

# 用 $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$ 催化体系合成中乙烯基液体聚丁二烯

郝秀峰<sup>1,2</sup>, 张春雨<sup>1,2</sup>, 蔡洪光<sup>1</sup>, 姜连升<sup>1</sup>, 那丽华<sup>1</sup>, 毕吉福<sup>1</sup>,  
于琦周<sup>1</sup>, 代全权<sup>1</sup>, 张鸣雷<sup>3</sup>, 张学全<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022;

2. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 3. 吉林大学口腔医学院, 长春 130021)

**摘要** 为获得适中乙烯基含量的液体聚丁二烯为目的, 对  $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$  催化体系进行了较为系统的研究, 考察了该体系的催化剂配比、浓度及供电子试剂对分子量、微观结构和转化率的影响. 实验结果表明, 该体系在一定的条件下可以制备出分子量在 700 ~ 3500、1,2 结构含量在 35% ~ 40% 且转化率高于 55% 的液体聚丁二烯.

**关键词** 液体聚丁二烯; 钴; 亚磷酸三苯酯

中图分类号 O631; O643;

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)10-2082-04

液体聚丁二烯是一种重要的石油化工产品, 分子量一般在 500 ~ 5000 之间, 具有流动性. 液体聚丁二烯的附加值高, 应用价值大, 是一种具有广泛用途的新材料<sup>[1,2]</sup>. 液体聚丁二烯的微观结构对物理化学性能有很大影响, 顺式 1,4 结构液体聚丁二烯的改性反应和固化速度快, 但耐腐蚀性差, 加工后的产品强度和硬度也较低; 而高乙烯基液体聚丁二烯耐水及耐化学腐蚀性均好于前者, 加工后的产品硬度较高, 但硬化速度较慢, 且改性反应的操作特性不好, 如果能合成顺式 1,4 和 1,2 结构含量各占一定比例的聚丁二烯, 则可兼备二者的优点, 能更好地应用到如漆膜、润滑油和黏合剂等领域.

近年来, 对合成液体聚丁二烯已进行了一定的研究. 在诸多聚合方法中, 钴系催化剂因其结构和分子量的可调性而被广泛用于合成中乙烯基液体聚丁二烯<sup>[3-8]</sup>. 钴系催化体系虽然具有成本低、毒性小及反应速度快等优点, 但仍存在如凝胶含量大、微观结构和分子量难以精确控制等问题. 其中最关键的问题是微观结构的控制, 易于得到低乙烯基或高乙烯基的液体聚丁二烯, 虽然也能够合成出 1,2 结构在 30% ~ 40% 的产品, 但重复性较差, 聚合反应规律很难掌握, 其原因在于对催化机理及其影响规律缺乏深层次的认识.

以有机钴化合物、氯化烷基铝和磷酸酯类化合物三组分催化体系制备液体聚丁二烯虽曾见报道<sup>[9]</sup>, 但所得的产品乙烯基含量或偏高或偏低, 不适合制备中乙烯基产品, 而且制备过程中难免使用有毒的芳烃溶剂. 本文采用环烷酸钴、倍半乙基氯化铝和亚磷酸三苯酯为第三组分的催化体系, 同时以己烷为溶剂, 深入考察各种反应条件对所得产品的分子量、产率和微观结构方面的影响. 合成了数均分子量为 700 ~ 3500、1,2 结构含量稳定控制在 35% 左右且转化率高于 55% 的液体聚丁二烯, 并对结构调节机理进行了推测.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,3-丁二烯(简称 Bd, 锦州石化公司提供, 用前经串联的氢氧化钠和硅胶柱精制); 乙烯(辽阳石化公司提供); 环烷酸钴(Fluka 公司产品); 倍半乙基氯化铝(Carl Roth 公司产品); 亚磷酸三苯酯(中

收稿日期: 2009-03-17.

基金项目: 国家科技部支撑项目(批准号: 2007BAE14B01-06)和国家自然科学基金-创新研究群体项目(批准号: 50621302)资助.

