

Study of effects of the "diphenol" on the polymerization of butadiene by Nickel catalyst

ABSTRACT

With diphenol as the fourth component, the solubility of BF_3 in gasoline was increased, the high-activity-range of Al/B mole ratio was widened, so the molecular weight of polymer was regulated. The behavior of butadiene polymerization with $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-diphenol}$ $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-("diphenol" -ROH)}$ catalytic system were investigated in the present work. The effects of polymerization conditions on the catalytic, the molecular weight as well as the kinetics behavior of two catalytic systems were examined.

"diphenol" and "diphenol" -ROH catalytic system showed higher catalytic activity than the traditional catalytic activity at wider Al/B mole ratio rang from 0.2-2.0. In each system, the value of the intrinsic viscosity could be changed easily in 0.6-4.5 dl/g by increasing Al/B mole ratio.

By FT-IR, it was found that the microstructure of two catalytic system were high-cis1,4-polybutadiene.

The studying results showed that the kinetics behavior of two systems belonged to the polymerization with quick initiation, successive propagation and no termination. In the incipient period of polymerization, the order of polymeric velocity to monomer concentration was 1. The

apparent activation energy was 28.7KJ/mol and 29.6KJ/mol, the efficiency of the catalyst was about 10%, the active center concentration was 1.89×10^5 mol/l and 2.36×10^5 mol/l in "diphenol" and "diphenol" -ROH catalytic system respectively.

Keywords: 2, 2'-methylene-di(4-methyl-6-tert-butylphenol), nickel catalytic system, molecular weight, cis-1,4-Polybutadiene, polymeric activity

符号说明

Ni	Ni(naph) ₂
Al	Al(i-Bu) ₃
B	BF ₃ · OEt ₂
ROH	C ₈ H ₁₇ OH
Bd	丁二烯
BR	顺丁橡胶
C	聚合转化率
[η]	特性粘数
T	聚合温度
t	聚合时间
[Mp]	聚合物产量
K _p	链增长常数
K	表观速率常数
P _n	聚合度
f	催化剂利用率
[C*]	活性中心浓度
FT-IR	傅立叶红外
M _n	粘均分子量
¹ H-NMR	核磁共振谱

文献综述

1953 年底, 德国的 K·Ziegler^[1]以 AlR_3 和 TiCl_4 二元催化体系首次使乙烯合成线型高分子。稍后, 于 1954 年, G·Natta^[2]用 TiCl_3 代替 TiCl_4 为催化剂制得立体规整性聚乙烯, 发现了由过渡金属和烷基铝化合物组成的催化剂 (称 Ziegler-Natta 催化剂)。至此揭开了定向聚合的序幕, 使高分子合成跨进一个划时代的繁荣时期。用 Ziegler-Natta 催化剂催化不同单体聚合, 获得了大量性能优异的高分子材料。

Ziegler-Natta 催化剂系指由周期表 IVB-VIII 族过渡金属及稀土金属化合物和 I-III A 金属烷基化合物所组成的络合物催化剂。过渡金属化合物是主催化剂, 烷基金属化合物是助催化剂。最重要的过渡金属化合物有 Ti、V、Zr、Cr、Co、Ni 和 Nb 卤化物、低卤化物和氧卤化物等。烷基金属化合物最常用的有烷基铝、卤化烷基铝。随着不断的深入研究, 原来的二元体系发展到三元体系、多元体系。在不同的二元体系中加入第三组分或第四组分以提高催化活性和定向效应。

早在 1901 年 Mathews 和 Strange 用钠作催化剂合成聚异戊二烯获得成功。在第一次世界大战期间, 德国人用 2, 3-二甲基丁二烯为原料, 以钾或钠作催化剂制得甲基橡胶。1923 年苏联正式投产丁钠橡胶。但以上所得聚合物的质量与性能都无法与其后 Ziegler-Natta 催化剂催化合成的聚合物相比拟。丁二烯是最简单的共轭二烯烃, 继丁钠橡胶生产后, 1934 年 Ziegler 研究丁二烯在醚溶液中经锂催化合成出橡胶状物质。后来他把重点转移到 R_3Al 和过渡金属化合物上, 终于在 1953 年发现 Ziegler-Natta 催化剂。之后 Goodrich Gulf 公司的 Horne 公布了用 $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ 催化剂制取顺式含量高达 96% 的高顺式 1, 4-聚丁二烯的专利。后来的研究表明: 由锂系催化丁二烯可生成顺式含量为 32-40% 的低顺式顺丁橡胶; 钛系催化丁二烯可生成

顺式含量为 90%左右的中顺式顺丁橡胶；含 Co、Ni、U 及稀土金属的催化体系可得到具有高弹性、低生热、耐挠曲、耐低温、耐磨性、耐老化性、耐水性等优异性能，聚合过程操作比较容易，且原料价廉易得。所以顺丁胶生产发展很快，目前其生产量在合成橡胶中仅次于丁苯橡胶占第二位，并且还有愈加发展的趋势。

自 1960 年美国首先实现顺丁橡胶的工业化生产以来，催化体系不断改进更新，新的产品牌号不断问世。其中镍系催化剂以其催化活性高，顺式含量高，分子量分布宽及产品性能优异等特点而广泛用于顺丁橡胶生产中。因而人们对该催化体系投以较大的兴趣，进行了大量的研究工作。

一 镍系催化体系的开发及现状

1958 年，日本桥石轮胎公司的松本毅、植田贤一等^[3]人发现甲酸镍分解生成的还原镍本身对于二烯聚合没有催化活性，把它附着在酸性载体上（如硅藻土、硅酸、硅铝矾土）却有聚合能力。因此想到新生镍添加各种路易斯酸如 TiCl_4 、 SnCl_4 等，结果获得了高顺式聚丁二烯，但聚合活性不高，所得聚合物呈黑色。为了提高体系的聚合活性，就必须选择镍的适当形式以及适宜的促进剂（Lewis 酸）。为此，研究了各种可溶于聚合溶剂的镍化合物如环烷酸镍、硬脂酸镍、乙酰乙酸乙基镍、乙酰基丙酮镍等，但所有的镍化合物与路易斯酸组成的催化剂都没有活性，说明二价镍不是活性中心，必须将镍还原。于是，采用加入还原剂有机金属化合物的方法，将二价镍还原为低价的镍。松本毅等^[4]发现要使催化体系具有高度的顺-1,4 聚合活性，卤素 F 是必不可少的，通过系统的实验发现 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 最为适宜，有机金属化合物以三乙基铝较为适宜，从而发现了合成高顺丁胶第三组分的方法。这样就发现了有机酸镍盐—路易斯酸—有机金属化合物还原剂的三元体系。从催化活性、溶解性、资源三个角度考虑，在镍化合物中以环烷酸镍为最方便；在路易斯酸中以 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 最为适宜；有机金属化合物三乙基铝较适宜。从而发现了

合成高顺式顺丁橡胶的 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系。

经过一系列的研究, 开发出能使丁二烯聚合的三元镍体系, 各组分如下^[5]:

镍盐: 乙酰乙酸乙酯镍、乙酰基丙酮镍、辛酸镍和环烷酸镍等。其中环烷酸镍可溶于脂肪烃和芳香烃类溶剂, 又是炼油厂的副产品, 因此被用于聚合工艺上。

路易斯酸: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 HF 、 SnF_4 、 Ph-CF_3 、 PF_4 、 ZnF_2 、 TiCl_4 、 ZnF_2 、 CoF_2 和 VF_3 等。在全部含氟化合物中, 从聚合活性、制备方法、在烃类中的溶解度等方面考虑, 工业上采用 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 。

金属有机化合物: AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 LiBu 、 ZnEt_2 、 CdEt_2 、 SnBu_4 、 CuH_2 和 LiAlH_4 等, 工业上采用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3 。

除选择适当的催化剂体系外, 聚合溶剂对聚合反应的影响也极为重要。工业上采用的溶剂有: 苯、甲苯、甲苯(30%)-庚烷(70%)、加氢汽油等。

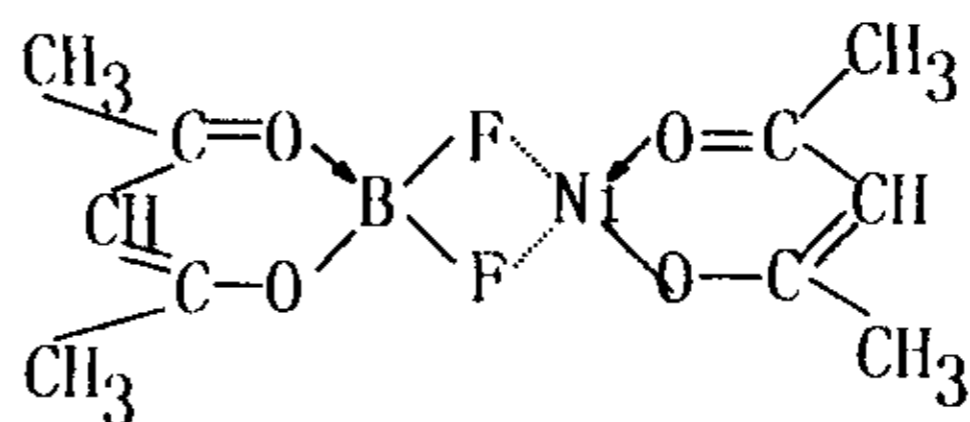
1965 年日本 JSR 公司在四口市建成 1 万吨/年的合成橡胶厂, 顺丁橡胶开始工业化生产。我国也于七十年代初实现工业化, 采用的催化体系是 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 我国科学工作者综合考虑了国家资源条件、回收工艺、经济合理性以及毒性大小等因素, 选择了以 Al-Ni 陈化、稀 B 单加方式, 加氢汽油作为聚合溶剂的具有中国特色的顺丁橡胶生产体系, 取得了令人瞩目的成就。

2 镍系催化剂合成顺丁橡胶的聚合特征

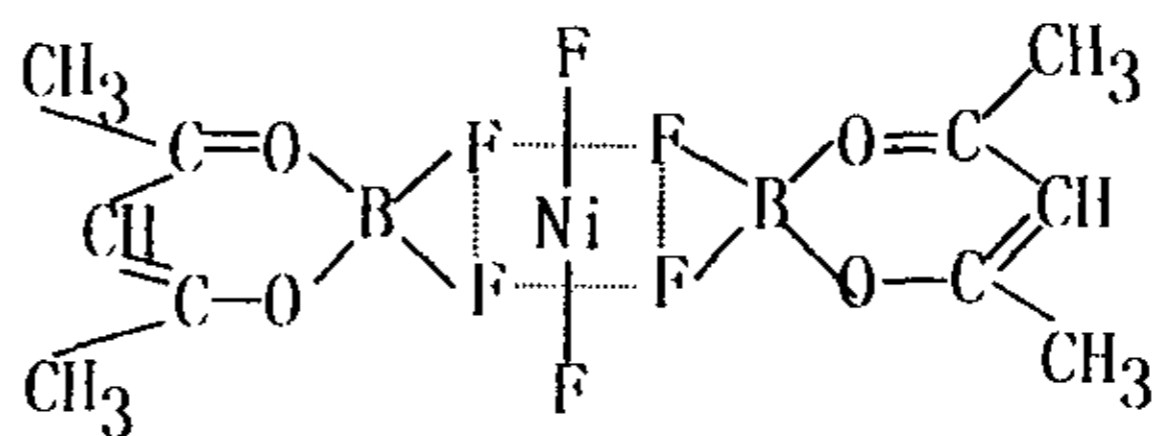
2.1 催化剂的陈化方式

催化剂陈化的目的是通过催化剂各组分间的预混反应, 提高体系催化活性、充分发挥催化剂各组分的作用。1980 年, 唐学明等人^[6]曾详细地研究了三元陈化及稀 B 单加的陈化方式对催化活性的影响, 发现 Al-B-Ni 体系活性较低, 分子量最高, 凝胶含量也较高; Ni-Al-B 体系活性较高, 但分子量较低, 陈化液的稳定性差, 凝胶含量高; Ni-B-Al 体系活性稍低, 分子量较低, 陈化液不稳定, 凝胶含

量低；稀 B 单加方式活性最高，Ni-B-Al-B、Al-B-Ni-B、Al-Ni+Al-B 三体系比较，其活性分别随预混 B/Ni、B/Al、Al/Ni 比的降低而提高。唐学明等人认为不同的陈化方式之所以有不同的活性，是因为催化剂不同组分之间的反应不同，因而产生的活性中心的数目、类型、速度也有所不同。Al-B 预混，随 Al/B 不同，产物是 AlF_3 、 $RAIF_2$ 、 R_2AlF 三者不同比例的混合物，它们对 Ni(II) 的还原能力都比 R_3Al 差，因而产生的活性中心数目也相应减少。在形成 π -烯丙基镍配合物之前， $RAIF_2$ 和 AlF_3 在油中沉淀而不能参与活性中心的形成，故 Al-B-Ni 方式活性最低。另外，Al、B 预混还导致 Al、B 无谓消耗，Ni、Al 先陈化，Ni(II) 被充分还原成 Ni(I) 和 Ni(0)，二者均可构成活性中心^[7]，加入 $BF_3 \cdot OEt_2$ 后，B 与 Al-Ni 配合物反应生成 AlF_2Y 而参与活性中心的形成，该体系活性中心的数目最多，形成速度快，利用率高。Ni-B 陈化时，B 与 Ni 形成配合物：



(I)



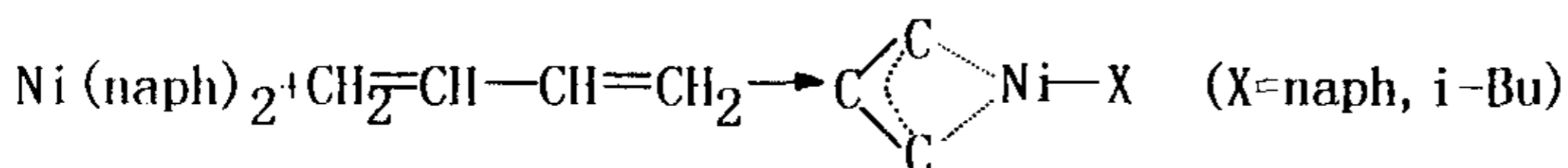
(II)

B 量较少时，主要形成(I)，B 多时形成(II)。B-Ni 混合时，Ni-B 形成配合物不利于 Ni 的还原，使体系活性下降。而无论何种方式的三元陈化都会因催化剂陈化液发生沉淀而降低活性，所以稀 B 单加的活性最高。

据文献^[3]报道，以 Bd 作为第四组分，在 Ni、Al 作用之前加入 Bd，聚合活性有很大提高。1986 年，唐学明、王春^[8]以动力学分析

为主, 结合光谱、磁化率及 ESR 分析和聚合活性实验探讨了 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 和 Bd 在 Ni 系催化剂中的作用。通过对 Ni-少量 B-Al 陈化, 稀 B 单加和 Ni-B-Al、Ni-Al-B、(Ni-Bd-少量 B)-Al 陈化、稀 B 单加和 (Ni-少量 B-Al-Bd) 陈化、稀 B 单加等六个体系的活性和动力学研究发现: Ni-B 之间反应生成 F-B-Ni 配合物, 经 Al 还原后产生具有铁磁性的聚集态 Ni(0), 催化剂利用率降低。因此, F-B-Ni 配合物不利于形成活性中心。Bd 在 B 之前与 Ni 预混, 会减弱 B 与 Ni 的相互作用, 部分消除 B、Al 反应带来的不利影响, 通过对 Ni-Bd-Al、Ni-Al-Bd、Ni-Al 三体系的研究发现, Bd 预混有利于 Ni(II) 的还原, 体系中 Ni(I) 的含量高, 并对 Ni(0)、Ni(I) 有稳定作用, 使活性中心分散性提高。实验中还发现, Ni-Bd-B-Al 的聚合活性较 Ni-B-Al-Bd 体系的高, 这是由于 Bd 加在 B、Al 之前, Bd 与 Ni 配位妨碍了 B 对 Ni 的配合, 使 F-B-Ni 配合物难以形成或其量较少, 并且 Bd 能够生成 Ni(I), 使体系的活性中心数目增多, 活性较高; 而后一种体系的活性所必需的 Ni(0) 先与 B 形成配合物而聚沉, 所以后加 Bd 不起作用。

1988 年, 唐学明、李迎等^[9]由紫外可见光谱研究发现, Ni(II) 与 Bd 不能发生配合反应, 原因是轨道不匹配和几何因素的影响, 在 $(\text{Ni}+\text{Bd})+\text{Al}(\text{i-Bu})_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})$ 体系中, B 的加入不利于 Ni(I) 的还原, 这是因为 Bd 与 Ni(I) 形成相对稳定的配合物:



由顺磁共振研究 (ESR) 发现, Ni(I)-Bd 配合物经过一段时间后, 会被体系中过量 Al 继续还原到 Ni(0), Ni(0) 与 Bd 也能形成配合物。体系中 Ni(I)-Bd 配合物与 Ni(0)-Bd 配合物同时存在, 聚合实验发现, 预混 Bd 量对 Ni-Al(i-Bu)₂(OC₈H₁₇) 陈化, 稀 B 单加体系的聚合及分子量均无明显影响, 随预混 Bd/Ni 的增加, Ni(I) 的 π -配合物增多, 一经与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 作用, 即能较快形成活性中心, 所以诱导期缩短。但 Ni(I) 含量高的体系活化能较高。所以反应初期的速率较慢,

经过一段时间后, 反应速率趋于正常。红外光谱证实, 预混 Bd 对聚合物微观结构无影响, cis-1,4-含量在 96%左右。

2.2 催化剂配比

1) Al/Ni 比

在镍系中, 适宜的 Al/Ni 比的选择必须考虑 Ni(II) 的充分还原。唐学明等人^[7]指出, 随 Al/Ni 比增加, 体系中 Ni(0) 比例增加, 体系活性并不降低, 可见 Ni 量不存在还原过渡问题。不同体系及烷基铝的还原能力不同^[8, 9], 适宜的 Al/Ni 比也不同。此外, 适宜的 Al/Ni 比的选择还要考虑到体系中杂质的影响, 因为在体系中 Al 还起屏蔽杂质的作用。最佳 Al/Ni 比在 2.5-8.0 之间, 此值依催化剂的用量及体系的不同而不同。如以 Al(i-Bu)₂OR 还原剂时, 最佳 Al/Ni 在 5-10 之间^[10, 11]。

2) Al/B 比

在镍体系中, 决定体系活性的最重要因素是 Al、B 两助催化剂之间的比例。松本毅^[4]报道 Al/Ni 比在 0.3-1.0 时, 体系催化活性最高, 峰值在 Al/Ni 比为 0.7 左右; 植田贤一^[12]用芳烃作溶剂, 发现 Al/B 比在 0.7-1.0, A·Tkac 等^[13]报道 Al/B 比在 0.9 时, 活性最高, 以加氢汽油为溶剂时, 无论改变 Al、B 的用量, 或者改变 Al-Ni 陈化液的用量, 都是在 Al/B=0.3-0.7 之间活性最高, 峰值在 0.4 左右。当 Al/B>1.0 时, 活性很低且挂胶严重。

2.3 聚合温度

一般情况下, 聚合温度对聚合速率的影响符合阿累尼乌斯经验公式, 升温可加快各基元反应, 从而加快聚合速率, 缩短诱导期。温度对聚合产物的顺-1,4 结构影响不大^[4, 14]。此外, 聚合温度还涉及催化剂的稳定性。

2.4 聚合溶剂

溶剂对催化剂的溶解性、聚合物分子量及凝胶含量、聚合速率、胶液粘度均有影响。用苯或甲苯作溶剂时, 催化剂溶解性好, 凝胶含量低, 但胶液粘度大, 毒性也大。加氢汽油作溶剂时, 催化剂溶

解性差，凝胶含量高，易挂胶，但胶液粘度低，聚合速率快，无毒且价廉易得。另外，溶剂的性质对分子量有明显影响^[14]，在相同条件下，庚烷中制备的聚合物比在甲苯中制备的分子量大一倍左右，因此，常用甲苯（30%）—庚烷（70%）混合溶剂调节分子量。

三 活性中心模型及聚合机理

3.1 活性中心模型

1958年，松本毅^[13]发现在酸性载体上的还原镍能够引起丁二烯的聚合，森川清^[15]以松本毅的聚合实验为基础，研究了Ni与载体的成键度，结果发现与载体成键的Ni无活性，不成键的游离态Ni有活性，这说明还原镍中Ni(0)的活性高于Ni(I)。

1972年A·Tkac用电子自旋共振谱仪(ESR)、红外光谱(IR)、电导等测试手段对Ni-BF₃·OEt₂-AlEt₃三元体系进行了研究，提出了活性中心是附着在Ni(0)载体上的Ni(I)的假设^[14, 16, 18]

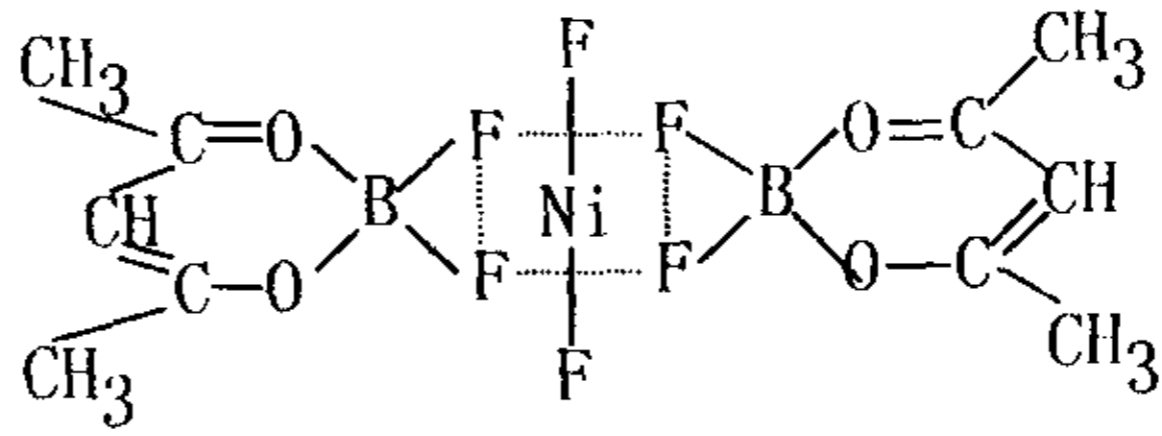
用IR和ESR谱分析了三元体系中两组份间的反应的结果表明：Ni(II)无ESR信号，Ni(0)和Ni(I)有ESR信号。当Al/Ni=1.0时，无ESR信号，IR证明了此时主要产物为Ni(II)的预聚体，它的Bd无催化聚合左右。随着Al/Ni比增大，低价态Ni增多。当Al/Ni≥时，Ni(II)已基本被还原。用ESR测定的Ni(I)和四个AlEt₃结合的信号值g=2.050，Ni(0)信号值为g=2.20，Ni(0)是由Ni(I)-Et均裂为Ni(0)和Et·基而形成的，产生各种信号的基团相对量为：

$$\text{Al/Ni}=3, \text{Ni}(0): \text{Ni}(I): \text{R}\cdot = 500: 8: 1;$$

$$\text{Al/Ni}=12, \text{Ni}(0): \text{Ni}(I): \text{R}\cdot = 1000: 500: 1$$

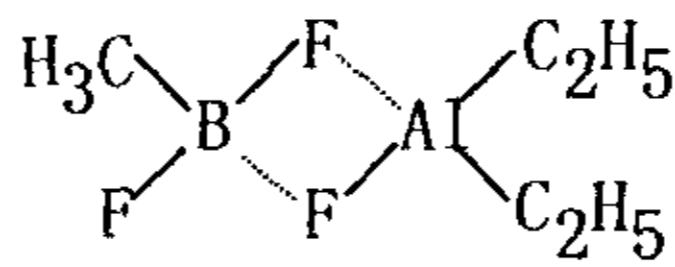
随着Al/Ni增大，Ni(I)相对含量明显增多，催化活性提高，因此推断Ni(I)是活性中心，而Ni(0)只是胶体载体。

B与Ni的反应不产生Ni(I)和Ni(0)的信号，也不产生其它自由基信号，由此推断反应中Ni(II)的价态未变。当B/Ni=1.0时，电导值最大，说明化合物形成离子键形式；当B/Ni=2.0时，电导值为0。这表明进一步反应形成不解离的对称双金属配合物：

