

改型镍体系催化丁二烯顺 1, 4-聚合活性 中心价态的研究*

陈滇宝 李 迎 仲崇祺 唐学明

(青岛化工学院, 青岛, 266042)

摘 要

改型镍系 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的电子顺磁共振谱指出, 活性中心主要由 $\text{Ni}(\text{I})$ 组成。预混丁二烯能稳定 $\text{Ni}(\text{I})$ 和缩短聚合反应的诱导期, 但不改变聚合反应的表现活化能。

关键词 ESR、改型镍体系、顺 1, 4-聚丁二烯、活性中心

关于镍系合成顺-1, 4-聚丁二烯活性中心镍的价态, 至今仍有争议。早在 1958 年, 松本·毅根据森川·清的研究提出还原镍中游离镍有活性, 而与载体成键的镍无活性或活性很低^[1,2], 这意味着 $\text{Ni}(0)$ 的活性高于 $\text{Ni}(\text{I})$; 1972 年, Throckmorton^[3] 提出了以 $\text{Ni}(\text{I})$ 为活性中心的模型; 接着 Tkáč 等人^[4-7] 提出了活性中心是附着在胶体 $\text{Ni}(0)$ 上的 $\text{Ni}(\text{I})$; 1982 年, 唐学明等人^[8] 提出 $\text{Ni}(\text{I})$ 与 $\text{Ni}(0)$ 都能分别形成活性中心, 而且共存于体系中。本文通过改型镍体系 ESR 谱分析, 证实了该体系活性中心主要由 $\text{Ni}(\text{I})$ 构成。预混丁二烯 (Bd) 有稳定 $\text{Ni}(\text{I})$ 和缩短聚合反应诱导期的作用。

实 验 部 分

实验用试剂、测试方法及聚合操作均同文献[8, 9]。JES-P10B 电子顺磁共振 (ESR) 波谱仪在液氮冷冻 (77K) 下测定试样。

结 果 与 讨 论

1. $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 二元体系

不同 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}/\text{Ni}(\text{naph})_2$ 摩尔比(简称 Al/Ni 比)的 Ni-Al 体系在不同陈化时间内的 ESR 谱如图 1 所示。随 Al/Ni 比增加, 从整体上看 ESR 谱由窄线逐渐变宽。当 $\text{Al}/\text{Ni} = 2$ 和 5 时, 在 3376G 处出现 $g = 2.006$ 的自由基窄线信号, 其中央的峰宽分别为 $\Delta H_{pp} = 15\text{G}$ (曲线 a) 和 25G (曲线 b); 当 $\text{Al}/\text{Ni} = 10$ 和 20 时, 信号峰明显变宽, $\Delta H_{pp} = 310\text{G}$, $g = 2.11$ (曲线 c 和 d), 此时在 3376G 处仍保留有自由基信号 ($g = 2.006$)。Al/Ni = 50 和 100 时, ESR 信号如曲线 e、f 和 g 所示, 出现非轴对称的各向异性的 g 值 (见表 1)。在陈化时间为 0.5 小时的 e、f 曲线上, 3376G 处仍保留有

* 1989 年 3 月 12 日收到; 国家自然科学基金资助的项目。

$g = 2.006$ 的自由基信号, 但陈化 4 小时后的曲线 g 上, 这一自由基信号已消失。比较文献^[4,8]中有关自由基信号和 $Ni(I)$, $Ni(0)$ 聚集体的 ESR 信号, 可推断随 Al/Ni 比增大, $Ni(naph)_2$ 与 $Al(i-Bu)_2OC_8H_{17}$ 先发生烷基化反应, 后发生 $Ni(II) \rightarrow Ni(I) \rightarrow Ni(0)$

