近似为一级关系。

当稀土螯合物用量固定在稀土/丁 $=2\times 10^{-5}$ (克分子比) 时, 这些催化体系只有在 Al/稀土(克分子比)大于 100 时才显现聚合活性。在一定的三乙基铝浓度范围内, 催化活性随着 Al/稀土(克分子比)的增大而提高(见图4)。有趣的是随着 Al/稀土(克分子比)的增大, 聚丁二烯链结构中顺-1,4 含量略有降低, 而其 1,2 含量保持不变, 如表3及图5所示。这可能由于多量烷基铝的存在引起聚丁二烯的顺反异构化^[6]。

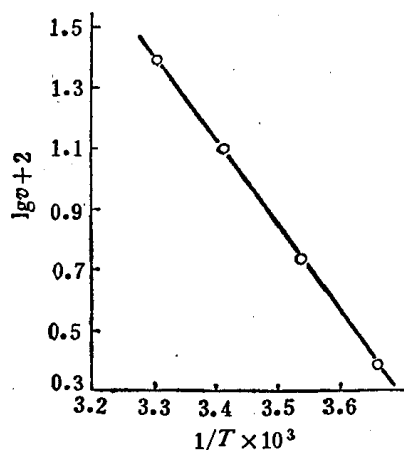


图7 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中丁二烯聚合速率与温度的关系
聚合条件: $[\text{丁}]=2.5\text{ M}$; $[\text{Al}]=6.5\times 10^{-2}\text{ M}$; $[\text{稀土}]=1.12\times 10^{-4}\text{ M}$.

丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中聚合时温度的效应

应用膨胀计研究了丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化体系中于 0°C 至 30°C 温度范围内的聚合速率, 如图6所示。试验结果指出聚合反应速率常数与温度的关系服从 Arrhenius 公式(图7), 聚合的总活化能为 13 ± 0.5 千卡/克分子, 较丁二烯在

均相钴系^[7]或均相镍系^[8]中的高,这可能也是丁二烯在本体系中的聚合速率不如在均相钴系或均相镍系中快的原因之一。随着聚合温度的降低,聚合物链结构中顺-1,4含量略有增加(见表4)。这与丁二烯在均相钴催化体系中的聚合结果相似^[9]。

表4 丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合*

聚合温度 (°C)	聚合物链结构 (%)		
	顺-1,4	1,2	反-1,4
0	97	0	3
10	95	1	4
20	93	1	6
30	90	1	9

* 聚合条件: $[\text{丁}] = 2.5 \text{ M}$; $[\text{稀土}] = 1.12 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Al}] = 6.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。

聚合物的分子量

由这些均相催化体系所得聚丁二烯都不含或含很少量的凝胶,聚合物的 $[\eta]$ 随着 Al/稀土(克分子)比以及稀土/丁(克分子)比的增大而降低, $[\eta]$ 可以从4—5降至1以下,例见表5所示。三异丁基铝也能与这些螯合物构成活性催化体系,但活性比 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组合的低很多。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 则不能与这些稀土螯合物构成活性催化体系。

表5 丁二烯在 $\text{NdB}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系中的聚合 聚合物 $[\eta]$ 与 Al/稀土及稀土/丁的关系*

编号	Al/稀土 (克分子比)	稀土/丁 (克分子比)	$[\eta]$	$\bar{M} \times 10^{-4}$	凝胶 (%)
1	200	2×10^{-5}	4.50	56.1	1.7
2	300	2×10^{-5}	2.76	28.6	0.8
3	400	2×10^{-5}	1.92	17.6	1.2
4	500	2×10^{-5}	1.24	9.6	2.3
5	300	3×10^{-5}	4.20	51	5
6	300	5×10^{-5}	0.87	6.0	1
7	300	6×10^{-5}	0.63	3.8	2
8	300	8×10^{-5}	0.51	2.7	1

* 聚合条件: 1、2、3、4、—— $[\text{丁}] = 3.1 \text{ M}$; 5、6、7、8—— $[\text{丁}] = 2.15 \text{ M}$; 22°C ; 40小时。

参 考 文 献

- [1] 本书第1页。
- [2] 袁刚、姚克敏、陈瑞范、扈晶余,未发表的工作。
- [3] F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, *J. Polym. Sci.*, **51**, 475(1961)。
- [4] R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, *Anal. Chem.*, **31**, 529(1959)。
- [5] N. K. Dutt, P. Bandyopadhyay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 729(1964)。
- [6] Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, *ДАН СССР*, **123**, 685 (1958)。
- [7] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *ДАН СССР*, **145**, 1285 (1962)。
- [8] 沈之荃、姜连升、李兴亚、仲崇祺、欧阳均, *高分子通讯*, **7**(5), 322 (1965)。
- [9] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development*, **1**, 32(1960)。

参加工作人员: 沈之荃* 欧阳均 龚仲元

工作完成日期: 1964年11月

混合脂肪酸稀土盐催化体系制备顺式聚丁二烯橡胶

1964年我室曾发表用稀土催化体系制备高顺式聚丁二烯的研究^[1]。其后国外也发表了一些工作^[2-4]。

本工作选择混合脂肪酸稀土盐-氢化二异丁基铝-三氯化铝三组分组成催化体系。其中混合脂肪酸为石蜡氧化法制肥皂的副产品，稀土为除去铈、镧的混合物（也称镨钕富集物），采用三氯化铝系考虑到工业上成本低，来源方便。

进行了较系统的小型条件试验，在40升不锈钢聚合釜内对条件试验进行了扩大验证，研究了硫化胶的物理机械性能，与国内外几种定型的顺丁橡胶进行了比较，肯定了本催化体系工艺上的某些优点，并指出了目前尚存在的一些问题。

实 验 部 分

原料及试剂

1. 丁二烯：纯度99%以上，使用时再经硅胶及5 Å分子筛柱脱水精制。
2. 加氢汽油：沸程60—90℃，使用时再经5 Å分子筛脱水。
3. 三异丁基铝：使用前分析其纯度在90%以上。
4. 氢化二异丁基铝：将三异丁基铝按资料方法^[5]经减压热分解制得，纯度95%以上。
5. 混合脂肪酸：沈阳油脂化工厂出品，工业纯，据称主要含五到九个碳原子脂肪族羧酸（因此称五九酸，下同），按酸值404.1计算其分子量为128。
6. 混合稀土氧化物：为镨钕富集物。
7. 五九酸稀土：按资料方法制备^[6]。

催化剂制备

1. 配制三氯化铝在氢化二异丁基铝中的溶液（简称氯氢液，下同）：三氯化铝在空气中易吸水变质，操作不便，需配成溶液。将用减量法称取的三氯化铝置于加料管中，按计算量加入氢化二异丁基铝的汽油溶液，加热沸腾至溶解完毕。

2. 催化剂陈化：陈化系指一定量的五九酸稀土与氯氢液及溶剂汽油在氮气保护下以一定温度完成三元催化剂之间反应的一种措施。反应后为一透明的淡绿色溶液。陈化浓度指陈化时氢化二异丁基铝的浓度。

聚合

小型聚合在80—100毫升的单口玻璃瓶内于氮气保护下进行。聚合瓶予先经烘烤、抽空与充氮，待其冷却后加入丁二烯的加氢汽油溶液及经陈化的三元催化剂，封闭瓶口，摇匀，放在50℃恒温水槽中进行聚合。聚合完毕，用含有少量防老剂（2,6-二特丁基-4-甲基苯酚）的乙醇溶液终止并凝聚。聚合物经减压干燥，称重计算转化率。