

Ni(naph)₂/AlR₃/BF₃·OEt₂/DMEA/OctOH 体系 催化丁二烯配位聚合*

乔雨露 朱 寒 吴一弦** 王 金 徐日炜 武冠英 杨万泰

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

摘 要 在 Ni(naph)₂-AlR₃-(BF₃·OEt₂) 催化体系(简称 Ni-Al-B)用于丁二烯(Bd)/己烷进行配位聚合体系中引入 *N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA)和辛醇(OctOH),研究了 DMEA/Ni 摩尔比、B/Ni 摩尔比和 Al/Ni 摩尔比对 Bd 聚合转化率、聚丁二烯(PB)产物的特性黏数、分子量、分子量分布及微观结构的影响,进一步探讨聚合反应动力学.结果表明,在镍系催化丁二烯聚合体系中引入一定量的 DMEA 和 OctOH 后,可以提高顺-1,4 微观结构含量至 97.8%,降低 1,2-微观结构含量至约 1.3%,提高分子量,使分子量分布变窄,并降低凝胶含量.进一步通过调节 B/Ni 及 Al/Ni 摩尔比值,可得到[η]为 2.0 ~ 4.0 dL/g 的高顺式 PB. 聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系,表观增长活化能为 43.7 kJ·mol⁻¹.

关键词 镍系催化剂, 丁二烯, 微观结构, 顺丁橡胶

高顺式聚丁二烯,简称顺丁橡胶(BR),是世界第二大通用合成橡胶,具有高回弹、高耐磨性、低生热、耐屈挠等许多优良的性能,在轮胎工业上已经得到了广泛应用.工业化生产 BR 的催化体系主要有钛系、钴系、镍系和钼系.1965 年镍系聚丁二烯橡胶(Ni-BR)问世.我国 Ni-BR 的研究工作始于 1964 年,1971 年在北京燕山石油化工有限公司合成橡胶厂建成投产了我国第一套采用镍系催化合成 Ni-BR 的生产装置,采用环烷酸镍、三异丁基铝和三氟化硼·乙醚络合物为催化剂(Ni(naph)₂-Al(*i*-Bu)₃-BF₃·OEt₂,简称 Ni-Al-B),制备门尼黏度在 40 ~ 50、顺-1,4 结构含量为约 95% 的镍系顺丁橡胶.我国是世界上仅次于美国的第二大顺丁橡胶生产国,但产品牌号单一(BR 9000).

大分子链微观结构与立构规整性是影响其性能的重要因素,对于聚丁二烯大分子链,顺式含量提高,可使聚合物在拉伸或应变下诱导结晶,从而提高拉伸强度、回弹性、耐磨性能和耐疲劳性能以及降低生热和滚动阻力,这些性能对制造绿色轮胎非常重要.

为了进一步改进镍系顺丁橡胶的聚合以及产品性能,国内外在镍系催化剂、聚合工艺等方面做了许多研究工作.在公开专利或研究报道中,通常

是通过引入第四组分,如水^[1]、醇^[2~4]、丁醚^[5]、酯^[6]、2-乙基己酸^[7]、二乙烯基苯基胺^[8~10]、醛类^[9,10]、腈类^[9,10]、羧酸的碱金属或碱土金属盐^[11]等或者在三组分催化剂体系中改变烷基 Al 化合物^[12~14],来达到提高催化活性、调节分子量或降低凝胶含量,但基本不影响聚丁二烯的微观结构.韩国 Kumho 公司^[15~17]采用羧酸钨改进镍系催化剂,以达到提高催化活性和顺式-1,4 微观结构含量.

本论文在 Ni(naph)₂-AlR₃-(BF₃·OEt₂) 体系催化丁二烯在己烷溶剂中进行配位聚合的基础上,通过引入 *N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA)和辛醇(OctOH),研究 DMEA/Ni 摩尔比、B/Ni 摩尔比和 Al/Ni 摩尔比对丁二烯聚合转化率、聚丁二烯(PB)产物的特性黏数、分子量、分子量分布及微观结构的影响,进一步探讨聚合反应动力学.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丁二烯(Bd,聚合级)、环烷酸镍 Ni(naph)₂、三异丁基铝([Al(*i*-Bu)₃] = 0.74 mol·L⁻¹)、三氟化硼·乙醚络合物(BF₃·OEt₂)、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(AR,简称防老剂 264)与己烷(HEX,聚合级),均为北京燕山石化公司产品,其中

* 2009-06-09 收稿,2009-08-14 修稿;中国石化股份公司科研开发项目(项目号 406069)和教育部长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0706)资助;** 通讯联系人,E-mail:wuyx@mail.buct.edu.cn

