

环烷酸钴-氯二异丁基铝催化体系相态的研究*

杨丰科¹ 夏树伟² 刘 或¹ 夏少武^{1**}

(¹ 青岛化工学院 应用化学系 青岛 266042)

(² 青岛海洋大学 化学化工学院 青岛 266003)

摘 要 研究了 $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ 催化体系的相态. 通过 Tyndall 效应、电镜观察和超过滤实验, 证明了 $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ 催化体系在溶有丁二烯的苯溶剂中以纳米级小颗粒分散, 在较佳配比时, 粒径在 1 ~ 100 nm 之间, 为胶体催化剂, 属于高度分散的多相催化体系. 催化剂的活性位位于胶粒表面, 催化剂颗粒是无定形的. 以较佳配比得到的催化剂颗粒较小、分布均匀, 催化丁二烯聚合反应活性高. 归纳出胶体催化剂的制备特点为外观类似于均相催化体系, 但是制备方法(各组分分配比、加入顺序、陈化等)对催化活性有明显的影响. 并给出将胶体催化动力学作均相动力学近似的条件, 在聚合反应初期, 且单体浓度比烷基铝以及其他填充物浓度大 2 ~ 3 数量级.

关键词 胶体催化剂, Tyndall 效应, 超过滤

可溶性钴盐-氯化烷基铝体系是工业生产 1, 4-聚丁二烯的主要催化剂之一, 对它曾进行了广泛的研究. 20 世纪 60 ~ 70 年代主要研究者有 Gippin^[1,2], Copper^[3] 等 Takahashi 和 Kambara^[4], Hsu 和 Ng^[5], Racannell 和 Porri 等^[6]. 文献指出, 在芳香烃溶剂中反应速率与单体浓度、钴盐浓度的一次方成正比, 助催化剂烷基铝中的含氯量影响反应速率和聚合物的微观结构. 加入水, AlCl_3 等填充物增加催化活性, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Al}]$ 显著影响反应速率, 认为催化反应体系是均相的.

20 世纪 80 年代 Hoing 等^[7] 研究 $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-COO})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系, Yang 等^[8] 研究 $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系催化丁二烯聚合动力学, 研究表明催化剂各组分的加入顺序、配比、陈化时间对聚合速率、聚合物的微观结构与分子量都有影响. 链增长速率与活性中心、单体浓度的一次方成正比, 与 $[\text{Al}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 呈强函数关系, 两者都认为是均相催化. 在 80 年代末 Chaplin^[9] 将钴系载体体系, 制成多相催化剂, 催化丁二烯聚合, 聚合温度提高到 350℃, 聚合活性增加近 10 倍.

从 20 世纪 90 年代初, Takeuchi 等^[10] 研究 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-MAO}$ 催化丁二烯聚合, 得到包含顺 1,4 与 1,2 结构的无规立构的聚丁二烯. 近年来报道钴系催化丁二烯聚合的文献几乎没有, 关于钴系催化丁二烯聚合的相态, 一般因其外观类似

真溶液而认为是均相催化剂, 缺少实验证实.

本文选择以 $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ 为催化剂, 苯为溶剂对丁二烯聚合反应的相态进行研究, 实验给出催化剂的制备方法, 包括各组分的配比、加料顺序、陈化方式等对催化剂的活性都有较大的影响, 这些实验显示了多相催化剂的制备特点, 这促使本文对钴系催化剂的相态进行研究. 本文通过 Tyndall 效应、电镜观察和超过滤实验, 发现钴系催化剂在苯介质中以小颗粒分散, 在较佳配比粒径 1 ~ 100 nm 之间, 为胶体催化剂, 属于高度分散的多相催化体系, 催化剂的活性位位于胶体表面. 从胶体的性质出发, 对本催化体系进行研究, 能合理地解释上述现象.