联系人简介: 张学全, 男, 研究员, 主要从事聚烯烃及合成橡胶的研究. E-mail: xqzhang@ciac.jl.cn

国医药公司产品)。

聚合物的微观结构分析采用美国 Varian 公司 Unity-400 型核磁共振仪, 氘代氯仿为溶剂, 于 130 °C 记录  $^1\text{H}$  NMR 谱; IR 测试采用美国产 Bruker 公司 Vertex 70 型 FTIR 红外光谱仪; 数均分子量测试采用 QX-08 型气相渗透仪, 以甲苯为溶剂, 于 70 °C 测定。

## 1.2 实验过程

聚合反应在经烘烤后充氮处理的 500 mL 石英反应釜中进行. 将 1,3-丁二烯正己烷溶液、环烷酸钴、倍半乙基氯化铝、亚磷酸三苯酯和作为分子量调节剂的乙烯按一定的顺序加入到反应釜中. 在设定温度的水浴中聚合至给定时间后, 用含有少量盐酸的水溶液 ( $\text{pH}=2$ ) 终止聚合反应. 所得聚合物经大量乙醇沉淀及反复洗涤后, 经分液漏斗分离出油状产物, 于 40 °C 真空干燥至恒重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体聚丁二烯的 FTIR 和 $^1\text{H}$ NMR 谱图

数均分子量为 726 的中乙烯基液体聚丁二烯的红外光谱见图 1. 通过下式计算不同链节的摩尔分数<sup>[10,11]</sup>:

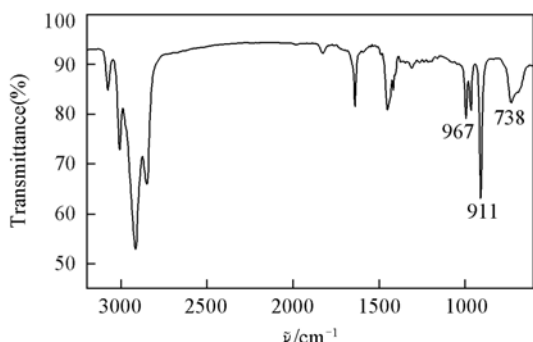


Fig. 1 IR spectrum of liquid polybutadiene obtained  $\text{Co}(\text{naph})_2/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{P}(\text{OPh})_3$  catalyst  
Number molecular weight: 726.

红外光谱特征峰 910  $\text{cm}^{-1}$ ) 含量为 35%。

产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图见图 2. 利用谱图上阶梯式积分曲线, 根据低场不饱和质子的积分高度, 可计算聚合物分子链中 1,4 与 1,2 结构的相对含量. 图 2 中 1,2 结构含量为 35%.  $^1\text{H}$  NMR 和 IR 测得的结果均能证明得到的产物为中乙烯基的液体聚丁二烯。

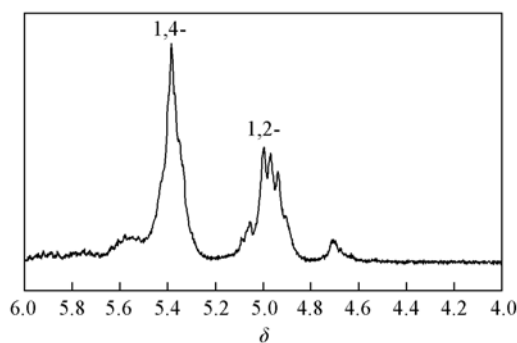


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR of obtained liquid polybutadiene  
Number molecular weight: 726.

$$X_{cis-1,4} = 17667A_{738\text{ nm}}/A \quad (1)$$

$$X_{trans-1,4} = 4741.4A_{967\text{ nm}}/A \quad (2)$$

$$X_{1,2} = 3673.8A_{911\text{ nm}}/A \quad (3)$$

$$A = 17667A_{738\text{ nm}} + 4741.4A_{967\text{ nm}} + 3673.8A_{911\text{ nm}} \quad (4)$$

式中,  $A_{738\text{ nm}}$ ,  $A_{967\text{ nm}}$  和  $A_{911\text{ nm}}$  分别为顺式 1,4 结构、反式 1,4 结构和 1,2 结构链节的吸光度;  $X_{cis-1,4}$ ,  $X_{trans-1,4}$ ,  $X_{1,2}$  分别为相应链节的摩尔分数. 通过结构含量公式计算可知, 顺式 1,4 结构(红外光谱特征峰 740  $\text{cm}^{-1}$ ) 含量为 53%; 反式 1,4 结构(红外光谱特征峰 970  $\text{cm}^{-1}$ ) 含量为 10%; 1,2 结构(红外