HEX,经氢化钙回流后,使用前蒸馏; $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分别经稀释后使用,其余均直接使用。 N,N -二甲基乙醇胺(AR,DMEA)、正辛醇(AR,OctOH)及乙醇(AR),均为北京化工厂产品,直接使用。

1.2 实验方法

聚合反应装置、催化剂配制装置等均经抽真空、烘烤、充氮,反复4次. 整个操作过程均在氮气保护下进行. 将Bd与HEX配制的Bd溶液($[\text{Bd}] = 1.94 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$)加入到经抽真空、烘烤、充氮反复处理过的聚合瓶中,然后按预定量加入 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 与 AlR_3 混合液及 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、DMEA与OctOH的混合液,恒温聚合一定时间后,加入含1%防老剂264的乙醇溶液终止反应,产物干燥至恒重,称重计算单体转化率。

1.3 聚合物表征

聚合物用甲苯配成浓度(c)为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,采用德国SHOTT公司AVS370自动黏度仪在 $(30 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ 下测定纯溶剂和聚丁二烯/甲苯的流动时间(t_0 和 t),按一点法测定特性黏数($[\eta]$): $[\eta] = [2(\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_r)]^{0.5}/c$,其中 $\eta_r = t/t_0$, $\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$. 聚合物的分子量及其分子量分布采用美国Waters公司515-2410型凝胶渗透色谱仪(GPC)在 25°C 下测定,聚合物用四氢呋喃配成 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,采用3根色谱柱(HT3, HT5, HT6E)串联,以四氢呋喃作为流动相,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,以高顺式聚丁二烯作为校正曲线($K = 4.55 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.693$)。

聚合物的微观结构采用红外光谱法(FTIR)进行测定,将PB配成 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液,在KBr片上涂成薄膜后,采用Nicolet 6700 FTIR仪器采集红外谱图($400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$),扫描次数为64,分辨率为 4 cm^{-1} ,并计算顺-1,4、反-1,4和1,2-微观结构的含量^[18]. 将0.25 g聚合物溶于50 mL甲苯中, 25°C 下溶解24 h后,用200目的镍网过滤,不溶物干燥后至恒重后称重,测得聚合物凝胶含量^[19]。

2 结果与讨论

2.1 加入 DMEA 和 OctOH 后对 Bd 聚合的影响

为了对比,按传统的Ni-Al-B催化剂及其方式加料,并在相同条件下在聚合体系中引入一定量的DMEA和OctOH($\text{DMEA}/\text{OctOH} = 1$, $\text{DMEA}/$

$\text{Ni} = 4.5$),分别进行了4组对比重复实验,研究DMEA和OctOH的引入对镍系催化Bd配位聚合转化率、聚合产物的特性黏数($[\eta]$)、分子量及其分布、微观结构的影响,实验结果如图1至4所示。

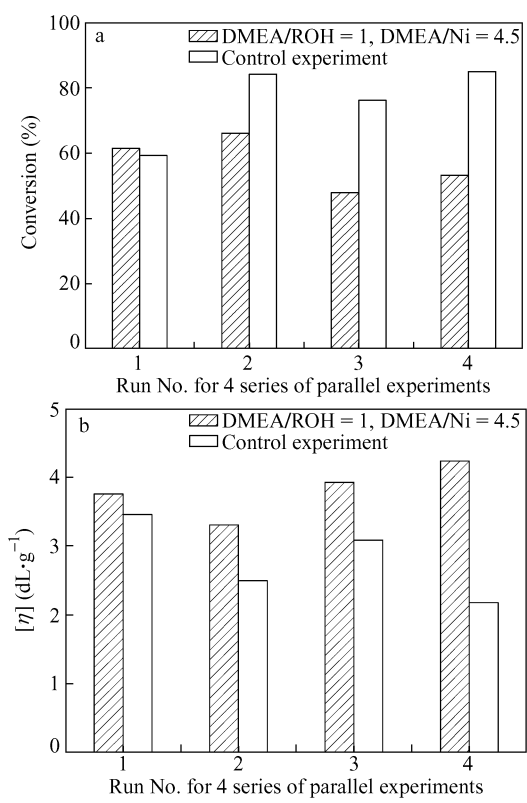


Fig. 1 The conversion of Bd and intrinsic viscosity of PB products obtained in the absence and in the presence of DMEA/OctOH

Conditions: $\text{Ni}/\text{Bd} = 1 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{Ni} = 8$, $\text{B}/\text{Ni} = 15$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3.5 \text{ h}$