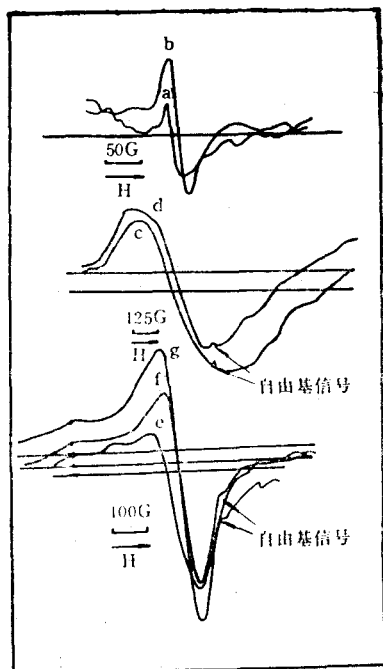


图 1 $Ni(naph)_2-Al(i-Bu)_2OC_8H_{17}$ 体系的 ESR 信号

Al/Ni : a, 2; b, 5; c, 10; d, 20; e, 50; f, 100; g, 100
陈化时间 (h): a, 0.5; b, 0.5; c, 0.5; d, 0.5; e, 0.5; f, 0.5; g, 4

价态变化。在烷基化过程中出现图 1 上的自由基信号。该信号在较宽的 Al/Ni 比范围内陈化 0.5 小时仍相当稳定, 陈化 4 小时后才消失。由于该自由基信号峰的数目、强度比及对称性等均难于确定。所以究竟是环烷酸根自由基还是异丁基自由基, 一时尚难定论。随 Al/Ni 比从 2 增至 20, g 值增至 2.11, ESR 信号峰变宽, 这是 $Ni(II) \rightarrow Ni(I)$ 反应生成 $Ni(I)$ 的结果, 与磁化率和紫外可见光谱测定结果相一致^[9]。顺磁性的 $Ni(I)$ 络合物分子间磁偶极矩相互作用随浓度增加而增强, 使谱线加宽。随 Al/Ni 比进一步增至 50 和 100, 陈化时间由 0.5 小时延长为 4 小时, ESR 信号出现非轴对称的各向异性的 g 值, 而且 $g_{||}$ 值逐渐增大, $g_{\perp}$ 值略有下降 (见表 1), 但 ESR 信号的总 ΔH_{pp} 却无明显增宽。从 g 值变化可推断体系内存在少量 $Ni(0)$ 聚集体, 但曲线 e、f 和 g 上均未出现 $Ni(I)$ 和 $Ni(0)$ 的 ESR 迭加信号, 这与体系中 Al/Ni 比较大时有利于 $Ni(0)$ 的分散有关^[4,8]。

2. $Ni(naph)_2-Bd-Al(i-Bu)_2OC_8H_{17}$ 三元体系

固定 $Al/Ni = 100$, 改变 Bd/Ni 预混比的 ESR 信号见图 2, 各曲线的相应 g 值列于表 2。比较图 1 和 2, 显见预混 Bd , ESR 信号变为各向同性, 只有一个 g 值。这是因为丁二烯能与 $Ni(I)$ 和 $Ni(0)$ 形成 π 络合物^[4,8], 有利于 $Ni(I)$ 和 $Ni(0)$ 的分散, 电荷分布趋于平均化, 故不出现 $g_{||}$ 和 $g_{\perp}$ 的分裂现象。

表 1 不同 Al/Ni 比的 $g_{||}$ 和 $g_{\perp}$ 值

Al/Ni	陈化时间 (h)	$g_{ }$	$g_{\perp}$
50	0.5	2.19	2.09
100	0.5	2.27	2.08
100	4	2.29	2.07

表 2 Bd/Ni 比对 g 值的影响

Bd/Ni	1	20	50
g 值	2.18	2.14	2.11
$\Delta H_{pp}(G)$	550	512	350

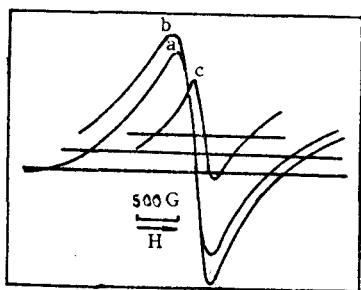


图2 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Bd-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$ 体系的 ESR 信号

