

实验7 丁二烯的配位聚合

一、实验目的

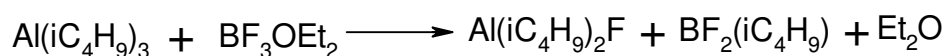
- 1、深入了解配位聚合的基本原理
- 2、通过本实验了解丁二烯单体在 Ni-Al-B 三种催化剂存在下，以抽余油为溶剂制备顺丁橡胶的实验室方法
- 3、了解配位聚合的配方计算

二、实验原理

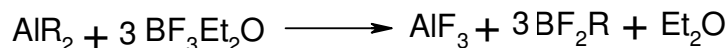
Ni-Al-B 三组分催化剂之间的反应，根据各组分之间的配比及反应条件，产物有所不同：

1、Al—B 间的反应

当 Al/B=1 时，



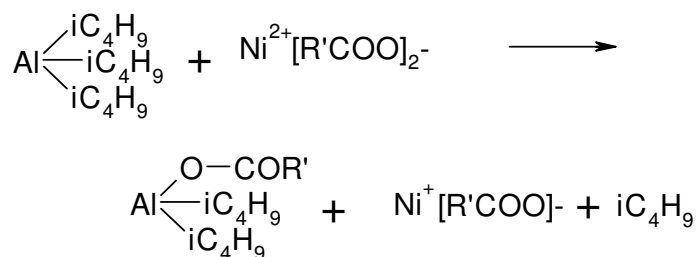
如延长陈化反应时间，还可继续进行反应，得到 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{F}_2$ 、 $\text{AlF}_2\text{B}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ 等产物，如使 Al/B=1/3 反应，能较快地得到 AlF_3 ，其反应如下：



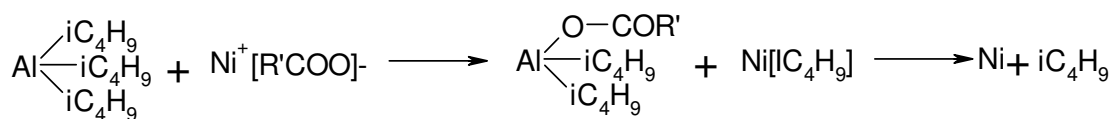
试验及生产实践都证明 Al/B=1/3 时，催化活性较高，说明 AlF_3 可能是活性中心组成部分。

1、Ni—Al 间反应

若用 $[\text{R}'\text{COO}]$ 表示环烷酸根，其反应如下：



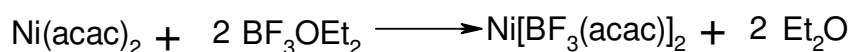
同样， $\text{Ni}^+[\text{R}'\text{COO}]^-$ 再与铝剂反应：



使 Ni^+ 变成 Ni^0 。

2、Ni—B 间反应

有人用乙酰丙酮镍与三氟化硼乙醚络合物进行反应，证实发生如下变换和络合反应



4、 π 络合物的形成：丁二烯与单独的 Al、B、Ni 无化学反应。但是在配制陈化液时，如果加入少量丁二烯，则可以提高催化剂活性和催化剂稳定性，这一事实被认为是由于丁二烯分子中 π 键上的电子与镍 (Ni^+ 或 Ni^0) 配位形成所谓 π 络合物。

丁二烯上四个电子与镍络合，所以要占据两个空轨道，称做“双座配位”，有人认为进行双座配位时，可得到顺式 1,4 结构的聚丁二烯，如进行单座配位，只能得到反式 1,4 或 1,2 结构聚合物。

三、主要仪器和试剂

1、主要试剂

名称	试剂	规格
单体	丁二烯	聚合级
催化剂	三异丁基铝	聚合级
环烷酸镍	聚合级	
三氟化硼乙醚络合物	聚合级	
溶剂	抽余油	聚合级
终止剂和沉淀剂	乙醇	AR
防老剂	2,6—二叔丁基—4—甲基苯酚	AR

抽余油 是炼油厂将芳烃抽取后剩余部分的馏分，主要为碳六碳七组分，沸程为 60～120℃，常温常压下是无色透明液体，比重为 0.67～0.65。水值<20ppm。

三异丁基铝 聚合反应催化剂，由活性铝粉与异丁烯和氢气在加压下合成，其中含有 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 及 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 。通常为了安全起见，用抽余油将其稀释到一定浓度。其化学性质极为活泼，在空气中强烈冒烟分解，放出大量热而自燃，遇到水、醇、酸等即发生分解，同时放出大量热和异丁烷，激烈时甚至发生爆炸。对人体有强烈的腐蚀作用，因此，在使用时必须将其稀释到安全浓度以下，一般为 20g/L，转移时要用干燥氮气保护，必须隔绝空气。

环烷酸镍 聚合反应的主催化剂。

三氟化硼乙醚络合物 BF_3 是起催化剂作用的部分，在抽余油中溶解性较差。常温常压下是气体，为便于液相加料，并增加其在溶剂中的溶解性，将其与乙醚络合，形成三氟化硼的乙醚络合物。三氟化硼的乙醚络合物为无色透明液体，易溶于苯、甲苯，在抽余油中的溶解性较小，暴露在空气中立即生成白色烟雾。