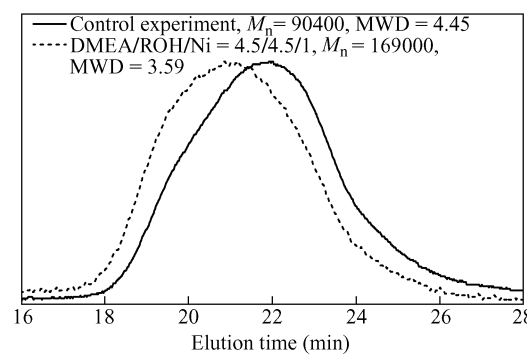


Fig. 2 GPC curves of PB products obtained with Ni-based catalyst in the absence and in the presence of DMEA/OctOH

由图1和2可以看出,与空白实验相比,在Ni-Al-B体系催化丁二烯聚合体系中引入一定量

的 DMEA 和 OctOH (DMEA/OctOH = 1, DMEA/Ni = 4.5) 后, DMEA 和 OctOH 对聚合反应有一定的影响, 单体聚合转化率略有降低, 但聚丁二烯产物的分子量明显提高, $[\eta]$ 由 $2.5 \sim 3.5 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $3.5 \sim 4.5 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均分子量 (M_n) 由 9.04×10^4 增加至 1.69×10^5 , 分子量分布变窄, 分布指数 (M_w/M_n) 由 4.45 降低至 3.59, 这可能是由于含氧、含氮有机化合物 DMEA 与 OctOH 参与形成催化剂活性中心的缘故。

采用 FTIR 对所得聚丁二烯 (PB) 产物进行结构表征, 其典型的 FTIR 谱图如图 3 所示, 定量计算出的顺-1,4 及 1,2-微观结构含量结果见图 4 所示。在图 3 所示的聚丁二烯产物的 FTIR 谱图中, 738 cm^{-1} 处对应于顺-1,4 结构的特征吸收峰较强, 而在 967 和 911 cm^{-1} 处分别对应于反-1,4 结构和 1,2-结构的特征吸收峰很弱。有意义的是, 当聚合体系中引入 DMEA 和 OctOH 后, 分别对应于反-1,4 结构的特征吸收峰 (967 cm^{-1}) 和 1,2-结构的特征吸收峰 (911 cm^{-1}) 减弱, 相对地, 聚合产物中顺-1,4 微观结构含量提高。由图 4 所示的微观结构含量的数据可以看出, 空白实验所得的 PB 中顺-1,4 结构含量为 $96.6\% \sim 97.1\%$, 1,2-结构含量约 2.0% , 而当聚合体系中引入 DMEA 和 OctOH 后, 4 组对比实验的结果均表明, 引入 DMEA 和 OctOH 后可以在有限的空间内进一步提高顺-1,4 微观结构含量, 并同时降低 1,2-微观结构含量, 所得的 PB 的顺-1,4 结构含量可提高至 97.8% , 1,2-结构含量降低至约 1.5% , 这可能是由于 DMEA 和 OctOH 影响活性中心配体结构所致。

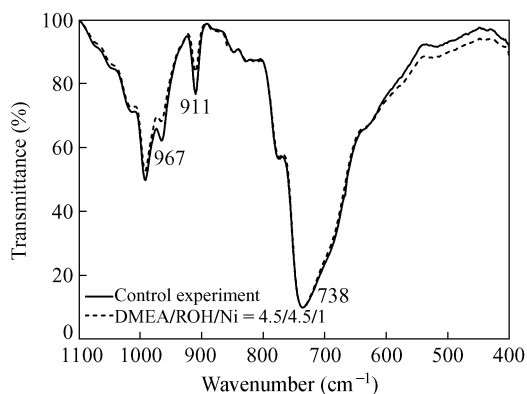


Fig. 3 FTIR spectra of PB products obtained with Ni-based catalyst in the absence and in the presence of DMEA/OctOH

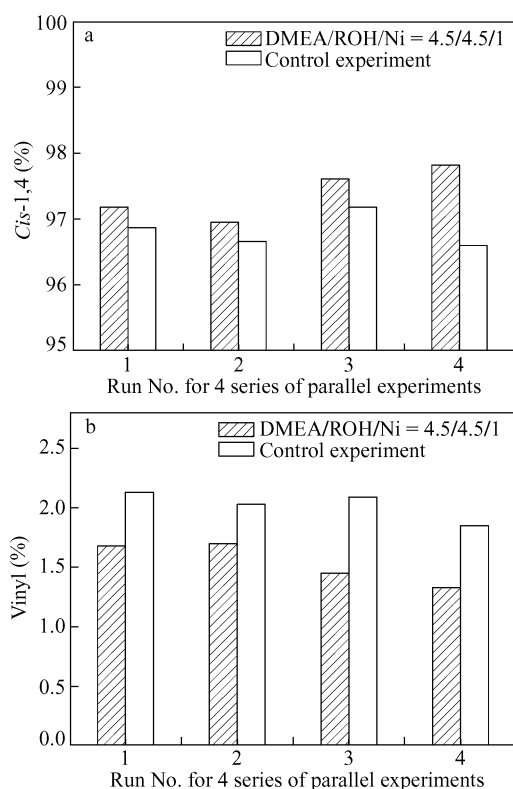


Fig. 4 Microstructure contents of PB products obtained with Ni-based catalyst in the absence and in the presence of DMEA/OctOH

