

铁系丁二烯聚合胶体催化剂电导率的研究 ——探讨烷基铝的作用*

夏树伟 夏少武** 马世学

(青岛化工学院应用化学系 青岛 266042)

摘 要 研究了在 25℃ 加氢汽油介质中, 铁系胶体催化剂 $[\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}]$ 单组分、多组分按不同配比混合, 非水体系电导率与浓度的关系, 结合 Tyndall 效应, 聚合实验结果, 得出 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 以缔合状态存在并解离成离子对; 它同环烷酸亚铁的作用是形成胶核的主要反应, 与氯丙烯反应生成的氯化异丁基铝, 在胶核表面参与形成活性中心; 由过量 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 解离的离子对形成的双电层结构, 使胶粒保持相对稳定. 催化剂各组分较佳配比对应稳定胶粒的形成; 它具有颗粒小、均匀、较高的催化活性. 催化体系加入丁二烯引起电导率下降表明活性中心是正离子性的.

关键词 电导率, 三异丁基铝, 双电层

已知 $\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 催化剂, 在加氢汽油介质中对丁二烯聚合反应有较高的活性^[1], 催化剂在介质中呈胶体分散, 即为胶体催化剂^[2].

Bushick^[3]较早地用电导法研究了烷基铝-氯化钛体系离子特征与聚合速率之间的关系. Tkáč 等^[4]对乙酰丙酮镍-三乙基铝-三氟化硼在甲苯溶液中的电导率进行了研究, 对三组分之间的相互作用提供了信息. 但他们均不是从胶体性质的角度去研究的.

本文通过胶体电学性质之一电导率, 来研究铁系催化剂的单组分、双组分及两种以上组分, 按不同配比混合的非水体系电导率与浓度的关系, 结合 Tyndall 效应, 聚合实验结果, 得出催化剂各组分在形成胶粒过程中的作用; 发现 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 缔合并解离成离子对, 它在形成胶粒, 稳定胶粒以及在形成活性中心方面起着重要作用. 较好地解释了称为助催化剂的烷基铝一般用量为主催化剂的数倍乃至数十倍, 与通常助催化剂不相符的原因. 并对活性中心的结构有了进一步认识.

1 实验部分

1.1 原料

加氢汽油经酸洗、碱洗、水洗至中性, 然后用无水 CaCl_2 干燥. 在氮气保护下用金属 Na 回流, 取 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 馏分, 使用前用氮气鼓泡 10min, 以除去其中的氧气.

环烷酸亚铁($\text{Fe}(\text{naph})_2$)的加氢汽油溶液, 简写成(Fe), 在氮气氛下由硫酸亚铁与环烷酸的钠盐经直接萃取法制得, 用原子吸收光谱分析其浓度.

三异丁基铝($\text{Al}(\text{i-Bu})_3$). 西德进口产品. 用加氢汽油配成所需浓度的溶液, 简写

成(Al)。

氯丙烯($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$)。上海试剂一厂, AR级。重新蒸馏取 $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 馏分, 放在干燥器内备用。使用时配成所需浓度的加氢汽油溶液, 简写成(Cl)。

丁二烯($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$)。聚合级, 纯度 99.5% 以上。经蒸馏后置于装有分子筛的瓶中, 室温浸泡一周以上, 使用时再次蒸馏, 用加氢汽油配成所需浓度的溶液, 简写成(Bd)。

1.2 主要仪器及电导率的测定

电导率仪: DST-A 数字式电导率仪, 天津第二分析仪器厂产品。测量范围 $0 \sim 2\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 最大测量误差 $< \pm 0.5\%$ 。

电导池本室自制。洗净烘干电导池、密封。在烘烤下抽空充氮三次以上, 在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的甘油浴中, 将待测样品预热 10min, 放入电导池, 在氮气氛下测得初始时刻的电导率。

