

改性镍系催化体系各组分反应的红外光谱研究*

杨 晖 焦 书 科

(北京化工学院应用化学系, 北京 100013)

摘 要

用红外光谱法研究了 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-TIBA}\cdot\text{DBMP}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 催化丁二烯聚合中催化剂组分之间的反应。发现 TIBA 与 DBMP 反应主要产生 iBu_2AlOAr , 它可延缓 $\text{Ni}(\text{I})$ 的继续被还原, 从而提高了活性中心 $\text{Ni}(\text{I})$ 的稳定性, 使产物分子量大大提高, 而凝胶含量降低。还根据 DBMP 与 TIBA、 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 与 TIBA·DBMP 及 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 反应产物的分析数据, 推测了活性中心的结构。

关键词 丁二烯顺式 1,4-聚合、催化剂组分反应、活性中心、IR 光谱分析

以加氢汽油为溶剂, 稀硼单加方式加料的 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-AliBu}_3\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 体系催化丁二烯聚合, 已有了深入研究^[1], 并已实现工业化。而以 AliBu_3 与 2,6-二特丁基-4-甲基苯酚 (DBMP) 反应的产物代替上述体系中的 AliBu_3 , 可获得凝胶含量更低、分子量更高的高顺式 1,4-聚丁二烯^[2], 有关这一体系的组分反应、催化过程、活性中心结构和价态等尚未见报道。本文采用红外光谱法研究了催化剂各组分之间的反应, 对产物和活性中心结构进行了探讨。

实 验 部 分

原料: 加氢汽油, 丁二烯, $\text{Ni}(\text{naph})_2$ (简称 Ni), AliBu_3 (简称 Al 或 TIBA), 2,6-二特丁基-4-甲基苯酚 (简称 DBMP), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (简称 B) 均由燕山石化公司合成橡胶厂提供, 聚合级。用前经除水干燥处理。

聚合方法及步骤参见文献[2]。

红外谱图测定: 催化剂各组分反应是在高纯氮保护下, 于恒定的温度用岛津 IR-420 型红外分析仪测定。

结 果 与 讨 论

1. TIBA 与 DBMP 的反应

将 TIBA 的加氢汽油溶液与 DBMP 的加氢汽油溶液在高纯氮气氛围下于 40℃ 混合, 反应 0.5 小时后, 进行红外测试 (图 1)。

* 1989 年 11 月 23 日收到; 国家自然科学基金资助课题。

将图中反应产物的吸收曲线 III、IV 与反应物的吸收曲线 I、II 相比较, 可知反应产物 III 的吸收峰不是反应物吸收曲线 I、II 谱峰的简单迭加, 吸收曲线 II 中 1360cm^{-1} 处表征 DBMP 上 OH 面内弯曲振动吸收的宽强峰^[3], 在产物 III 中几乎全部消失, 而在产物 IV 中明显变弱, 表明 DBMP 的 OH 基发生了反应, 且当 DBMP/TIBA (摩尔比) = 1.0 时反应较完全, 而 DBMP/TIBA (摩尔比) = 2.0 时尚有部分 DBMP 未参加反应。此外, 吸收曲线 II 中表征 DBMP 的 OH 基变形振动的 1212cm^{-1} 峰 (δ_{OH})^[4], 在反应产物的吸收谱图中已经消失, 同时 $800\sim 820\text{cm}^{-1}$ 处峰(属于 $\delta_{\text{O-Al}}$)^[3]显著增强, 表明体系中产生了 O—Al 键。

TIBA 与 DBMP 汽油溶液混合时, 可观察到有气体 (HiBu) 逸出, 经测定生成气体的体积, DBMP/TIBA (摩尔比) = 2.0 时约为 1.0 时的 1.4 倍。

根据以上的 IR 分析和实验现象, 可推定 TIBA 与 DBMP 之间发生了如下的反应:

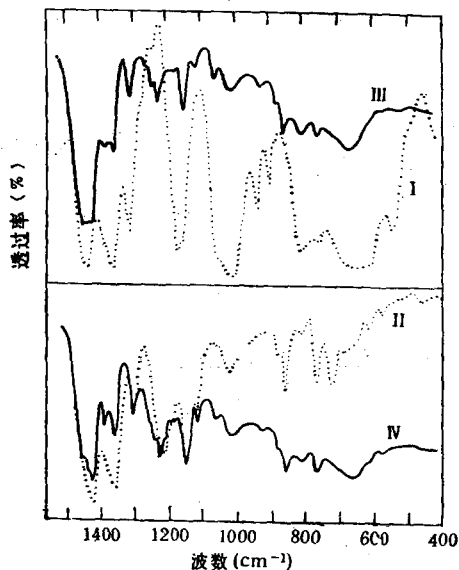
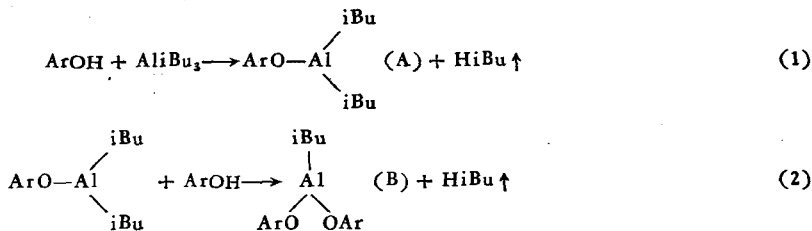
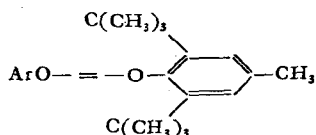


图 1 TIBA 与 DBMP 反应的红外谱图

反应物及条件: I: TIBA; II: DBMP; III: DBMP/TIBA = 1.0 (mol); IV: DBMP/TIBA = 2.0 (mol)



式中:



当 ArOH/Al (摩尔比) = 1.0 时, 主要形成产物 (A), 反应几乎是定量进行的; 而当 ArOH/Al (摩尔比) = 2.0 时, 则既生成了 (A), 又生成了 (B), 其中可能有部分 DBMP 未参加反应。

2. Ni(naph)₂ 与 TIBA · DBMP 的反应

(1) Ni(naph)₂ 与 TIBA · DBMP 反应产物的红外光谱:

将 DBMP/TIBA (摩尔比) = 1.0 的反应产物与 Ni(naph)₂ 的汽油溶液按 Al/Ni (摩尔比) = 8.0 混合, 40℃ 下反应 10 分钟后进行 IR 测试, 得图 2。图 2 的 II 谱峰有如下

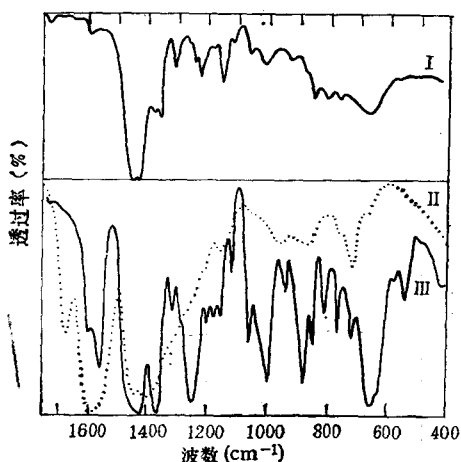


图2 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 与 $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 反应的 IR 谱图

反应物及条件: I: $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$; II: $\text{Ni}(\text{naph})_2$;
III: I + II (I/II (摩尔比)=8.0, $40^\circ\text{C} \times 10$ 分钟).

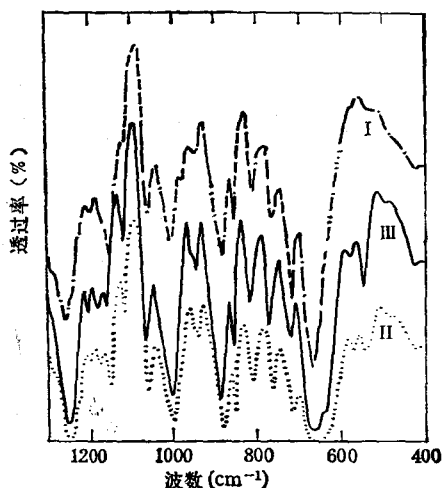


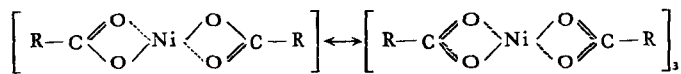
图3 不同 Al/Ni 摩尔比下, $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 与 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 反应的 IR 谱图

反应条件:

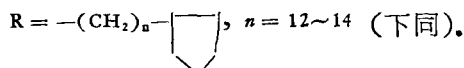
$\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}/\text{Ni}$ 摩尔比 I: 3.0; II: 5.0;
III: 8.0

下的变化:

① $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 的吸收曲线中, $1550\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 强峰及 1400cm^{-1} 峰均由与 $\text{Ni}(\text{II})$ 螯合的羰基振动产生, 是 $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Ni}$ 的标志; 其中 $1550\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 峰由 $\left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]$ 反对称伸展振动引起, 而 1400cm^{-1} 峰则由 $\left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]$ 对称伸展振动引起; 1440cm^{-1} 峰、 1375cm^{-1} 峰可分别归属于 δ_{asCH_3} 及 δ_{sCH_3} ($-\text{CH}_3$ 的面内变形振动和面外变形振动), 950cm^{-1} 峰由 $\text{C}-\text{C}$ 键剪切振动引起 ($\delta_{\text{C-C}}$), 而 720cm^{-1} 峰为 $\text{C}-\text{H}$ 键的剪切振动 ($\delta_{\text{C-H}}$) 峰。由于环烷酸根与 $\text{Ni}(\text{II})$ 发生螯合:



式中:



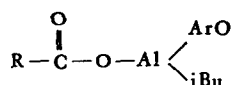
故 1200cm^{-1} 峰、 1245cm^{-1} 峰 ($\nu_{\text{C-O}}$) 极微弱。

②吸收曲线 III 是 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 与 $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 发生反应后, 产物的 IR 谱图。与反应物吸收曲线 II 相比, $1550\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 强峰显著减弱, 表明与 $\text{Ni}(\text{II})$ 螯合的羰基明显减少。

1250cm^{-1} 处产生一强峰, 此峰由 $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 中 $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动产生 ($\nu_{\text{C-O}}$), 进一步表明镍络合物的解体。同时, III 中 $\left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]$ 骨架对称伸缩振动的

1400cm^{-1} 特征峰消失,表明形成的化合物已无完全共振的 $\left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right]$ 骨架结构。但是,由

于 1720cm^{-1} 谱带(未配位 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 的特征峰)极微弱,故认为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 已转移至 Al(III) 上,形成了下列结构的化合物:



(2) 不同 Al/Ni (摩尔比)下, $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 与 Ni(naph)_2 反应的 IR 分析:

将 $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ (TIBA/DBMP (摩尔比) = 1.0) 溶液与 Ni(naph)_2 溶液按不同的 Al/Ni 摩尔比配成一定浓度的汽油溶液,在高纯氮气氛下, 40°C 反应 10 分钟后进行红外分析,得图 3。

由图 3 可见,随着 Al/Ni (摩尔比)增大, 1155cm^{-1} 峰 ($\delta_{\text{Ni-O}}$) 及 1600cm^{-1} 峰(表征 $\left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right]$ 骨架的 $\nu_{\text{C-O}}$)逐渐减弱,而 1250cm^{-1} 峰逐渐增强(未共轭 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸

缩振动峰 $\nu_{\text{C-O}}$),表明 Ni(II) 上的 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 逐渐转移到了 Al(III) 上,体系中

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{Al} \begin{array}{l} \nearrow \text{AlO} \\ \searrow \text{iBu} \end{array} \end{array} \quad \text{结构逐渐增多。}$$

从图 2、图 3 可以看出,当 Al/Ni (摩尔比) = 3.0 时,该反应进行得很不完全;随着 Al/Ni (摩尔比)的增大,转移反应渐趋完全;直至 Al/Ni (摩尔比) = 8.0 时,几乎完全转移。这与文献“当 Al/Ni (摩尔比) = 8.0 时,催化体系的活性达最高值”相一致^[2]。与 $\text{Ni(naph)}_2\text{-TIBA-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系的“ Al/Ni (摩尔比) = 5.0 时,转移几乎全部完成”^[4]相比,显然 DBMP 加入(即 TIBA 与 DBMP 形成 $\text{Al(iBu)}_2\text{OAr}$ 后)后, $\text{Al(iBu)}_2\text{OAr}$ 对 Ni(naph)_2 的还原性减弱,或者说在相同的 Al/Ni 摩尔比时,将有更多的 Ni 稳定在 Ni(I) 价态。