聚丁二烯分子链上顺-1,4 微观结构含量的提高以及 1,2-微观结构含量的降低, 有利于提高大分子链结构的规整性, 减少支化结构, 从而减少聚合产物中的凝胶含量。聚合产物的凝胶含量测试结果表明, 空白实验所制备的聚丁二烯产物的凝胶含量约为 0.5% , 引入 DMEA 和 OctOH 后导致凝胶含量明显降低, 其含量约为 0.2% 。大分子链的规整性提高, 有利于促进剪切结晶而产生自增强作用, 提高其物理机械性能, 此外, 当其用于制造胎侧时, 还可起到有效控制龟裂增长的作用。

因此, 在传统的镍系催化丁二烯溶液聚合体系中引入一定量的 DMEA 和 OctOH 后, 可以提高聚丁二烯产物的分子量、提高顺 1,4-微观结构含量、降低 1,2-微观结构含量及提高结晶性, 说明 DMEA 和 OctOH 起着重要作用, 可能参与活性中心形成以及影响活性中心配体结构。为此, 下面将进一步研究在 DMEA 和 OctOH 存在下 Ni-Al-B 体系催化丁二烯聚合以及对聚丁二烯微观结构、分子链及分子量分布的影响。

2.2 DMEA/Ni 摩尔比值的变化对 Bd 聚合影响

在确定 $\text{DMEA}/\text{OctOH} = 1$ (摩尔比) 以及其它条件不变的情况下, 研究 DMEA/Ni 摩尔比值对丁二烯正己烷中聚合转化率及所得 PB 的特性黏数及微观结构的影响, 实验结果如图 5 所示。

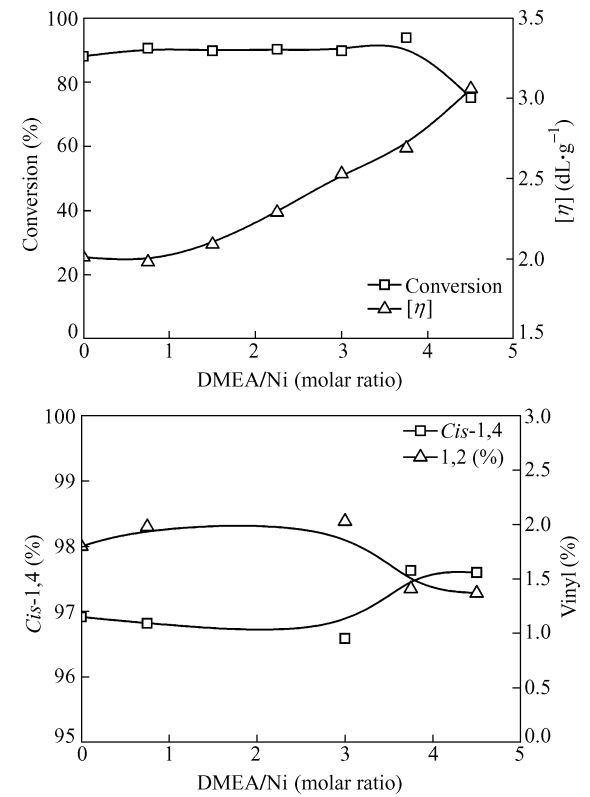


Fig. 5 Effect of molar ratio of DMEA/Ni on Bd conversion, intrinsic viscosity, microstructure of PB products
Conditions: $\text{Ni}/\text{Bd} = 1 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{Ni} = 8$, $\text{B}/\text{Ni} = 15$, $\text{DMEA}/\text{OctOH} = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3.5\text{ h}$

