

# 碱法直接合成茂钠的研究

陈晓农 李玉斌 张洋 焦书科\*  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 在四氢呋喃中以环戊二烯(茂)与固体氢氧化钠反应合成环戊二烯钠, 研究了反应物配比、反应温度、时间和固体粒度对环戊二烯钠收率和纯度等的影响。结果表明, 环戊二烯钠的收率可达 96 % 以上。

**关键词:** 环戊二烯; 环戊二烯钠; 非均相反应

**中图分类号:** TQ 325

环戊二烯钠(CPDNa), 又称茂钠, 是合成茂金属衍生物和特殊交联剂的重要中间体<sup>[1]</sup>, 传统的合成方法是环戊二烯(CPD)在溶剂中与金属钠反应<sup>[2,3]</sup>, 反应时由于需要新鲜表面的钠丝, 过程中不断放出 H<sub>2</sub>, 且产物 CPDNa 遇水分解, 因而不只操作危险, 而且反应需在无水、无氧严格的条件下进行。考虑到 CPD 分子中的 —CH<sub>2</sub>— 有一定酸性, 固体氢氧化钠(NaOH)又有强烈的吸水性, 同时操作简单、无危险性、成本低、利于批量制备, 故采用了 CPD 与 NaOH(s) 直接反应, 实现了预期设想, 该法迄今尚未见文献报导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及规格

CPD, 由制农药副产物的双环戊二烯(DCPD)经裂解精馏制得, b. p 41 °C, 无色透明液体, 自制; 金属钠(Na), CP 级, 北京化工四厂; NaOH, AR 级, 天津化学试剂三厂; 四氢呋喃(THF), AR 级, 北京化工厂。

### 1.2 CPDNa 的制备

在带有磁转子的抽滤瓶中, 加入 100 mL 经 KOH 干燥的 THF 和固体 NaOH(或 Na), 经 N<sub>2</sub> 抽排后, 注入一定量新蒸馏的 CPD, 在规定的温度下(0 ~ 40 °C)反应一定时间(1 ~ 40 h); 定期取样分析 CPDNa-THF 的浓度, 至产物浓度不再增大时停止

反应; 滤去未反应的 NaOH 固体, 所得 CPDNa-THF 封存备用。

### 1.3 CPDNa-THF 溶液浓度的测定

采用水解-酸滴定法测定。取 1 ~ 2 mL CPDNa-THF 溶液注入锥形瓶中, 用 10 ~ 20 mL 去离子水稀释, 加 2 滴酚酞指示剂后摇匀, 用标定浓度的 HCl 滴定至终点, 按 HCl 用量计算 CPDNa 浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 与 CPD 摩尔比对 CPDNa 收率的影响(表 1)

表 1 NaOH 与 CPD 摩尔比对 CPDNa 收率的影响(20 °C)

Table 1 The effect of NaOH/CPD mole ratio on the yield of CPDNa(20 °C)

| 编号 | $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{CPD})}$ | $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |       | 收率/<br>% |
|----|--|--------------------------------------|-------|----------|
|    |  | 实测值                                  | 理论值   |          |
| 1  | 4.13 1                                 | 2.255                                | 2.318 | 97.28    |
| 2  | 4.02 1                                 | 1.230                                | 1.271 | 96.77    |
| 3  | 4.00 1                                 | 1.361                                | 1.408 | 96.65    |
| 4  | 3.98 1                                 | 1.139                                | 1.290 | 88.29    |
| 5  | 3.80 1                                 | 2.128                                | 2.482 | 85.74    |
| 6  | 2.54 1                                 | 0.662                                | 1.289 | 51.36    |
| 7  | 2.00 1                                 | 0.201                                | 1.328 | 15.14    |

表 1 的数据表明, NaOH/CPD 比值越大, CPDNa 的收率越高, 但当摩尔比过大时, NaOH 过量太多, 造成搅拌困难, 故摩尔比应控制在 4 : 1 为宜。