2、主要仪器

加料管 700ml 一个（见图 2-4）、吸收瓶 1000ml 一个、Al—Ni 陈化瓶 100mL 一个
聚合瓶 100ml 一个（见图 2-5）、烧杯 700ml 一个、表面皿一个、止血钳五把
注射器 5ml 三只，20ml 二只

四、配方计算：

1、设计丁二烯的丁油溶液浓度为 15g/100ml 溶液，要配制 400ml 的丁二烯丁油溶液，需加丁油多少毫升，丁二烯多少克？

2、设计：取丁二烯 12g （丁油中丁二烯浓度[丁]=15g/100ml）

$\text{Ni/丁}=1.0 \times 10^{-4}$ (摩尔比)、 $\text{Al/丁}=0.6 \times 10^{-3}$ (摩尔比)、 $\text{B/丁}=1.0 \times 10^{-3}$ (摩尔比)

抽余油比重 $d=0.67$ ，丁二烯比重 $d=0.63$ 、 $[\text{Ni}]=1\text{g/L}$ ， $[\text{Al}]=2\text{g/L}$ ， $[\text{B}]=4.52\text{g/L}$

$M_{\text{Ni}}=58$ ， $M_{\text{Al}}=27$ ， $M_{\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2}=142$

计算要补加的丁油

五、 实验步骤

1、容器予处理 将丁油加料管、陈化瓶、聚合瓶连接在真空系统，在红外灯加热下进行抽排，将容器内空气及水分排除，然后充入氮气置换，至少重复三次以上。在氮气保护下，

取下聚合瓶、加料管、陈化液配制瓶，冷却备用。

2、丁油的配置 为了便于丁二烯加料，先将丁二烯在低温下吸收到抽余油中，配制 400ml 浓度为 15g/100ml 的溶液。方法是先用吸收瓶取定量的抽余油，然后用吸收瓶吸收丁二烯，装置图见实验 6 图。

3、催化剂 Al—Ni 陈化液的配制 用注射器取计量 6 倍的 Ni 加到陈化液瓶中，再将计量 6 倍的 Al 慢慢加入，观察颜色的变化，在室温下陈化 10min 后加入聚合瓶中。

4、聚合 根据计算量依次向聚合瓶中加入丁油、Al—Ni 陈化液、B、最后补加丁油，摇动均匀后放入 40℃ 恒温水浴中。观察聚合液粘度，当摇动聚合瓶有小气泡产生，且不立即消失，反应结束。通常反应时间在 30~90 分钟，依反应情况而定。

5、胶液的后处理 聚合停止后向瓶中加入防老剂 2,6,4 乙醇溶液 2ml。将胶液倒入烧杯中，在搅拌下慢慢加入乙醇，使聚合物析出。将聚合物放在表面皿上，在 40℃ 的真空干燥箱中干燥至恒重，测定单体转化率。

六、结果与讨论

1、Ni、Al、B 三种催化剂如何贮存及转移？

2、聚合用玻璃仪器为何要反复进行抽排处理？聚合用的原料应如何处理？

3、催化剂的配制过程中，为什么需要陈化？

七、背景知识

聚丁二烯橡胶是以丁二烯为单体的聚合物。按照聚合方法分类，有溶液聚合法聚丁二烯，乳液聚合法聚丁二烯和气相法聚合的丁锂、丁钠橡胶。按照聚合物的结构分类，有高顺式聚丁二烯（顺式 1,4 结构在 96% 以上），中顺式聚丁二烯（顺式 1,4 结构在 92%），低顺式聚丁二烯（顺式 1,4 结构在 35~40%），反式聚丁二烯（反式 1,4 结构在 94~99%），中乙烯基聚丁二烯（1,2-结构 35~55%），高乙烯基聚丁二烯（1,2-结构 ≥65%）和遥爪聚丁二烯（端羧基、端羟基）。

早在二十世纪 20 年代即已出现丁钠橡胶，是第一个工业化生产的聚丁二烯橡胶。由于 Ziegler-Natta 催化体系的发现，促进了聚丁二烯合成技术的迅速发展。1956 年美国 Phillips 石油公司首先采用 Al-Ti 体系合成顺式聚丁二烯成功，并于 1960 年实现了工业化。其后又采用钴系、锂系、镍系催化体系分别实现了工业化。在 60 年代发展迅速，70 年代后处于相对稳定时期。80 年代意大利、德国采用稀土钨为催化剂生产了稀土顺丁橡胶。20 多个国家和地区都先后生产了顺丁橡胶。其生产能力在合成橡胶各胶种中居第二位，仅次于丁苯橡胶。

顺丁橡胶是我国自主开发的第一个橡胶品种，它采用以环烷酸镍——三异丁基铝——三氟化硼乙醚络合物为催化剂，以抽余油为溶剂的技术路线。1970—1976 年间我国相继建成了几个万吨规模的顺丁橡胶生产厂，生产厂家主要有：上海高桥化工厂，燕山石油化工公司合成厂，齐鲁石油化学工业公司橡胶厂，锦州石油六厂，岳阳石油化工总厂合成橡胶厂。产品质量已达到国际上先进国家同类产品的水平。与天然橡胶和丁苯橡胶相比，顺丁橡胶的优点是耐磨性好、耐低温性好、弹性高、动负荷下生热低，耐老化性能好；缺点是加工性能较差，冷流倾向大，抗撕裂、抗湿滑性差。所以，在一般情况下与其它橡胶品种并用，制造汽车轮胎或其它橡胶制品。