由图 5 可见, (1) 当 DMEA/Ni 摩尔比值由 0 逐渐增加至 3.75 时, DMEA 用量对单体聚合转化率影响不大, 转化率维持在 90% 左右, 当 DMEA/Ni 摩尔比值继续增加至 4.5 时, Bd 转化率降低至 75%; (2) 随着 DMEA/Ni 摩尔比值逐渐增加至 4.5, 所得 PB 的特性黏数 ($[\eta]$) 由 $2.0\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐升高至 $3.1\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明加入 DMEA 和 OctOH 可明显提高聚合产物的分子量, 进一步证实了上一节的实验结果; (3) 当 DMEA/Ni 摩尔比值 ≤ 3.0 时, DMEA 用量对聚合产物的微观结构影响不大, PB 的顺-1,4 及 1,2-微观结构含量分别维持在 96.5% 及 2.0% 左右; (4) 当 DMEA/Ni 摩尔比值继续升高至 3.75 或 4.5 时, PB 的顺-1,4 微观结构含量增加至 97.6% 左右, 同时 1,2-微观结构含量相应地降低至 1.3% 左右。由于催化体系中

OctOH 的存在并不会影响 PB 的微观结构^[3], 因此 PB 顺-1,4 微观结构含量的提高以及 1,2-微观结构含量的降低, 主要是由于引入足够量的 DMEA 所致。因此, 当 DMEA/Ni 为 3.75 或 4.0 时, 催化剂仍可保持较高的催化活性, 单体聚合转化率较高, 并且足够量的 DMEA , 可以提高聚丁二烯产物的分子量和顺-1,4 微观结构含量, 从而有利于合成高分子量、高顺式的聚丁二烯橡胶。

2.3 B/Ni 摩尔比值对 Bd 聚合的影响

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在镍系催化剂体系中可起到提供 F 原子、形成活性中心、维持体系的酸性以及促进链转移的作用^[10], 是催化剂体系中重要的组分。在固定 $\text{DMEA}/\text{OctOH} = 1$ (摩尔比)、 $\text{Al}/\text{Ni} = 8$ (摩尔比) 以及其它条件不变的情况下, 考察 B/Ni 摩尔比值对丁二烯在己烷中聚合转化率及所得 PB 的分子量、分子量分布及微观结构的影响, 实验结果如表 1 和图 6 所示。

Table 1 Effect of molar ratio of B/Ni on conversion, molecular weight and its distribution of PB products

Run No.	B/Ni (molar ratio)	Conversion (%)	M_w	M_p	MWD
Q1	8	9.4	975400	522600	3.48
Q2	10	58.6	998600	671800	3.85
Q3	12	69.0	897500	471500	3.83
Q4	15	66.1	931700	509900	3.83
Q5	20	79.9	862100	495000	3.73

Conditions: $\text{Ni}/\text{Bd} = 1 \times 10^{-4}$, $\text{Al}/\text{Ni} = 8$, $\text{DMEA}/\text{OctOH}/\text{B} = 0.3/0.3/1$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3.5\text{ h}$

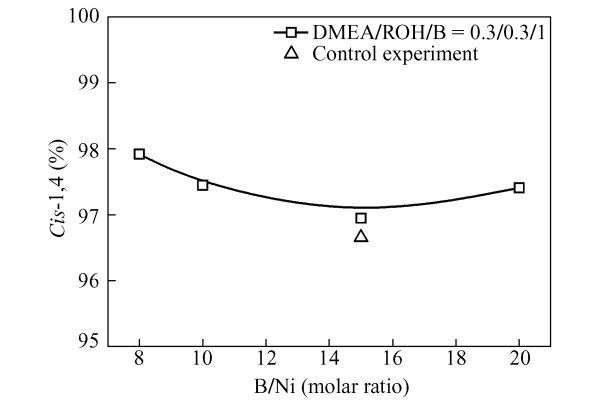


Fig. 6 Effect of molar ratio of B/Ni on microstructure of PB products

由表 1 可见, (1) 当 B/Ni 摩尔比值由 8 逐渐增加至 10 时, Bd 转化率由 9.4% 迅速升高至 59%, 继续增加 B/Ni 摩尔比值至 20 时, Bd 转化率逐渐升高至 80%; (2) 当 B/Ni 摩尔比值由 8 逐

渐增加至 20 时,所得 PB 的重均分子量(M_w)由约 1.0×10^6 逐渐降低至 8.6×10^5 ,变化的幅度不太明显,分子量分布也变化不大,分布指数(M_w/M_n)约为 3.8. 这与传统镍系催化体系中 PB 分子量随 B/Ni 用量增大而略有减小的规律是一致的.

由图 6 所示的 B/Ni 摩尔比值对 PB 分子链上顺-1,4 微观结构含量的影响可以看出,与不加 DMEA 和 OctOH 的空白实验的聚合产物(Δ)的顺-1,4 结构含量为 96.6% 相比,在添加 DMEA 和 OctOH 的情况下,在 B/Ni 摩尔比为 15 时,聚合产物的顺-1,4 结构含量高于对比实验的结果,且随 B/Ni 摩尔比值变化较小,在 Bd 转化率大于 58% 的情况下, PB 的顺-1,4 结构含量在 97.0% ~ 97.5% 之间.