### 2.2 反应温度和时间对 CPDNa 收率的影响

固定 NaOH 与 CPD 摩尔比为 3.8 : 1, 比较了反应温度和反应时间对 CPDNa 收率的影响, 所得结果列于图 1。

收稿日期: 1999-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59773003)

第一作者: 男, 1965 年生, 教授, 工学博士

\* 通讯联系人

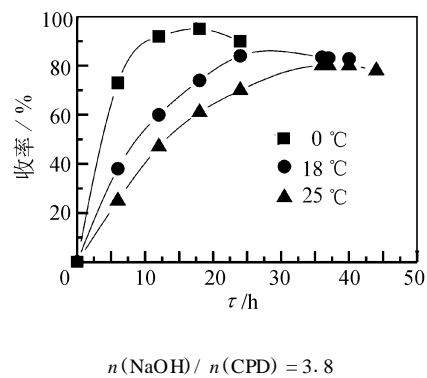
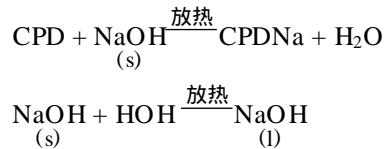


图 1 反应温度和时间对 CPDNa 收率的影响

Fig.1 The effect of reaction temperature and time on CPDNa yield

图 1 表明，在实验温度范围内，CPDNa 的最高收率随温度的升高而降低，0 反应 17.2 h 收率就可达 96.74 %，而 25 反应 37.1 h，最高收率仅为 81.48 %，这显然是反应为放热反应之故。



2.3 NaOH 粒径对 CPDNa 收率的影响(图 2)

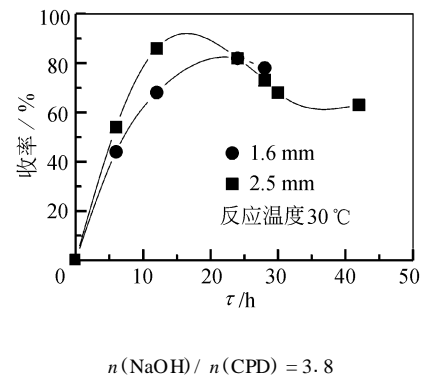


图 2 氢氧化钠的粒径对 CPDNa 收率的影响

Fig.2 The diameter of NaOH particle on CPDNa yield

图 2 表明，NaOH 颗粒的粒径越小，反应速度越快，最高收率也越高，这显然是由于固体表面反应所导致的。

2.4 碱法与钠法的比较

表 2 对比了碱法和钠法的反应速度和 CPDNa 收率。

表 2 的数据表明，当反应条件基本相同时，两种方法达到的 CPDNa 收率相近，均大于 96 %，但是与钠法相比，达到相同的收率，碱法的反应时间约为钠法的 2 倍。

表 2 NaOH(s)碱法与 Na 法的比较(0 )

| 方法   | /h | V (THF)<br>/ mL | $\frac{n(\text{NaOH}(\text{Na}))}{n(\text{CPD})}$ |      | $\frac{c/(\text{mol L}^{-1})}{\text{实测值} \quad \text{理论值}}$ |       | 收率<br>/ % |
|------|----|-----------------|---|------|---|-------|-----------|
|      |    |                 |   |      |   |       |           |
| Na   | 48 | 170             | 1.1   | 0.74 | 2.377   | 2.429 | 97.87     |
| NaOH | 96 | 769             | 4.01  | 1    | 2.255   | 2.318 | 97.28     |
| NaOH | 96 | 169             | 4.02  | 1    | 2.568   | 2.657 | 96.56     |

2.5 碱法、钠法 CPDNa 用于合成反应对比

CPDNa 中间体用途之一是用于合成双环戊二烯基二羧酸钠 (DCPDCNa)，为了检验碱法所得 CPDNa 的合用性，采用了文献方法以 CPDNa 的 THF 溶液与干冰(CO<sub>2</sub>)反应，在同样的条件下对比了碱法、钠法 CPDNa 反应活性和产物收率(表 3)。