1 实验

1.1 原料

环烷酸钴 $[\text{Co}(\text{naph})_2]$ (上海化学试剂厂产品), 用苯配成所需浓度的溶液(简记为 Co). 一氯二异丁基铝 $[\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}]$ (德国进口产品), 用苯配成所需浓度的溶液, 简记为 (Al). 丁二烯(齐鲁石化公司出品, 聚合级, 纯度 99.5% 以上), 经蒸馏后置于装有分子筛的瓶中, 使用前再次蒸馏, 用苯配成所需浓度的溶液(简记为 Bd).

1.2 聚合实验

将聚合管反复烘烤、抽空充氮处理, 于室温加入丁二烯, 预热至聚合温度, 按 (Co)-(Al) 顺序以

* 2001-10-15 收稿, 2001-12-01 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 29373106); ** 通讯联系人

一定配比加入催化剂各组分,在 40℃的恒温水浴中聚合 4 h,用含防老剂的乙醇终止反应,真空干燥至恒重计算转化率。

1.3 Tyndall 效应实验

在烘烤抽空的聚合管中,加入观测试样,以 HJ-IB 型氦氖激光器为光源,在暗室中观察 Tyndall 效应。

1.4 超过滤实验

应用改进的 A-A 型不锈钢微孔过滤器,微孔滤膜由混合纤维素酯制成(上海医药工业研究院监制),膜孔直径为 150 nm,将装置反复抽空、充氮后,再将催化剂各组按 (Co)-(Al) 的顺序依次从过滤器上部加入装置,用氮气压滤,从接受器取出滤液来检测 Tyndall 效应,其余用于聚合实验,分别进行空白(不加微孔滤膜),加一层微孔滤膜和加四层微孔滤膜的超过滤实验。

1.5 TEM(透射电镜)和 SEM(扫描电镜)观察

在经过烘烤并反复抽空充氮的安培管中,加入一定的苯溶剂,然后再加入 (Co)-(Al) 各组分,在氮气氛下,取出一滴催化剂溶液,滴到贴有薄膜的滤网上,然后将滤网放入电镜样品杆,在氮气氛下插入电镜作透射电镜观察。对经过超过滤实验后的第一层至第四层滤膜取样,喷以金膜,作扫描电镜观察。所用电镜为日本电子公司生产的 JEM-2000EX 型仪,电压为 120 kV,电流密度为 $20 \times 10^{-12} \sim 23 \times 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 单组分与多组分的 Tyndall 效应

将催化剂各组分 (Co)、(Al) 单独测 Tyndall 效应,再取 (Co)-(Al) 催化剂测 Tyndall 效应。测定结果见表 1。

Table 1 The experimental results of Tyndall effect

Entry	Sample	Concentration (Mol·L ⁻¹)	Ratio (Mol mol ⁻¹)	Tyndall effect
1	Benzene	-	-	No
2	[(Bd)]	2.78	-	No
3	[(Co)]	9.48×10^{-5}	-	No
4	[(Al)]	6.64×10^{-3}	-	Weak
5	[(Co)] + [(Al)]	9.48×10^{-5} , 6.64×10^{-3}	[(Al)]/ [(Co)] = 70	Strong

由表 1 所示,单组分 (Co), (Bd) 和苯都没有 Tyndall 效应, (Al) 有微弱的 Tyndall 效应,这说明以上组分在苯溶剂中是分子分散或接近分子分

散。(Co) 和 (Al) 组分混合后立即出现明显的 Tyndall 效应,表明颗粒大小在胶体范围,较强的散射光表明分散相(催化剂)与分散介质(苯)之间有明显界面,即为憎液胶体,从 Tyndall 效应观察结果可以看出,Co(naph)₂-Al(*i*-Bu)₂Cl 体系在以苯为分散介质的分散体系中呈胶体分散。