1.3 聚合实验

聚合实验参见文献[1]。

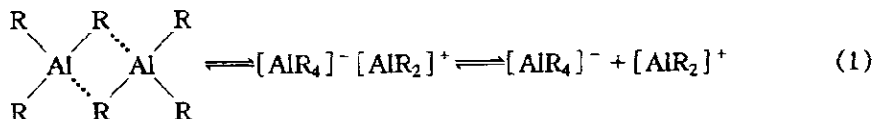
2 结果与讨论

本体系为非水体系, 在室温与通常电场强度下电导率很低, 属于弱电解质。

2.1 单组分溶液的电导率

测得加氢汽油在 25°C 时的电导率为 $0.001 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。催化剂组分(Fe), (Cl)的电导率很小, 均为 $0.001 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 且不随浓度而变化。因此认为(Fe), (Cl)几乎不发生解离, 而(Al)的电导率比(Fe), (Cl)高出数倍, 且随浓度的增加而增加。浓度低时曲线上升较快, 浓度高时曲线上升缓慢(见图 1)。这一实验结果表明(Al)能够发生解离。

实验发现(Al)有微弱的 Tyndall 效应, 这表明 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 在加氢汽油溶剂中不是以分子状态存在。已知三价铝化合物是缺电子化合物, 倾向于缔合成二聚或多聚物, 因此认为(Al)以缔合状态存在; 又根据有较明显的电导率, 提出(Al)按下式解离:(式中 R 代表 i-Bu 基):



平衡常数 K 为

$$K = \frac{[\text{AlR}_4]^- [\text{AlR}_2]^+}{[\text{Al}]^2} \quad (2)$$

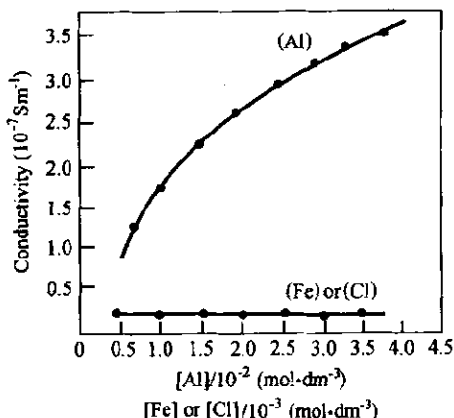


Fig. 1 The relationship between single component conductivity and concentration

Condition: 25°C

由于(Fe), (Cl)几乎不电离, 因此认为 $[\text{AlR}_4]^-$, $[\text{AlR}_2]^+$ 是本体系统电导的决定离子.

2.2 双组分溶液的电导率

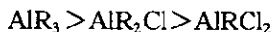
双组分电导率随浓度的变化见图 2, 图中 I 表示(Fe) + (Cl)的电导率, 它不随浓度而变化, 两者混合无颜色变化也无其他现象发生, 认为(Fe)与(Cl)不发生反应. 而在一定浓度的(Cl)中加入(Al)时电导率随(Al)浓度的增加而升高(见图 2 II). 比较(Al) + (Cl)与相同浓度的(Al)的电导率见表 1. 可看出(Al) + (Cl)的电导率小于(Al).

Table 1 Compare the conductivity of (Al) with conductivity of (Cl) + (Al) *

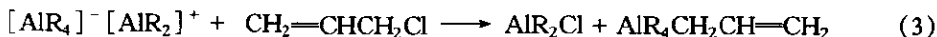
$[\text{Al}]/[\text{Cl}]$	2	4	6	8	10
$K_{\text{Al}}/10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	0.006	0.016	0.021	0.025	0.029
$K_{\text{Al}+\text{Cl}}/10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	0.005	0.010	0.016	0.024	0.028

* $[\text{Cl}] = 0.225 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Bushich^[3]给出几种铝化合物电导率大小次序为:



根据以上结果, 参考式(1), 认为(Cl)与(Al)之间可能有如下反应发生:



也可能进一步生成 AlRCl_2 . 由于氯化烷基铝的生成, 使电导率降低, 但由于随[Al]量的增加, 氯化烷基铝的影响越来越小, 所以[Al] + [Cl]与[Al]的电导率越来越接近.

当(Fe)与(Al)混合, 溶液立刻变成黑褐色, 有明显的 Tyndall 效应, 并有微量热放出. 随(Al)浓度的增加, 电导率的变化如图 3 中 I 所示: 在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] < 5$ 时, 电导率的值很低, 在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10$ 处出现极大值, 在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 20$ 处出现极小值, 以后电导又上升.