表 3 不同来源(碱法和钠法)CPDNa 的反应活性及其对 DCPDCNa 收率的比较

| Table 3 Comparison of different CPDNa on the reactivity and yield of DCPDCNa |    |                           |       |
|--|----|---------------------------|-------|
| CPDNa 来源   | t/ | c/ (mol L <sup>-1</sup> ) | 收率/ % |
| Na   | 0  | 2.687 5                   | 68.30 |
| Na   | 0  | 2.658 5                   | 68.93 |
| Na   | 0  | 2.629 2                   | 69.33 |
| NaOH(s)  | 0  | 2.227 8                   | 52.92 |
| NaOH   | 0  | 2.154 2                   | 55.46 |
| NaOH   | 30 | 1.514 4                   | 60.97 |

从表 3 可以看出，这种方法所得 CPDNa 均可满足合成 DCPDCNa 的要求，只是由于碱法的 CPDNa 浓度稍低，收率也相应降低。

3 结 论

(1) 以 NaOH 代替 Na 与 CPD 反应可以制得 CPDNa，收率随反应温度的升高而降低，0 的收率可达 96 % 以上。

(2) 在 THF 中 NaOH 与 CPD 反应为非均相反应，无 H<sub>2</sub> 气释出，反应速度较钠法约慢 1 倍。

参 考 文 献

[1] 焦书科. 热可逆共价交联热塑性弹性体研究进展. 合成橡胶工业, 1995, 18(6): 321

[2] Stone F G. Advance in organometallic chemistry. Academic Press. 1964, 2:365

[3] 赵飞明, 吴忠志, 周振南. 茂钠制备方法改进. 大学化学, 1991, 6(6): 36

较高之故。

以上 HAAKE 转矩-流变实验结果为试样成型加工提供了有效的参数。

### 参 考 文 献

- [1] Hashion D, Tanaka T. Manufacture of vinyl chloride-type polymers. JP 94 211 909. 1994-08-02  
[2] 史永. 国内外分散剂类型概述. 化学世界, 1994 (12):

627 ~ 631

- [3] Michael W Allsopp. The development and importance of suspension PVC morphology. Pure & Applied Chemistry, 1981, 53: 449 ~ 465  
[4] 黄志明, 翁志学. PVC 悬浮聚合分散剂的分散能力和保胶能力. 聚氯乙烯, 1989 (1): 1 ~ 7  
[5] Kaneko I, Fujiwara M, Fujimoto T. Process for producing vinyl chloride resin. USP 5294684, 1994-03-15

## Suspension PVC resins with novel four-unit dispersing agent system : Study on particle character and rheological property

QIN Qian HUA You-qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** The relationships of molecular weight distribution, grain morphology and processing rheology property of suspension PVC resins with different recipe of novel four-unit dispersing agent system were studied by GPC, SEM, Instron capillary rheometer and HAAKE torque rheometer. And the contrast with those employing general three-unit dispersing agent system was also made. The results showed that the grain morphology and rheological properties of resins with four-unit dispersing agent system were not inferior but superior to those with three-unit dispersing agent system. Besides, the producing cost of the former was much lower than that of the latter.

**Key words :** PVC; four-unit dispersing agent system; grain morphology; processing rheology

(上接第 21 页)

## Synthesis of cyclopentadienyl sodium by base method

CHEN Xiao-nong LI Yu-bin ZHANG Yang JIAO Shu-ke

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** The synthesis of cyclopentadienyl sodium (CPDNa) through the reaction of cyclopentadiene (CPD) with solid NaOH in THF as solvent was studied. The effect of NaOH/CPD mole ratio, the reaction temperature and the particle size of NaOH on the yield of CPDNa were investigated in detail. It has been found that when sodium metal was substituted by solid NaOH at a optimum mole ratio high yield (> 96 %) as sodium method was obtained.

**Key words :** cyclopentadiene; heterogenous reaction; cyclopentadienyl sodium