希土化合物在定向聚合中的催化活性

沈之荃　龔仲元　仲崇祺　欧阳均

（中国科学院应用化学研究所）

希土元素属于周期表中 IIIA 族的过渡金属，其卤化物有可能与烷基鋁組成双金属絡合物（Ziegler 型催化剂），对烯烃的加成聚合具有催化活性[1]。但迄今为止，除对乙烯的綫型聚合[2,3] 以外，在文献中尚未見到将希土化合物用作定向聚合催化剂的报导。我們研究了希土化合物与烷基鋁組成的非均相催化体系对丁二烯定向聚合的催化活性，发現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（純度 > 99%克分子）的苯（分析純）溶液流經活性氧化鋁柱以除去水分及其他杂質[4]。先在干燥的聚合反应瓶中称入一定量的希土化合物，抽空烘烤充氮后，加入烷基鋁苯溶液，攪拌混和，再加入丁二烯苯溶液，封閉，置恆溫水槽中进行聚合。

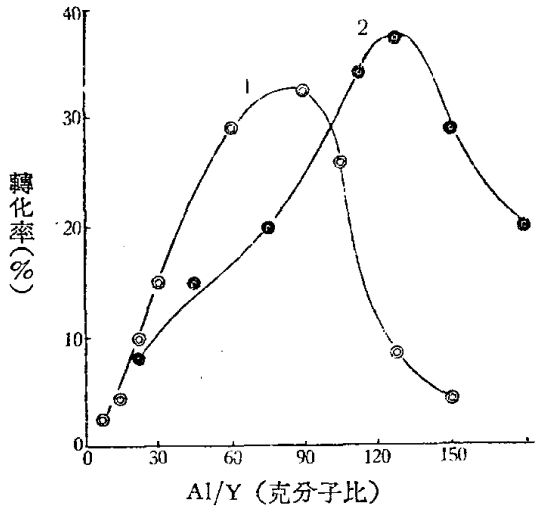


图 1　Al/Y 克分子比对丁二烯在 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 及 $YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系中聚合的影响

1-YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系
聚合条件：[丁] = 3M；$[H_2O] = 1.6\times10^{-3}$M；$Y/丁\times10^4 = 4.8-6$；16℃，45 小时。
2-$YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系
聚合条件：[丁] = 3.3M；$[H_2O] = 1.6\times10^{-3}$M；$Y/丁\times10^4 = 2.1$；25℃，48 小时。

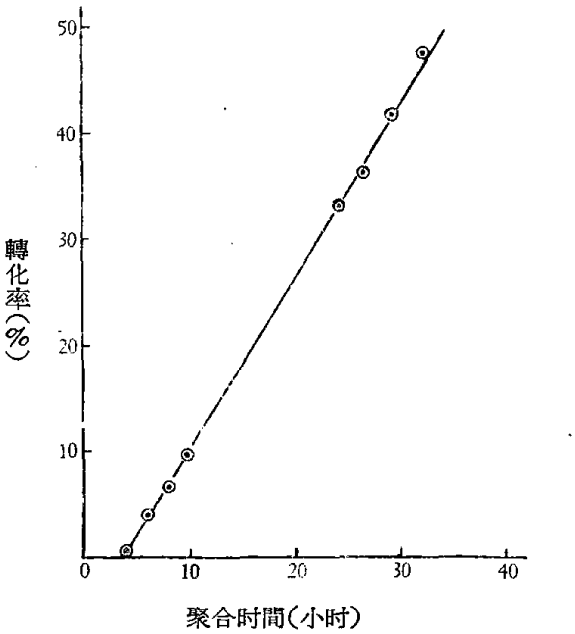


图 2　丁二烯在 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系中的聚合速率

聚合条件：[丁] = 2.5M；$Y/丁\times10^4 = 1.7$；$Al/Y = 60$；$[H_2O] = 1.6\times10^{-3}$M；25℃；攪拌

研究了九种无水希土（釔、鐿、鐠、釹、鈰、鈐、釓、鉺及鑭）氯化物与三乙基鋁組成的体系的催化效应。发現 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系具有較大的活性，在此体系中能得到順-1,4 式結构含量高于 94%、分子量为 30—60 万的聚丁二烯。

在 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 組成的非均相催化体系中，催化剂組分克分子比、聚合时間、催化剂用量等的改变对丁二烯聚合的影响示于图 1、2、3。