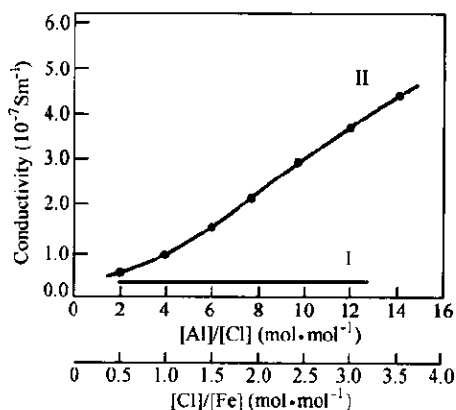


Fig. 2 The relationship between double component conductivity and concentration

I (Fe) + (Al), II (Al) + (Cl);

Condition: 25°C , $[\text{Fe}] = 0.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 0.225 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

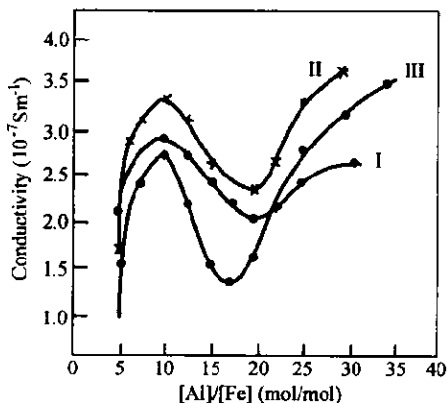


Fig. 3 The relationship between conductivity of mixture of several component and concentration

I (Al) + (Fe), II (Fe) + (Cl) + (Al), III (Bd) + (Fe) + (Cl) + (Al)

Condition: as in Fig. 2

这些现象表明 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ 发生反应,并迅速聚结成小颗粒,根据反应极快这一特点,推断 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 的离子对发生反应.

郭秀光用顺磁共振(ESR)光谱对本催化体系铁的价态进行了研究,结果见表 2. 可看

Table 2 ESR experimental references

Sample	g	$\Delta H_{pp}/G$
$\text{Fe}(\text{naph})_3$	2.00	750
$\text{Fe}(\text{naph})_2$	2.08	250
$\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	2.08	325
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	2.03	1025

出, Fe^{2+} 的 g 值高于 Fe^{3+} , 但 Fe^{3+} 的 ΔH_{pp} 值高于 Fe^{2+} , 前者为 750 高斯, 后者为 250 高斯, 但是 $\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 体系的 g 值与 Fe^{2+} 的 g 值一致, ΔH_{pp} 值两者也相近. 这表明本催化体系铁的价态并不发生变化, 即活性中性的铁仍是正二价的. 故认为发生如下反应:



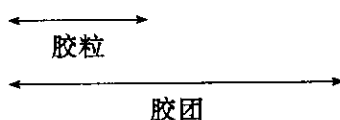
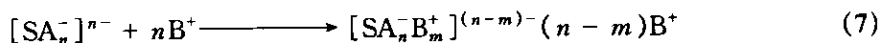
显然这是本体系形成胶核的主要反应.

从式(4)看出 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{naph})_2$ 之间反应的理论摩尔比为 4:1, 所以在 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 5$ 时, $\text{Fe}(\text{naph})_2$ 几乎完全反应, 胶核形成了, 但消耗了四倍的(Al), 因此电导率很低, 从图 3 看出其值为 $2.1 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. 已知 $[\text{Fe}] = 0.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 此时(Al)的理论浓度应与(Fe)的浓度相等, 故 $[\text{Al}] = 0.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 从图 1 得出(Al)的电导率为 $1.7 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (见图 1), 再考虑体系中其他物质如 $\text{AlR}_2(\text{naph})$ 等的电导, 两者的电导值是很接近的, 这一结果支持了上述分析.

胶核表面可能具有不饱和的 Fe^{2+} 离子, 根据 Fajans 规则, 能与晶体的组成离子形成不溶物的离子将优先被吸附, 显然式(1)中的 $[\text{AlR}_4]^-$ 离子将被优先吸附, 使胶核表面带负电. 新的带电颗粒在电场作用下的移动产生相应的电导, 即胶粒导电. 当 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10$ 时颗粒表面电荷达极大值, 因此电导率出现极大值. 如果用 S 表示胶核, A^- 表示 $[\text{AlR}_4]^-$ 离子, 带电颗粒形成过程可用下式表示:



当 $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$ 再增加, 开始吸附相反的离子 $[\text{AlR}_2]^+$ 使颗粒表面电荷下降, 所以电导率下降, 当 $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 20$ 时表面电荷降到极小值, 此时电导也降到极小值, 表面双电层形成, 即稳定胶粒形成了. 若用 B^+ 表示 $[\text{AlR}_2]^+$ 离子, 则胶团形成过程可表示如下:



式中 $m < n$.