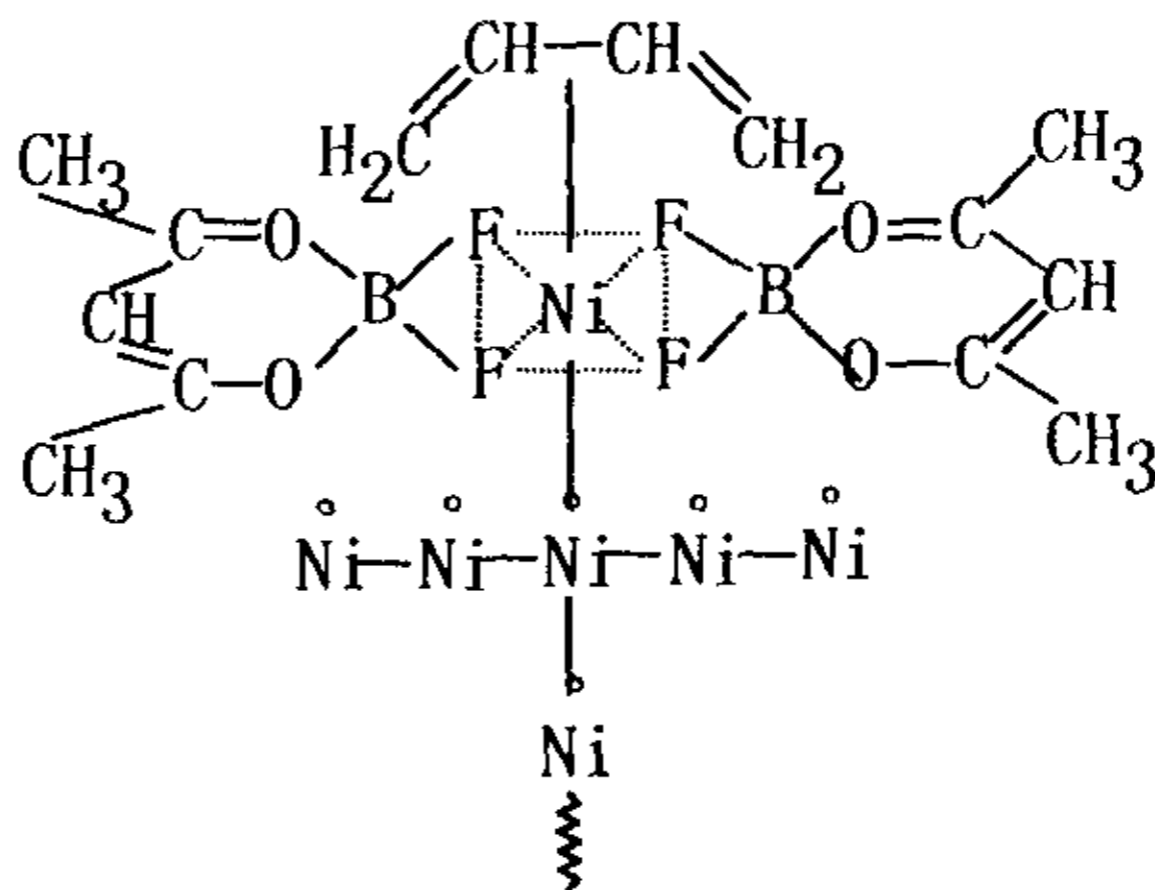


上述结构可近似地看作六个 F 原子配位在 Ni (II) 周围, 形成八面体结构的配合物。

用电导配合 IP 测定 A1-B 之间的反应, 结果表明: 当 A1/B=1.0 时, 电导值最小。通过 IR 分析, 表明形成了如下结构的配合物:



这种配合物与镍组分搭配形成活性中心使 Bd 聚合。A1 和 B 反应可能生成 $AlEt_2F$ 、 $AlEtF_2$ 、 AlF_3 和 BEt_3 等。分别用上述化合物代替 $AlEt_3$ 与 Ni 和 B 组分组成催化体系, 结果发现只有还原能力的 $AlEt_2F$ 有活性。测定 Ni-Bd-B-Al 和 Ni-B-Al 两种体系的 ESR 信号表明 Ni (I) 配合物是活性中心的核心部分, Ni (0) 起载体作用, 并占据一个配位点, 防止 Bd 从下面配位造成 Bd 的环化而形成低聚物。A·Tkac 据此提出镍系催化丁二烯聚合活性中心模型为:

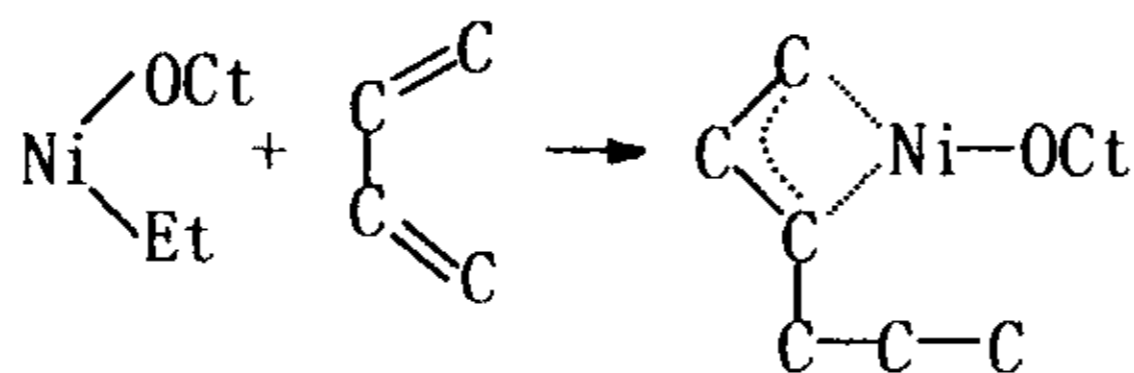
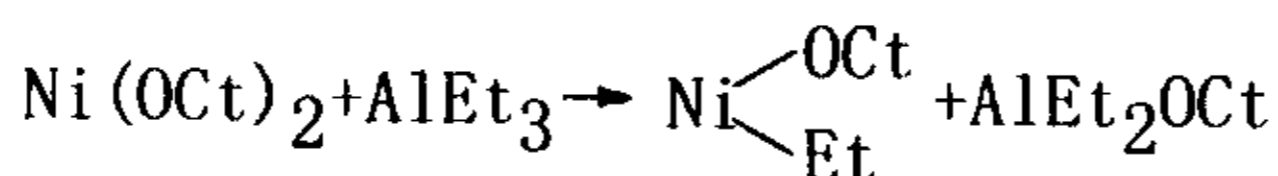


A·Tkac 模型能解释许多实验现象, 但也存在一些问题。首先对活性中心的组成和结构的推测缺乏直接的实验证据; 其次, 该模型不能解释最佳 A1/B=0.3-0.7 时 AlF_3 或 AlF_2R 参与活性中心形成的事

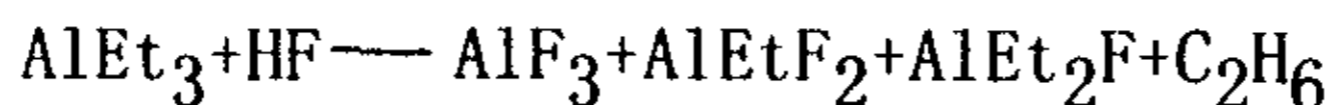
实；另外，B 参与活性中心并不是必需的。因为 HF 代替 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系同样有活性。但 A·Tkac 模型仍然有较严密的实验证据，因此，目前还有许多研究工作者以此模型来解释实验现象并使其进一步改善和完善。

1972 年，Throckmorton^[19] 用 $\text{Ni}(\text{OCt})_2\text{-Et}_3\text{Al-HF}$ -甲苯体系使 Bd 聚合，发现同 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 体系一样， $\text{F/Al}=2\text{-}3$ 时活性最高，其模型中心要点是：

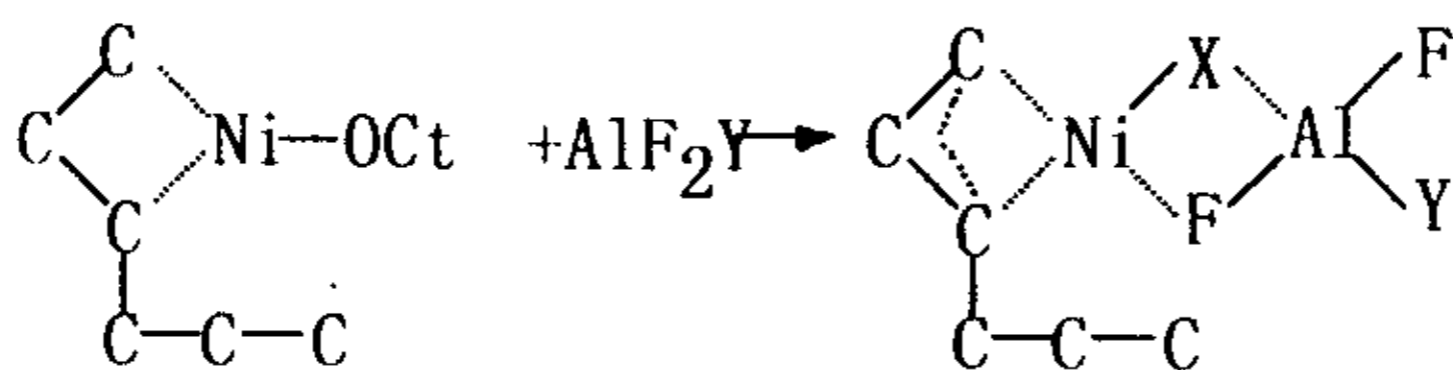
1) AlEt_3 与 $\text{Ni}(\text{OCt})_2$ 反应， $\text{Ni}(\text{II})$ 被还原后再加 Bd，形成 π -烯丙基配合物：



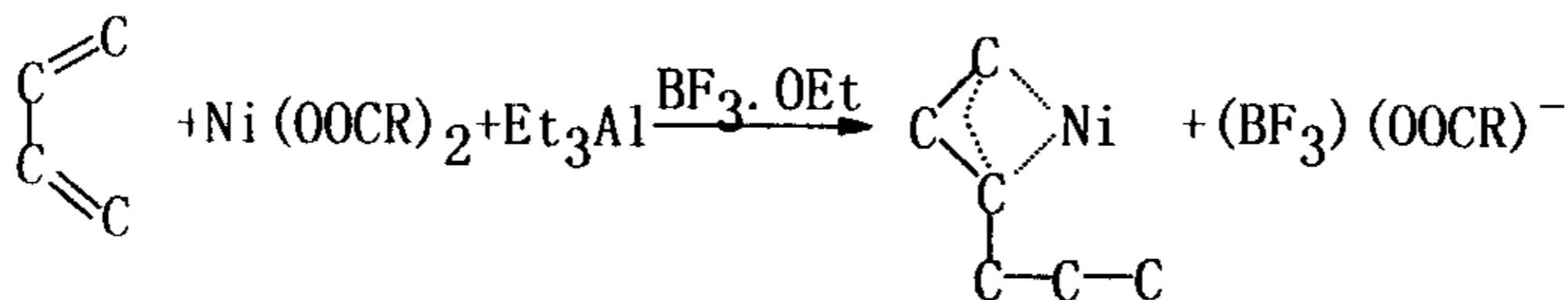
2) AlEt_3 与 HF 反应，得到交换程度不同的氟化物：



3) AlEt_2 与 π -烯丙基镍结合，形成活性中心的核心部分。



J·Furkawa^[20] 首先研究了用 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 代替 HF 的丁二烯聚合，提出了类似于 Throckmorton 的结构模型：



无论 Throckmorton 模型还是 Furkawa 模型的推测结果都与生产实际较为接近，且对陈化方式对催化活性的影响的解释比较完全，

但两模型仍存在不足之处。首先，两模型都未涉及 Ni(0) 的活性问题；其次，模型中 BF₃ 与 Ni 形成离子对的假设尚未得到证明；另外，此模型体现不出 Al/B 比对活性的影响。

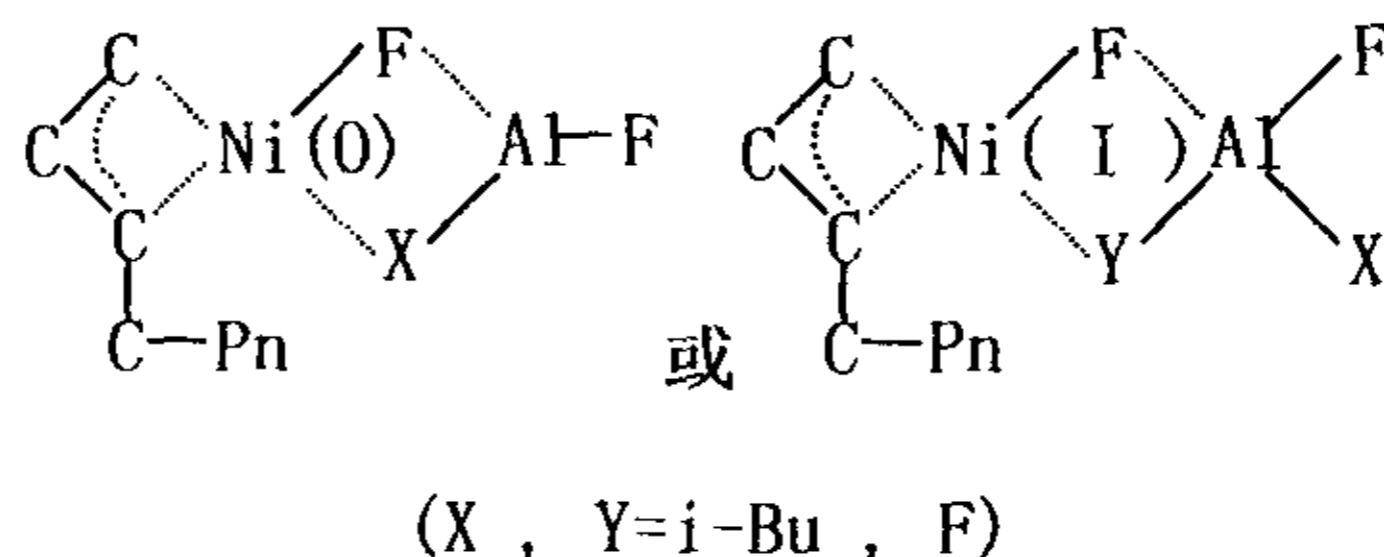
1967 年，刘国智建立了 Ni(0) 模型^[21]。1973 年，Saltman 等^[22]提出了几乎与刘国智完全一致的看法。但由于两模型还没有充分的实验证据，因而未被普遍接受。

唐学明等人^[7]用 ESR 波谱仪配合聚合实验，指出 Ni(0) 和 Ni(I) 共存，皆为活性中心，其活性中心的结构和 Throckmorton 的模型类似。其模型依据是：

1) 对 Ni-Al、Ni-B-Al、Ni-Al-B、Ni-Al-Bd-B 等体系的研究结果发现，无论哪一种体系，无论催化剂各组分配比如何改变，其 ESR 谱均呈现出 Ni(0) 与 Ni(I) 信号的迭加峰，这说明体系中 Ni(0) 和 Ni(I) 共存。

2) Ni-Al 陈化，稀 B 单加体系，时间延长后，陈化液变黑，其中有 Ni(0)，也有 Tendor 效应，长时间放置后，仍可引发 Bd 聚合。

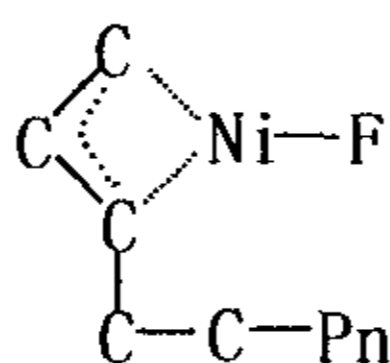
3) 按照 A·Tkac 的观点，在总 Ni 量相同的条件下，Ni(0) 和 Ni(I) 的相对含量不同，其催化活性也应有差别。但聚合实验^[7]发现，固定总 Ni 量，Al/Ni 比从 2.5-120 大幅度变化时，其催化活性却变化甚微，这说明 Ni(0) 和 Ni(I) 相对含量的变化对聚合活性几乎无影响，因而提出 Ni(0)、Ni(I) 均有活性，配合物载体是 Al(i-Bu)F₂、BF₃ 等 Lewis 酸，其模型如下：



Bd 的加入使零价镍的 ESR 信号减弱，聚合活性有所提高，这一结果与 A·Tkac 的结果是一致的。他们认为只有 Ni(0) 聚集到 100 埃以上时才能检验到铁磁信号，Bd 的加入与各价态镍形成 π-烯丙

基配合物，提高了 Ni(0) 的分散性，聚集态 Ni(0) 减少，表现出信号减弱，而实际催化剂溶液中 Ni(0) 的含量并不减少，因此认为聚合活性的提高与 Ni(0) 的分散性有关。

活性很高的 π -烯丙基镍单金属配合催化剂的发现，促进了人们对 π -烯丙基单金属模型的认识。松本毅和古川淳二等人^[4]根据量子化学理论结合 IR、NMR 和磁化率等物理测试手段推测了 π -烯丙基镍催化剂的结构和链端模型。Dolgoplosk、Komer^[5]等就此作了大量工作，提出了基本结构模型：



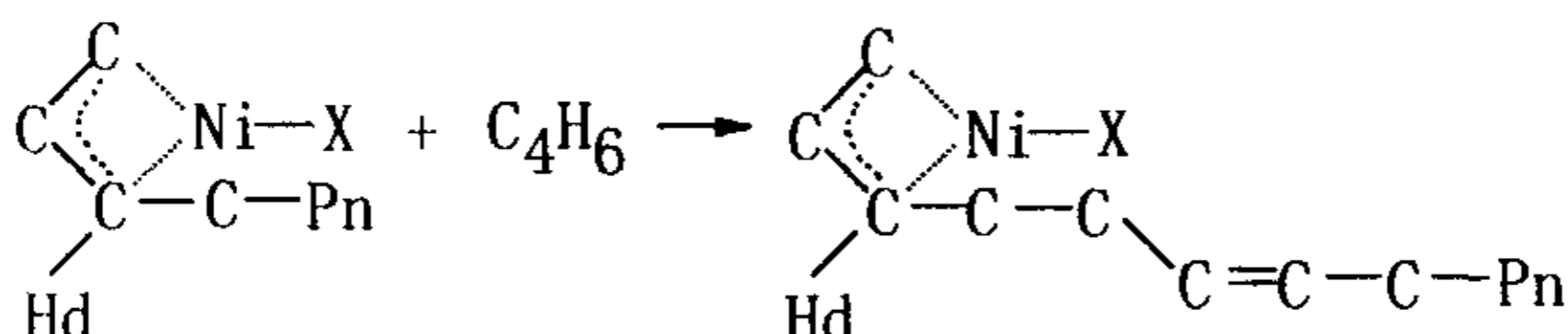
总之，对镍系中活性中心结构的共识对认为可能含有 π -烯丙基型结构，由于都没有直接的实验证据，对镍系引发了二烯聚合实验的活性中心结构还有待于更深的研究及证实。

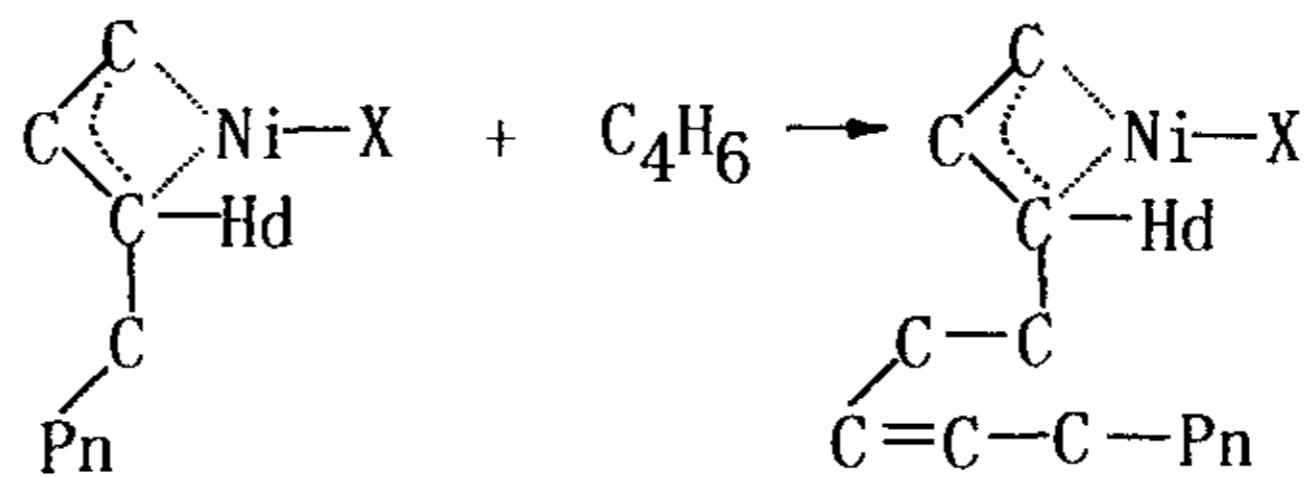
3.2 定向聚合机理

丁二烯定向聚合属于配位阴离子聚合机理，主要有以下三种：

1). π -烯丙基机理

链端的 π -烯丙基结构是控制二烯烃定向聚合的决定因素。Dolgo-Plosk、Komer^[5]认为，链端 π -烯丙基有同式、对式两种异构体，对式结构生成 cis-1,4-PB，同式结构生成 trans-1,4-PB。二者的比例取决于配位体 X 的性质，如果卤素为 Cl，由于其电负性高，链端结构就可能是对式 π -烯丙基；如果卤素为 I，由于其电负性低，则链端结构是同式：



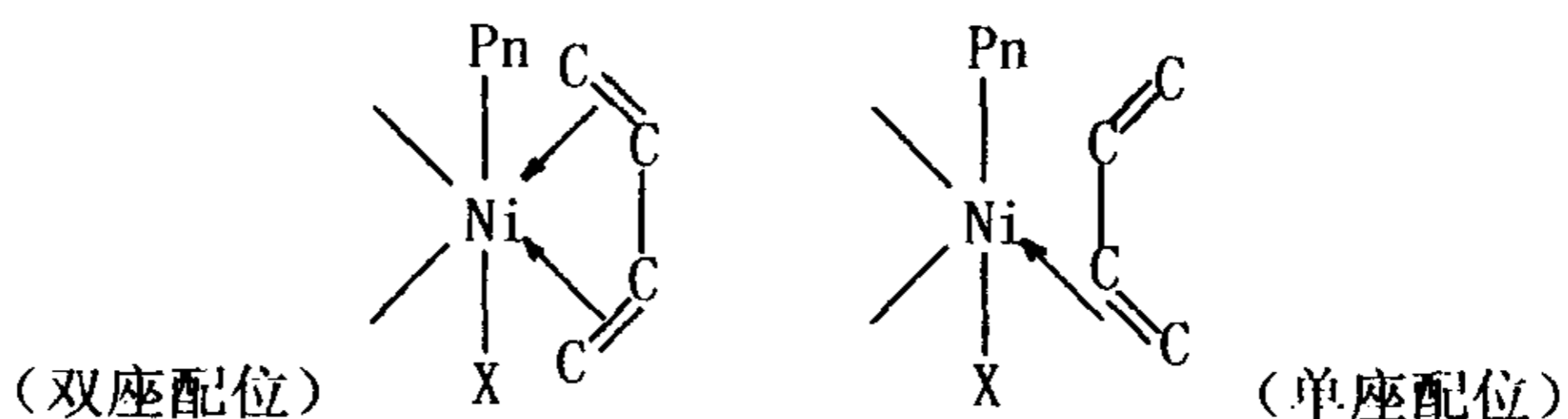


但该机理无法解释松本毅的测试结果，即无论 X 是 Cl 或 I，都是同式 π -烯丙基结构。为了说明这一事实，Dolgo-plosk 于 1974 年提出了 π -烯丙基对式-同式异构化机理。对于 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ 而言，当 X 为电负性很强的卤素原子 (F、Cl) 时，有利于提高过渡金属的正电性。这样，也就有利于 π -烯丙基结构在保持对式的瞬间，生成 cis-1,4 结构。

为了进一步弄清 Al/Ni 比值对聚合活性和分子量调节的作用机理，应用 ^{19}F -NMR 波谱法对镍系进行了深入的研究^[23, 24]，证实了 Al/Ni 比变化直接决定了体系内 F 的分配状态和存在状态。并将催化体系中 F 的状态划分为三类^[25, 26]：第一类是处于 Ni—Al 桥式双金属配合物的桥上的 F，具有决定了二烯单体配位、引发和插入增长的作用；第二类是链端的 F，起着调控活性链寿命和调节聚合增长速率和链转移的作用；第三类 F 处于体系中多种 F—Al 和 F—B 配合物上，它与第二类 F 之间存在交换反应，有保持体系的酸性平衡和稳定活性中心配合物的作用。

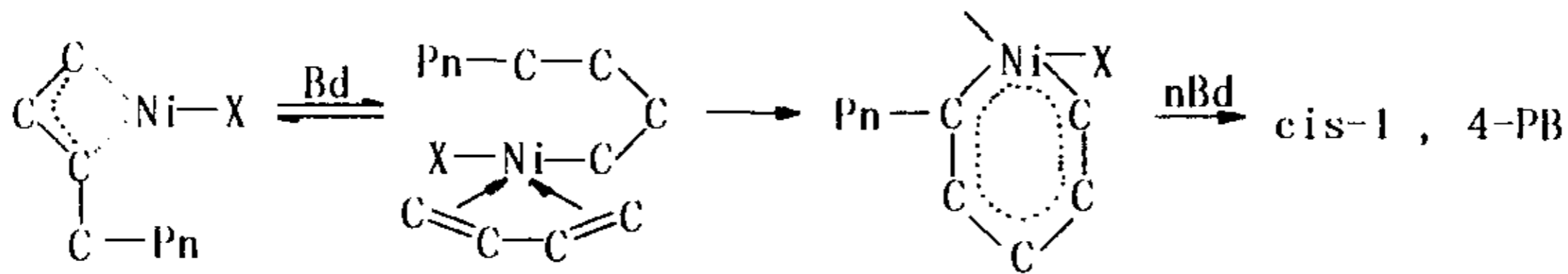
2). 单金属配位机理

基本观点是单体在过渡金属上的配位方式决定单体的加入方式。古川淳二和松本毅^[6]用实验证实了丁二烯的增长链末端是指 σ -烯丙基而不是 π -烯丙基。于是提出了单体在 Ni 上的配位形式决定于产物结构的单金属配位机理，则得 trans-1,4 或 1,2 结构：



单体 Bd 的配位方式和过渡金属的中心原子配位座间能量的接近程度有关。形成双座配位的条件是：过渡金属中心原子的配位座间距与 Bd 的哪种构象长度相接近。由于 Ni 原子的 $D=2.84$ 埃，而 Bd 的 S—顺式构象长度为 2.87 埃，两者比较接近，所以单体 Bd 和 Ni 有可能进行双座配位。过渡金属 d 轨道与 Bd 的 π 和 π^* 轨道能级匹配与否。Ni 本身的电负性较强，必须用 F、Cl 等电负性很强的元素才能使活性中心 Ni 的 d 轨道能量更接近于 Bd 的最高被占据轨道而达到能级匹配的目的。