2.2 对催化剂进行 TEM(透射电镜)观察

当 (Co) 与 (Al) 混合后,三价钴颜色立刻由浅棕色变为淡黄绿色,表明两者迅速发生反应。聚合实验表明,当催化剂组分 (Co) 与 (Al) 的配比为 [(Al)]/[(Co)] = 70 时,催化剂的活性较高,将这一配比称为较佳配比。将较佳配比及任取其他几种配比的样品进行 TEM 观察,结果如图 1(a), (b), (c) 所示。从图 1 中可以看出,催化剂是颗粒状的,较佳配比的催化剂颗粒小,数密度大,粒径在 1~100 nm 之间(见图 1b),而非较佳配比时制备的催化剂粒径较大,大多在 100 nm 以上,分布也不够均匀(见图 1a, c)。由此可见催化剂配比影响颗粒形态(大小、形状)。在较佳配比制备的催化剂条件下,于 40℃,聚合 4 h,转化率为 81%,而在其他配比,如 [(Al)]/[(Co)] = 50, [(Al)]/[(Co)] = 90 时催化活性相对较低,转化率下降,一般不超过 10%。TEM 观察结果为催化剂是以颗粒形式存在的,以较佳配比制备的催化剂颗粒在胶体范围内,并且有较高的转化率,这说明了催化剂的活性受其颗粒形态的影响,从一个侧面说明了活性位位于颗粒表面上。

2.3 对较佳配比的催化剂进行超过滤实验

为了进一步检验催化聚合的活性位是位于胶粒表面,还是溶于分散介质中,将催化剂两组分采用较佳配比,按 (Co)、(Al) 顺序混合进行超过滤实验,一方面对滤液进行 Tyndall 实验观察,另一方面取适量滤液注入聚合管中,对 (Bd) 进行聚合实验,结果见表 2。

由表 2 看出,按 (Co) 和 (Al) 依次加入方式(称为单加)有明显的 Tyndall 效应,聚合转化率为 81%,而空白过滤的滤液 Tyndall 效应明显,聚合转化率为 74%,略低于没过滤的单加实验,这是因为在过滤的过程中,不可避免的有微量颗粒吸附在过滤器上损失部分催化剂,因而催化活性略有降低,但转化率仍高达 74%,这表明过滤器不能使催化剂中毒,且在过滤过程中防水防氧比较成功,基本杜绝了毒害作用,经四层滤膜过滤的滤液 Tyndall 效应非常微弱,这是因为有很小的催化

剂颗粒透过滤膜,但数目很少,不再起催化作用,表面上. 这说明活性位不在分散介质中,而在催化剂颗粒

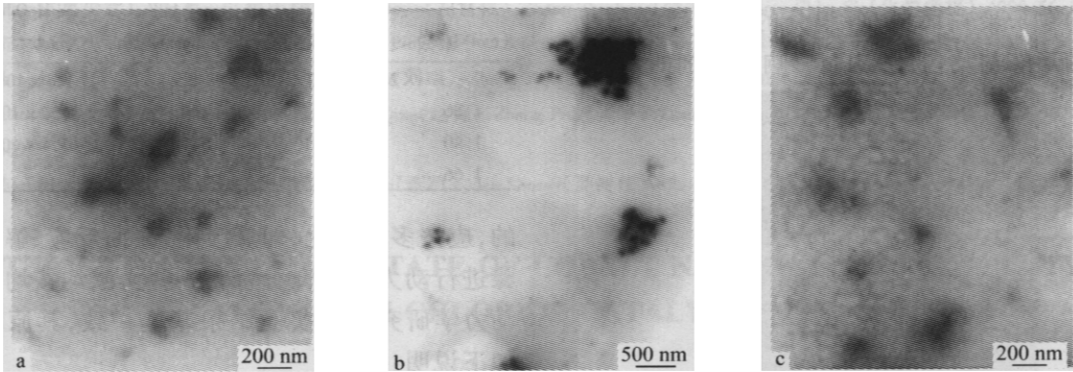


Fig.1 TEM photographs of catalyst prepared at the various ratio of [(Al)]/[(Co)]
[(Co)] = $9.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; [(Co)]/(Bd) = 3.4×10^{-5} , 40℃, 4 h
a) [(Al)]/[(Co)] = 50; b) [(Al)]/[(Co)] = 70; c) [(Al)]/[(Co)] = 90