倘若用 $[S]$ 、 $[A^-]$ 、 $[C^-]$ 、 $[B^+]$ 、 $[C]$ 分别表示 S 、 A^- 、 $[SA_n^-]^{n-}$ 、 B^+ 、 $[SA_n^-B_m^+]^{(n-m)-}$ 、 $(n-m)B^+$ 的浓度,由式(6)与(7)可写成:

$$K_1 = \frac{[C^-]}{[S][A^-]^n} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[C]}{[C^-][B^+]^n} \quad (9)$$

式中 K_1 、 K_2 为平衡常数,如果 $[S]_0$ 为 S 的初始浓度,则有:

$$[S]_0 = [S] + [C] + [C^-] \quad (10)$$

由上述方程(8)、(9)、(10)联立可得表面带负电颗粒的浓度为:

$$[C^-] = \frac{[S]_0}{1 + K_2[B^+]^n + \frac{1}{K_1[A^-]^n}} \quad (11)$$

当 $Al(i-Bu)_3$ 的浓度 $[Al] \ll 1$, 相应的 $[A^-]$ 与 $[B^+]$ 的浓度更小,结合式(2)则有:

$$[C^-] = K_1[S]_0[A^-]^n = K_1'[S]_0[Al]^n \quad (12)$$

当 $[Al]$ 的浓度较高,从而 $[A^-]$ 与 $[B^+]$ 的浓度也较高,当 $K_2[B^+]^n \gg 1$, 有 $K_1[A^-K_1[A^-]^n]^n \gg 1$ 则

$$[C^-] = \frac{[S]_0}{K_2[B^+]^n} = \frac{[S]_0}{K_2'[Al]^n} \quad (13)$$

从式(13)可看出, $[C^-]$ 浓度随 $[Al]$ 浓度增加而减少.这是由于 $[SA_n^-]^{n-}$ 转化为表面电荷较少的胶粒 $[SA_n^-B_m^+]^{(n-m)-}$ 的缘故.式(12)与(13)分别解释了图 3 中 I 的极值的左边与右边,因为带电颗粒的增加与减少,相应的电导率也增加和减少.

双电层的形成,使胶粒稳定,不易发生聚结,所以当 $[Al]/[Fe] = 20$ 时电镜观察到的催化剂颗粒应小而均匀.当 $[Al]/[Fe] > 20$ 时必有更多的反离子进入 Stern 层,使胶粒稳定性下降,颗粒尺寸增大^[2].若 $[Al]$ 的浓度再增加,汽油介质中的“自由”离子增加,因此电导率上升.

2.3 三组分溶液的电导率

聚合实验已经给出,只有三组分(Fe)、(Cl)、(Al)按一定配比混合,催化剂才有较高的活性,缺一组分则无活性.以较佳配比 $[Al]/[Fe] = 20$, $[Cl]/[Fe] = 2.5$ 制备的催化剂活性较高^[1].

固定 $[Cl]/[Fe] = 2.5$, 改变 $[Al]/[Fe]$ 比值,电导率变化如图 3 中 II 所示.比较 I 与 II 可看出,两者形状相同,只是三组分混合的电导率大于二组分 $[(Al) + (Fe)]$, 且略大于二组分 $[(Al + Fe)]$ 与单组分(Cl)的电导率之和,这表明(Cl)组分参与反应.曲线形状相同及电导率变化较小说明,在三组分中仍然以(Al)与(Fe)的反应为主,生成胶粒,(Cl)组分对胶粒形成影响较小.

由聚合实验得出随(Al)量增加,为达到高转化率,(Cl)的用量也要增加,否则转化率显著降低.从表 3 中可看出 $[Al]/[Fe]$ 比值每增加 5 时, $[Cl]/[Fe]$ 比值约增加 0.5.这进一步表明(Al)与(Cl)发生反应,只有两者保持一定浓度比,才能生成适量的氯化烷基铝,以

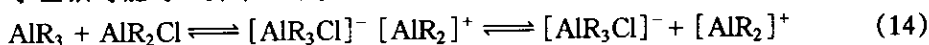
保证足够的活性中心生成.当[Cl]/[Fe]比值很低时,反应(3)的速率很低,生成氯化异丁基铝很少,因此活性低.当[Cl]/[Fe]比值较高时,极性很强的氯丙烯有可能进入双电层,破坏了胶体的稳定性,使颗粒聚结变大,催化活性降低.文献[2]电镜观察较好地证实了这一分析.

