

新型镍催化体系合成 Cis-1,4 聚丁二烯的研究*

仲崇祺 宗成中 陈真宝 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛)

摘 要

本文研究了以加氢汽油为溶剂的 $\text{Ni}(\text{Naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 及 $\text{Ni}(\text{Naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 两体系对丁二烯的催化聚合活性、聚合物分子量、微观结构等。各种 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 或 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 为助催化剂组成的新型镍催化体系对丁二烯聚合都有较高的催化活性, 所得聚合物 Cis-1,4 含量在 96% 以上。磁化率和紫外可见光谱研究证明, 在 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 体系中以 $\text{Ni}(\text{I})$ 为主及小量未还原的 $\text{Ni}(\text{II})$; $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 中 $\text{Ni}(\text{I})$ 及 $\text{Ni}(\text{O})$ 共存。

关键词 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{O})$ 、催化活性

1958 年松本毅^[1]等首先发现载于酸性物质上的还原镍, 如 Ni -硅藻土, $\text{Ni-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等具有催化丁二烯聚合的能力。随后开发了甲苯为溶剂的 $\text{Ni}(\text{NaPh})_2\text{-AlEt}_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 高活性催化体系。我国于 1964 年开始镍体系的研究工作, 并开创出一条别具特色的工业化道路。20 余年来, 反应机理及活性中心结构, 科学工作者提出多种模型。有人认为只有 $\text{Ni}(\text{I})$ 形成活性中心^[2-4]; 唐学明等根据聚合实验和 ESR 研究提出 $\text{Ni}(\text{I})$ 和 $\text{Ni}(\text{O})$ 共存于体系中, 并都能构成活性中心^[5]。

最近的研究中发现, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 及 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 作助催化剂时, 仍可得到 Cis-1,4 含量在 96% 以上的聚丁二烯。

实 验 部 分

1. 原材料 见文献[8]。

2. 聚合 在固定 $\text{Al}/\text{Ni} = 6$ (摩尔比, 下同), $\text{Ni}/\text{Bd} = 6 \times 10^{-3}$ 条件下, 采用 Al-Ni 二元陈化稀硼单加的方式, 改变 Al/B , 观察不同烷基铝(简称 Al) 的助催化活性。聚合操作见文献[8]。

3. 聚合物分析 见文献[8]。

* 本工作由国家自然科学基金资助; 本刊 1987 年 5 月 9 日收到。

结果与讨论

1. 助催化活性比较

(1) $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系 在镍系催化剂中, 烷基铝的作用是将 Ni(II) 烷基化并还原成低价态的 Ni(I) 或 Ni(0) . Ni(I) 的 3d 轨道上有一个自旋未成对电子, 自旋磁矩较 Ni(II) 为小. Ni(0) 的 3d 轨道完全充满, 自旋磁矩为零. 因此, 当体系内 Ni(II) 被烷基铝还原时, 不论生成 Ni(I) 还是 Ni(0) , 体系的克磁化率 (X_g) 都应下降. 生成的 Ni(0) 越多, X_g 值偏离标准线的幅度越大 (见图 1). 当 $\text{Al/Ni} < 0.65$ 时, 克磁化率 (X_g) a、b、c、d 各点均落在标准线上, 表明此时体系内只发生烷基化作用而无镍的价态变化^[6]. 聚合实验也表明对丁二烯无催化活性. 这些结果与 TK&ccaron 等人^[7] 用电子顺磁共振仪测定 $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$ 体系是一致的.

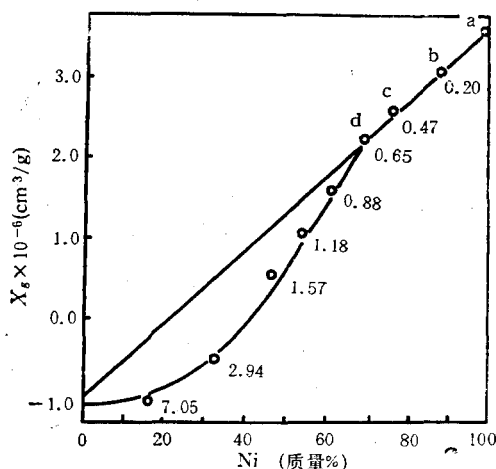


图 1 $\text{Ni}(\text{Naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系克磁化率曲线, 图中数字为 Al-Ni 摩尔比, 陈化温度 18—20°C