Table 2 The experimental results of super-filtering

	Singe adding (not to filter)	Blank filtering (no filtering film)	Filtering with four layers of film
Operating	Both (Co) and (Al) added into tube in order	Both (Co) and (Al) was mixed and immediately filtered	Both (Co) and (Al) was mixed and immediately filtered
Tyndall effect	Obvious	Obvious(filtrate)	Weak(filtrate)
Conversion(%)	81	74	0

Polymerization conditions: [(Bd)] = $2.78 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, [(Co)]/[(Bd)] = 3.4×10^{-5} , [(Al)]/[(Co)] = 70, 40℃, 4 h

2.4 对滤膜进行 SEM(扫描电镜分析)

为了进一步检验滤膜能否阻住催化剂颗粒,应用扫描电镜,对未用于过滤且用苯浸泡过的干

净滤膜和已经用于过滤的四层滤膜的表面进行观察,如图 2 所示.

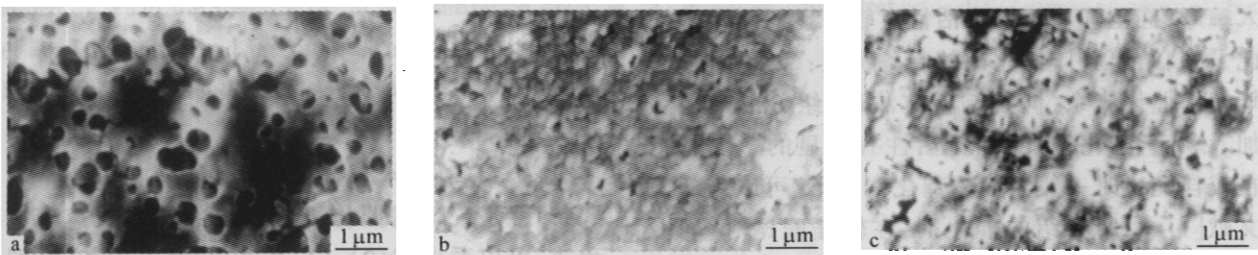


Fig.2 SEM photographs of filtering film

a)Photographs of unused filtering film; b)photographs of the first layer of filtering film; c)Photographs of the third layer of filtering film

图 2 是放大的 3 张 SEM 照片,图 2a 为未经过滤的干净滤膜照片.照片上的黑点表示滤孔,孔径大约在 150 nm 左右;图 2b 为已过滤的四层重叠滤膜中的第一层滤膜的照片,膜表面几乎全部被催化剂胶粒遮盖,看不到滤孔;图 2c 为第三层滤膜照片,几乎看不到区域性覆盖,只是黑点更小,表明催化剂胶粒聚集在滤孔周围,使孔变小;第四层滤膜的 SEM 照片接近未经过滤的滤膜照片图 2a,在此未予列出.

由电子显微镜的照片可知,随着滤膜层数的

增加,每层附有的催化剂胶粒迅速减少,第四层的照片与未经过滤的滤膜照片接近,说明四层滤膜阻止住了绝大多数的胶粒.这也与超过滤的实验结果相一致.电子显微镜观察的结果充分肯定了超过滤实验的可靠性.

2.5 胶体粒子的微细结构

对按较佳配比制得的催化剂胶粒进行电子衍射实验,证明胶粒是无定型的.如图 3 所示,可以看出是由更小的粒子聚结而成,结构疏松.

由 Tyndall 效应、电镜观察和超过滤实验可以

看出,钴系催化剂在苯介质中以胶体颗粒分散,即为胶体催化剂,它属于多相催化体系.催化剂颗粒由更小的粒子聚集而成,各组分的配比影响催化剂颗粒的形态与均匀性,从而影响催化剂的活性.