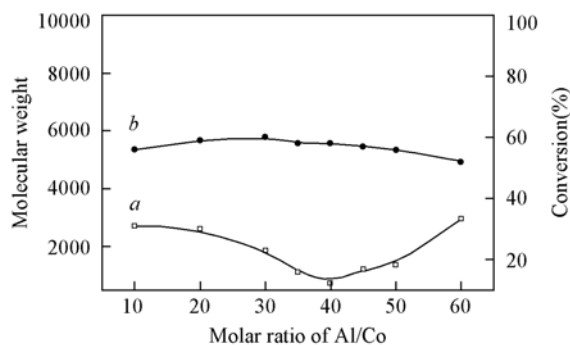
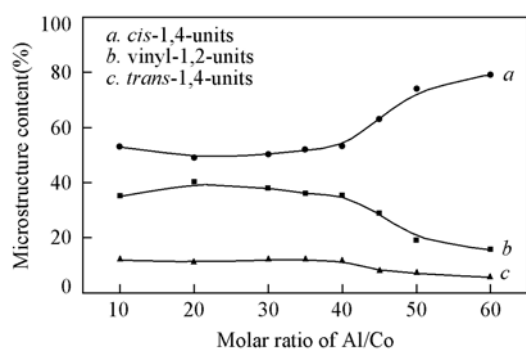


Fig. 3 Correlation between the molar ratios of the catalyst components and molecular weight (a), conversion (b) of liquid polybutadiene

### 2.2 Al/Co 摩尔比对聚合反应的影响

实验中考察了 Al/Co 摩尔比对聚合反应的影响. 从图 3 可以看出, 当 Co, P, Bd 等含量固定时, 聚合反应转化率保持在 50%~60% 之间. 随着 Al/Co 摩尔比增大, 分子量呈现先减小后增大的趋势. 先减小的原因在于 Al 具有链转移的作用, Al 的含量增大, 分子量趋于变小. 当 Al/Co 摩尔比继续增大时, 造成活性中心被 Al 过度还原, 活性中心数目降低, 分子量呈现增大趋势. 图 4 表明, 当 Al/Co 摩



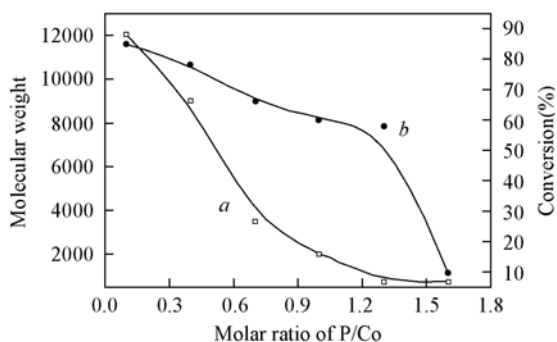
**Fig. 4** Correlation between the molar ratios of the catalyst components and microstructure content of liquid polybutadiene

Polymerization conditions; in hexane at 40 °C for 4 h,  $c(\text{Bd}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Co})/c(\text{Bd}) = 2.5 \times 10^{-4}$ ,  $c(\text{P})/c(\text{Co}) = 1.3$ ,  $c(\text{C}_2\text{H}_4)/c(\text{Bd}) = 0.05$ .

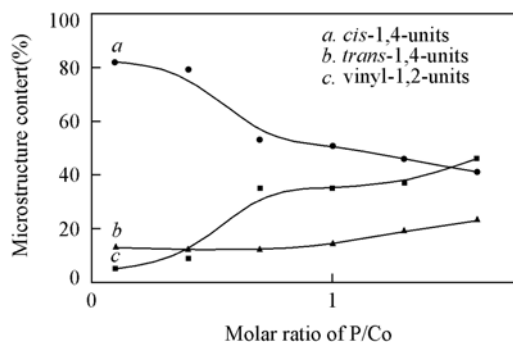
证明了氯离子对结构有调节作用, 即氯离子含量越大, 越有利于形成顺式 1,4 链节。