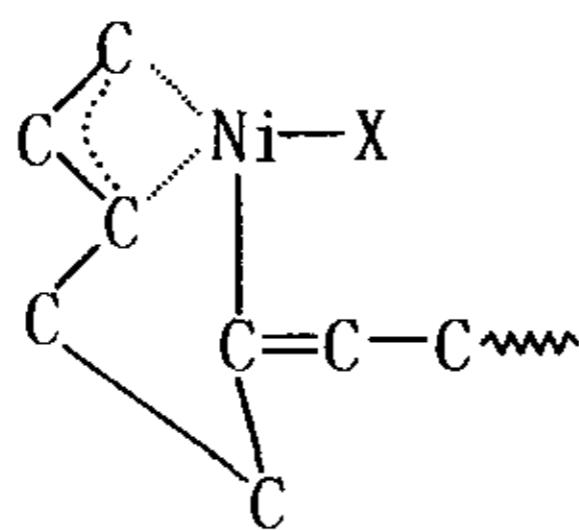
Porri^[27] 认为上面两种看法都不全面，应从两方面考虑，既要考虑配位，又要考虑链端结构，从而提出一个综合观点，即链端存在 σ - π -烯丙基平衡。Bd 插入前链端为 σ -烯丙基存在，插入后为 π -烯丙基形式。Bd 在 σ -末端上生成也有双座配位和单座配位之分。凡能提高 Ni



的正电性的因素（如含强电负性卤素的 Lewis 酸）都有利于双配位及六元环过渡态的形成，提高 cis-1,4 含量。

3). 返扣配位机理

1975 年，古川淳^[20] 提出，聚合物链端结构是 π -烯丙基结构。只有当聚合物前末端与过渡金属有配位作用（即返扣配位）时，才能进行顺式聚合。前末端为顺式构型时，空间位阻较小，方可进行返扣配位。



(反扣配位)

镍系催化剂，顺式聚合时，聚合物链端是同式 π -烯丙基配合物，在亲电试剂存在下，容易完成返扣配位，故顺式含量高。

四 聚合物分子量的调节及高分子量顺丁橡胶的制备方法

4.1 聚合物分子量的调节

分子量是表征聚合物的重要指标。聚合物的分子量的调节方法有如下几种：

1). 混合溶剂法^[14, 28]

以芳烃和脂肪烃（脂肪烃含量不超过 90%）的混合物作溶剂，与仅用芳烃作溶剂相比，可制得分子量较高的高顺式聚丁二烯。通过改变两种溶剂的混合比可以调节聚合物的分子量。

以脂肪烃与醚为混合物的聚合溶剂，随醚含量增加，聚合产物分子量下降。而以芳烃或脂肪环烃与醚的混合物作溶剂时聚合物分子量随混合溶剂中醚含量的增加而增加。也可通过改变溶剂的混合比来调节分子量。

2). 添加第四组分

在镍三元体系中，添加酚类或醇类^[29, 30]，可以调节分子量而对其活性中心的本质没有影响，也不影响聚合活性和微观结构。特许公报（昭 44-19200）指出在镍三元体系中添加适量水，不仅不降低活性，而且还可以在不改变聚合物微观结构的前提下调节聚合物的分子量。特许公报（昭 44-1920）指出在镍三元体系中加入乙二胺、四乙酸或其盐，可以制备相当于特性粘数=4-5dl/g 或更高分子量的聚丁二烯。美国专利^[31]指出，在镍三元体系中加入 CS_2 ，其量为 0.05-15mol CS_2 /molNi，成品聚合物的分子量大大提高，但聚合速率却大大降低。另外，向体系中加入（如叔丁基过氯化氢，过氧化乙丙苯等）也可提高分子量^[32]。

3). 改变陈化温度^[33, 34]

配置催化剂陈化液时，陈化温度在 20-100℃ 范围内改变，特性粘数 $[\eta]$ 可在 0.5-6.0dl/g 范围内调节，陈化温度越高，分子量越

高。

4). 改变 A1/B 比

对于三元镍催化体系, A1/B 是聚合物分子量的重要参数。随 A1/B 比增大, 聚合物分子量提高, 因此, 改变 A1/B 比可有效的调节聚合物分子量。据文献^[35, 36]报道, 通过向体系中添加少量的添加剂, 可显著改善 B 在加氢汽油中的溶解性, 从而使适宜的 A1/B 比范围拓宽, 通过调节 A1/B 比, 可以制备较高分子量的顺丁橡胶。

4.2 高分子量的顺丁橡胶的制备

合成橡胶工业很重视门尼橡胶的生产, 以便充入大量廉价操作油, 从而降低成本并改善顺丁橡胶的加工性能。生产高门尼顺丁橡胶除可用调节 A1/B 比的方法外, 主要还有分子量跃升法和交联法。

1). 分子量跃升法

分子量跃升法是在适宜的条件下, 首先合成出低分子量的聚合物后, 在聚合反应未终止前, 添加分子量跃升剂, 控制一定的跃升温度, 使低分子量的聚合物在很短的时间内上升到高分子量水平。该法是 1964 年 Engel 等^[37]最早发现的, W·Ring^[38]、小松^[39]、伊良子^[40]等也对跃升反应作了一系列的研究。小松^[41]还研究了镍系中聚丁二烯的阴离子型跃升反应, 发现在采用羧酸镍-三乙基铝-三氟化硼乙醚配合物进行丁二烯聚合时, 聚合后期添加三乙基铝或氯化二异丁基铝能引起分子量跃升。古川等^[42]又提出了镍催化剂自由基型跃升反应, 在聚合物反应后期加入少量苯乙烯和溴代叔丁烷使门尼粘度增加 2-3 倍。跃升反应中会产生支化, 而且使分子量分布加宽, 反应时不易控制。

2). 交联法

交联法是在聚合反应终止前, 加入“基团发生剂”, 如有机过氧化物或偶氮化合物, 使低分子量的聚丁二烯因交联变为高分子量的聚丁二烯。“基团发生剂”的种类及用量选择不同, 对生胶的影响很大, 因而限制了这一方法的应用。文献^[43]曾报道了用过氧化二碳酸二环乙酯对 Ni-A1-B 体系的影响结果。

五 聚合动力学

吉本敏雄等^[44]用 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-AlEt}_3$ 为催化剂使镜二烯在苯溶剂中聚合, 获得高顺式 1, 4-聚丁二烯, 经研究该体系属于快引发、逐步增长、无链终止的均相聚合体系, 聚合速率与单体浓度和活性中心浓度构成一级动力学关系:

$$-d[\text{M}]/dt = K_p[\text{P}^*][\text{M}] \quad \text{其中} [\text{P}^*] = \alpha [\text{Ni}]_0$$

经稳定处理后数均聚合度为:

$$1/P_n = K_{tr}/K_p + \alpha [\text{Ni}]_0 / X[\text{M}]$$

随单体浓度增大, P_n 增大, 催化剂利用率 α 不随温度和催化剂浓度而变, 约为 5-7%。焦书科等^[45]研究了 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系在加氢汽油溶剂中引发了二烯聚合的动力学行为, 得出了与吉本敏雄相同的动力学模型, 但求得的催化剂利用率相差较大。为解释这一差异, 宗成中等^[23]分别考虑了 α 与 $[\text{Ni}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{Al}]$ 以及 α 与 $[\text{Bd}]$ 之间的关系。研究表明 $\alpha [\text{Ni}]$ 没有充分反映出催化体系内主助催化剂相互作用对 α 产生的影响, 而把这种相互作用的结果等效成主催化剂 Ni 的利用率, 掩盖了 α 与 $[\text{B}]$ 、 $[\text{Al}]$ 以及 $[\text{Bd}]$ 组分之间的关系, 不同作者所用的实验条件差异, 就会导致 α 值的不同。这一结果满意的解释了 α 值的差异所在, 同时为进一步改善催化剂配方, 提高催化剂的催化活性提供了最佳可能的途径。

朴光哲^[46, 47]研究了 $\text{Ni-Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr-B}$ 体系的动力学行为, 得出如下动力学方程为:

$$-d[\text{Bd}]/dt = K[\text{Al}]^1[\text{Bd}] \quad \text{Al/B} < 1.0$$

$$-d[\text{Bd}]/dt = K[\text{Al}]^1[\text{B}][\text{Bd}] \quad \text{Al/B} > 1.0$$

为了进一步阐明 Al/B 值与分子量的关系, 宗成中^[23]研究了 Al/B 比两组分对链转移反应的贡献, 将 K_{tr} 改写为:

$$\Sigma K_{tri} = K_{tr}\text{Al} \cdot \text{B} + K_{tr}\text{Ni} + K_{tr}\text{Bd}$$

根据宏观动力学公式:

$$P_n = \int R_p[\text{P}^*][\text{Bd}]_0 dt / (\alpha [\text{Ni}]_0 + \int R_{tr} dt)$$

改写为:

$$(1-X) [Bd]_0 / P_n = (1-X) / X \alpha [Ni]_0 + \sum R_{tr,i} [XY] \alpha_i / R_p$$

通过实验求得链转移反应的 A1 组分和 B 组分的表观反映级数为-1 和+1, 换言之, 即在催化体系中, 固定[A1], 增大[B], 链转移反应加剧, 聚合物分子量降低; 反之, 当固定[B]量, [A1]量增大, 链转移反应减弱, 两者作用互相抵消, 这与聚合实验中主要固定 A1/B 比, 聚合物分子量就不变的结果完全一致。最近^[48]的动力学研究结果进一步证实了上述结果的正确性。

目前, 对镍系催化丁二烯聚合的动力学研究仍较肤浅, 仅限于其随温度的变化规律, 尤其是对 A1/B 比对聚合物分子量的决定作用从动力学及活性中心结构方面的研究还不深入, 还没有解释分子量控制机理的系统理论。

六 国内外镍系顺丁橡胶催化体系的新进展

国外镍系顺丁橡胶催化体系的研究主要集中在以下几方面:

(一)、Ni 系催化剂的改进: 美国 Firestone 轮胎与橡胶公司用特殊羧化结构的镍硼(或镍铝)化合物, 使体系维持活性以制造高分子量、高粘接性能的 BR^[49], 传统方法认为其中的铝化合物应限制为三乙基铝或三甲基铝才能获得最佳反应速率和最佳分子量。该公司采用通式签字 Al(ONiCOOR)₃ 或 B(ONiCOOR)₃ 的镍催化剂后, 即使用活性较低但较安全的三异丁基铝, 仍可得到顺式-1,4 含量为 95%左右的 BR, 分子量约为 45-80 万, 伸长率为 125%, 该胶特别适用于作轮胎胎面胶。据报道^[50], 以一氯烷基盐代替 BF₃ 烷氧基衍生物, 并用一氯烷基硼酸盐: Al(i-Bu)₃= (2-7): 1 进行调节。以 Al、Ni 化合物和 BF₃ 衍生物作催化剂, 加入 5-15% (以镍为基础) 的辛酸锌时, 可得 cis-1,4-含量为 94%, 单体转化率高, 分子量易控制的 BR^[51]。

(二)、制备性能优良的顺丁橡胶: 文献^[52]报道用含有羧酸镍的含氧铝酸盐, I, II 或 III 族有机金属化合物和 F 化合物作催化剂制备具有良好强度和粘度的高顺式-1,4-聚丁二烯, 在 AlEt₃-BF₃·OEt₂-Ni(OOct)₂ 催化体系中, 加入 15-50% (以镍为基础)

的菜子油脂肪酸二乙基胺制备冷流性能良好的 BR^[53]；以 $\text{AlEt}_3\text{-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2\text{-Ni}(\text{OOct})_2$ 为催化剂，加入 10-15%（以镍为基础）的油烯基肌胺酸可以制备高门尼 BR。

我国自 1964 年研究开发镍三元体系，采用毒性较小，价格低廉的脂肪烃作为溶剂油的生产体系，使我国顺丁橡胶生产发展迅速，年生产能力已达 16 万吨。同时，对镍系顺丁橡胶的科研工作也异常活跃。最近^[24, 26]，青岛化工学院陈滇宝教授等利用添加第四组分的方法，大大提高了 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在加氢汽油的溶解性，提高了 F 的利用率，强化了 A1/B 比对分子量的调节作用，通过调节 A1/B 比，有效地调节聚合物的分子量。但仍有许多实际和理论上的问题尚待进一步研究。特别是镍系顺丁橡胶生产过程中存在品种单一，体系稳定性差，总转化率偏低的问题提到了越来越重要的位置上。

前言

我国于 70 年代以加氢汽油为溶剂, 采用 $\text{Ni}(\text{naph})_2$ (Ni) - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (Al) - $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (B) 三元镍系, 即以 Al—Ni 陈化, 稀 B 单加方式, 实现了镍系顺丁橡胶的工业化^[3,54]。该体系具有成本低, 毒性小, 反应速度快等优点。但目前我国镍系引发丁二烯聚合过程中尚存在若干问题, 其中最为严重的问题是由于助催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在加氢汽油中的分散性差, 造成实际生产中长期存在着聚合稳定性差, 顺丁橡胶分子量可调节范围窄, Al/B 比只能在 0.3-0.7 之间的狭窄范围内调节, 导致产品品种单一等问题, 工业上生产门尼粘度为 45 左右的中门尼顺丁橡胶, 极大限制了顺丁橡胶的系列化, 导致国内顺丁橡胶生产落后于世界先进水平。

随着科学技术的发展, 顺丁橡胶在国民经济和国防建设中的应用日益广泛, 对顺丁橡胶的质量和品种的要求也愈来愈高。为此, 围绕着镍系顺丁橡胶分子量的研究工作异常活跃。李文义等^[55]以 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OR}$ 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化 Bd 聚合, 发现随着 OR 基增大, 催化活性提高, 与 Ni—Al—B 体系相比, BR 分子量高, Al/B 值略有拓宽, 凝胶含量低; 张洪林^[56]用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{OAr}$ 代替 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化 Bd 聚合, 也得到相似的结论; 李文义^[55]和戴赞明^[57]分别研究了在体系中添加第四组分醇、酚或脂, 对 B 在加氢汽油中溶解性略有改善; 朱宏等^[58]研究了醇脂二元催化体系对 B 的增溶, 发现催化活性高于醇体系; 郑有群等^[59]采用 $\text{BF}_3 \cdot \text{ROH}$ 配合物代替 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 一定程度上改善了 B 在加氢汽油中的溶解性, 具有一定的分子量调节能力; 张玲^[60]采用添加辛醇和乙醚, 也一定程度地改善硼组分在加氢汽油中的分散性, 能够调控分子量; 宗成中^[61]对镍系顺丁橡胶分子量的控制机理进行了较为全面的探讨。

基于前人关于镍系顺丁橡胶做的大量工作, 本文正是在此基础上考虑用添加第四组分——双酚, 来改善 B 在加氢汽油中的溶解性, 提高氟的利用率, 取得了明显的效果, 对镍系顺丁橡胶生产品种的

多样化、系列化具有重大意义。同时，双酚作为一种新型的防老剂，与传统的防老剂 264 相比，分子大，熔点高，细度好，防老化性能优良，不挥发，使用安全，添加量少，各种性能都优于 264；并由于 264 有致癌性，且易升华到空气中导致环境污染，在国外已禁止使用。从这一角度讲，聚合过程加入双酚作为防老剂而替代 264 也具有的重要意义并具有广泛的市场前景。

本文就 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{双酚})$ 体系和 $\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{双酚} + \text{ROH})$ 体系中各聚合参数对催化活性及聚合物分子量的影响关系进行了全面地、系统地讨论，同时还就两体系的聚合动力学行为进行了研究和探讨。

实验部分

一 原料及其处理

1 丁二烯: 简称 Bd, 聚合级, 纯度为 99%以上, 齐鲁石化产品。用前经活性氧化铝干燥, 两次蒸馏提纯。

2 加氢汽油: 聚合级溶剂油, 齐鲁石化产品。用前经蒸馏, 取 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 的馏分, 经活性氧化铝干燥, 一周后使用。

3 环烷酸镍 $\text{Ni}(\text{naph})_2$: 简称 Ni, 聚合级, 齐鲁石化产品。

4 三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$: 简称 Al, 聚合级, 北京燕山石化公司产品。

5 三氟化硼乙醚络合物 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 简称 B, 齐鲁石化产品, 用前蒸馏。

6 醇类 ROH: 醇, 化学纯, 上海试剂一厂出品, 蒸馏后使用。

7 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(简称双酚或 2246): 进口封装。

8 甲苯: 化学纯, 上海试剂一厂出品。

二 聚合实验方法

30ml 聚合管, 在烘烤条件下, 经反复抽真空、充 N_2 处理后, 将丁二烯与加氢汽油配制成丁油溶液用环形针注入 30ml 聚合管中, 将聚合管置于恒温水浴中加热, 按预定量加入催化剂各组分, 恒温聚合至预定时间后, 加入乙醇, 终止反应。产物用乙醇洗涤后, 真空干燥至恒重。

三 实验分析和测试

1 分子量测定

以甲苯为溶剂, 在 $(30 \pm 1^\circ\text{C})$ 的恒温水浴中, 测定 $0.03\text{g}/25\text{ml}$ 聚合物溶液在乌式粘度计中的流出时间 t 及纯甲苯的流出时间 t_0 , 聚

合物特性粘数按一点法计算:

$$[\eta] = 3[(t/t_0)^{1/3} - 1]/C, \text{ 单位 dl/g}$$

聚合物分子量按 $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} M_n^{0.725}$ 计算, 其中 M_n 为粘均分子量。

2 凝胶含量测定

用吊网法测得, 称取聚合物 0.3g 于恒温称重的 120 目镍网中, 将镍网吊在 50ml 的甲苯中, 室温下浸泡 48 小时, 拿出恒温称重。

3 微观结构

采用美国 NICOLET SMX 红外光谱仪测定, 聚合物用甲苯溶解后用涂膜法制样, 并用基线法按下列公式计算聚合物各种结构的百分含量:

$$C_{\text{cis } 1,4} = 17667D_{738}/A$$

$$C_{\text{trans } 1,4} = 4741.4D_{967}/A$$

$$C_{1,2} = 3673.8D_{911}/A$$

4 双酚¹与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 相互作用的¹H-NMR 测定

在 FT-AC-80 (Bruker) 核磁共振谱仪上, 采用 5mm 样品管测定试样的¹H-NMR, 毛细封 D_2O 作锁场和外标。在“双酚”的甲苯溶液中分多次加入一定量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 观测“双酚”的羟基峰 (δ_{OH}) 的化学位移的变化。

结果与讨论

— Ni-Al-B-双酚体系聚合条件对催化活性的影响

1.1 双酚/B摩尔比

双酚带有两个-OH基团，与文献报道的辛醇在Ni催化体系中所具有的双重作用十分相似。一方面，适量加入可改善B在加氢汽油中的溶解性和分散度，提高F的利用率，控制F的反应性；另一方面，双酚的加入超过一定量时，对聚合反应主要起终止作用。因此，适宜的双酚量的选择要综合考察这两方面的作用。

在相同实验条件下，固定Al/Ni比、Ni/Bd比，做加双酚和不加双酚的对比实验，如图1-1；在同样条件下，考察双酚/B比对催化活性的影响，如图1-2。

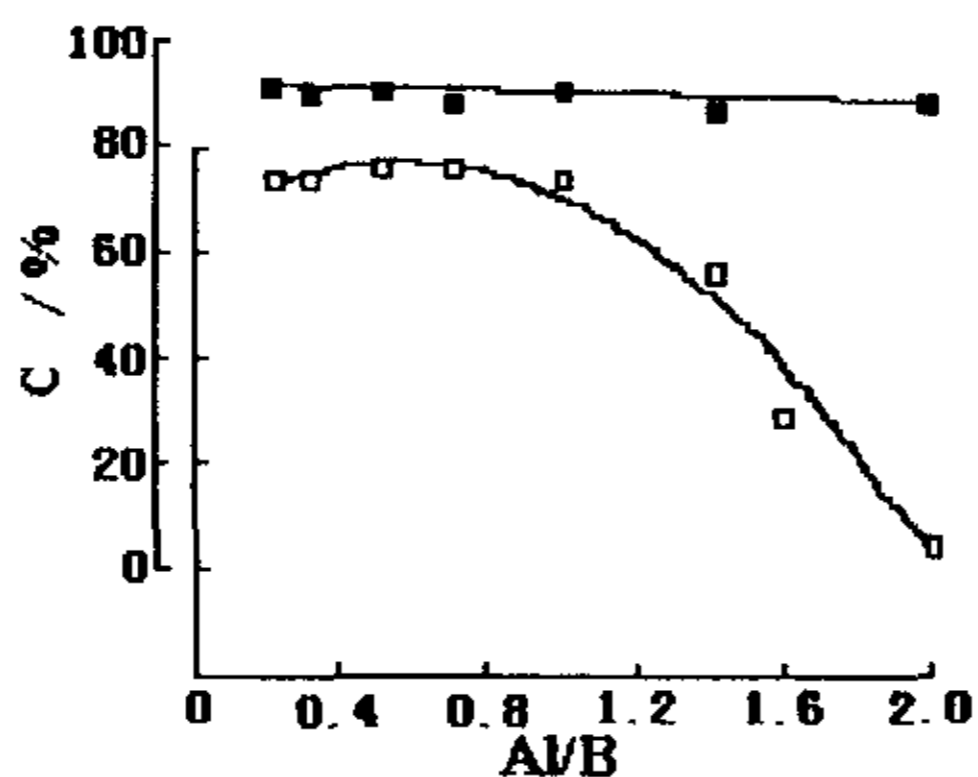


Fig.1-1 Effect of Al/B mole ratio on conversion of monomer (C %) with different 2246/B mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴;

[Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

2246/B mole ratio: □ 0 ■ 1

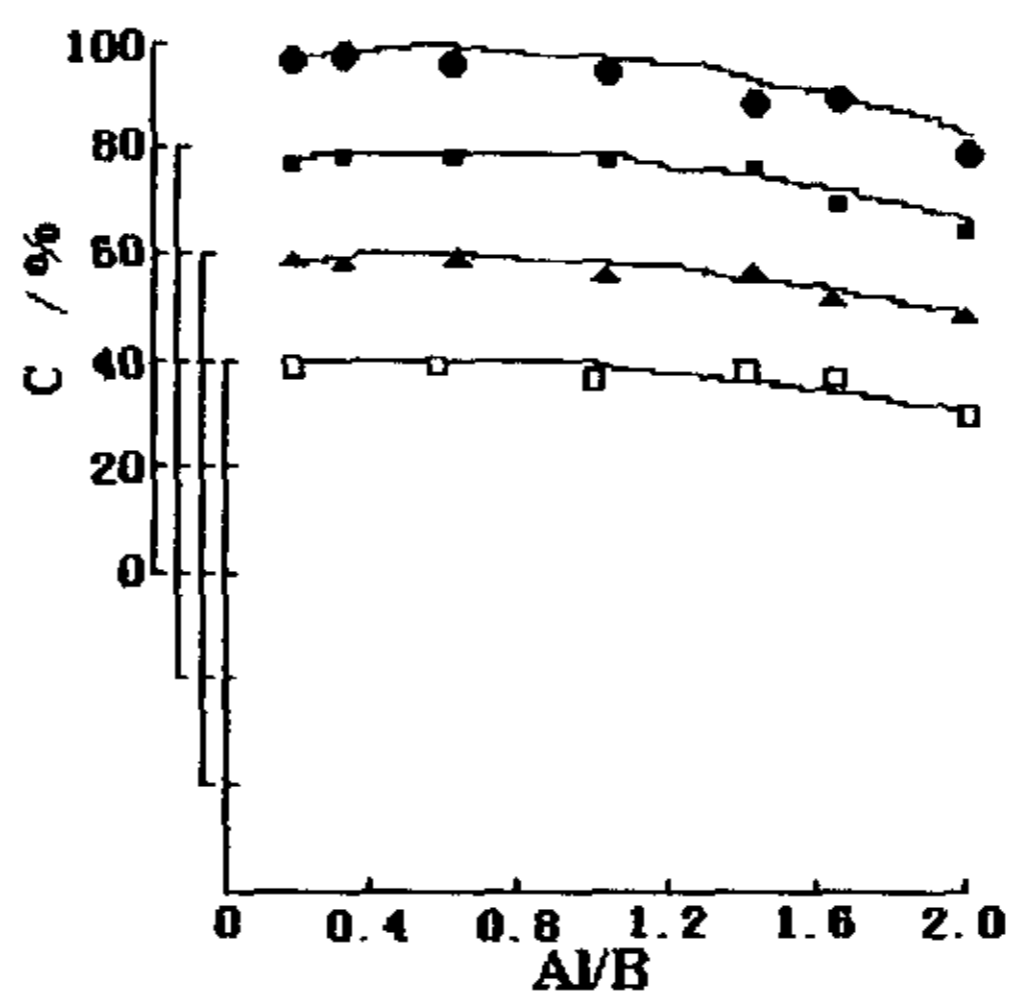


Fig.1-2 Effect of Al/B mole ratio on conversion of monomer (C %) with different 2246/B mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴

Other conditions are the same as in Fig.1-1

2246/B mole ratio: □ 0.3 ▲ 0.5 ■ 0.9 ● 1.0

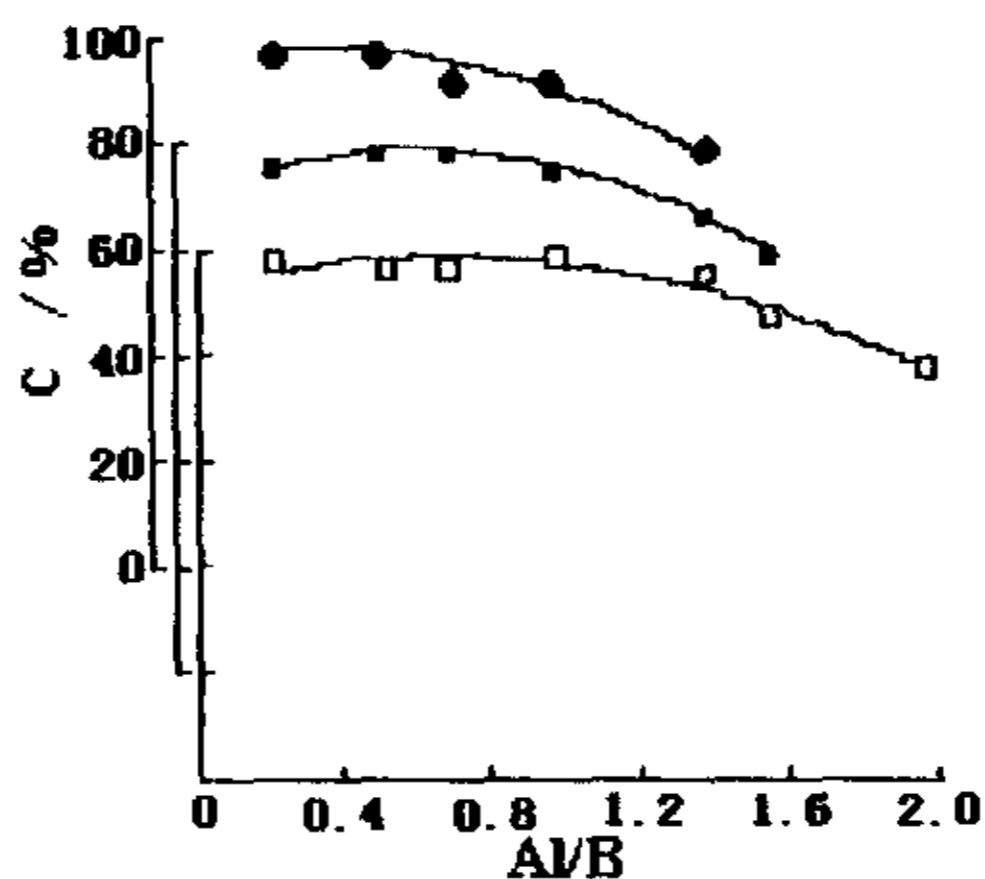


Fig.1-3 Effect of Al/B mole ratio on conversion of monomer (C %) with different Al/Ni mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: ; Ni/Bd=1*10⁻⁴; 2246/B=1

Other conditions are the same as in Fig.1-1

Al/Ni mole ratio: □ 8 ■ 10 ● 14

实验表明, 双酚的加入改善了 B 的分散性, 提高 F 的利用率, 使双酚体系在较宽的 A1/B 比范围内仍能保持较高的聚合活性。

1.2 A1/B 摩尔比

固定 A1/Ni 比, 在不同双酚/B 比下, A1/B 比变化对催化影响如图 1-2; 不同 A1/Ni 比, 相同双酚/B 比下, A1/B 比变化对催化影响如图 1-3。

由图 1-2 和图 1-3 可以看出, 当 A1/B 较小时, 转化率趋于平稳, 而且保持较高的转化率; 而当 A1/B 较大时, 转化率随 A1/B 比的增加而逐渐降低。A1/Ni 比固定时, 随 A1/B 比的提高, 即 B 或 F 的量减少, 造成体系活性中心较少, 所以转化率降低; 当 A1/B 比减小时, B 或 F 的量提高, 保证体系活性中心 F 的用量, 聚合活性提高, 使得转化率基本达到 100%。

1.3 A1/Ni 摩尔比

图 1-3 还表明在相同实验条件下, 固定 Ni/Bd 比和双酚/B 比, 不同 A1/Ni 比对催化活性的影响。当 A1/Ni 比高时, 随 A1/B 比提高, 活性下降是由于过量 A1 消耗了 F, 使活性中心上的 F 量不足; 当 A1/B 比减小时, 即 B 用量提高时, 可保证体系中可供与 Ni 配位的 F 的量; 再加上 Ni 用量一定, A1/Ni 比的减少实际上是 A1 量的降低, 体系中活性中心以 AlF_3 为主, 所以在 A1/Ni 比很小时, 在较高的 A1/B 比下聚合体系仍能保持较高的活性。

1.4 Ni/ Bd 摩尔比

在相同实验条件下, A1/ Bd 比一定, 考察不同 Ni/ Bd 比对高活性 A1/B 比范围的影响, 如图 1-4 所示。随 Ni/ Bd 比的升高, 体系高活性 A1/B 比范围被拓宽了。

Ni 在催化体系中是主催化剂, 直接参与活性中心的形成, 其用量直接影响活性中心浓度, 从而影响聚合转化率^[59]。在 A1、Bd 用量一定的条件下, Ni/ Bd 的提高实际上是 Ni 用量的提高, 体系中活性中心浓度升高, 导致 A1/B 比在很宽的范围内仍能保持较高的活性; 而且随 A1/B 的减少, 体系中可供与 Ni 配位的 F 的浓度增大, 相互

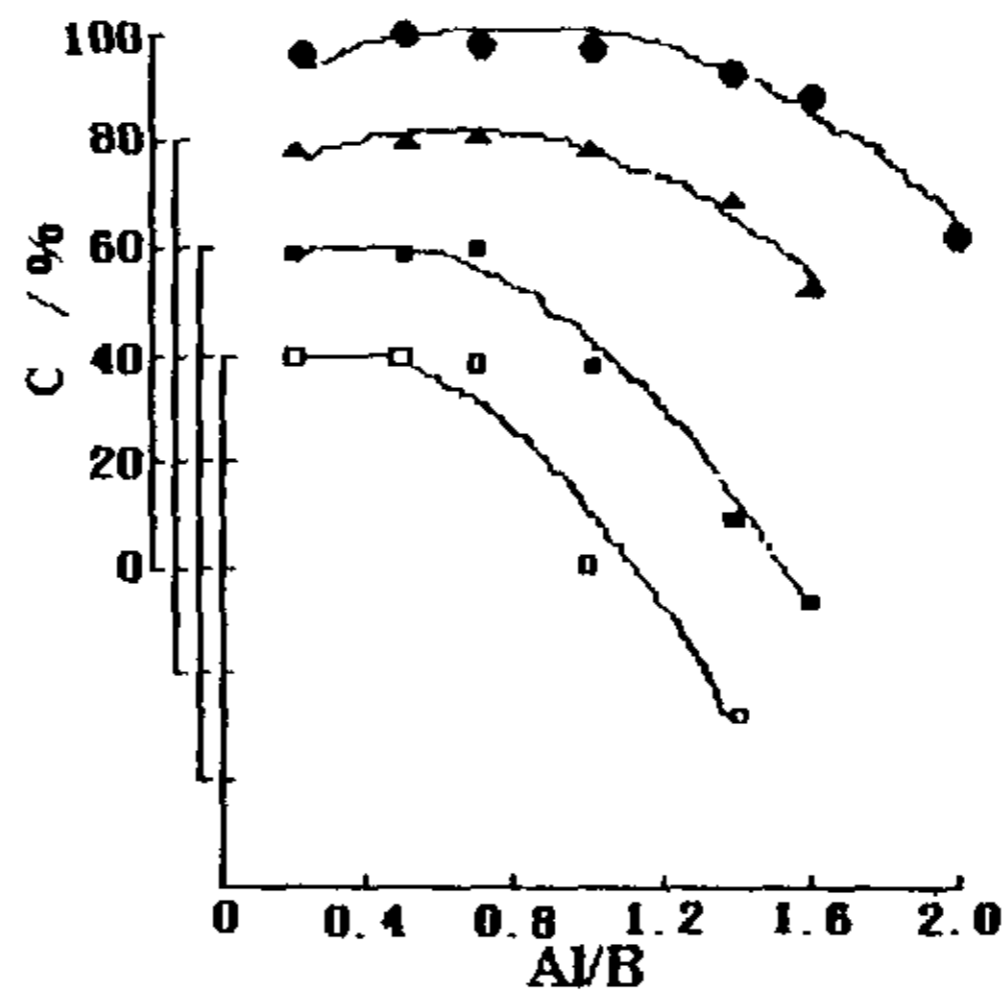


Fig 1-4 Effect of Al/B mole ratio on conversion monomer (C %)

With different Ni/Bd mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: Al/Bd = 4.8×10^{-4} ; 2246/B=1

Other conditions are the same as in Fig. 1-1

Ni/Bd mole ratio: \square 4×10^{-5} \blacksquare 6×10^{-5} \blacktriangle 8×10^{-5} \bullet 1×10^{-4}

碰撞的几率增大。并且由于活性中心是由多个 F (2-3 个) 与 1 个 Ni 配位^[7], 因而根据质量作用定律, Al/B 比的降低远比单纯升高 Ni/Bd 比时对催化活性提高的贡献要大, 因此催化活性随 Ni/Bd 比的升高的幅度是随着 Al/B 的减少而增大的。

本实验条件下, 该体系适宜的 Ni/Bd 比范围为大于 6×10^{-5} 。

2. Ni-Al-B 双酚体系分子量的考察

2.1 Al/B 摩尔比

Al/B 比是控制体系中聚合物分子量的关键因素, Al/B 的大小直接影响活性中心上 F 的状态及数量^[6]。

固定 Al/Ni、Ni/Bd 比, 考察 Al/B 比的变化对体系分子量的影响, 如图 2-1。

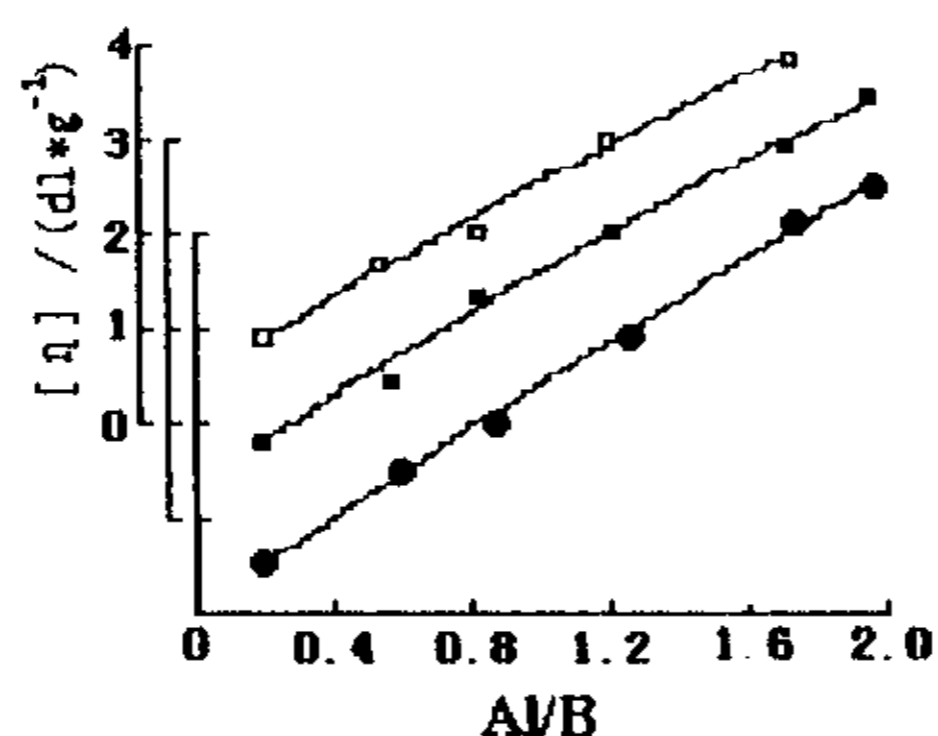


Fig.2-1 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different Al/Ni mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: Ni/Bd= $1 \cdot 10^{-4}$;

2246/B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

Al/Ni mole ratio: \square 8 \blacksquare 10 \bullet 14

实验发现,随 Al/B 比的提高,体系聚合物分子量逐渐增大。Al/B 比增大即是 F/Al 比的减少,体系中主要存在含 F 较少的活性中心,链转移反应速率变小,活性链寿命延长,造成聚合物特性粘数变大;另一方面,活性中心上 F 原子数目的多少也是决定链转移快慢的关键,随着 Al/B 比的增大,B 浓度减少,也就是 F 原子数目的减少,活性链向 B 的链转移减弱,因而 $[\eta]$ 随 Al/B 比的增大而增加。

2.2 Al/Ni 摩尔比

图 2-1 还看出, Ni/Bd 比不变, Al/Ni 比对聚合物分子量的影响。Al/Ni 比改变对聚合物的影响不大。因为在总 Ni 量一定时, Al/Ni 比的提高实际上是 Al 用量的提高,在相同 Al/B 比下进行讨论, Al、B 用量均相应变大,即 Al/B 摩尔比是相同的, F 原子数目的增多没使 AlF_3 、 $AlF(i-Bu)_2$ 、 $AlF_2(i-Bu)$ 之间的比例发生变化,活性中心的结构没有改变,从而对聚合物分子量的变化影响不大。

2.3 双酚/B 摩尔比

通过双酚/B=1、双酚/B=0 的对比实验和双酚/B 比的变化考察聚合物分子量的变化,如图 2-2、图 2-3。

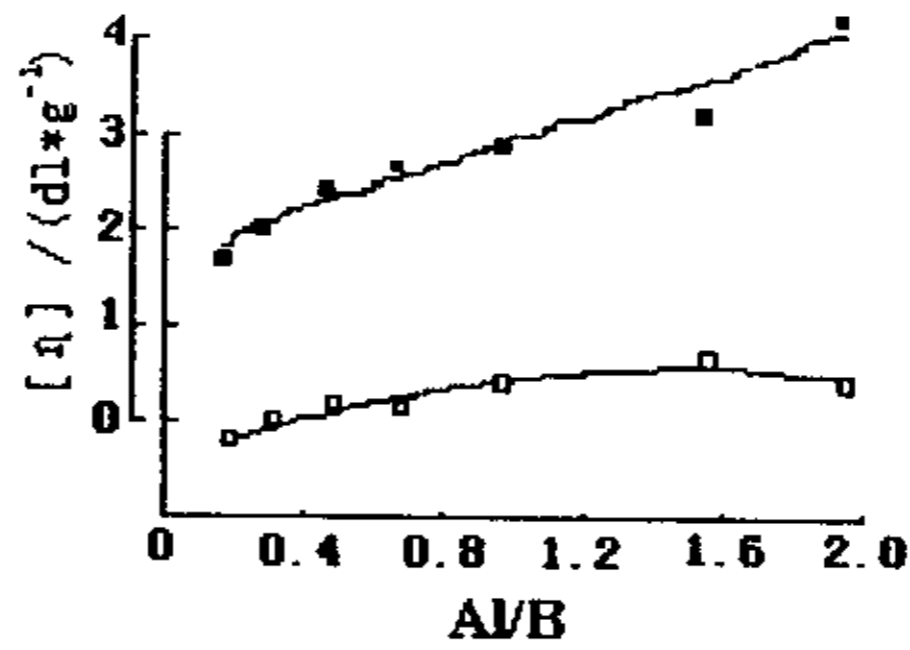


Fig.2-2 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different 2246/B mole ratio in Ni-Al-B-2246 system
 Polymerization condition: Ni/Bd= $1 \cdot 10^{-4}$; Al/Ni=8

Other conditions are the same as in Fig.2-1

2246/B mole ratio: \square 0 \blacksquare 1

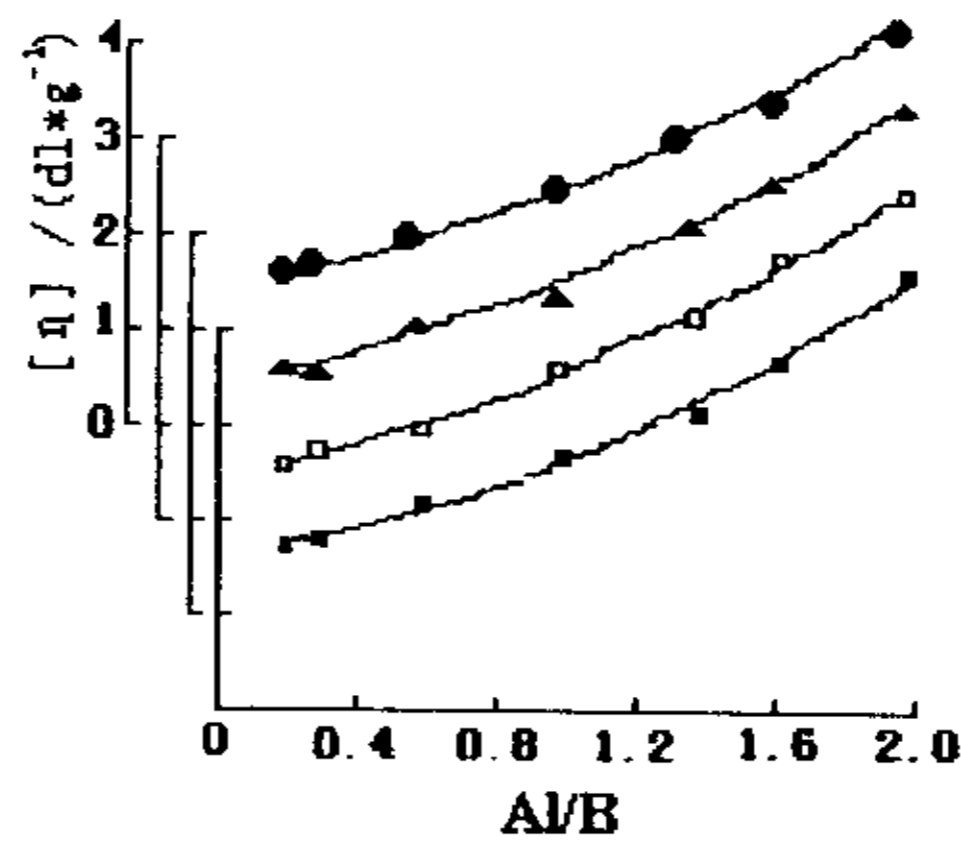


Fig.2-3 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different 2246/B mole ratio in Ni-Al-B-2246 system
 Polymerization condition: Ni/Bd= $1 \cdot 10^{-4}$; Al/Ni=8

Other conditions are the same as in Fig.2-1

2246/B mole ratio: \bullet 0.9 \blacktriangle 0.7 \square 0.5 \blacksquare 0.3

结果表明，双酚体系聚合物的分子量比稀 B 单加体系的分子量大，双酚的加入使体系 $[\eta]$ 随 Al/B 增大的幅度变大。原因同样是双酚的加入改善 B 组分在催化体系中的溶解和分散，拓宽了 Al/B 比变化范围。

2.4 Ni/Bd 摩尔比

在相同实验条件下，考察 Ni/Bd 比的变化对 $[\eta]$ 的影响，如图 2-4。

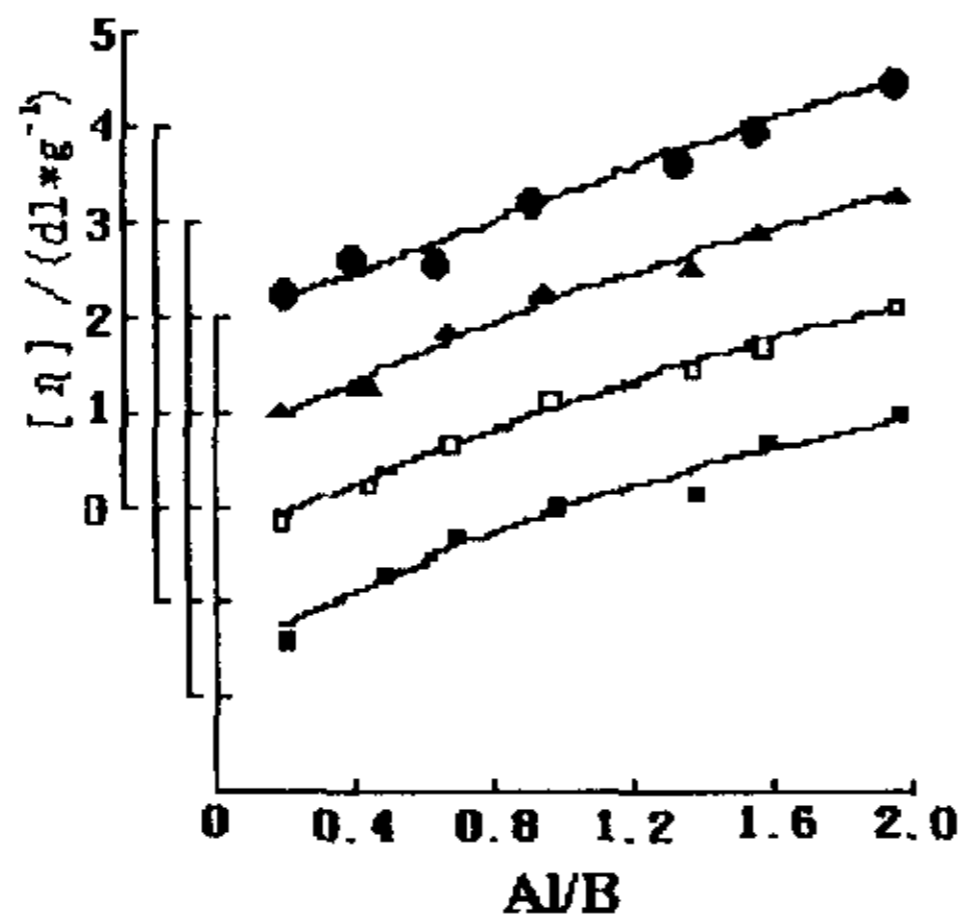


Fig.2-4 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different Ni/Bd mole ratio in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: $Al/Bd = 4.8 \cdot 10^{-4}$;

Other conditions are the same as in Fig.2-1

Ni/Bd: ● $1 \cdot 10^{-4}$ ▲ $8 \cdot 10^{-5}$ □ $6 \cdot 10^{-5}$ ■ $4 \cdot 10^{-5}$

实验结果表明,在同一 Al/B 比下, $[\eta]$ 随 Ni/Bd 比的增加而缓慢降低。在 Al 量一定时, Ni/Bd 的增大实际上是 Ni 用量的提高,体系活性中心浓度增大,在单体浓度一定的情况下造成聚合物分子量降低。Ni/Bd 比的变化对聚合物特性粘数的影响不如 Al/B 比变化对特性粘数的影响明显,说明了活性中心浓度不是影响聚合物分子量的主要因素。

2.5 Ni-Al-B-双酚体系的凝胶含量

高分子聚合反应或交联支化反应形成的三维网状聚合物在某些特定条件下已产生凝胶。在工业生产中,它们覆盖在聚合反应器的器壁上,与单体长时接触即形成挂胶,最后使聚合反应器无法正常运行。设备内凝胶含量的增加,影响了聚合物的均匀性和产品特性,所以将凝胶含量控制最低限度对工业生产意义重大。

在同样的聚合条件下,进行稀 B 单加体系和双酚体系凝胶含量的对比实验,将聚合产物用吊网法测定其凝胶含量,列于表 2-1。

Tab 2-1 Comparison of gel content

Al/B 比	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
稀 B 单加 体系 (%)	0.24	0.60	0.52	0.59	0.81	1.25
双酚体系 (%)	0.27	0.47	0.30	0.59	0.68	0.95

Polymerization conditions: Ni/Bd=1*10⁻⁴; Al/Ni=8

2246/B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

三 Ni-Al-B-双酚体系聚合动力学

3.1 动力学曲线

体系在固定个别催化剂配比的条件下，考察不同聚合温度下丁二烯聚合的动力学行为，如图 3-1 所示。[M_p]表示在聚合时间 t 内聚合物的浓度（用单体摩尔数计算），[M_p]与他的关系用公式表示为：

$$[M_p] = \int_0^t R_p dt \tag{1}$$

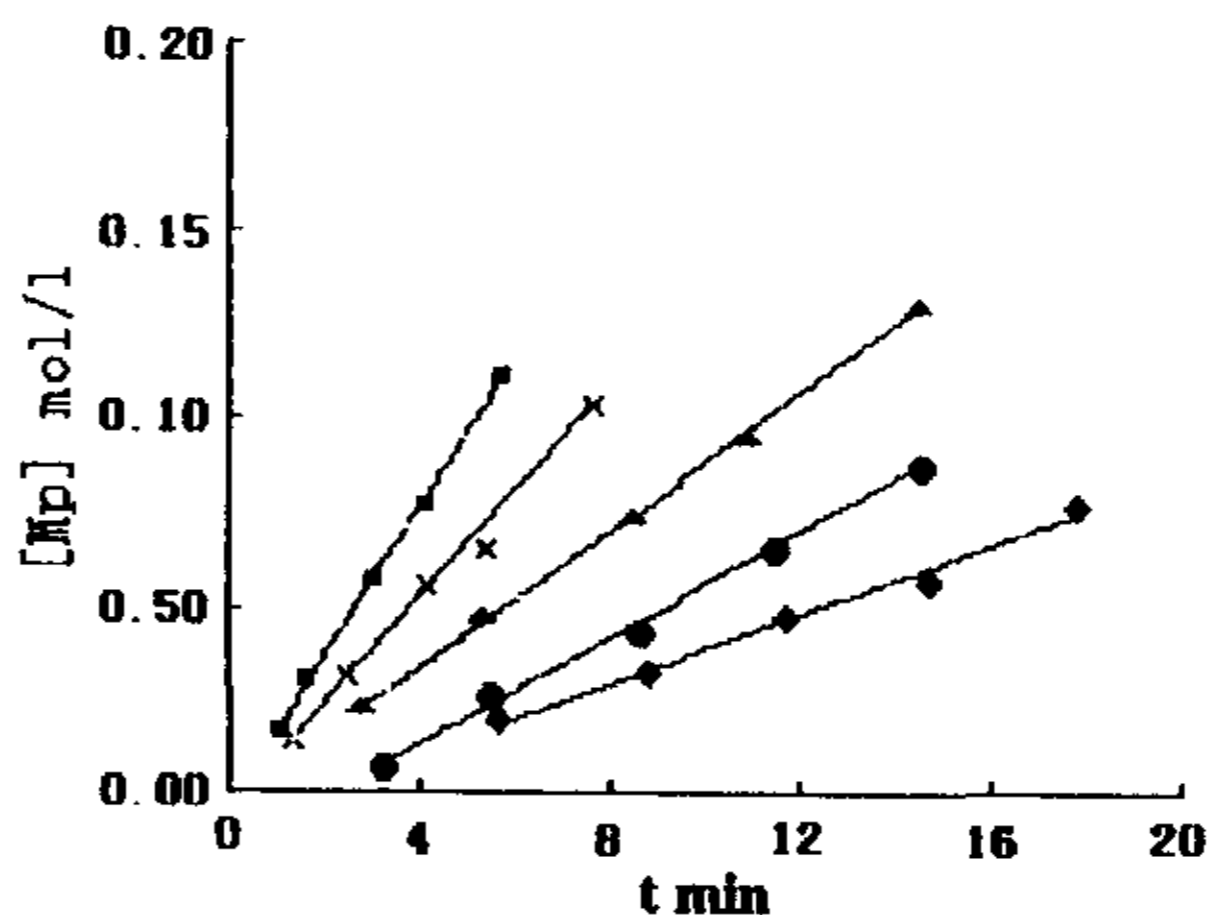


Fig.3-1 Polymerization time-polymer concentration kinetics curves in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization condition: Al/Ni=8 ; Ni/Bd=1*10⁻⁴