由图可見，丁二烯的聚合速度随着 Al/Y 克分子比的增大而逐漸加快，至 Al/Y 克分子比达到 60 时，聚合轉化率出現最大值；但聚合物的鏈結构則不因 Al/Y 克分子比的变化而有所改变（見表 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 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系中的聚合比在一般

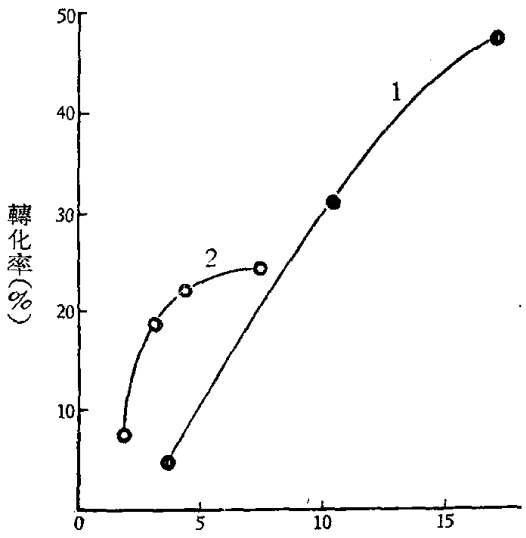


图 3　催化剂用量对丁二烯在 YCl_3-Al $(C_2H_5)_3$ 及 $YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系中聚合轉化率的影响

1-YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系
聚合条件：20℃，47 小时；　Al/Y = 60；
[丁] = 2.5M；[H_2O] = 1.6×10^{-3}M。
2-$YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$-$Al(C_2H_5)_3$ 体系
聚合条件：25℃，48 小时；Al/Y = 75；
[丁] = 2.8M；[H_2O] = 2.8×10^{-3}M。

Ziegler 催化体系如 TiI_4-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ 中的速度要慢一些，聚合物中凝胶含量也較多(20%左右)。

由 $YCl_3 \cdot 3C_5H_5N$ 与 $Al(C_2H_5)_3$組成的非均相体系也能聚合丁二烯成順-1,4 式結构含量高达 95% 的聚合物。实驗結果与 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系的相似(图 1、3)，只是活性稍高。

表 1　Al/Y 克分子比对丁二烯在 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 非均相体系中聚合的影响
聚合条件：溫度 20℃，46 小时，丁二烯浓度 21%(重量)，Y/丁 × 10^4(克分子比) =4～6

Al/Y (克分子比)	聚合物的性质		聚合物的結构**		
	不溶于苯中的量(%)	分子量* ($\overline{M}\times 10^{-4}$)	1,4-順式(%)	1,4-反式(%)	1,2-式(%)
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	29.2	32.4	94	5	1

* 按 $[\eta] = 3.05\times 10^{-4}M^{0.725}$式[5]算出。
** 由 UR—10 型紅外仪测定，按 Silas 等[6]方法算得。

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質中呈胶冻状态，而不是完全溶解。曾試驗乙酰基丙酮釩与三乙基鋁的均相体系，未发現有催化活性，显然催化剂的表面結构在这类体系中起着主要的作用。

比較氧化釩和氯化釩的催化活性，結果表明氯化釩-烷基鋁組成的体系的活性远高于氧化釩体系。

表 2　Al/Y 克分子比对丁二烯在 YCl_3-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ 非均相体系中聚合的影响
聚合条件：溫度 15℃，66 小时，丁二烯浓度 22.8%(重量)，Y/丁×10^4 (克分子比) = 3.2～5

Al/Y (克分子比)	轉化率 (%)	聚合物的性质		聚合物的結构		
		不溶于苯中的量(%)	分子量 ($\overline{M}\times 10^{-4}$)	1,4-順式(%)	1,4-反式(%)	1,2-式(%)
5	2					
10	2					
20	6	42.4	100.4	96	2	2
40	8					
50	8					
60	16					
70	6	52.7	70.7	100	0	0

比較由不同烷基鋁与氯化釩所組成的体系的催化活性，发現改換烷基鋁上的烷基对催化活性有很大的影响。YCl_3-$Al(C_2H_5)_2Cl$ 和 YCl_3-$Al(C_2H_5)Cl_2$ 体系都不显現活性，而 YCl_3-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ 体系的活性也比 YCl_3-$Al(C_2H_5)_3$ 体系的低(見表2)。聚丁二烯的平均分子量和凝胶含量都較高，但聚合物的鏈結构并未受到大影响。

志謝：唐学明同志与朱晉錩先生領导的小組分别为本工作供应烷基鋁与测定紅外結构，作者謹表謝意。

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