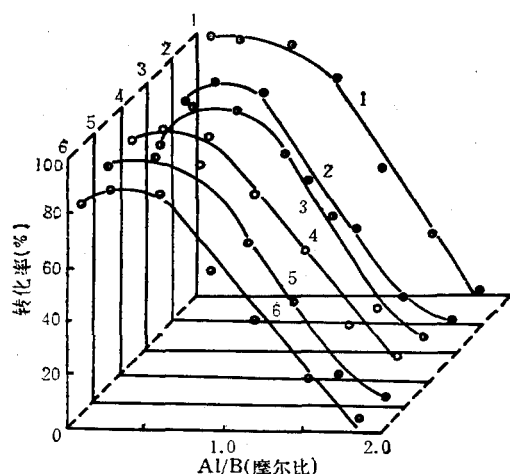
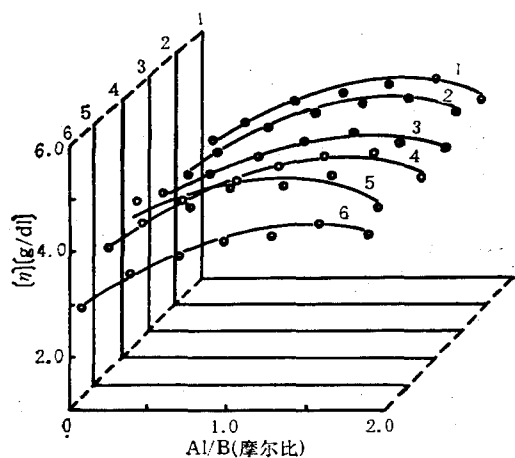


图 2 Al/B 对催化活性的影响
1. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$; 2. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_3\text{H}_7$; 3. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_4\text{H}_9$; 4. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$; 5. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$; 6. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$.

(2) $\text{Ni}(\text{Naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 体系 (R 为烷基) 图 2 为不同 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 作助催化剂时体系的聚合活性随 Al/B 变化的曲线. 显然, 各种 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 都有较高的助催化活性, 而 R 基的大小对活性的影响不明显, 适宜的 Al/B 在 0.1—0.7 之间. 当 $\text{Al/B} > 0.7$, 催化活性随 Al/B 的继续增加而迅速下降. 说明若 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2(\text{B})$ 用量相对减少, 即由 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 提供组成活性中心所必需的氟 (F) 量不足, 从而使活性下降. 各种 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 的助催化活性均略低于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$.

$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 为助催化剂所得聚合物的分子量 ($[\eta]$ 表示) 随 Al/B 变化见图 3. $[\eta]$ 先随 Al/B 增加而增大, 尔后略有下降. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 体系的 $[\eta]$ 均较 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 略高, 而其间的差别不大.

(3). $\text{Ni}(\text{Naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 体系 (Ar 为芳基) 采用不同的 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 为助催化剂时, 体系的催化活性随 Al/B 变化的规律示于图 4. 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 相比较,

图3 Al/B 对聚合物特性粘度 $[\eta]$ 的影响

1. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$; 2. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$;
3. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$; 4. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_9$;
5. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_3\text{H}_7$; 6. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$

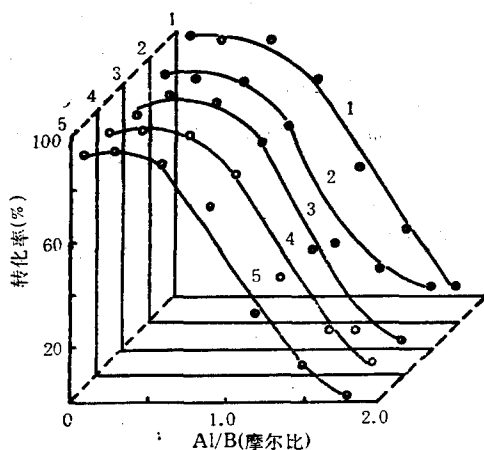
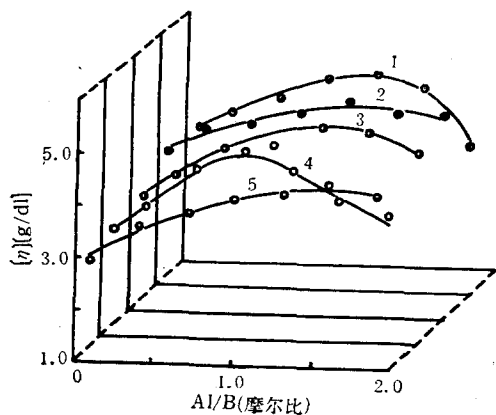