2.4 Al/Ni 摩尔比值对 Bd 聚合的影响

Al 是镍系催化剂中的助催化剂,对活性中心的形成起着非常重要的作用^[11],能将 Ni(II) 还原成具有催化活性的 Ni(I) 和 Ni(0) 并可与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 进行交换反应,生成 AlF_3 、 AlF_2Y 、 AlF_2Y ($\text{Y} = i\text{-Bu}$) 参与活性中心的形成. 此外,Al 在体系中还起着屏蔽杂质的作用. 为此,有必要研究 Al 用量(以 Al/Ni 摩尔比值表示)对 Bd 聚合转化率及 PB 产物微观结构的影响,实验结果如图 7 和 8 所示.

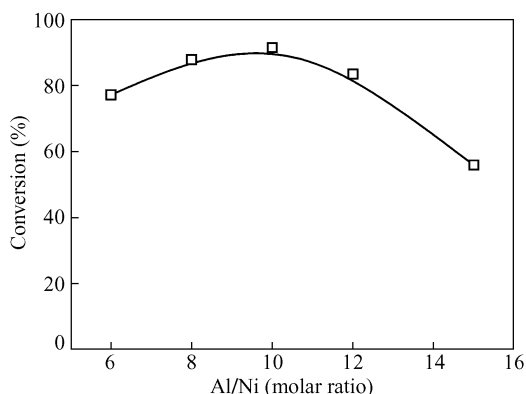


Fig. 7 Effect of molar ratio of Al/Ni on Bd conversion of and intrinsic viscosity of PB products

Conditions: Ni/Bd = 1×10^{-4} , B/Ni = 15, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3.5$ h, DMEA/OctOH = 1, DMEA/Ni = 4.5

从图 7 中所示的结果可以看出,当 Al/Ni 摩尔比值由 6 逐渐增加至 10 时,Bd 转化率逐渐由 77% 提高至 91%,继续逐渐 Al 用量,反而导致聚合转化率逐渐下降,当 Al/Ni 摩尔比值 = 15 时,

转化率降至 55%.

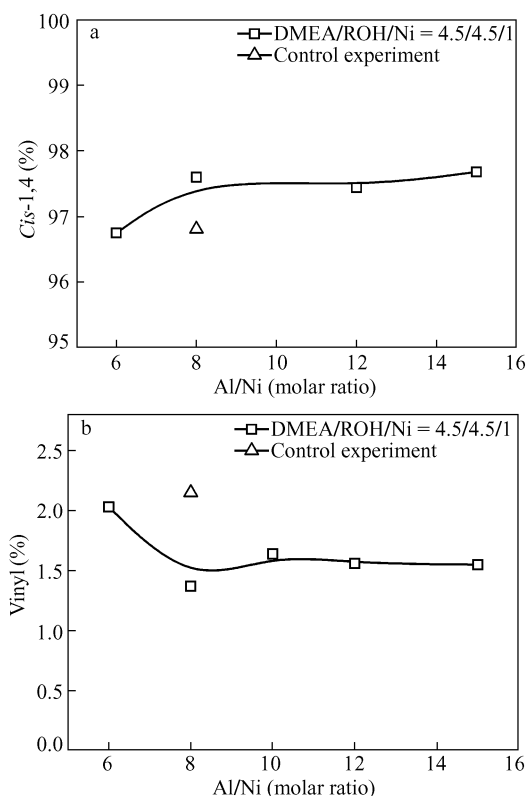


Fig. 8 Effect of molar ratio of Al/Ni on microstructure of PB products

由图 8 所示的不同 Al/Ni 摩尔比值对 PB 聚合产物的微观结构含量的影响结果可见,当 Al/Ni 摩尔比值在 8 ~ 15 范围内,所得 PB 的顺-1,4 微观结构含量维持在约 97.6%,高于相应 Al/Ni 摩尔比值下空白实验的顺-1,4 微观结构含量(约 96.6%),同时,1,2-微观结构含量基本维持在约 1.5%,低于相应 Al/Ni 摩尔比值下空白实验的 1,2-微观结构含量(约 2.2%). 因此,比较合适的 Al/Ni 摩尔比值为 8 ~ 12,可以获得高的催化剂活性和更高顺-1,4 微观结构含量的聚丁二烯橡胶.