表 1 是在相同条件下,不加 DBMP 的体系及加了 DBMP 的体系对丁二烯聚合的实验数据。数据表明,以 $\text{Al(iBu)}_2\text{OAr}$ 代替 TIBA 后,当 Al/Ni (摩尔比) = 8.0 时,尽管聚合活性提高不明显,但聚合物的分子量却明显增大,凝胶含量降低。

根据上述讨论及前人的研究^[3],推测 Ni(naph)_2 与 $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 可能发生了如下反应(见下页)。

在 $\text{TIBA} \cdot \text{DBMP}$ 与 Ni(naph)_2 反应时,曾观察到有气体逸出,可视作发生了反应(4)的一个证据。反应(5)形成 Ni(I) ,由于 Ni(I) 与 Al 呈桥形络合物存在,提高了 Ni(I) 的稳定性,据此认为 $\text{Ni(naph)}_2\text{-TIBA-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系加入 DBMP 后,分子量的提高是由于 Ni(I) 稳定性提高所引起。

表 1 DBMP 对催化体系聚合丁二烯的影响

No.	DBMP/TIBA (mol)	产 物		
		$[\eta]$ (dl/g)	转化率(%)	凝胶含量(%)
1 ^a	0	3.38	76	0.89
2 ^a	1.00	5.28	78	0.10
3 ^b	0	3.40	78	0.10
4 ^b	1.00	4.85	82	0.08

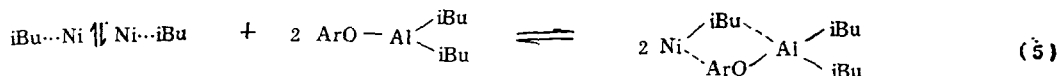
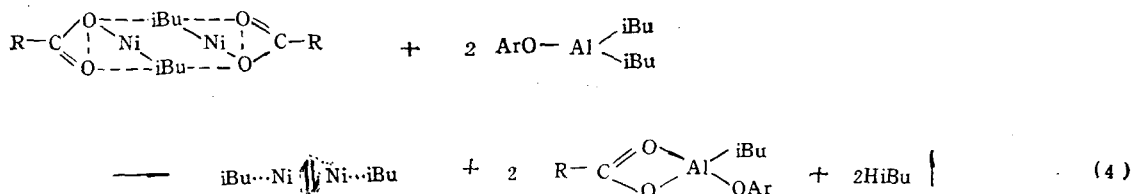
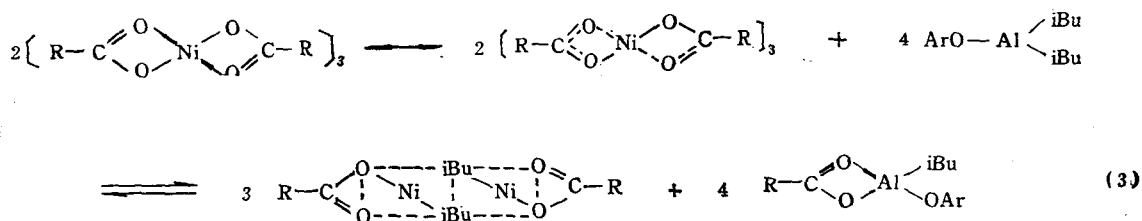
聚合条件: $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 4.0\text{h}$

a. Ni/J (摩尔比) = 5.0×10^{-2} , Al/Ni (摩尔比) = 8.0,

Al/B (摩尔比) = 0.6, $[J] = 12\text{g}/100\text{ml}$.

b. Ni/J (摩尔比) = 6.0×10^{-2} , Al/Ni (摩尔比) = 8.0,

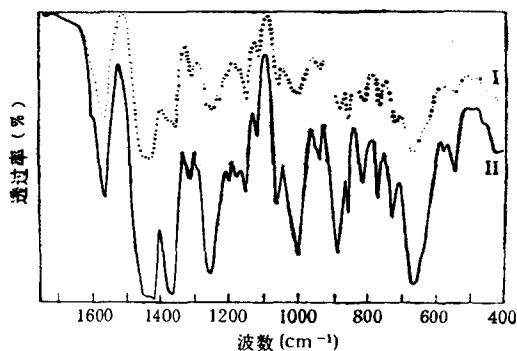
Al/B (摩尔比) = 0.6, $[J] = 12\text{g}/100\text{ml}$.



3. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 对 TIBA · DBMP 还原 Ni(II) 的影响

在 TIBA · DBMP 与 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ 的陈化液中加入一定量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 抽余油溶液,充分摇匀后,进行 IR 分析,得图 4.

将图 4 中的两条曲线相比较,发现当 Al-Ni 陈化液中加 B 组分后, 1200cm^{-1} 峰 ($\nu_{\text{C-O}}$) 消失, 880cm^{-1} 峰 (Al—O—C 结构的特征峰) 强度明显减弱,表明体系中 Al—O 键及 Al—O—C 键浓度大大降低;同时新出现了 1210cm^{-1} 峰、 1230cm^{-1} 峰 (F—B 键的特征峰),表明体系中有 F—B 键存在;谱图中未出现表征 BF_3 分子的 770cm^{-1} 、 830cm^{-1} 、 880cm^{-1} 特征峰,说明体系中的 F—B 键并不是由游离的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子产生的,加入的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 已与其他组分发生了反应. 800cm^{-1} ($\nu_{\text{Al-F}}$) 处峰强的增大表明产生了 Al—F 键. 根据如上特征峰的消失减弱和 C=O、C—O 整合减

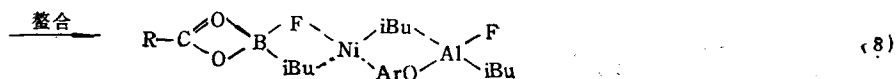
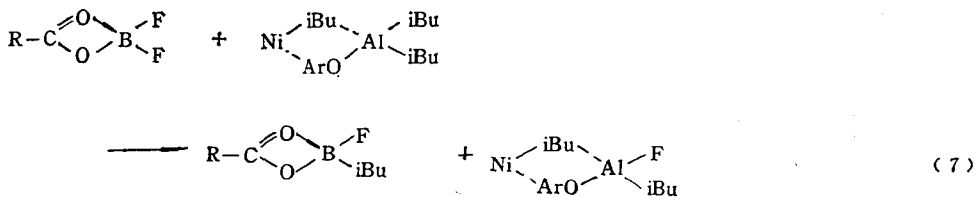
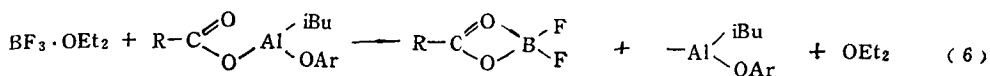
图4 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与 Al-Ni 陈化液反应的 IR 谱图

反应条件: Al/Ni (摩尔比)=8.0, Al/B (摩尔比)=11.6,
DBMP/TIBA (摩尔比)=1.0.

I: 在 Al-Ni 陈化液中加入 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

II: Al-Ni 陈化液

弱,可推测 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与 Al-Ni 陈化液发生了如下反应:



式(8)中 Ni(I) 可为八面体结构,有两个空位,可供富电子的丁二烯配位,从而引发聚合。

参 考 文 献

- [1] 焦书科,威银城,韩淑珍等,合成橡胶工业,1980,3,155.
- [2] 陈滇宝,许光,唐学明,合成橡胶工业,1989,2,218.
- [3] Tkáč, A. and A., Staško, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1972 371, 1006.
- [4] 北京化工学院工分教研室,“有机波谱分析(红外光谱)”,1980,186.
- [5] 盖庆年,“红外光谱法”,石油化学工业出版社,1977,128.

STUDY ON THE REACTION BETWEEN COMPONENTS OF MODIFIED NICKEL CATALYST SYSTEM BY IR METHOD

YANG Hui and JIAO Shuke

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, 100013)

ABSTRACT

The reaction between the catalyst components in $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-TIBA}\cdot\text{DBMP}\cdot\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ system which catalyzed the polymerization of butadiene have been studied by IR method. It was found that the main product in the reaction between TIBA and DBMP was iBu_2AlOAr which could delay the reduction of Ni(II) , so as to stabilize the active center Ni(I) . According to the analytical data of the products in the reaction between DBMP and TIBA, $\text{Ni}(\text{naph})_2$ and $\text{TIBA}\cdot\text{DBMP}$ and $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, an octahedra coordinated active center model was proposed.

Key words Cis-1,4 polymerization of butadiene, The reaction between the catalyst components, Active center, Analyse by IR method