图4 Al/B 对催化活性的影响

1. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$; 2. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;
3. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$;
4. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$;
5. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}$

图5 Al/B 对聚合物的 $[\eta]$ 的影响

1. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}$;
2. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$;
3. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$;
4. $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$;
5. $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$

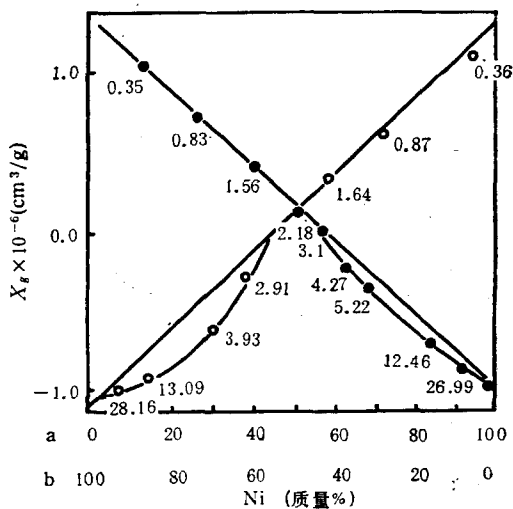


图6 二元体系的磁化率曲线

- a. $\text{Ni}-\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;
- b. $\text{Ni}-\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$

$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 的助催化活性稍高;而不同 OAr 基团的助催化活性无明显差异,但仍低于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 存在以下助催化活顺序: $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 > \text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr} > \text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$. 所得聚合物的 $[\eta]$ 随 Al/B 变化的规律见图 5. 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 及 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 相比, $[\eta]$ 值介乎两者之间. 以上各体系之间在活性和 $[\eta]$ 值上的差异, 可通过下面的测定结果给予解释.

(4) 磁化率和紫外可见光谱测试结果 当 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 与 $\text{Ni}(\text{II})$ 接触时, 随 Al/Ni 的增加, 溶液颜色由绿→黄绿→浅棕色. 其磁化率测定结果见图 6 中曲线 b. 当 $\text{Al/Ni} > 3.1$ 时, X_g 值才开始偏离标准线而下降, 表明存在如下反应: $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{I}) \rightarrow \text{Ni}(\text{O})$. 与图 1 相比, X_g 值下降幅度明显变小, 反映体系内以 $\text{Ni}(\text{I})$ 为主, $\text{Ni}(\text{O})$ 很少. 该体系的紫外可见吸收光谱(图 7) $\lambda = 403\text{nm}$ 吸收带归属为 $\text{Ni}(\text{II})$ 络合物的自旋允许 d-d 跃迁, 直到 $\text{Al/Ni} = 8$ 时, 仍清晰可见, 表明体系内还尚存少量未被还原的 $\text{Ni}(\text{II})$. 而在 $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系中 $\text{Al/Ni} \approx 1$ 时, $\text{Ni}(\text{II})$ 已完全被还原为 $\text{Ni}(\text{I})$ 及 $\text{Ni}(\text{O})$.

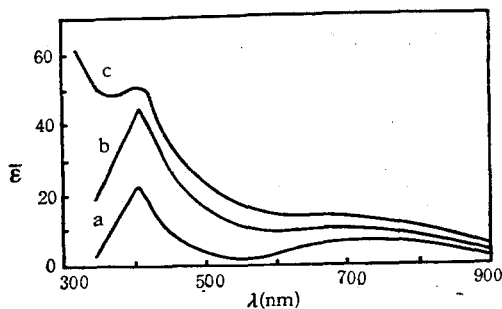


图 7 $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$ 体系的紫外可见吸收光谱
 Al/Ni : a = 1.0; b = 3.5; c = 8.0