Al/B=1; 2246/B=1; [Bd]=14g/100ml

T(°C): ♦ 20 ● 30 ▲ 40 × 50 ■ 60

由该图可以看出, 聚合有诱导期存在, 且随温度的升高, 诱导期缩短。

根据 Kagiya 等的定义, 稳态聚合为活性链浓度保持为常数的聚合过程。由聚合物产量 $[M_p]$ 与时间 t 作图得直线为稳态, 得曲线为非稳态。从图 3-1 可以看出, 在 20-50°C 范围内, 转化率在 40% 以下, 各相应动力学曲线均为直线, 说明此条件为稳态阶段; 此阶段随温度的升高而缩短。在该区域内可按稳态处理。这时 (1) 式就变为:

$$[M_p] = R_p \cdot t \quad (2)$$

实验证实了本体系在低转化率阶段为稳态聚合, 而当时反应达到一定转化率之后, 由于单体浓度的降低、胶液粘度增大妨碍了单体分子扩散等因素, 而导致稳态阶段的结束。本动力学研究仅限于反应初期的稳态阶段。若按健谷勤^[62]的动力学处理, Ni—Al—B—双酚催化剂体系在聚合初期属快引发、稳态、逐步增长、无终止的类型。

3.2 聚合速率方程

3.2.1 单体的反应级数

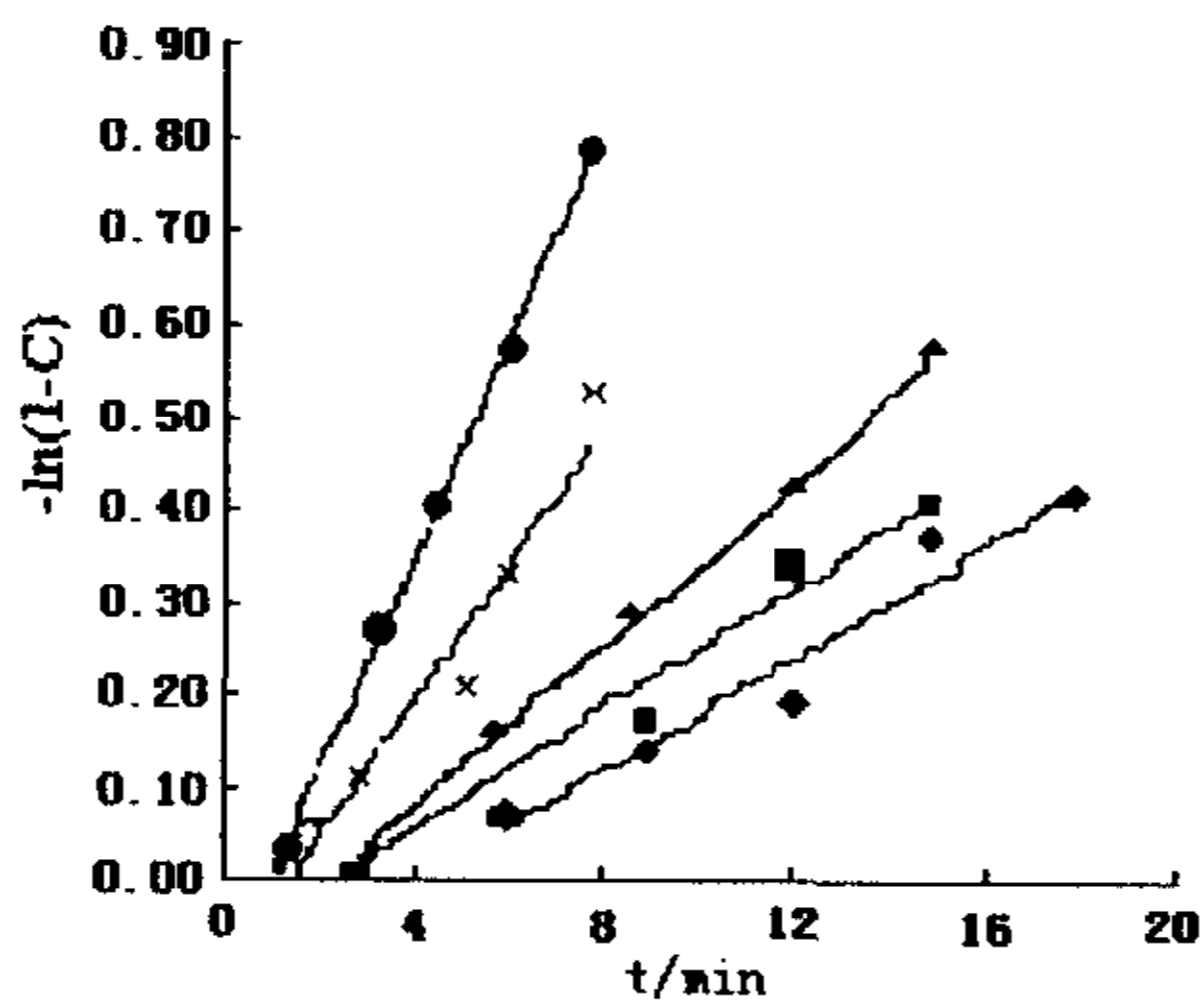


Fig.3-2 The effect of temperature on $-\ln(1-C)$ in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization conditions are the same as in Fig.3-1

T(°C): \blacklozenge 20 \blacksquare 30 \blacktriangle 40 \times 50 \bullet 60

丁二烯的聚合速率可表达为:

$$-d[Bd]/dt = K_p [C^*] [Bd]^n \quad (3)$$

式中 K_p 为链增长速率常数； $[C^*]$ 为活性中心浓度； n 为单体的反应级数。健谷勤^[10]指出，对快引发、稳态、逐步增长、无终止的聚合反应，忽略活性链间的聚合反应，在聚合反应初期有：

$$K = K_p [C^*] \quad (4)$$

则有：

$$-d[Bd]/dt = K[Bd]^n \quad (5)$$

式中 K 称为表观速率常数。假设单体的反应级数为 1，即 $n=1$ ，式(5)变为

$$d[Bd]/dt = K[Bd] \quad (6)$$

式(6)积分得

$$-\ln(1-C) = K \cdot t \quad (7)$$

式中 C 表示单体的转化率。以 $-\ln(1-C)$ 对 t 作图得图 3-2。固定各催化剂配比，在不同聚合温度条件下， $-\ln(1-C)$ 与 t 均呈良好的线性关系，这表明上述假定 $n=1$ 是正确的，即聚合速率对单体浓度呈一级关系。

由图 3-2 中直线的斜率可求出各温度下的表观速率常数 K ，其数值列于表 3-1。

Table 3-1 The values of K at different temperature

T (°C)	20	30	40	50	60
$K \cdot 10^2$ (分 ⁻¹)	2.91	3.36	4.43	7.28	13.15

3.2.2 表观速率常数与聚合温度

不同聚合温度下的 $[M_p]$ 与 t 的关系如图 3-1 所示，随温度升高，聚合速率加快，但稳态期缩短。这说明升高温度使各基元反应速率提高，单位时间内生成的活性中心数目增多，但同时单位时间内活性中心失活也相应加快。

表 3-1 列出了不同聚合温度下的表观速率常数 K 值。可见，在相同的聚合条件下，表观速率常数 K 值随聚合温度升高而迅速增大。

在稳态阶段，聚合温度的升高使各基元反应的速率增快，单体

的活化分子数及生成的活性中心数目均增多，单位时间内的有效碰撞次数增多，反应速率加快，及表观速率常数增大。

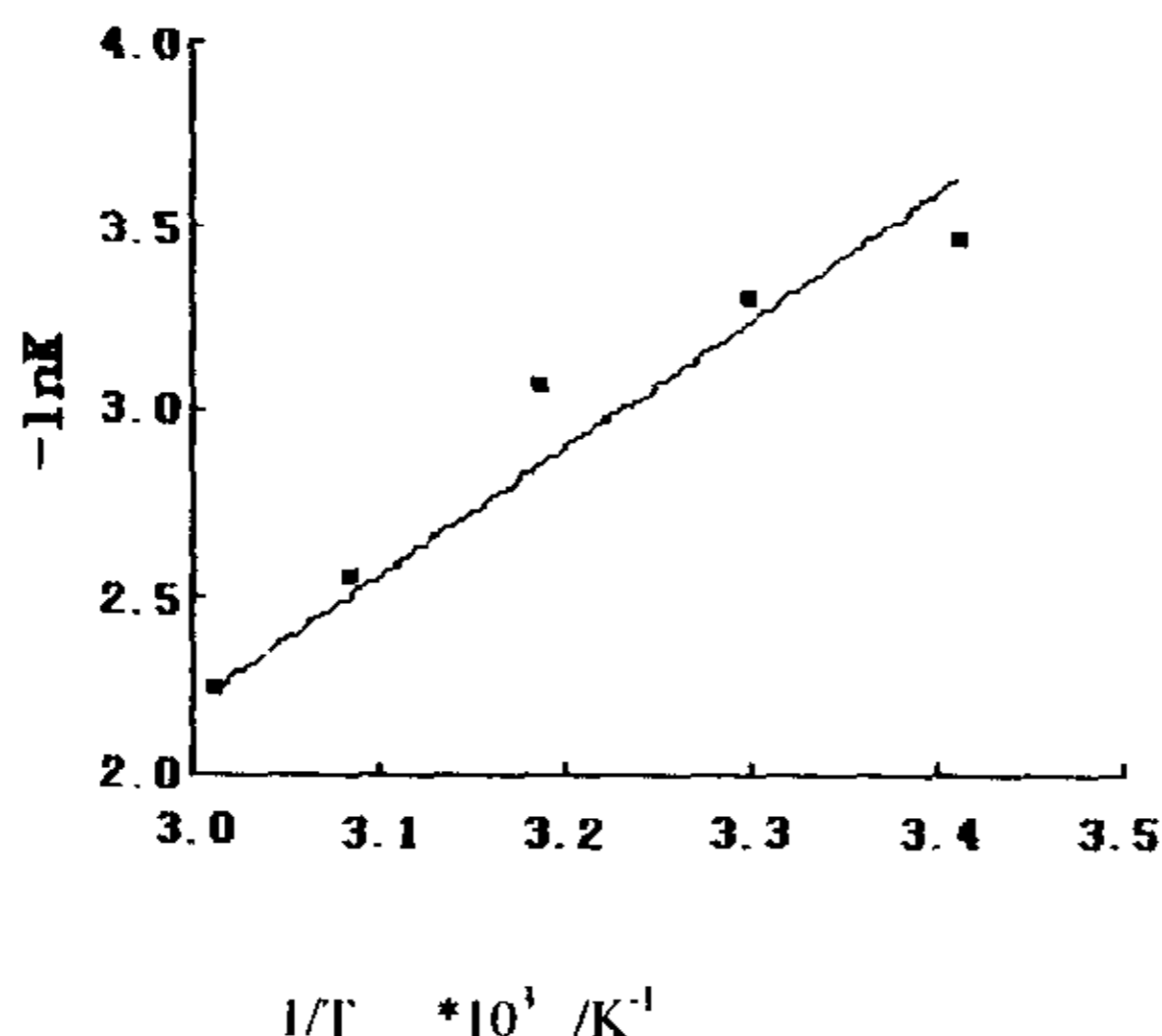


Fig.3-3 Arrhenius relationship in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization conditions are the same as in Fig.3-1

表观速率常数与聚合温度的关系一般符合 Arrhenius 公式：

$$K=A\exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

两边取对数得：

$$-\ln K = -\ln A + E_a/RT \quad (9)$$

式中 K 为表观速率常数， A 为指前因子， E_a 为表观活化能， R 为理想气体普适常数。利用表 3-1 中的数据，以 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图（见图 3-3）。由直线的斜率和截距分别求得本体系的表观活化能和指前因子，即 $E_a=28.7$ 千焦/摩尔， $A=0.1$ 分⁻¹。本体系活化能比铜体系（71.5 千焦/摩尔）^[63] 低得多，因此 Ni—Al—B—双酚体系需要较低的聚合温度，这在工业生产中是十分有利的。一方面，较低的活化能使体系易于引发，反应速率加快，聚合温度较低，从而可以节约能耗，减少副反应的发生；另一方面，由于表观活化能较小，聚合反应对温度变化不敏感，因而当聚合釜内因传热困难而温度升高时，聚合反应所受的影响较小，聚合反应较平稳。

3.3 聚合度

在 Kagiya 的理论中聚合度是具有动力学特征的量，由它可以推

测聚合过程的基元反应。

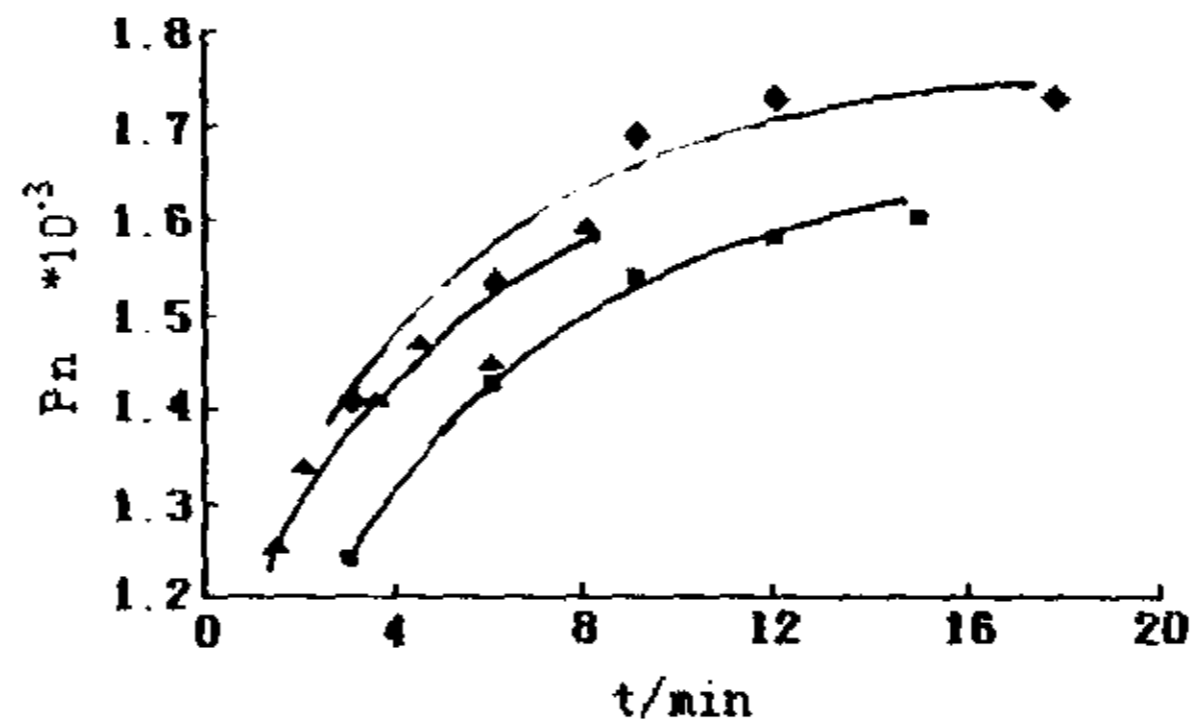


Fig.3-4 Polymerization time-polymer degree curves with different temperature in Ni-Al-B-2246 system
Polymerization conditions are the same as in Fig 3-1

T(°C): ■ 20 ▲ 40 ◆ 60

在不同聚合温度下，聚合度 P_n 对聚合时间 t 作图（图 3-4），由图中曲线可以看出聚合初期接近直线，后期逐渐弯曲。实验表明本体系属快引发，单基终止^[61]的类型，根据健谷勤动力学公式^[65]，聚合度 P_n 可以表示为：

$$P_n = \frac{\int_0^t R_p dt}{\int_0^t R_i dt + \int_0^t R_{tr} dt} \quad (10)$$

其中 R_p , R_i , R_{tr} 分别是链增长，链引发及总的链转移反应速度。由于聚合初期体系处于稳态阶段，所以（10）式变为：

$$P_n = \frac{R_p t}{[C^*] + \int_0^t R_{tr} dt} \quad (11)$$

式中 $[C^*]$ 是活性中心浓度， R_p 与 $[C^*]$ 均为常数。

由（11）式看出，在等速率聚合阶段，当 R_{tr} 小到可以忽略时， P_n 与 t 成线形关系，这与图 3-4 中的直线部分相对应。假设本体系聚合初期具有转化率较低、等速率聚合、无链转移等特征。随聚合时间的延长，活性链增长到一定程度，达到非等速聚合阶段，假设链转移 R_{tr} 存在不能忽略。由于链转移的存在将会导致聚合度的下降，这从图 3-4 中的曲线部分得到反映，随 t 的增加， P_n 呈下降趋势，

同时也反过来证明了假设是正确的。由此可见，本体系转化率达到一定程度以后，存在链转移，是非等速聚合阶段。

3.4 动力学参数的测定

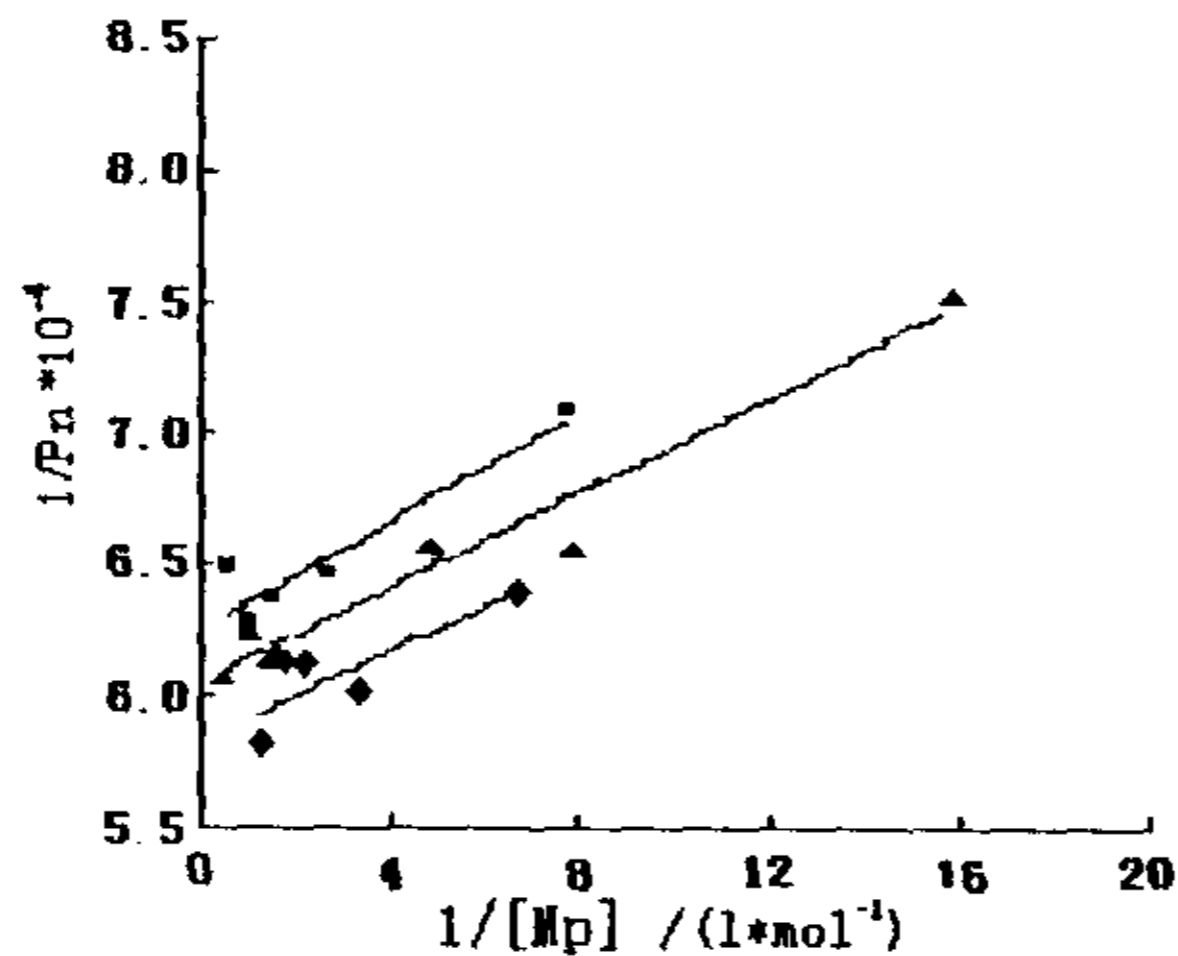


Fig.3-5 Relationship between $1/[M_p]$ and $1/P_n$ with different temperature in Ni-Al-B-2246 system

Polymerization conditions are the same as in Fig.3-1

$T(^{\circ}\text{C}): \diamond 20 \quad \triangle 40 \quad \blacksquare 60$

催化剂利用率、活性中心浓度是表征催化体系活性的重要参数。这两个参数可用动力学方法测定。

3.4.1 催化剂利用率

设 B 为聚合体系中单位体积内总的链转移次数，则单位体积内生成的聚合物分子数为 $[C^*] + B$

因此平均聚合度为

$$P_n = \frac{[M_p]}{[C^*] + B} \quad (12)$$

其倒数可表示

$$\frac{1}{P_n} = \frac{[C^*]}{[M_p]} + A \quad (13)$$

其中 $A = B/[M_p]$ ，在一定条件下可近似为常数。将 $[C^*] = f[Ni]_0$ 代入(13)式，得

$$\frac{1}{P_n} = \frac{f[Ni]_0}{[M_p]} + A \quad (14)$$

以 $1/P_n$ 对 $1/[M_p]$ 作图 (如图 3-5), 由斜率可以求得催化剂利用率 f 。由图 3-5 求得在 20-60°C 范围内, f 在 7.3%-10.0% 之间变动, 因此, 催化剂利用率受温度的影响不大。Ni—Al—B—2246 体系催化剂利用率比钼体系 (4%) 高出, 与醇体系 (10.5)^[60] 相似。

3.4.2 活性中心浓度

根据已求出的催化剂利用率 f , 可以由 $[C^*]=f[Ni]_0$ 公式直接计算活性中心浓度 $[C^*]$ 。求得在 20-60°C 范围内, $[C^*]$ 约为 $1.89 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。

另外, $[C^*]$ 也可以由实验方法直接测定。文献^[66] 有下式

$$\frac{[M_p]}{P_n} = [C^*] + A[M_p] \quad (15)$$

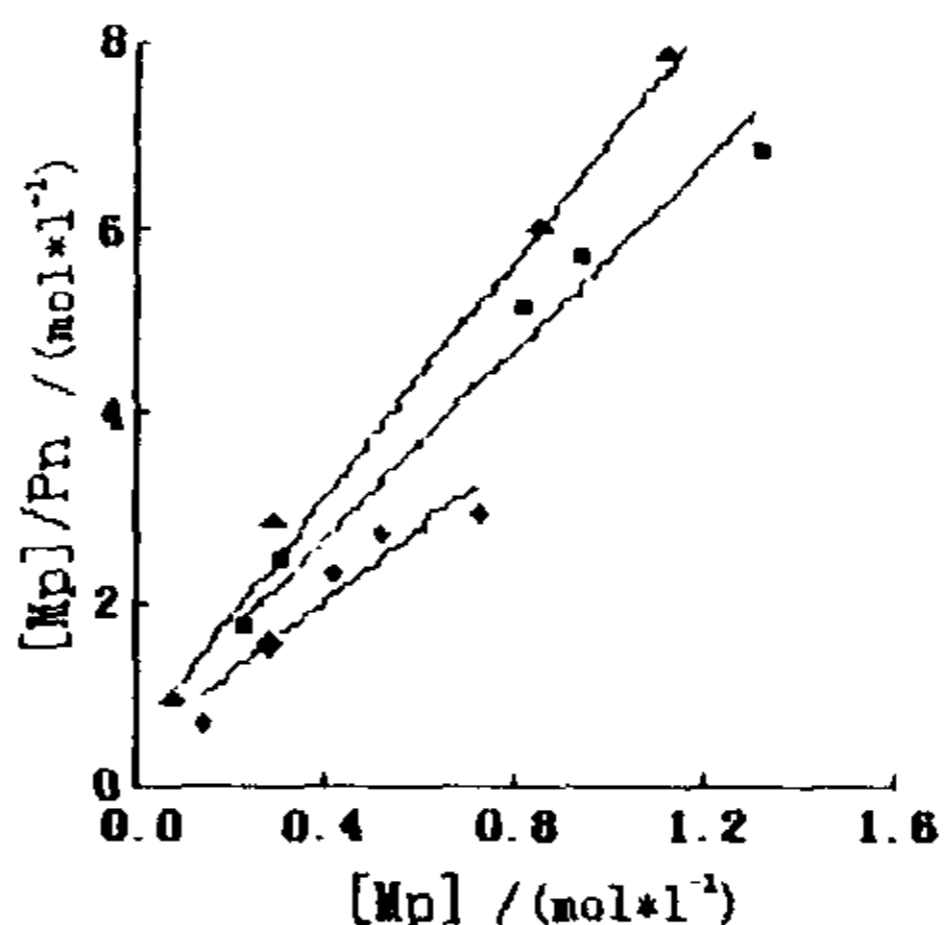


Fig.3-6 Relation between $[M_p]$ and $[M_p]/P_n$ with different temperature in Ni-Al-B-ROH system