Table 3 A few optimal component ratios^a

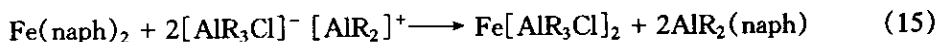
[Al]/[Fe](mol/mol)	10	15	20 [*]	40 [*]
[Cl]/[Fe](mol/mol)	1.5	2.0	2.5	5.0
Conversion(%)	86.7	89.0	92.5	94.5

^a [Fe] = 0.74 × 10⁻³ mol · dm⁻³

氯化异丁基铝可能与三异丁基铝发生缔合:



实验给出氯化异丁基铝对活性影响较大,故认为它参与活性中心的形成,可能发生如下反应:



实验给出 Ziegler-Natta 催化剂含有过渡金属与一定量的氯等因素才有较高的活性,故认为 Fe[AlR₃Cl]₂对催化活性起主要作用,而且只有位于胶粒表面适当部位才可能形成活性中心.

2.4 四组分的电导率

将(Fe) + (Cl) + (Al)加入到含有少量丁二烯([Bd]/[Fe] = 5)的溶液中[简写成(Bd) + (Fe) + (Cl) + (Al)],测得其电导率,如图 3 中Ⅲ所示,Ⅱ与Ⅲ两者形状相同,只是曲线Ⅲ的电导率低于曲线Ⅱ的对应值,且极小值位置由[Al]/[Fe] = 20 变为 17.5.曲线形状相同表明在四组分体系以(Fe) + (Al)反应为主生成胶体颗粒.电导率降低可能是由于丁二烯配位于活性中心产生一定的屏蔽作用,降低了表面电荷的缘故,这一事实进一步说明活性中心是正离子性的.

由以上分析可以看出,作为 Ziegler-Natta 型铁系催化剂的主要组分之一的三异丁基铝,在加氢汽油介质中能够缔合并解离成离子对,它具有形成胶核、参与活性中心的形成、稳定胶粒的作用;在本体系的动力学研究中又一次证明它是链转移剂(另文介绍).至于烷基铝在某些体系中具有还原高价过渡金属离子的作用,已得到公认.这也给出作为 Ziegler-Natta 型胶体催化剂另一组分(非主催化剂)的条件,只有满足多功能性,才能具有较高的活性.

REFERENCES

- Shen Qi(沈琪), Guo Xiaoguang(郭小光), Xu Yulong(许与龙), et al. Chinese Science Bulletin(科学通报), 1987, 32(11): 841~843
- Xia Shaowu(夏少武), Xia Shuwei(夏树伟), Xiong Peiwen(熊培文), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, 5: 537~542
- Bushuk R D, Stearns R S, J Polym Sci, Part A-1, 1996, 4: 215~232
- Prikryl R, Tkáč A, Stasko A, Collect Czech Chem Comm, 1972, 37: 1295~1302

STUDY ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF IRON SYSTEM COLLOIDAL CATALYST IN BUTADIENE POLYMERIZATION —INVESTIGATING THE FUNCTION OF ALUMINUM ALKYL

XIA Shuwei, XIA Shaowu, MA Shixue

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

Abstract Single component and multi-component of iron system colloidal catalyst $[\text{Fe}(\text{naph})_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}]$ were mixed by different ratios in hydrogenated gasoline medium at 25°C . This paper studied the relationship between the nonaqueous systematic electroconductivity and the concentration of catalyst components. In combination with Tyndall effect, polymerization experimental results, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ existed in associated state and dissociated into ionpair. The reaction between $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ and $\text{Fe}(\text{naph})_2$ was the main reaction which formed colloidal core. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ reacted on $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ and $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ was yielded which joined the formation of active center on the surface of colloidal core. The excessive $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ was dissociated into ionpair which formed double electrode layer, and the double electrode layer kept the colloidal particles relatively stable. The optimal components ratio of the catalyst formed stable colloidal particles which were tiny, uniform and with high catalytic activity. When butadiene was added into the catalytic system the decline of the electroconductivity showed that the active center was the positive ionicity.

Key words Electroconductivity, Double electrode layer