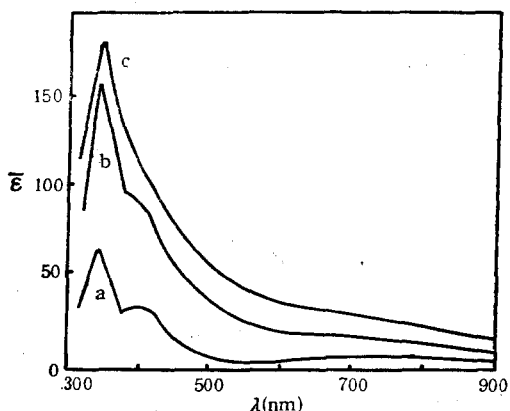


图 8 $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ 体系的紫外可见吸收光谱
 Al/Ni : a = 1.0; b = 4.5; c = 8.0

$\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 体系的磁化率曲线和紫外可见吸收光谱示于图 6.a 及图 8. 当 $\text{Al/Ni} > 2.9$ 时, X_g 值始偏离标准线下降, X_g 值下降幅度大于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$ (图

6.b)而小于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (图 1), 反映体系内 $\text{Ni}(\text{O})$ 量大于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 小于 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系。当 $\text{Al}/\text{Ni} = 8$ 时, $\lambda = 403\text{nm}$ 吸收峰完全消失, 证明体系内不再存在 $\text{Ni}(\text{II})$ 。

2. 聚合物的微观结构

$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 或 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 替代 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 作助催化剂时, 只改变体系内 $\text{Ni}(\text{I})$

表 1 不同助催化剂对微观结构的影响

助催化剂 (Al) \ 微观结构(%)	Cis-1,4	trans-1,4	1,2-
$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	96.0	2.2	1.8
$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$	96.7	1.6	1.7
$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_9\text{H}_{19}$	96.9	1.5	1.6
$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{PhCH}_3$	96.7	1.7	1.6
$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{O}-\text{Ph}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	96.3	1.8	1.9

和 $\text{Ni}(\text{O})$ 的相对含量, 对聚合物微观结构无影响(见表 1), Cis-1,4 含量在 96% 以上。

参 考 文 献

- [1] 松本毅, 日本特许, 283, 565, 285, 765, 402, 322.
- [2] Furukawa, J. *Pure. Appl. Chem.*, **1975**, 42, 495.
- [3] Throckmorton, M. C., *Rubber Chem. Technol.*, **1972**, 45, 268.
- [4] TKáč, T., *Collection Czechoslov. Chem. Technol.*, **1973**, 38, 1346.
- [5] 华士英, 唐学明, 高分子通讯, **1982**, 5, 331.
- [6] 陈滇宝, 唐学明, 合成橡胶工业, **1985**, 8(5), 323.
- [7] TKáč, T., *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **1973**, 37, 573.
- [8] 仲崇祺, 唐学明, 青岛化工学院学报, **1986**, 2, 1.

STUDY OF THE SYNTHESIS OF Cis-1,4-POLYBUTADIENE WITH NEW NICKEL CATALYST SYSTEM

ZHONG Chongqi, ZONG Chenghong, CHEN Dianbao and TANG Xueming
(Qingdao College of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

The catalytic activity of $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ and $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ system ($-\text{OR}$ is $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$, $-\text{OC}_9\text{H}_{19}$ and $-\text{OAr}$ is $-\text{O-Ph-CH}_3$, $-\text{O-Ph-C}_8\text{H}_{17}$) for the polymerization of butadiene in hydrogenated dasoline, the molecular weight of the polymer, and the microstructure of the polymer have been studied. The result showed that the catalytic activity of the new nickel catalyst system for the polymerization of butadiene is very high when the co-catalyst is $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ or $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$, and that the content of Cis-1,4 unit in polymer prepared is about 96%. Based on the magnetic susceptibility measurement and OW-VIS spectrum of the new nickel catalyst systems, it could be seen that the $\text{Ni}(\text{I})$ existed mainly in the $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ system, and the $\text{Ni}(\text{I})$ and $\text{Ni}(\text{O})$ coexisted in the $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ system.

Key words $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$, $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$, $\text{Ni}(\text{I})$, $\text{Ni}(\text{O})$, Catalytic activity