Polymerization conditions are the same as Fig 3-1

T(°C): \blacklozenge 20 \blacktriangle 40 \blacksquare 60

以 $[M_p]/P_n$ 对 $[M_p]$ 作图 (如图 3-6), 截距即为 $[C^*]$ 。用此法求得 $[C^*]$ 为 $1.21 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 该值低于直接计算值, 可能与部分增长链在低聚合度时终止有关。由图 3-6 可以看出, 不同温度下的直线截距基本相同, 表明活性中心浓度与温度关系不大, 这与催化剂利

用率受温度的影响不大是一致的。

已知活性中心浓度 $[C^*]$ ，根据 $K_p = K_p[C^*]$ ，可计算出链增长速率常数 K_p ，其值列于表3-2。如表所示， K_p 值随温度升高而增加。

Table 3-2 The values of K_p at the different temperature

T (°C)	20	30	40	50	60
$K_p 10^{-3}$ (1/mol.min)	1.54	1.78	2.34	3.85	6.96

四 Ni-Al-B-(双酚+醇)体系聚合条件对催化活性的影响

4.1 双酚/醇摩尔比

在相同实验条件下，固定Al/Ni比、Ni/Bd比，做双酚/B=1，醇/B=1和稀B单加对比实验，如图4-1，图4-2；并在同样条件下，保持(双酚+醇)/B=1，考察双酚/醇比对催化活性的影响，如图4-3。

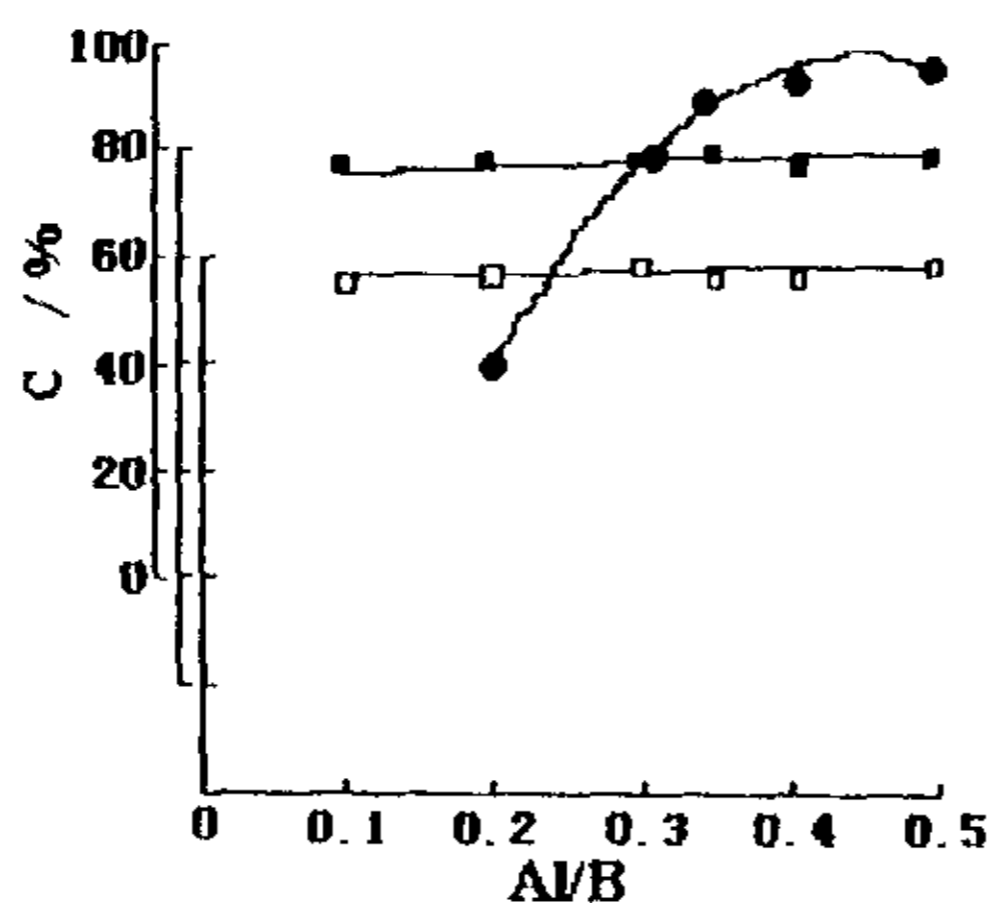


Fig.4-1 Effect of Al/B mole ratio on C(%) with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd= 1×10^{-4} ;

(2246+ROH)/B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

2246/ROH: ■ 1/0 □ 0/0 ● 0/1

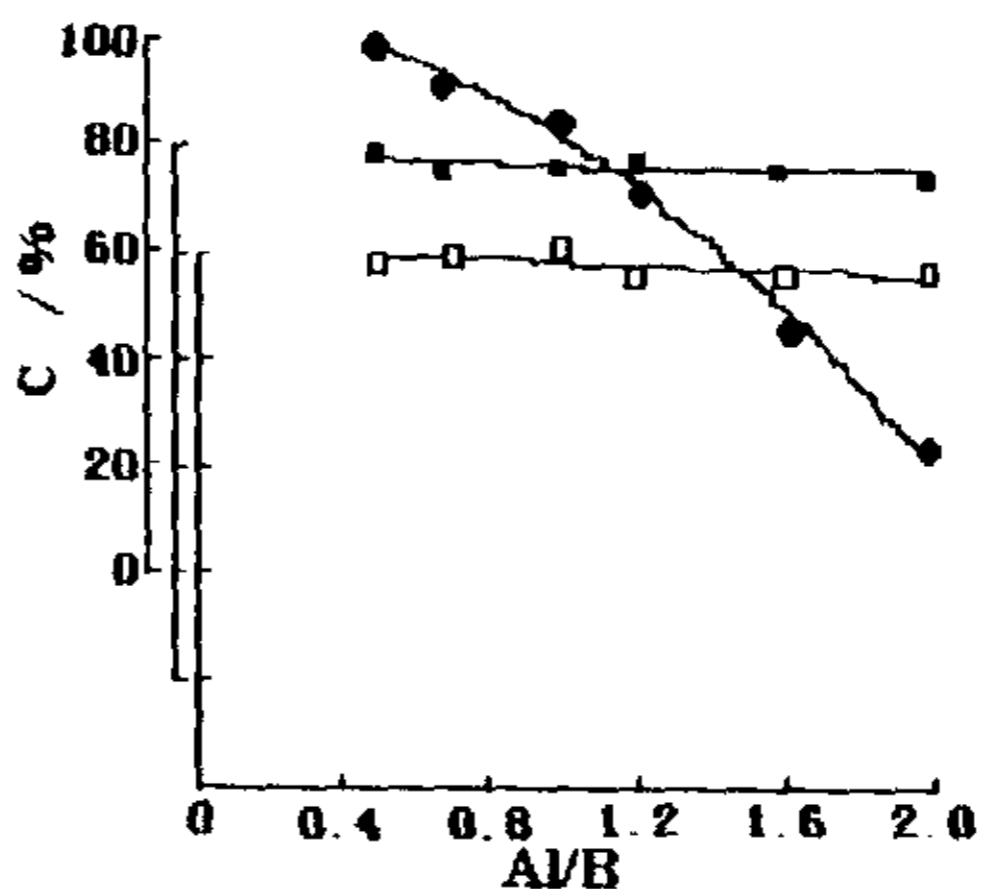


Fig 4-2 Effect of Al/B mole ratio on C(%) with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴ ;

Other conditions are the same as in Fig 4-1

2246/ROH: ● 1/0 ● 0/0 □ 0/1

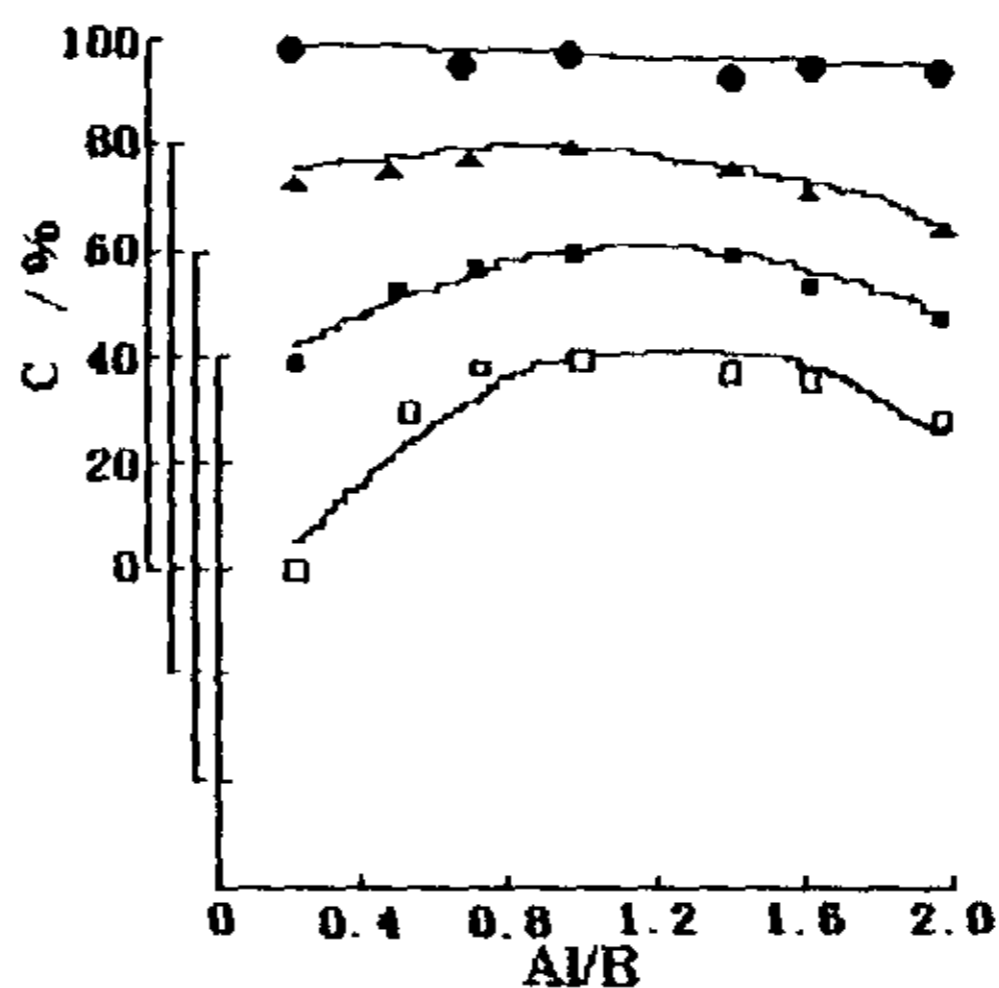


Fig 4-3 Effect of Al/B mole ratio on C(%) with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴ ;

Other conditions are the same as in Fig 4-1

2246/ROH: ● 100/0 ▲ 80/20 ■ 50/50 □ 30/70

实验表明，双酚体系在较宽 Al/B 比范围内有较高的转化率，醇体系在 Al/B 大于 0.3 的较宽范围也有较高转化率，两者都能起到增

溶作用,提高F的利用率;双酚与醇混合体系也能拓宽A1/B比,使体系保持较高的转化率。在较高A1/B比时,双酚/醇比对体系活性聚合催化影响不大;而在较低A1/B比(A1/B<0.3时),随双酚/醇比的减少,体系中醇的绝对量提高,主要起终止作用,体系的催化活性有所降低。

4.2 A1/B 摩尔比

图4-1和图4-2还显示出,在同一条件下,Ni-A1-B-双酚体系、Ni-A1-B-醇体系和稀B单加体系在较低或较高A1/B比时的聚合催化活性不同。

传统的稀B单加体系在较低A1/B比或不太高的A1/B比(A1/B<1.0)时体系保持较稳定的较高转化率,当A1/B>1.0时随A1/B比的提高,也就是B用量的减少,体系不能提供足够的与Ni配位的F,活性中心下降而使转化率急剧下降。醇体系当A1/B比>0.3时转化率趋于平稳并保持较高的转化率;而当A1/B<0.3时转化率急剧下降,这与文献的结论一致。其原因是,在A1/B比较大时醇较少地加入可改善B的分散性;A1/B比较小的情况下醇的加入量超过某一临界值对聚合反应主要起终止作用。在A1、Ni用量一定的条件下,A1/B比的改变实际上是B用量的变化,B用量较多即体系F用量较大,活性中心以 AlF_3 为主要成分,所以体系保持较高的聚合活性,转化率均接近100%。随A1/B比的降低,从0.3到0.1,B用量明显增大,也就是体系中F的浓度明显提高,而在A1用量一定的情况下, AlF_3 活性中心达到极值,过量的F并未参与活性中心的形成;另一方面,在A1/B<0.3后,催化体系中稀B用量大增,造成醇在体系中的绝对量提高,使它的终止作用起到主要地位,导致聚合体系随着醇绝对量的增加而急剧下降。而在较宽的A1/B比范围内(A1/B从0.2到2.0),双酚体系都能平稳的较高的转化率,这区别与醇体系和稀B单加体系。

4.3 A1/ Ni 摩尔比

图4-4考察了(双酚+醇)/B=1、双酚/醇=80/20时不同A1/ Ni

比对高活性 A1/B 比范围催化活性的影响。结果表明，随着 A1/ Ni 比的降低，高活性 A1/B 比的范围变宽了。可见，双酚、醇共混体系对 B 的增溶效果也非常明显，提高了 F 的利用率；另一方面，Ni 用量一定时，A1/Ni 比降低实际是 Al 用量减少，体系活性中心以 $AlEt_3$ 为主，从而体系在较高 A1/B 比范围内也能保持较高的聚合活性，这同前面讨论的双酚体系相同，即 A1/ Ni 比的变化对两体系的影响在高活性 A1/B 比范围内是一样的。

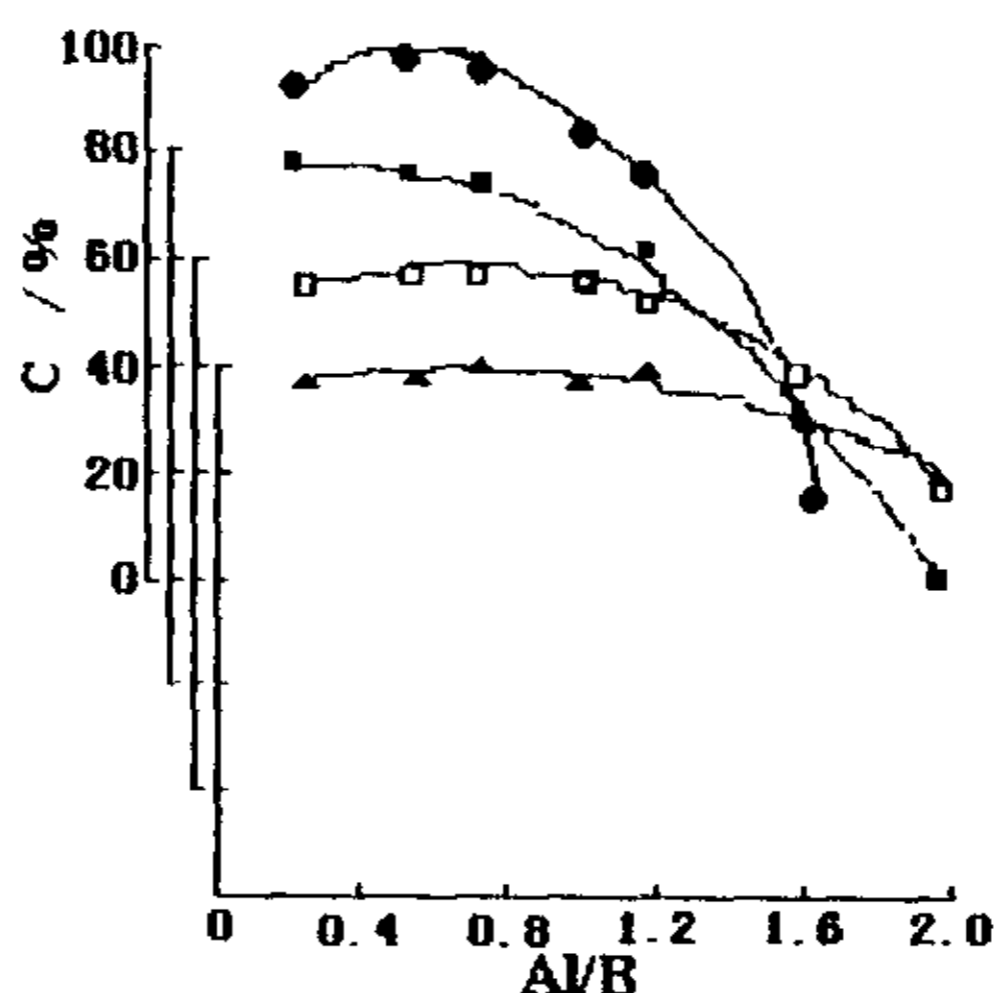


Fig 4-4 Effect of Al/B mole ratio on C(%) with different Al/Ni mole ratio in Ni-Al-B-2246+ROH system
 Polymerization condition: Ni/Bd= $1 \cdot 10^{-4}$; 2246/ROH=80/20
 Other conditions are the same as in Fig.4-1
 Al/Ni: \blacktriangle 8 \square 10 \blacksquare 12 \bullet 14

4.4 Ni/ Bd 摩尔比

固定 A1/Bd 比，在相同条件下，考察 (双酚+醇)/B=1、双酚/醇 = 80/20 时不同 Ni/ Bd 比对高活性 A1/B 比范围的影响，如图 4-5。

实验表明，同 A1/ Ni 比对两体系的影响一样，Ni/ Bd 比对双酚、醇共混体系的影响和对双酚体系的影响一样，随 Ni/Bd 的升高，

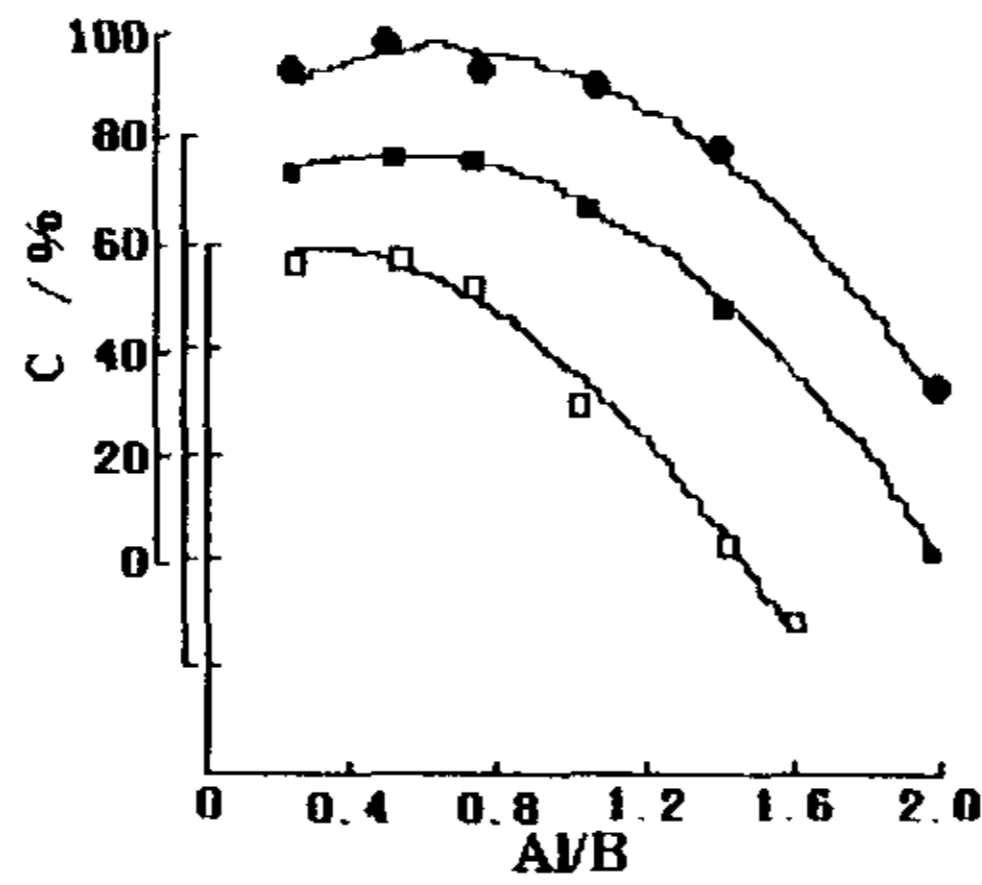


Fig 4-5 Effect of Al/B mole ratio on C(%) with different Ni/Bd mole ratio in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization condition: Al/Bd = 4.8×10^{-4} ; 2246/ROH=80/20

Other conditions are the same as in Fig 4-1

Ni/Bd: ● 1×10^{-4} ■ 8×10^{-5} □ 6×10^{-5}

体系高活性 Al/B 比范围被拓宽了。在 Al、Bd 用量一定时，Ni/Bd 的升高实际上是 Ni 用量的增大，体系活性中心浓度提高，导致在 Al/B 比较宽的范围体系仍保持较高的活性。

五 Ni-Al-B-(双酚+醇)体系分子量的考察

5.1 双酚/醇摩尔比

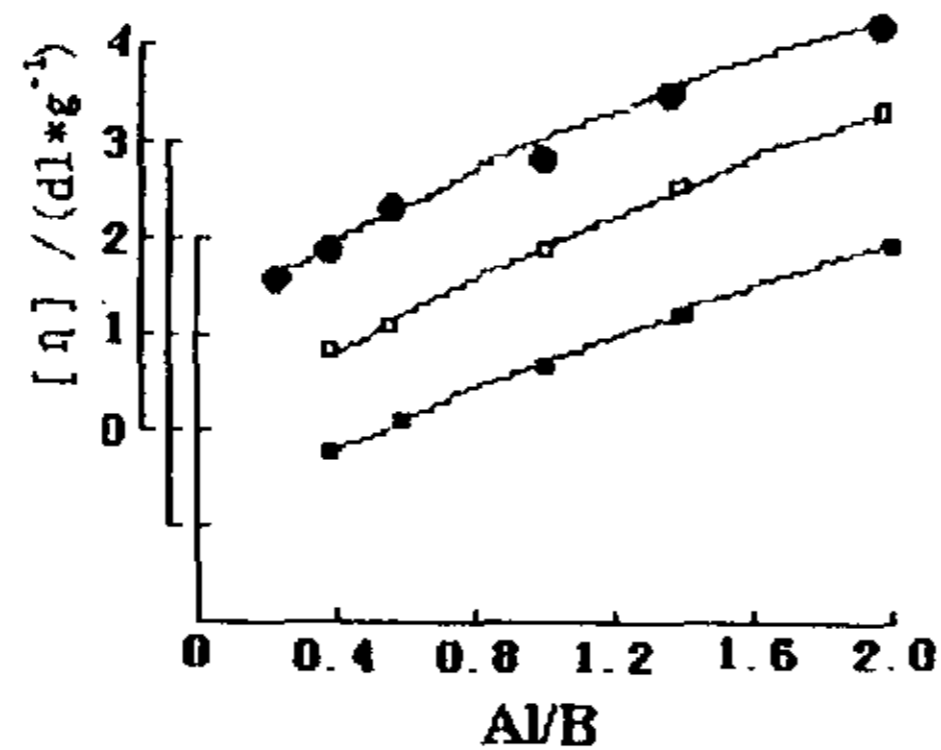


Fig 5-1 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246 +ROH system

Polymerization condition: Ni/Bd- 1×10^{-4} ; Al/Ni=8;

(2246+ROH)/B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

2246/ROH: ● 1/0 □ 0/0 ● 0/1

相同条件下的对比实验（如图 5-1、图 5-2）和双酚/醇比变化（图 5-3）考察了对聚合体系产物特性粘数的影响。

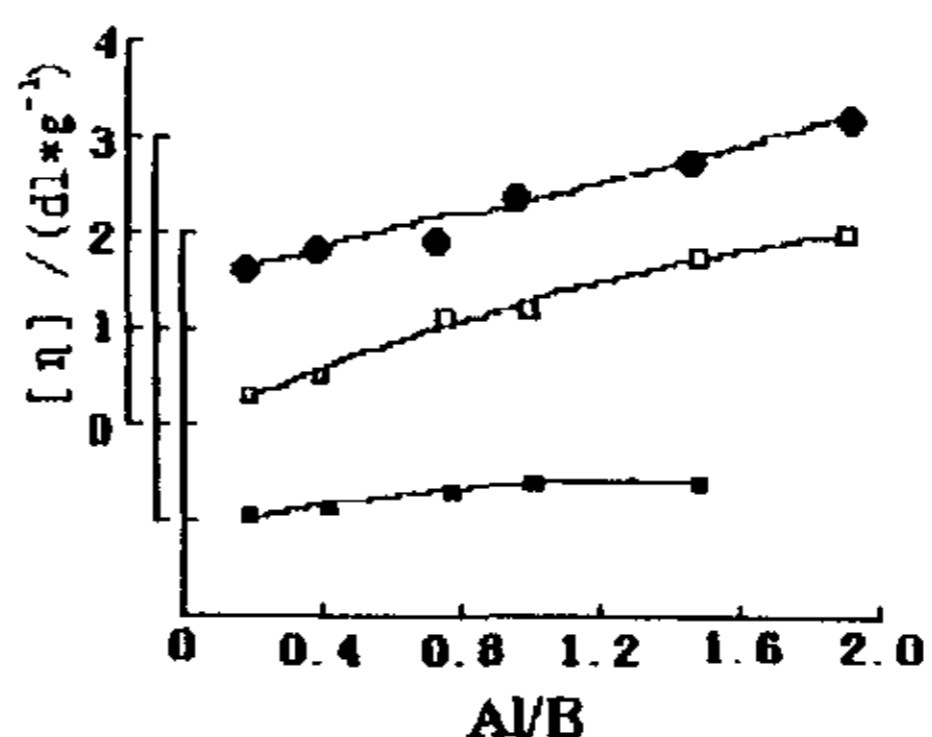


Fig.5-2 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246 +ROH system

Polymerization condition: Ni/Bd= 1×10^{-4} ; Al/Ni=8;
(2246+ROH) /B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