$\text{Al/Ni} = 100$; Bd/Ni : a, 1; b, 20; c, 50;
陈化时间: 0.5 h

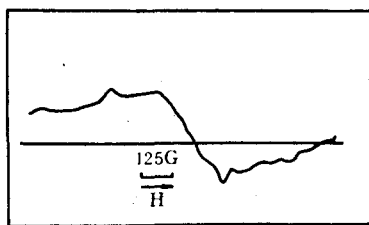


图3 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Bd-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$ 体系的 ESR 谱

$\text{Al/Ni} = 100$; $\text{Bd/Ni} = 20$;
陈化 4 小时

随 Bd/Ni 增加 g 值减小至 2.11, ΔH_{pp} 明显变窄, 说明体系内 Ni(I) 的相对含量增多。 $\text{Bd/Ni} = 20, 50$ 时, 出现典型的 Ni(I)-Bd π 络合物的 ESR 信号, 与 Tkáč^[4] 所测结果一致。

图3是 $\text{Al/Ni} = 100$, $\text{Bd/Ni} = 20$, 陈化 4 小时后的 ESR 信号。这是 Ni(I) 和 Ni(0) 聚集态的迭加信号。说明 Ni(I)-Bd 络合物会被过量 Al 进一步还原到 Ni(0) , 故 Ni(0)-Bd 络合物与 Ni(I)-Bd 络合物共存于体系中。

3. 聚合行为

$\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}$ 二元陈化稀硼单加的方式(简称 Ni-Al-B)和 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-}$

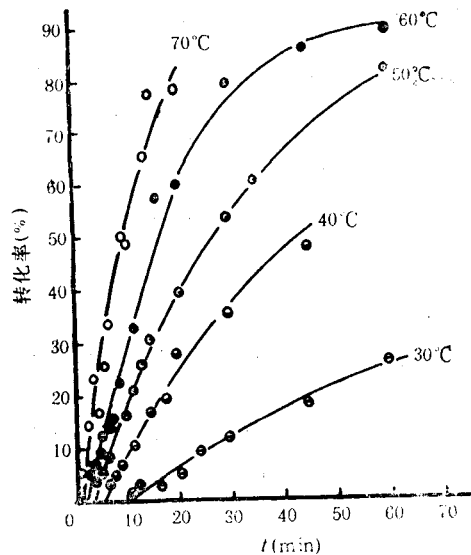


图4 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 体系
转化率(C%)—时间(t) 曲线

$\text{Ni/Bd} = 1.2 \times 10^{-4}$; $\text{Al/Ni} = 10$; $\text{Al/B} = 0.5$;
 $[\text{Bd}]_0 = 2.22(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$

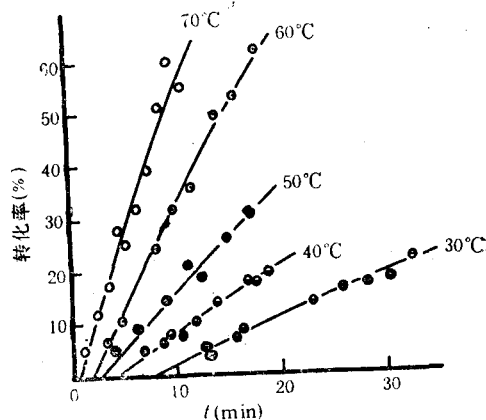


图5 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Bd-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_6\text{H}_{17}\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系
转化率(C%)—时间(t) 曲线

$\text{Ni/Bd} = 1.2 \times 10^{-4}$; $\text{Al/Ni} = 10$; $\text{Al/B} = 0.5$,
预混 $\text{Bd/Ni} = 20$; $[\text{Bd}]_0 = 2.22(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$

表 3 不同温度下的诱导期

诱导期 t_0 (min)	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	30	40	50	60	70
催化体系						
Ni-Al-B		10.3	6.0	3.4	2.9	2.3
Ni-Bd-Al-B		8.1	4.5	3.0	2.5	1.0