### 2.3 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 对聚合反应的影响

实验中考察了第三组分对聚合反应的影响. 保持催化剂 Al 和 Co 的摩尔比为 40, Co 和单体丁二烯 (Bd) 的比值为  $2.5 \times 10^{-4}$ , 其它条件同上. 不加给电子体的二组分体系, 只能得到分子量为  $20 \times 10^4$  的高顺式聚丁二烯, 而且在产物中含有大量不溶的凝胶. 当体系中含有亚磷酸三苯酯时, 基本不出现凝胶, 而且对分子量、转化率和微观结构都有显著的影响. 图 5 表明, 随着 P/Co 摩尔比的升高, 转化率从 85% 降低到 10%. 从图 6 可见, 乙烯基含量 (摩尔分数) 从小于 10% 跃升至 38%, 并一直保持在 35% ~ 40% 的范围内. 我们认为, 亚磷酸三苯酯对微观结构的调节作用与氯相反. 亚磷酸三苯酯作为给电子体, 可以与活性中心的钴配位, 使钴的正电性减弱, 在亚磷酸三苯酯适量时, 趋向于形成 1,2 或反式 1,4 链节. 在转化率较高时, 磷与氯对微观结构的调节作用比较平衡, 乙烯基含量稳定保持在 35% ~ 40% 的范围内. 但磷的给电子能力很强, 如果用量过大, 会过多地占据配位点, 单体丁二烯与活性中心配位变得困难, 使活性中心失活, 导致转化率下降. 因此, 适当地控制亚磷酸三苯酯的用量, 可以得到分子量低、转化率较高和乙烯基含量保持在 35% ~ 40% 的液体聚丁二烯.



**Fig. 5** Correlation between the molar ratios of the P/Co and molecular weight (a), conversion (b) of liquid polybutadiene



**Fig. 6** Correlation between the molar ratio of the P/Co and microstructure of liquid polybutadiene

Polymerization conditions; in hexane at 40 °C for 4 h;  $c(\text{Bd}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ;  $c(\text{Al})/c(\text{Co}) = 40$ ;  $c(\text{Co})/c(\text{Bd}) = 2.5 \times 10^{-4}$ ;  $c(\text{C}_2\text{H}_4)/c(\text{Bd}) = 0.05$ .

### 2.4 分子量调节剂对聚合反应的影响

考察了分子量调节剂对聚合反应的影响. 由图 7 和图 8 可见, 加入调节剂后分子量显著下降, 而转化率和微观结构基本保持不变, 原因可能是当分子生长到一定长度时,  $\alpha$ -烯烃分子以偶然的机会加成到分子链上, 链端无法形成  $\pi$ -烯丙基链端, 使增长链中断而起到调节作用.

尔比小于 40 时, 1,2 结构产物含量可以保持在 30% ~ 40% 之间; 当 Al/Co 摩尔比大于 40 时, 1,2 结构和反式 1,4 结构产物含量下降, 而顺式 1,4 结构产物含量上升, 产物结构由中乙烯基向低乙烯基过渡. 可推测 Al/Co 摩尔比对微观结构含量有影响的原因在于倍半氯乙基铝中的氯离子电负性的作用. 在 Co 含量不变的情况下, 倍半氯乙基铝含量增加, 会使钴周围的氯离子增多, 氯离子具有强的电负性, 导致钴的电正性增强, 易于形成顺式 1,4 链节; 如果钴周围的氯离子较少, 那么钴的电正性会较弱, 形成 1,2 或反式 1,4 链节的可能性增加. 在以环烷酸钴、三乙基铝和  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  为三元组分的催化剂合成液体聚丁二烯的专利报道<sup>[4]</sup>中, 体系中  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  的浓度越大, 产物中的 1,2 结构含量越低, 也

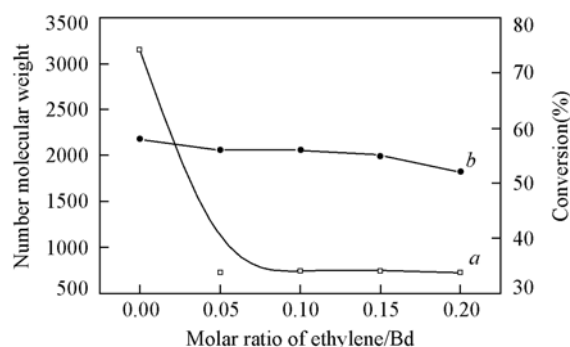


Fig. 7 Correlations between molar ratio of ethylene/Bd and molecular weight (a), conversion (b) of liquid polybutadiene