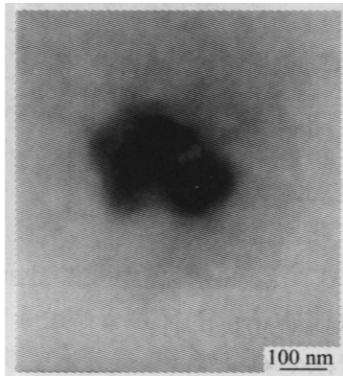


Fig. 3 The fine structure of colloidal particle

2.6 讨论

(1) 曾研究了 Ziegler-Natta 型催化剂 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3\text{-BF}_3^{[11]}$; $\text{Fe}(\text{naph})_2\text{-Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}^{[12]}$, $\text{V}(\text{acac})_3\text{-Al}_2\text{Cl}^{[13]}$, $\text{MoCl}_3\text{-(OC}_8\text{H}_{17})_2 \sim (\textit{i}\text{-Bu})_3\text{AlOPhCH}_3^{[14]}$, $\text{FeCl}_3\text{-Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3\text{-Phen}^{[15]}$ 以及本文钴系催化丁二烯聚合反应体系的相态,文献认为这些都是均相催化剂,本文证明了在较佳配比的情况下,它们是胶体催化剂.这些催化体系的共同特点是外观类似于均相体系,但催化剂的制备方法,包括各组分的配比、加入顺序,甚至陈化对催化活性有较明显的影响.因此,可归纳出胶体催化剂的制备特点:外观类似于均相的催化体系,但是制备方法(各组分的配比、加入顺序、陈化等)对催化活性有明显的影响,则在较佳配比时一般为胶体催化剂.据此可以判断,文献[1~8]所介绍的催化剂,在较佳配比时应是胶体催化剂.

(2) 胶体催化体系属于高度分散的多相催化体系,显然按均相研究催化反应动力学是不合适

Table 3 Primary concentration of the catalysts' components in various catalytic systems

$[\text{M}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Co}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{Al}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{H}_2\text{O}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Lit.
—	$2.9 \sim 10.0 \times 10^{-5}$	8.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	[5]
1.86	—	—	1.50×10^{-3}	[7]
1.40	1.26×10^{-3}	16.4×10^{-3}	15.4×10^{-3}	[8]
1.66	2.75×10^{-5}	64.0×10^{-3}	—	[9]

的,应按多相催化,即从吸附、表面反应、解析等步骤进行动力学研究.然而,一些文献均按均相进行动力学研究却与实验结果基本一致,其原因可由如下说明:

按多相催化机理,提出链增长模型:

$$R_p = k\lambda_M[\text{M}][\text{C}]/(1 + \lambda_M[\text{M}] + \lambda_{\text{Al}}[\text{Al}] + \lambda_P[\text{P}]) \tag{1}$$

由单体转化率高达 80% 以上可知,单体 M 的吸附能力远大于添加物 P 与 (Al),因此有

$$\lambda_M > \lambda_{\text{Al}}, \quad \lambda_M > \lambda_P$$

由表 3 可以看出 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{P}]$ 浓度一般比 $[\text{M}]$ 小 2~3 个数量级,所以有

$$\lambda_M[\text{M}] \gg \lambda_{\text{Al}}[\text{Al}] + \lambda_P[\text{P}] \tag{2}$$

忽略 $\lambda_{\text{Al}}[\text{Al}] + \lambda_P[\text{P}]$, 得

$$R_p = k\lambda_M[\text{M}][\text{C}]/(1 + \lambda_M[\text{M}]) \tag{3}$$

在聚合反应初期(转化率小于 10%)单体 $[\text{M}]$ 变化不大,可以认为 $(1 + \lambda_M[\text{M}])$ 近似为常数 b ,

$$1 + \lambda_M[\text{M}] \cong b \tag{4}$$

则式(3)变为

$$R_p = k_p[\text{M}][\text{C}] \tag{5}$$

式中

$$K_p = k\lambda_M/(1 + \lambda_M[\text{M}]) \tag{6}$$

式(5)就是按均相催化机理得出的链增长速率方程式,可以看出式(2)、(4)是式(5)成立的条件,即胶体(也包括大颗粒)催化动力学作均相近似的条件.