2246/ROH: ● 1/0 ■ 0/0 □ 0/1

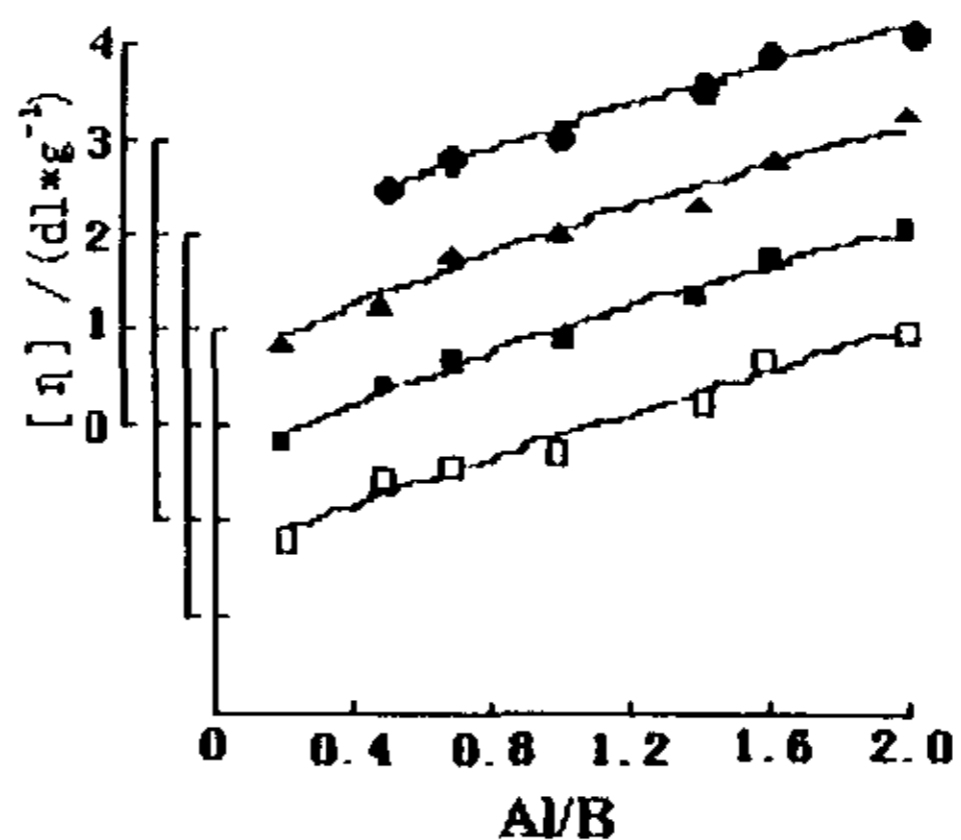


Fig 5-3 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with different 2246/ROH mole ratio in Ni-Al-B-2246 +ROH system

Polymerization condition: Ni/Bd= 1×10^{-4} ; Al/Ni=8;
(2246+ROH) /B=1; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

2246/ROH: □ 100/0 ■ 80/20 ▲ 50/50 ● 30/70

实验结果表明，双酚、醇的加入都拓宽了 Al/B 比范围，得到较高分子量聚合物，在一定 Al/B 比范围内 (Al/B>0.3) 较稀 B 单加体系分子量最大。双酚、醇混合体系同双酚体系一样，改善了 B 的溶解

和分散,拓宽了 A1/B 比,随 A1/B 比增大,聚合物 $[\eta]$ 提高,并在较宽 A1/B 比范围上使分子量增大。双酚/醇比的变化对体系特性粘数的变化影响不大,只是双酚/醇比较低时在较小的 A1/B 范围内,随 A1/B 比的降低,体系特性粘数下降得多一些。

5.2 A1/B 摩尔比

A1/B 是控制分子量的关键因素,图 5-2 和图 5-3 还看出 A1/B 比对聚合物分子量的影响。

同一条件下,在较高 A1/B 比时,双酚、醇体系及两者共混体系都能增溶和分散 B。使聚合物的分子量较稀 B 单加体系大,且使 $[\eta]$ 增长的幅度变大。但在较低 A1/B 比时 ($A1/B < 0.3$),醇体系随 A1/B 比减小。聚合物分子量大幅度地降低,此时,体系中醇绝对量随 B 用量的提高而加大,其终止作用占主导地位,使 $[\eta]$ 随 A1/B 比的降低而急剧下降。

5.3 A1/Ni 摩尔比

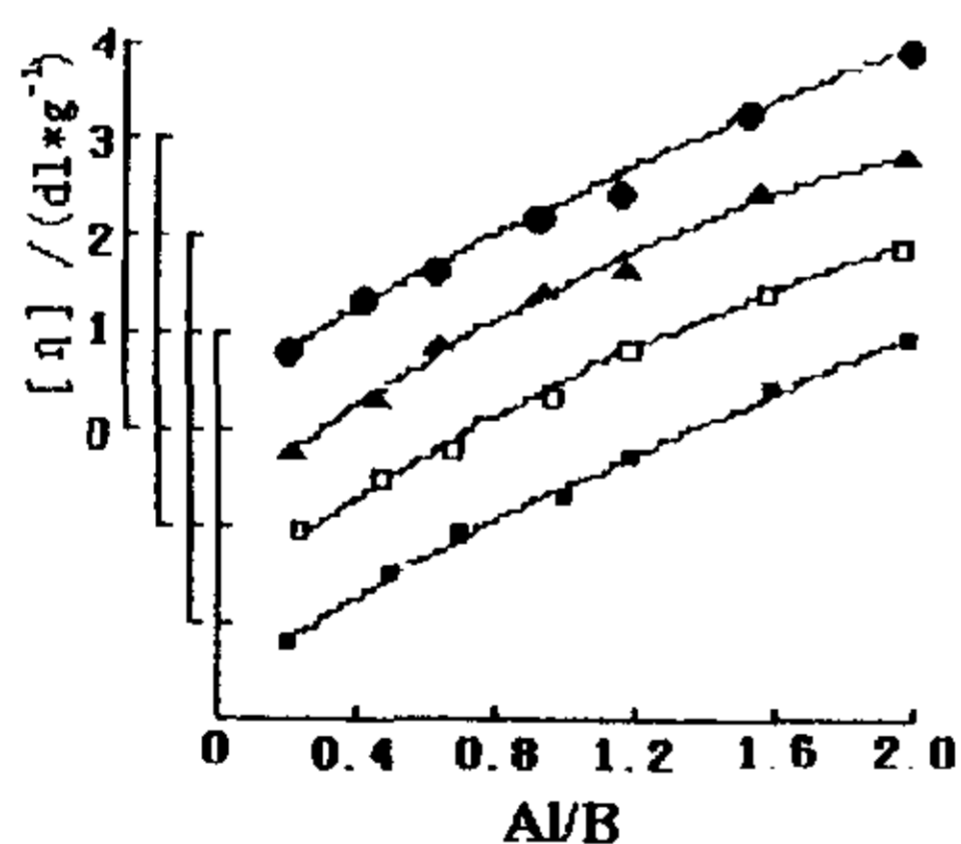


Fig.5-4 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with

different Al/Ni mole ratio in Ni-Al-B-2246 + ROH system

Polymerization condition: Ni/Bd= $1 \cdot 10^{-4}$; 2246/ROH=80/20

ther conditions are the same as in Fig.5-1

Al/Ni: ■ 8 □ 10 ▲ 12 ● 14

其它条件不变时, A1/Ni 比的提高就是 A1 用量的提高,相同的 A1/B 比下, B 用量相应变大, F 原子数目增多,同样 AlF_3 、 $AlF_2(i-Bu)$ 和 $AlF(i-Bu)_2$ 之间的比例没有改变,活性中心结构不变,从而 A1/Ni

比的变化对聚合物分子量的变化影响不大, 如图 5-4。

5.4 Ni/Bd 摩尔比

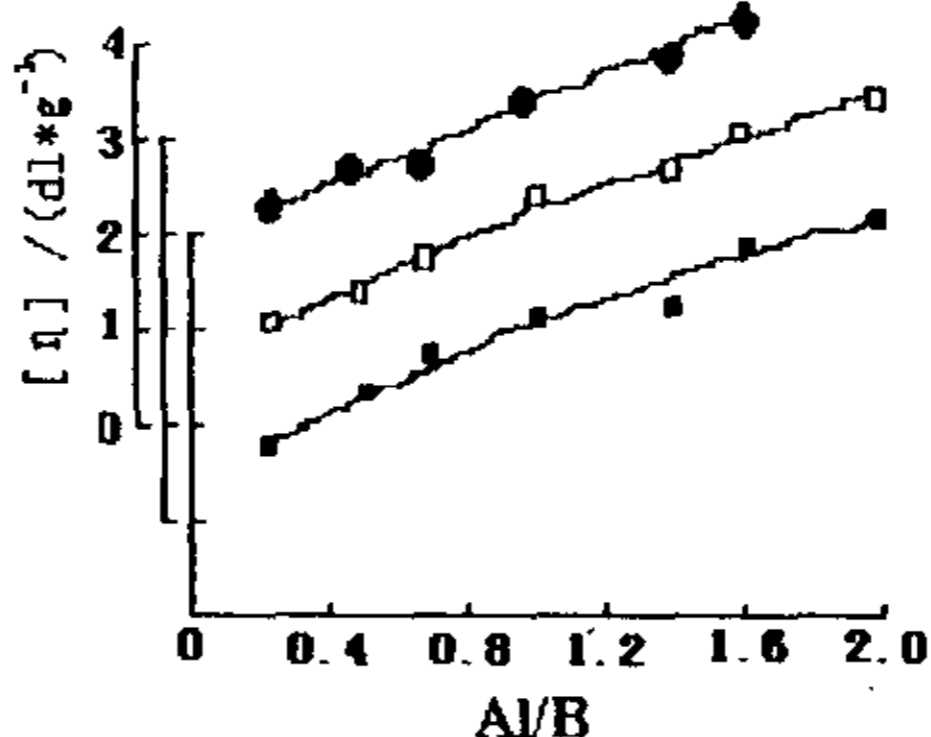


Fig 5-5 Effect of Al/B mole ratio on $[\eta]$ with

different Ni/Bd mole ratio in Ni-Al-B-2246 +ROH system

Polymerization condition: Al/Bd = 4.8×10^{-4} ; 2246/ROH=80/20

Other conditions are the same as in Fig.5-1

Ni/Bd: ● 1×10^{-4} □ 8×10^{-5} ■ 6×10^{-5}

图 5-5 反映了固定 Al/Ni 比、Al/B 比时 Ni/Bd 比的变化对 $[\eta]$ 的影响, 同 Ni/Bd 比的变化对双酚体系的影响相似, 进一步说明了活性中心浓度不是影响聚合物分子量的主要因素。

5.5 Ni-Al-B- (双酚+醇) 体系凝胶含量

在同样的聚合条件下, 对 Ni-Al-B- (双酚+醇) 体系聚合产物用吊网法测定其凝胶含量, 列于表 2-1。

Tab 5-1 Comparison of gel content

Al/B 比	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
凝胶含量 (%)	0.23	0.38	0.54	0.75	0.83	1.26

Polymerization conditions: Ni/Bd= 1×10^{-4} ; Al/Ni=8

(2246+ROH) /B=1; 2246/ROH=80/20;

[Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

六 Ni-Al-B (双酚+醇) 体系聚合动力学

6.1 动力学曲线

体系在固定个别催化剂配比的条件下, 考察不同聚合温度下丁二烯聚合的动力学行为, 如图 6-1 所示。

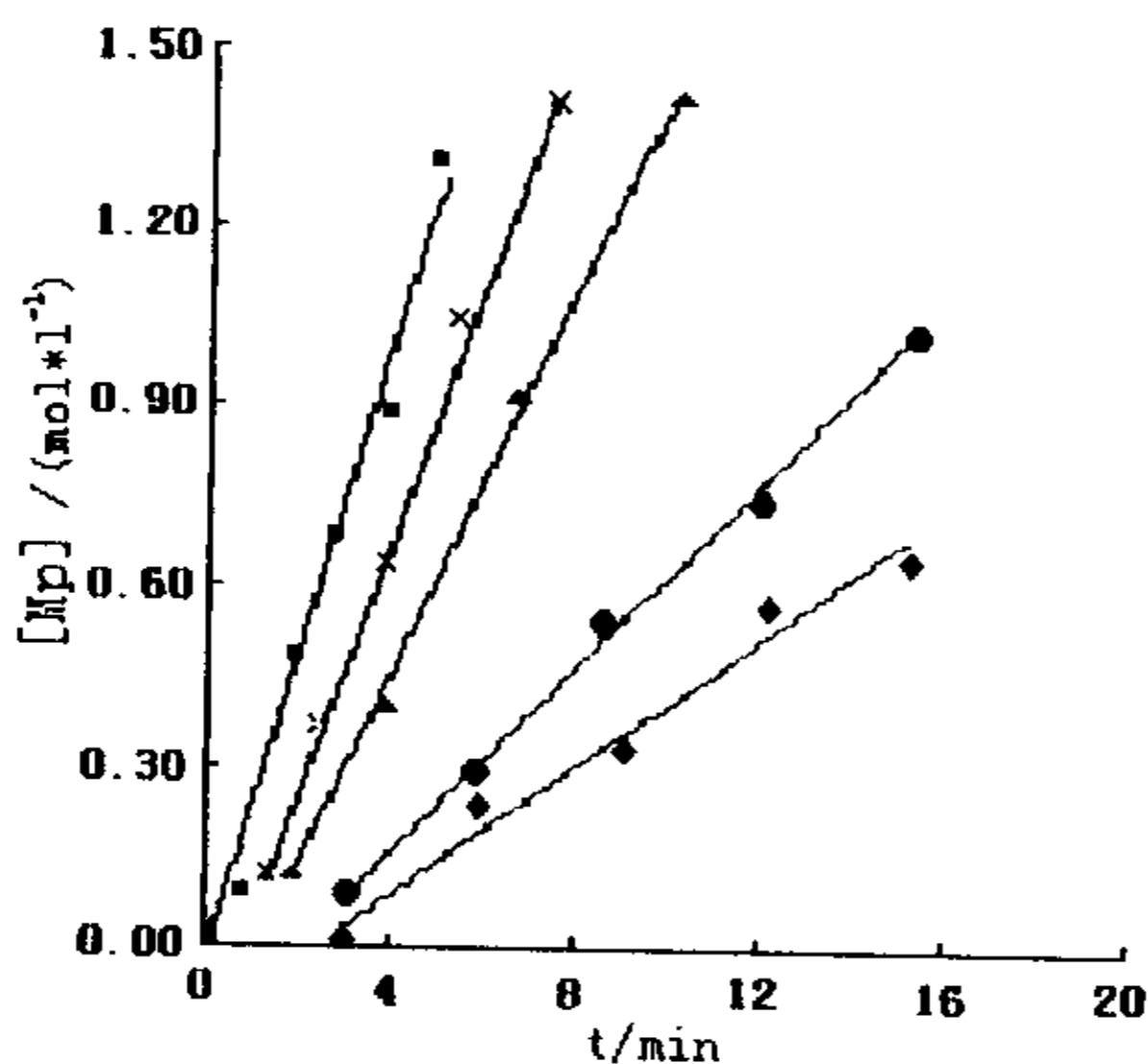


Fig 6-1 Polymerization time-polymer concentration kinetics curves in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization condition: Al/Ni=8 ; Ni/Bd=1*10⁻⁴ ; Al/B=1

2246/ROH=80/20; (2246+ROH)/B=1; [Bd]=14g/100ml

T(°C): • 30 ▲ 40 × 50 ◼ 60

由该图可以看出, 聚合有诱导期存在, 且随温度的升高, 诱导期缩短。

同样从图 6-1 可以看出, 在 20-50°C 范围内, 转化率在 40% 以下, 各相应动力学曲线均为直线, 说明此条件为稳态阶段; 此阶段随温度的升高而缩短。在该区域内可按稳态处理, 符合 (2) 式:

$$[M_p] = R_p \cdot t \quad (2)$$

证实了本体系在低转化率阶段为稳态聚合, 而当反应达到一定转化率之后, 由于单体浓度的降低、胶液粘度增大妨碍了单体分子扩散等因素, 而导致稳态阶段的结束。本动力学研究仅限于反应初期的稳态阶段。若按健言勃^[62]的动力学处理, Ni—Al—B—双酚+醇

催化剂体系在聚合初期属快引发、稳态、逐步增长、无终止的类型。

6.2 聚合速率方程

6.2.1 单体的反应级数

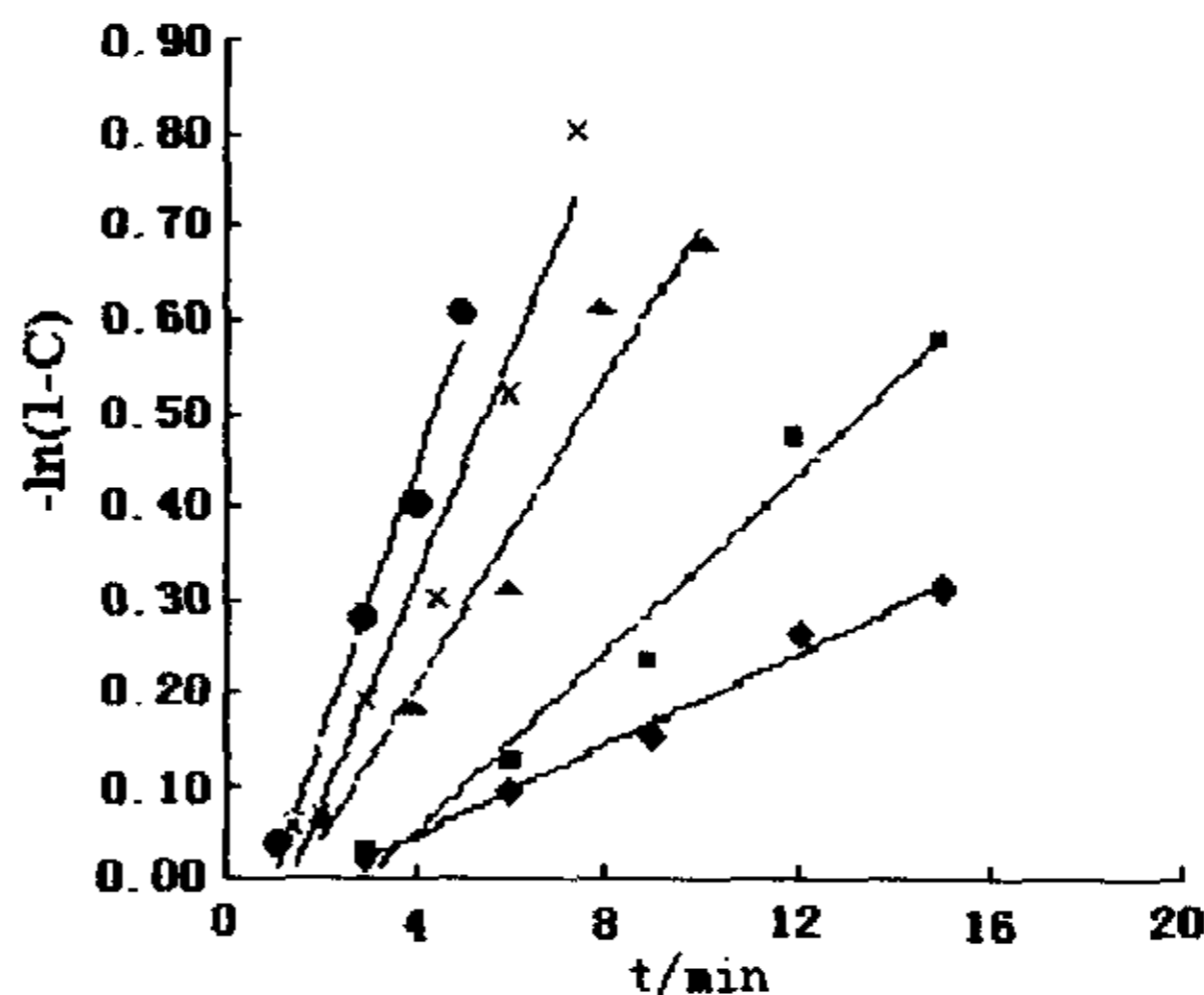


Fig.6-2 The effect of temperature on $-\ln(1-C)$ in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization conditions are the same as in Fig.6-1

T(°C): • 20 ■ 30 ▲ 40 × 50 ● 60

根据健谷勤^[62]理论,对快引发、稳态、逐步增长、无终止的聚合反应,忽略活性链间的聚合反应,在聚合反应初期有:

$$-d[Bd]/dt=K[Bd]^n \tag{5}$$

假设单体的反应级数为 1,即 $n=1$,同样有

$$-\ln(1-C)=K \cdot t \tag{7}$$

以 $-\ln(1-C)$ 对 t 作图得图 6-2。固定各催化剂配比,在不同聚合温度条件下, $-\ln(1-C)$ 与 t 均呈良好的线性关系,这表明上述假定 $n=1$ 是正确的,即聚合速率对单体浓度呈一级关系。

由图 6-2 中直线的斜率可求出各温度下的表观速率常数 K ,其数值列于表 6-1。

Table 6-1 The values of K at different temperature

T (°C)	20	30	40	50	60
$K \cdot 10^2$ (分 ⁻¹)	3.85	4.69	8.24	11.67	14.28

6.2.2 表观速率常数与聚合温度

图 6-1 说明不同聚合温度下的 $[M_p]$ 与 t 的关系, 随温度升高, 聚合速率加快, 但稳态期缩短。表 6-1 列出了不同聚合温度下的表观速率常数 K 值, 在相同的聚合条件下, 表观速率常数 K 值随聚合温度升高而迅速增大。

在稳态阶段, 聚合温度的升高使各基元反应的速率增快, 单体的活化分子数及生成的活性中心数目均增多, 单位时间内的有效碰撞次数增多, 反应速率加快, 及表观速率常数增大。

表观速率常数与聚合温度的关系一般符合 Arrhenius 公式, 用 (9) 式处理。

$$-\ln K = -\ln A + E_a/RT \quad (9)$$

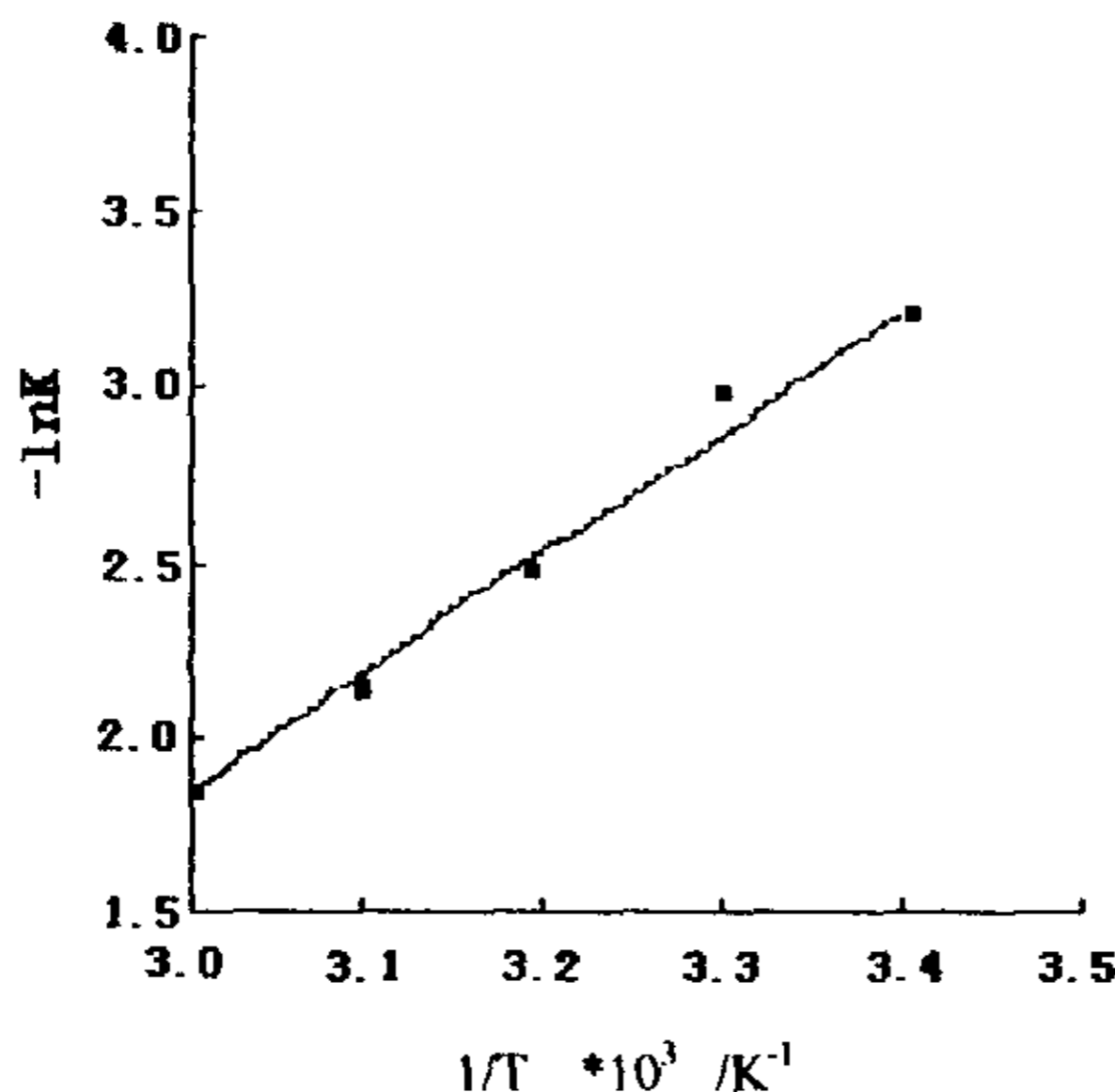


Fig.6-3 Arrhenius relationship in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization conditions are the same as in Fig.6-1