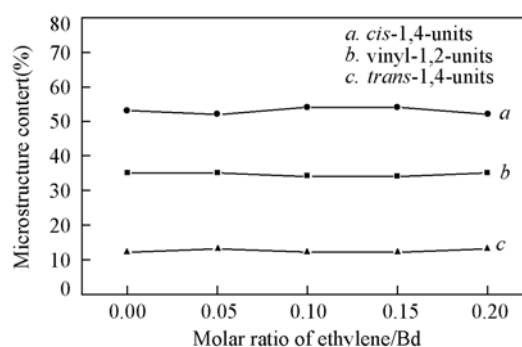


Fig. 8 Correlations between molar ratio of ethylene/Bd and microstructure of liquid polybutadiene

Polymerization conditions: in hexane at 40 °C for 4 h;  $c(\text{Bd}) = 1.0$  mol/L;  $c(\text{Al})/c(\text{Co}) = 40$ ;  $c(\text{Co})/c(\text{Bd}) = 2.5 \times 10^{-4}$ ;  $c(\text{P})/c(\text{Co}) = 1.3$ .

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Keizo Ukita, Toshimasa Sadamori. Process for the Preparation of Liquid Polybutadiene, US 3725492 [ P ], 1974
- [ 2 ] Ani Seimeii. Preparation of Liquid Polymer, JP 89788 [ P ], 1973
- [ 3 ] Yagi Houti. Preparation of Liquid Polymer, JP 6685 [ P ], 1975
- [ 4 ] Ueno Tifuu. Preparation of Liquid Polybutadiene, JP 52485 [ P ], 1976
- [ 5 ] Ueno Tifuu. Preparation of Liquid Polybutadiene, JP 161585 [ P ], 1975
- [ 6 ] JIAO Shu-Ke(焦书科), HU Li-Ping(胡力平), SHAN Jian-Hui(单鉴会), *et al.*. Chinese Journal of Chemical Engineering(化工学报) [ J ], 1984, 1(4): 357—366
- [ 7 ] JIAO Shu-Ke(焦书科), TONG Shen-Yi(童身毅), QI Yin-Cheng(戚银城). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业) [ J ], 1982, 5(3): 190—195
- [ 8 ] JIAO Shu-Ke(焦书科), TONG Shen-Yi(童身毅). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业) [ J ], 1982, 5(5): 370—374
- [ 9 ] Satou Uki. Preparation of Liquid Polybutadiene, JP 30287 [ P ], 1976
- [ 10 ] SHEN De-Yan(沈德言). Application of Infrared Spectrometry in Polymer Research(红外光谱法在聚合物研究中的应用) [ M ], Beijing: Science Press, 1982: 171—172
- [ 11 ] Silas R. S., Yates J.. Thornton Vernon Anal. Chem. [ J ], 1959, (31): 529—534

## Synthesis of Liquid Polybutadiene Having Desired 1,2-Vinyl Content with $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$ Catalyst System

HAO Xiu-Feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Chun-Yu<sup>1,2</sup>, CAI Hong-Guang<sup>1</sup>, JIANG Lian-Sheng<sup>1</sup>, NA Li-Hua<sup>1</sup>,

BI Ji-Fu<sup>1</sup>, YU Qi-Zhou<sup>1</sup>, DAI Quan-Quan<sup>1</sup>, ZHANG Ming-Lei<sup>3</sup>, ZHANG Xue-Quan<sup>1\*</sup>

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012;

3. Hospital of Stomatology, Jilin University, Changchun 130021, China)

**Abstract** Liquid polybutadiene with desirable 1,2-units content was synthesized by  $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$  catalyst system. It was shown that liquid polybutadiene having adequate 1,2-unit content (vinyl = 35%—40%), molecular weight ( $M_n = 700\text{—}3500$ ), and acceptable conversion ( $\geq 55\%$ ) can be synthesized after optimizing polymerization conditions.

**Keywords** Liquid polybutadiene; Cobalt; Triphenyl phosphate

(Ed.: V, I)