因此,通过引入 DMEA 和 OctOH 作为 Ni-Al-B 体系第四组分,DMEA 和 OctOH 可能与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 之间相互作用,产生络合竞争,参与活性中心的形成,影响活性中心的配体及微环境,从而影响了丁二烯单体的插入方式,达到提高聚丁二烯产物的分子量及 cis-1,4 结构含量. 有关 DMEA 与 OctOH 对聚合影响的机理,有待进一步深入研究.

2.5 聚合反应动力学研究

在一定量的 DMEA 和 OctOH 存在下,采用 Ni—Al—B 体系催化丁二烯溶液聚合,在固定各

催化剂组分配比和用量的条件下,研究在不同温度下 Bd 聚合反应动力学。

Bd 聚合反应速率方程可表示为

$$-d[\text{Bd}]/dt = k[\text{Bd}]^n[\text{N}]^m$$

在其他条件确定的情况下,假设单体的反应级数为 1,即 $n = 1$,经积分可得

$$-\ln(1 - C) = k_p^A t$$

式中 C 表示单体转化率, $[\text{N}]$ 表示活性中心浓度, k_p^A 表示表观增长速率常数。

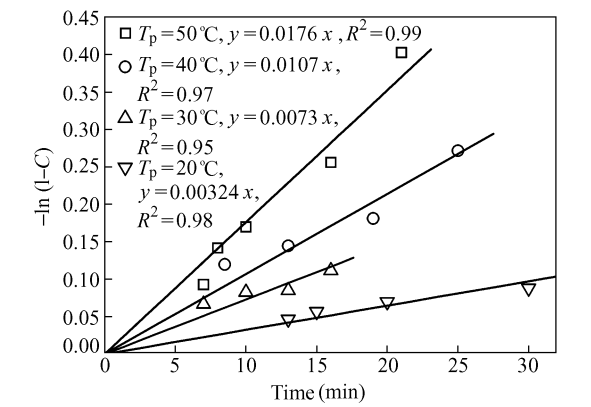


Fig. 9 First order plot of the polymerization with different polymerization temperature
Conditions: Ni/Bd = 1×10^{-4} , Al/Ni = 8, DMEA/OctOH = 1, DMEA/Ni = 2

以 $-\ln(1 - C)$ 对 t 作图(见图 9),在 20 ~ 50℃ 范围内, $-\ln(1 - C)$ 与 t 均呈现线性关系并通过原点,说明聚合反应速率对丁二烯浓度呈现一级动力学关系.由直线斜率进一步可分别求出 4 个温度下的 k_p^A .很显然, k_p^A 值随着聚合温度升高而增大,即温度升高,聚合反应加快。

通常,表观增长速率常数与聚合温度之间遵

循 Arrhenius 方程:

$$-\ln k_p^A = -\ln A + E_a/RT$$

式中, A 为频率因子, E_a 为表观增长活化能, R 为理想气体普适常数 ($R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).以 $-\ln k_p^A$ 对 $1/T$ 作图,如图 10 所示,得到线性关系 $-\ln k_p^A = -12.25 + 5.25 \times 10^3/T$,由此计算可得 $E_a = 43.7 \text{ kJ/mol}$,接近于文献报道的传统 Ni-Al-B 体系的聚合活化能为 37.1 kJ/mol ^[19].

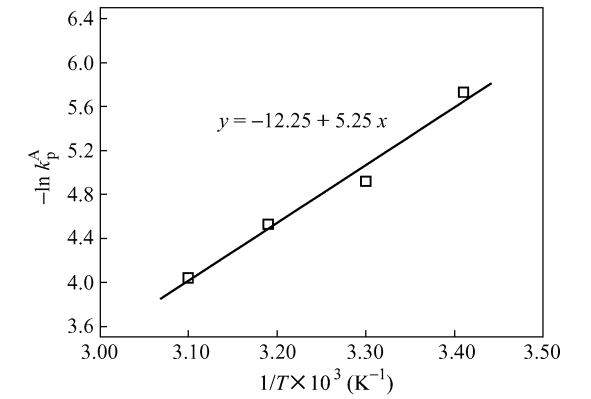


Fig. 10 The Arrhenius relationship of the first order rate constant

3 结论

在镍系催化丁二烯聚合体系中引入足够量的 DMEA 和 OctOH 后,可以提高顺-1,4 微观结构含量至 97.8%,降低 1,2-微观结构含量至约 1.3%,提高分子量,使分子量分布变窄,并降低凝胶含量.进一步通过调整 B/Ni 及 Al/Ni 摩尔比值,可得到 $[\eta]$ 为 2.0 ~ 4.0 dL/g 的高顺式 BR.聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系,表观增长活化能 $43.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