REFERENCES

- Gippin M, Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1962, 1: 32 ~ 36
- Gippin M, Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1965, 4: 160 ~ 105
- Coopes W, Rubber Plastics Age, 1963, 44: 44 ~ 49
- Takahashi A, Kambara S, J Polym Sci, Part B, 1965, 3: 279 ~ 285
- Hsu C C, Ng L, AIChE J, 1976, 22: 66 ~ 72
- Racannell P, Porril, Eur Polym J, 1970, 6: 751 ~ 755
- Honig J A J, Burford R P, Chaplin R P, J Polym Sci, 1983, 21: 2559 ~ 2571
- Yang W L, Hsu C C, J Appl Polym Sci, 1983, 28: 145 ~ 159

- 9 Chaplin R P, Burford R P, Tory G J, Kirbq S, Polymer, 1987, 28: 1418 ~ 1422
- 10 Takeuchi M, Shiono T, Soga K, Polym Internat, 1992, 29: 209 ~ 212
- 11 Xia Shaowu(夏少武), Wei Qingli(魏庆莉), Zuo Xueyin(左雪银), Zhang Shusheng(张书圣). Acta Chim Sin(化学学报), 1998, 56: 1153 ~ 1158
- 12 Xia Shaowu(夏少武), Xia Shuwei(夏树伟), Zhang Ping(张平). Science in China(Series B)(中国科学 B 辑), 1998, 41(4): 378 ~ 384
- 13 Xia Shuwei(夏树伟), Xia Shaowu(夏少武), Liu Yu(刘琰), Zhang Yongjun(张永军). J Mol Catal(分子催化), 2001, 15(2): 105 ~ 108
- 14 Xia Shaowu(夏少武), Xia Shuwei(夏树伟), Zhao Qing(赵菁), Zhang Ping(张平). Chem. J Chin Uni(高等学校化学学报), 1996, 17(8): 1297 ~ 1299
- 15 Xia Shaowu(夏少武), Ge Xiaoping(葛晓萍), Li Kai(李凯), Xia Shuwei(夏树伟). Chin J Catal, 1997, 18(5): 406 ~ 409

STUDIES ON THE PHASE STATE OF COBALT NAPHTHENATE-DIISOBUTYL ALUMINUM CHLORIDE CATALYST SYSTEM

YANG Fengke¹, XIA Shuwei², LIU Yu¹, XIA Shaowu¹

(¹ Department of Applied Chemistry, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

Abstract The phase state of the catalytic system of $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ was investigated by the Tyndall effect, electronic microscope and super-filtering experiment. The results showed that the colloidal particle size of the $\text{Co}(\text{naph})_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ catalyst was dispersed in butadiene-contained toluene solvent within the range of nano-scale size. Under the optimum conditions, the diameter of the catalytic particles was from 1 nm to 100 nm and the catalyst belonged to multiphase catalyst. The active sites were located on the surface of the colloidal particles, while the catalyst particles were amorphous. The ratios of catalyst components affected the shape of colloidal particles, among which the colloidal particles of the optimum ratios were small in size, uniformly distributed and with high catalytic activity. This paper summarizes that the characteristic of colloid catalysts is similar to that of homogeneous catalytic system, but the catalytic activity was apparently affected by preparing methods such as component ratios, adding order and aging. It point out that kinetic conditions of colloid catalyst approximates to those of homogeneous system, i. e. in the initial stage of polymerization reaction, the monomer concentration is 10^{2-3} times as great as that of alkylaluminium and the other components.

Key words Colloidal catalyst, Tyndall effect, Super-filtering