Bd-Al(i-Bu)₂OC₈H₁₇ 三元陈化稀硼单加的方式 (简称 Ni-Bd-Al-B) 的两体系催化丁二

烯聚合行为分别见图 4 和 5。两体系不同温度下的单体转化率 ($C\%$)-时间 (t) 关系曲线均呈衰减型。转化率小于 20% 的 $C\%-t$ 曲线接近直线; 聚合后期速率变化趋于平缓。温度升高, 速率加快, 聚合反应诱导期缩短 (见表 3)。可以看出在 Ni-Bd-Al-B 体系中预混 Bd 后增长速率受温度变化的影响更加显著, 随温度升高聚合反应诱导期呈指数下降, 比 Ni-Al-B 体系明显得多。

将图 4、5 上 $C\%-t$ 关系曲线转换成 $-\ln(1-C)\%-t$ 关系, 可求得不同温度下的表观速率常数 K 和聚合反应的诱导期 (见表 3), 再以 $-\ln K-1/T$ 作图 6, 由 Arrhenius 关系求得聚合反应的表观

活化能及频率因子 (见表 4)。可见预混 Bd 未改变聚合反应的表观活化能。

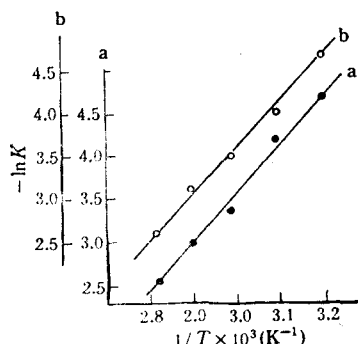


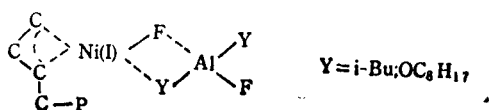
图 6 Arrhenius 关系图

a, Ni-Al-B 体系; b, Ni-Bd-Al-B 体系

表 4 两催化体系的活化能和频率因子

催化体系	参 数	活化能 $E_a(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	频率因子 (min^{-1})
Ni-Al-B		46.9	1.07×10^6
Ni-Bd-Al-B		47.8	1.47×10^6

以上研究结果表明, 在 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 为助催化剂的改型镍体系中主要含有 Ni(I), 这一事实既不同于松本·毅提出的关于活性中心价态的说法, 也不等同于 Tkáč 模型。根据最近的 $^{19}\text{F-NMR}$ 测定^[10], 在 Ni-Al-B 或 Ni-B-Al 体系中共约有 40% 的氟与 Ni(I) 和 Ni(0) 相键连, 再根据文献[8]提出的 Ni(I) 和 Ni(0) 都能构成活性中心的双金属模型, 可将改型镍体系中 Ni(I) 活性中心的可能结构写成:



参 考 文 献

- [1] 松本·毅著《采用过渡金属催化剂进行丁二烯聚合的研究》第一部, 北京石油化工总厂、北京化工学院译, 1974.
- [2] 森川·清, 野崎文男, 触媒(日), 1960, 2, 133.
- [3] Throckmorton, M. C. and Farson, F. S., *Ruber Chem. Technol.*, 1972, 45, 268.
- [4] Tkáč, A., Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 573.
- [5] Tkáč, A., Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 1006.
- [6] Tkáč, A., Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 37, 1295.
- [7] Tkáč, A., Staško, A., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1972, 38, 1346.
- [8] 华士英、唐学明, 高分子通讯, 1982, 5, 331.
- [9] 仲崇祺、宗成中、陈滇宝、唐学明, 高分子学报, 1989, 2, 214.
- [10] 陈滇宝、唐学明, 高分子合成-聚合反应机理学术论文报告会, 预印集, 1988, CII-1, 173.

STUDY ON VALENCE STATE OF ACTIVE CENTER IN THE BUTADIENE CIS-1,4-POLYMERIZATION CATALYZED BY RETROFET NICKEL CATALYST

CHEN Dianbao, LI Ying, ZHONG Chongqi and TANG Xueming

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

The ESR spectrum of the retrofit nickel catalyst system showed that the active center consists of Ni(I) in the system and that the premix of Bd with nickel naphthenate before adding $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$ and BF_3OEt_2 to the system leads to stabilization of the Ni(I) complexes and the induced period of polymerization of butadiene shorter. The overall energy of polymerization of butadiene do not change.

Key words ESP, Retrofit nickel catalyst system, Cis-1,4-polybutadiene, Active center