REFERENCES

1 Zhu Hong(朱宏),Zhong Chongqi(仲崇祺),Chen Dianbao(陈滇宝),Tang Xueming(唐学明). Petrochemical Technology(石油化工), 1996,10(25):693~697
2 Li Wenyi(李文义),Zhong Chongqi(仲崇祺),Chen Dianbao(陈滇宝),Tang Xueming(唐学明). Journal of Qingdao University of Science and Technology(青岛化工学报),1989,10(3):21~26
3 Chen Dianbao(陈滇宝),Li Wenyi(李文义),Zhong Chongqi(仲崇祺),Lian Jiaxue(连家学),Zong Chengzhong(宗成中),Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1990,(4):463~467
4 Chen Dianbao(陈滇宝),Lian Jiaxue(连家学),Yu Yongliang(于永良),Zhang Yubing(张玉冰),Zhong Chongqi(仲崇祺),Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1991,(4):482~488
5 Zhang Ling(张玲),Zhong Chongqi(仲崇祺),Tang Xueming(唐学明). China Elastomerics(弹性体),1998,8(1):36~42
6 Zhu Hong(朱宏),Liu Zaiman(刘再满),Zhong Chongqi(仲崇祺),Chen Dianbao(陈滇宝),Tang Xueming(唐学明). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),1997,20(6):343~346
7 Mark D,Harry W. EP patent,C08F,1590382. 2005-11-02
8 Guo Shouxue(郭守学),Wang Jinxun(王进训),Pu Guangzhe(朴光哲),Chen Dianbao(陈滇宝),Tang Xueming(唐学明). China

- Elastomerics(弹性体),1994,4(4):10~14
- 9 Puccio, A J. EP patent,C08F,0093075. 1983-04-21
- 10 Kenneth F C. US patent,C08F,5451646. 1995-09-19
- 11 James O, Antokouaku T A. JP patent,C08F,200063409. 2000-02-29
- 12 Chen Dianbao(陈滇宝), LiYing(李迎), Zhong Chongqi(仲崇祺), Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (5):549~553
- 13 Zhong Chongqi(仲崇祺), Zong Chengzhong(宗成中), Chen Dianbao(陈滇宝), Tang Xueming(唐学明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (2):214~218
- 14 Yang Hui(杨晖), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (1):110~116
- 15 Kwag G, Jang Y, Lee H. Polym J, 1999, 31:1274~1276
- 16 Jang Y C, Kwag G H. US patent, C08F, 6013746. 2000-01-11
- 17 Jang Y C, Kim P S, Kwag G H, Kim A J, Lee S H. US patent, C08F, 6562917. 2003-05-13
- 18 Shen Z Q, Song X Y, Xiao S X, Yang J P, Kan X L. J Appl Polym Sci, 1983, 28:1585~1597
- 19 Zhang Ling(张玲), Zhong Chongqi(仲崇祺), Chen Dianbao(陈滇宝), Tang Xueming(唐学明). China Elastomerics(弹性体), 1999, 9(3):1~5

COORDINATION POLYMERIZATION OF 1,3-BUTADIENE WITH $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{AlR}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{DMEA}/\text{OctOH}$ CATALYST SYSTEM

QIAO Yulu, ZHU Han, WU Yixian, WANG Jin, Xu Riwei, Wu Guanying, Yang Wantai

(Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,
Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing 100029)

Abstract The coordination polymerization of 1,3-butadiene was conducted with $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{AlR}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ catalyst system in the presence of *N,N*-dimethyl ethanolamine (DMEA) and octanol (OctOH) in hexane at 50°C. The effects of molar ratios of DMEA/Ni, B/Ni and Al/Ni on monomer conversion, intrinsic viscosity ($[\eta]$), molecular weight, molecular weight distribution and microstructure of polybutadiene (PB) were investigated. The kinetic study was also conducted for this polymerization at different temperatures ranging from 20°C to 50°C. The results showed that DMEA and OctOH played very important roles in modifying molecular weight, molecular weight distribution and microstructure. By comparison, the molecular weight of polybutadiene products could be greatly increased, molecular weight distribution narrowed and *cis*-1,4 content of Bd units in polymer chain increased to 97.8% and 1,2-content decreased to 1.3% by introducing adequate amounts of DMEA and OctOH, leading to more crystalline and less gel content. Furthermore, the intrinsic viscosity ($[\eta]$) of polymer products could also be modulated by changing the molar ratios of B/Ni and Al/Ni in the range of 2.0 ~ 4.0 dL/g. The polymerization was in first order with respect to monomer concentration at different polymerization temperatures. The apparent activation energy for propagation was determined to be 43.7 kJ·mol⁻¹.

Keywords Nickel-based catalyst, Butadiene, Microstructure, Butadiene rubber