利用表 6-1 中的数据, 以 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图 (见图 6-3)。由直线的斜率和截距分别求得本体系的表观活化能和指前因子, 即 $E_a=29.6$ 千焦/摩尔, $A=1.53 \text{ 分}^{-1}$ 。本体系活化能也比铜体系 (71.5 千焦/摩尔)^[63] 低得多, 因此 Ni—Al—B—双酚体系需要较低的聚合温度, 这在工业生产中是十分有利的。

6.3 聚合度

在不同聚合温度下，聚合度 P_n 对聚合时间 t 作图（图 6-4），由图中曲线可以看出聚合初期接近直线，后期逐渐弯曲。实验表明本体系属快引发，单基终止^[61]的类型，同样用根据健谷勤动力学公式^[65]处理。

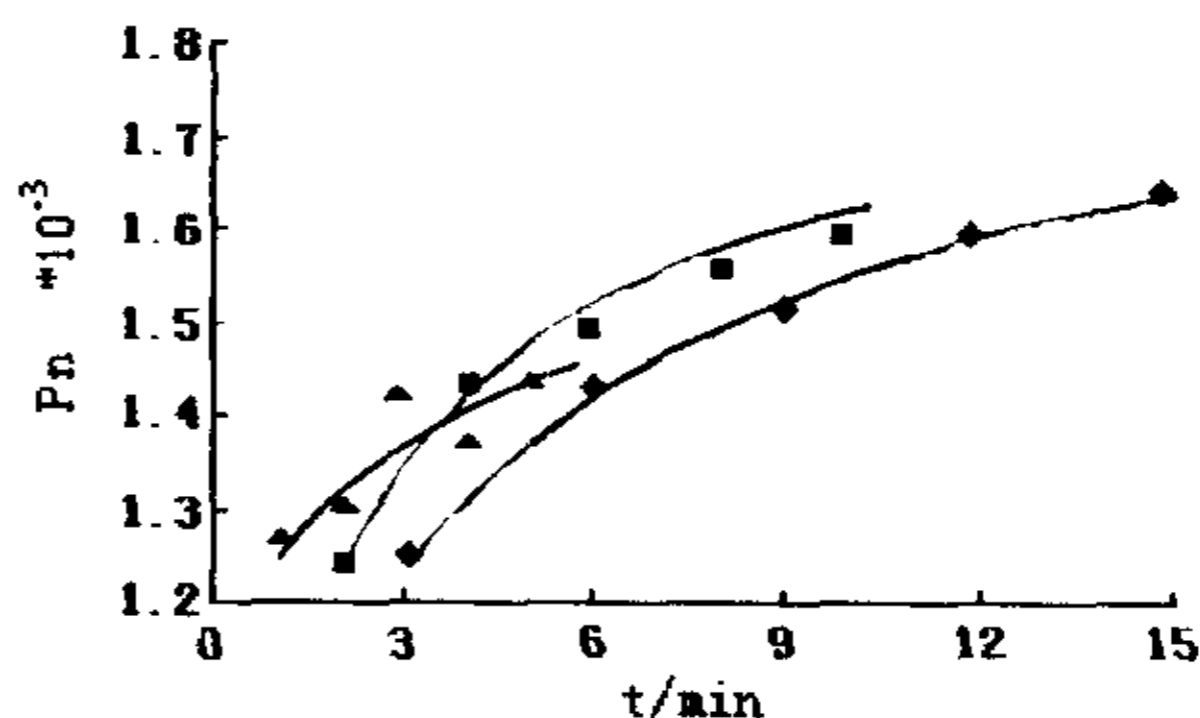


Fig.6-4 Polymerization time-polymer degree curves with different temperature in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization conditions are the same as in Fig.6-1

T(°C): ♦ 20 ■ 40 ▲ 60

由于聚合初期体系处于稳态阶段，同样用（11）式：

$$P_n = \frac{R_p t}{[C^*] + \int_0^t R_{tr} dt} \quad (11)$$

可以看出，在等速率聚合阶段，当 R_{tr} 小到可以忽略时， P_n 与 t 成线形关系，这与图 6-4 中的直线部分相对应。由此可见，本体系聚合初期具有转化率较低、等速率聚合、无链转移等特征。随聚合时间的延长，活性链增长到一定程度，达到非等速聚合阶段，假设链转移 R_{tr} 存在不能忽略。由于链转移的存在将会导致聚合度的下降，这从 6-4 中的曲线部分得到反映，随 t 的增加， P_n 呈下降趋势，同时也反过来证明了假设是正确的。由此可见，本体系转化率达到一定程度以后，存在链转移，是非等速聚合阶段。

6.4 动力学参数的测定

6.4.1 催化剂利用率

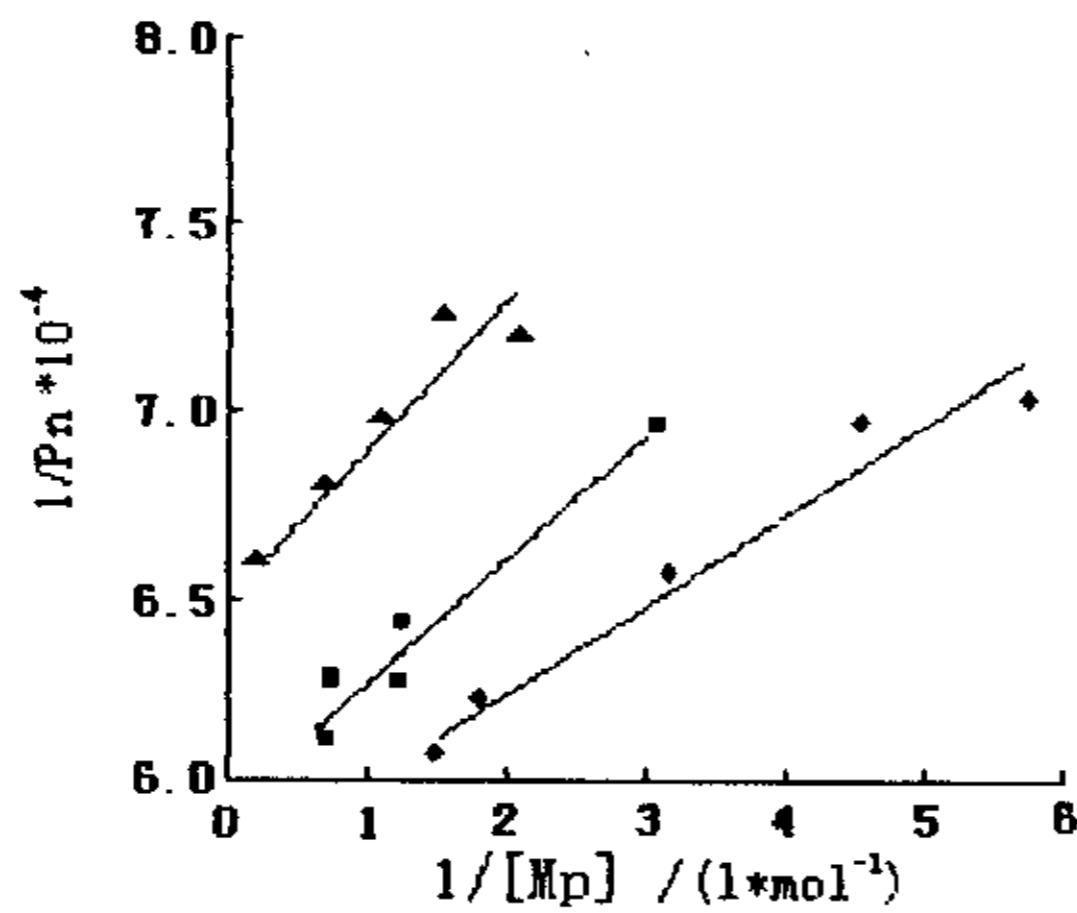


Fig.6-5 Relationship between $1/[M_p]$ and $1/P_n$ with different temperature in Ni-Al-B-2246+ROH system

Polymerization conditions are the same as in Fig.6-1

$T(^{\circ}\text{C})$: \blacklozenge 20 \blacksquare 40 \blacktriangle 60

根据 (14) 式

$$\frac{1}{P_n} = \frac{f[\text{Ni}]_0}{[M_p]} + A \quad (14)$$

以 $1/P_n$ 对 $1/[M_p]$ 作图 (如图 6-5), 由斜率可以求得催化剂利用率 f 。由图 6-5 求得在 20-60°C 范围内, f 在 9.1%-9.8% 之间变动, 因此, 催化剂利用率受温度的影响不大。Ni—Al—B—2246+ROH 体系催化剂利用率比钼体系和双酚体系高, 但比醇体系低。

6.4.2 活性中心浓度

根据已求出的催化剂利用率 f , 可以由 $[C^*] = f[\text{Ni}]_0$ 公式直接计算活性中心浓度 $[C^*]$ 。求得在 20-60°C 范围内, $[C^*]$ 约为 $2.36 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 。另外, 根据 (15) 式

$$\frac{[M_p]}{P_n} = [C^*] + A[M_p] \quad (15)$$

以 $[M_p]/P_n$ 对 $[M_p]$ 作图 (如图 6-6), 截距即为 $[C^*]$ 。用此法求得 $[C^*]$ 为 $1.58 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 该值低于直接计算值, 可能与部分增长链

在低聚合度时终止有关。由图 3-6 可以看出，不同温度下的直线截距基本相同，表明活性中心浓度与温度关系不大，这与催化剂利用率受温度的影响不大是一致的。

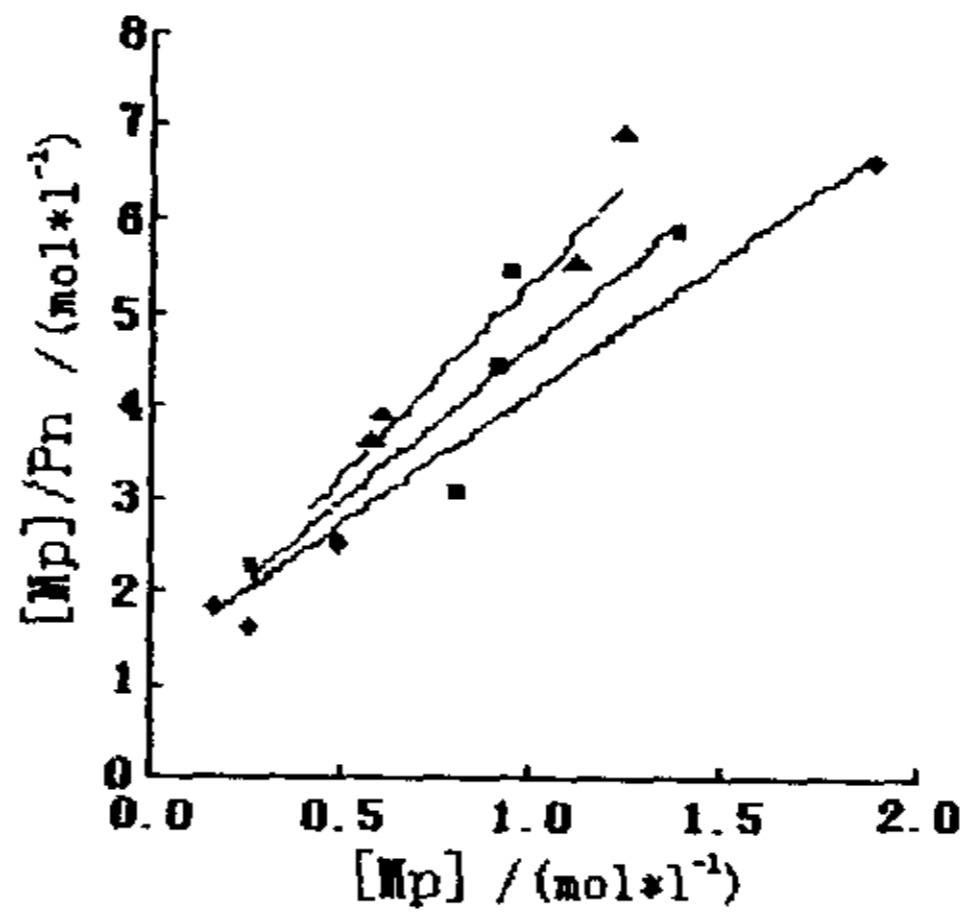


Fig.6-6 Relation between [Mp] and [Mp]/Pn with different temperature in Ni-Al-B-ROH system

Polymerization conditions are the same as Fig.6-1

T(°C): • 20 ■ 40 ▲ 60

已知活性中心浓度 $[C^*]$ ，根据 $K=K_p[C^*]$ ，可计算出链增长速率常数 K_p ，其值列于表 6-2。如表所示， K_p 值随温度升高而增加。

Table 6-2 The values of K_p at the different temperature

T (°C)	20	30	40	50	60
$K_p 10^{-3}$ (1/mol.min)	1.63	1.99	3.49	4.94	6.05

七 聚合物微观结构比较

采用红外光谱法对不同体系的聚合物的微观结构进行测试,如图 7-1, 图 7-2, 图 7-3 和图 7-4, 采用基线法计算结果如表 7-1。

Table7-1 The microstructure in several different catalytic systems

	Cis-1, 4%	Trans-1, 4%	1, 2%
稀 B 单加体系	95.7	1.8	2.5
辛 醇 体 系	95.6	2.0	2.4
双 酚 体 系	96.6	1.8	1.6
(双酚+醇)体系	96.3	1.9	1.8

结果表明, 醇和双酚的加入均不影响聚合物的微观结构, 聚合物顺-1, 4 含量均在 95.5%以上, 反式-1, 4 和 1, 2 链节含量在 2.0% 左右, 聚合物都是高顺式聚丁二烯。

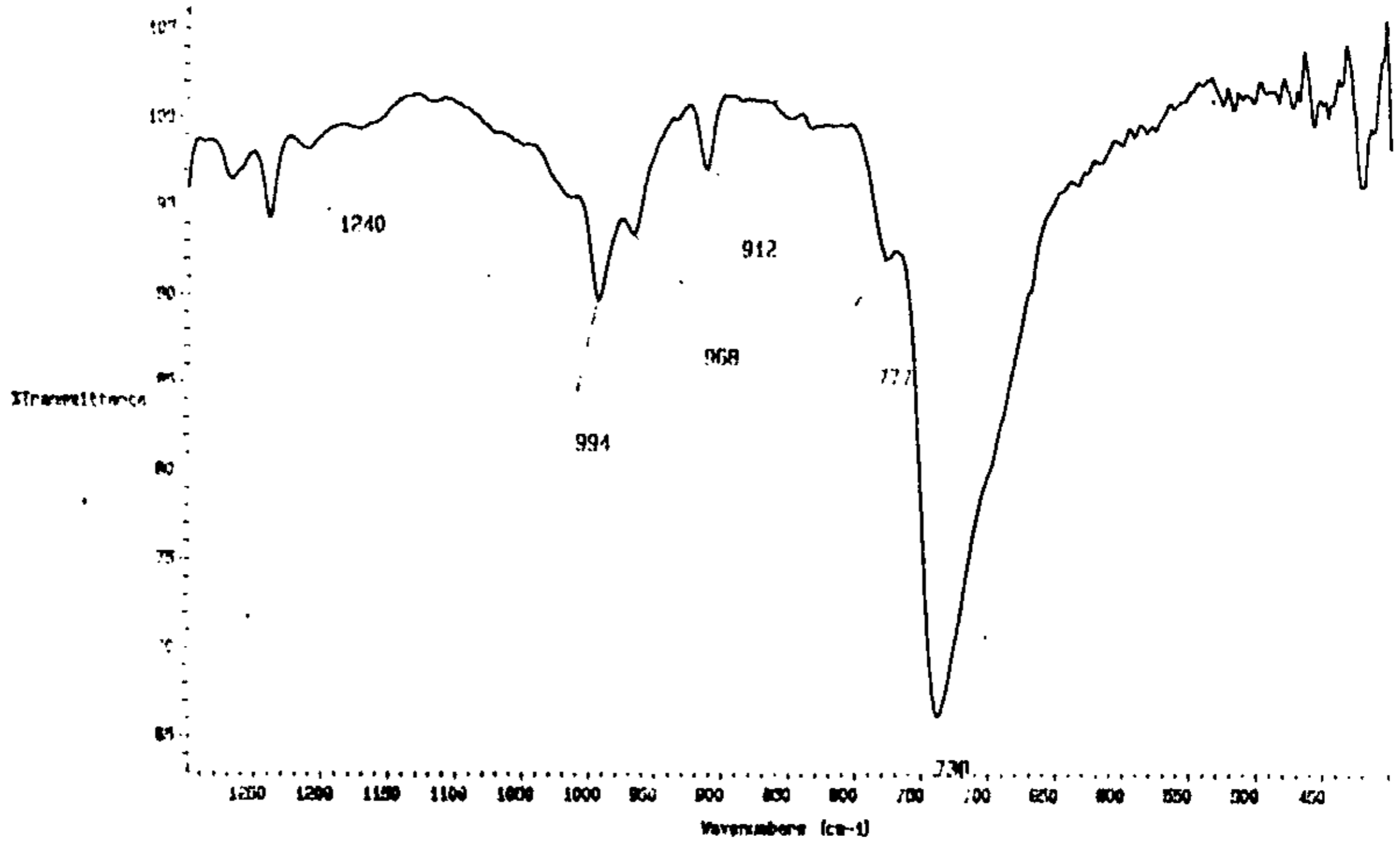


Fig.7-1 FT-IR of Ni-Al-B system
 Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴;
 Al/B=0.5; [Bd]=14g/100ml; 60℃; 4h

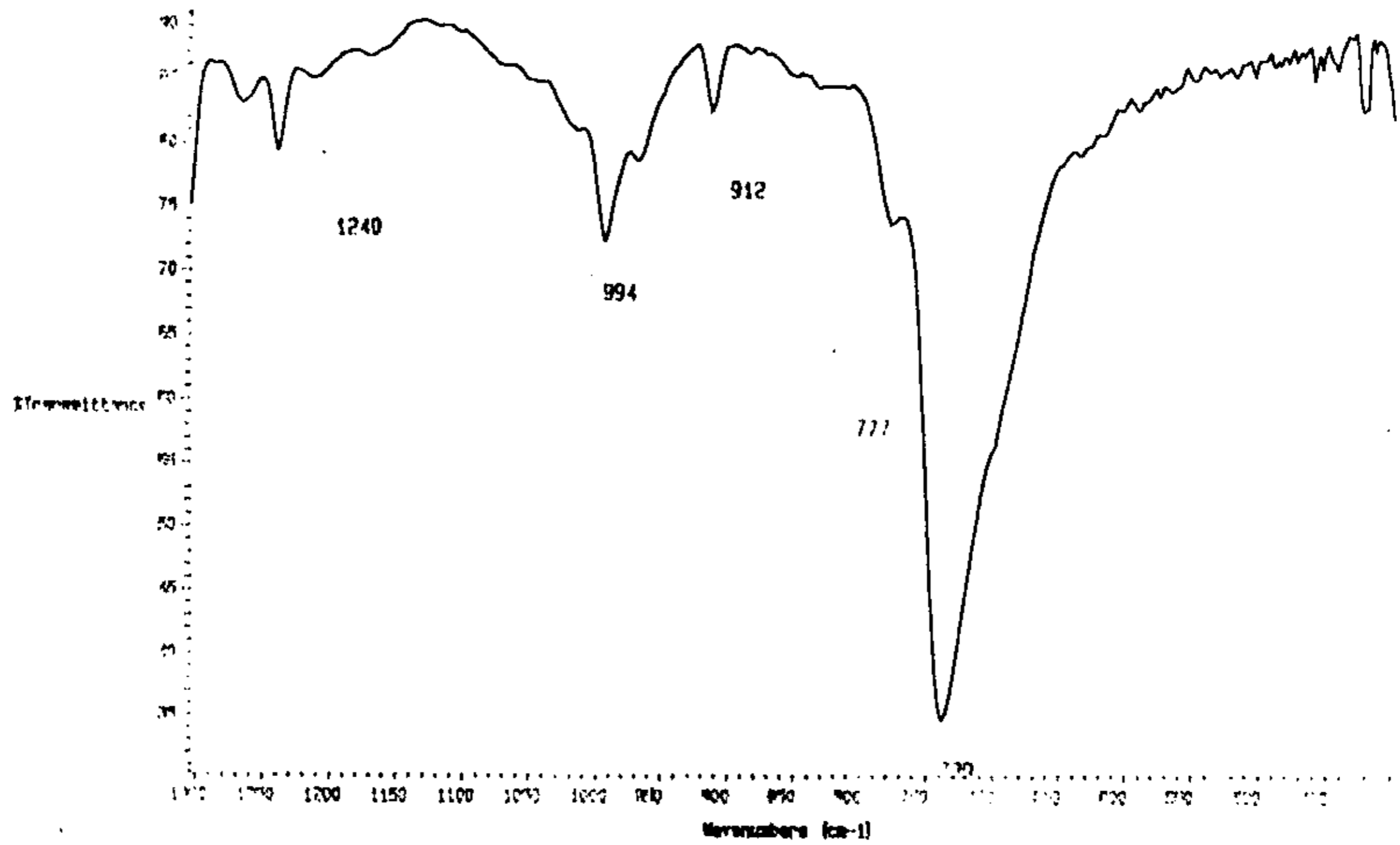


Fig.7-2 FT-IR of Ni-Al-B-ROH system
 Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴;
 ROH/B=1; Al/B=1; [Bd]=14g/100ml; 60℃; 4h

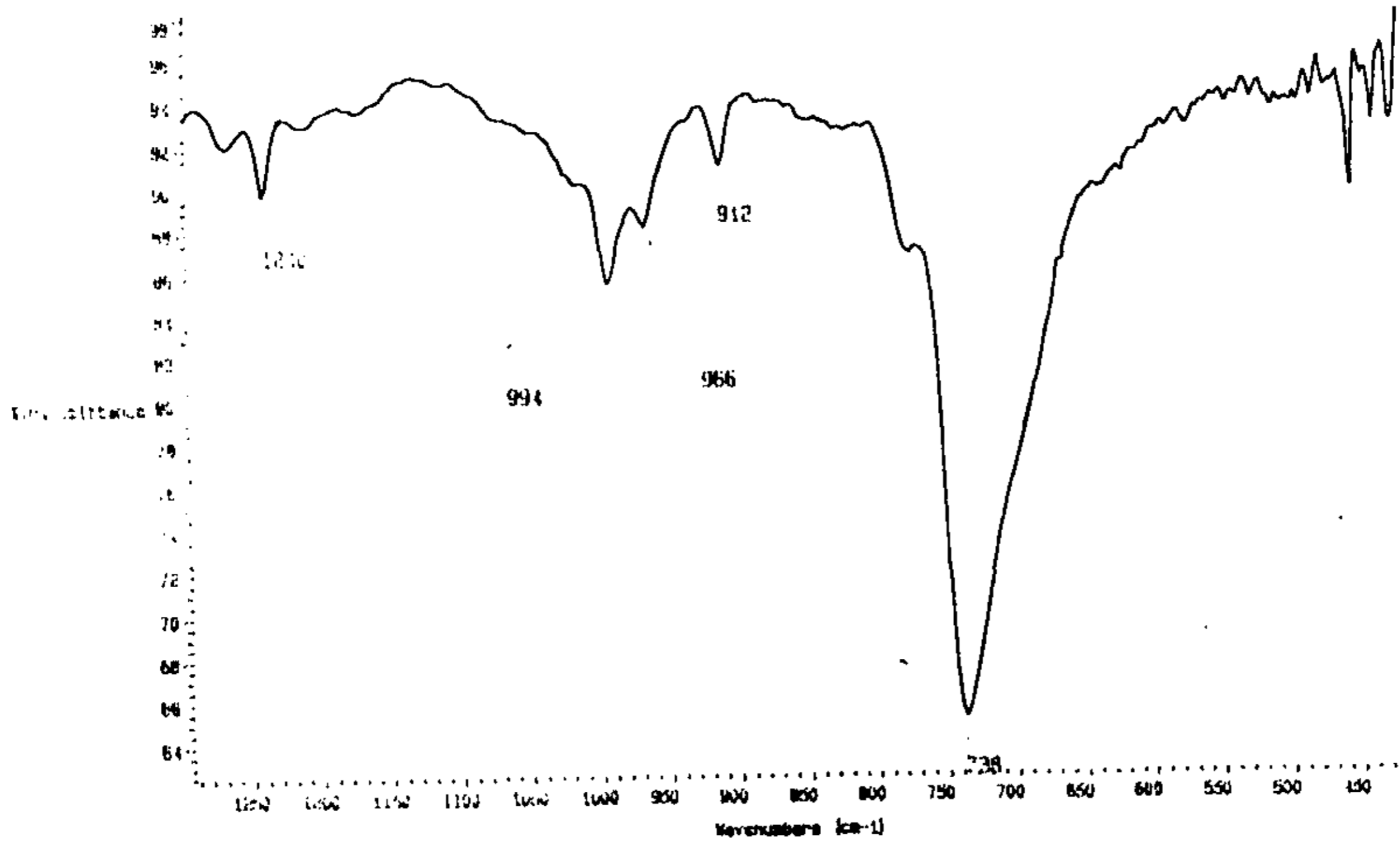


Fig.7-3 FT-IR of Ni-Al-B-2264 system
 Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴;
 2264/B=1; Al/B=0.5; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

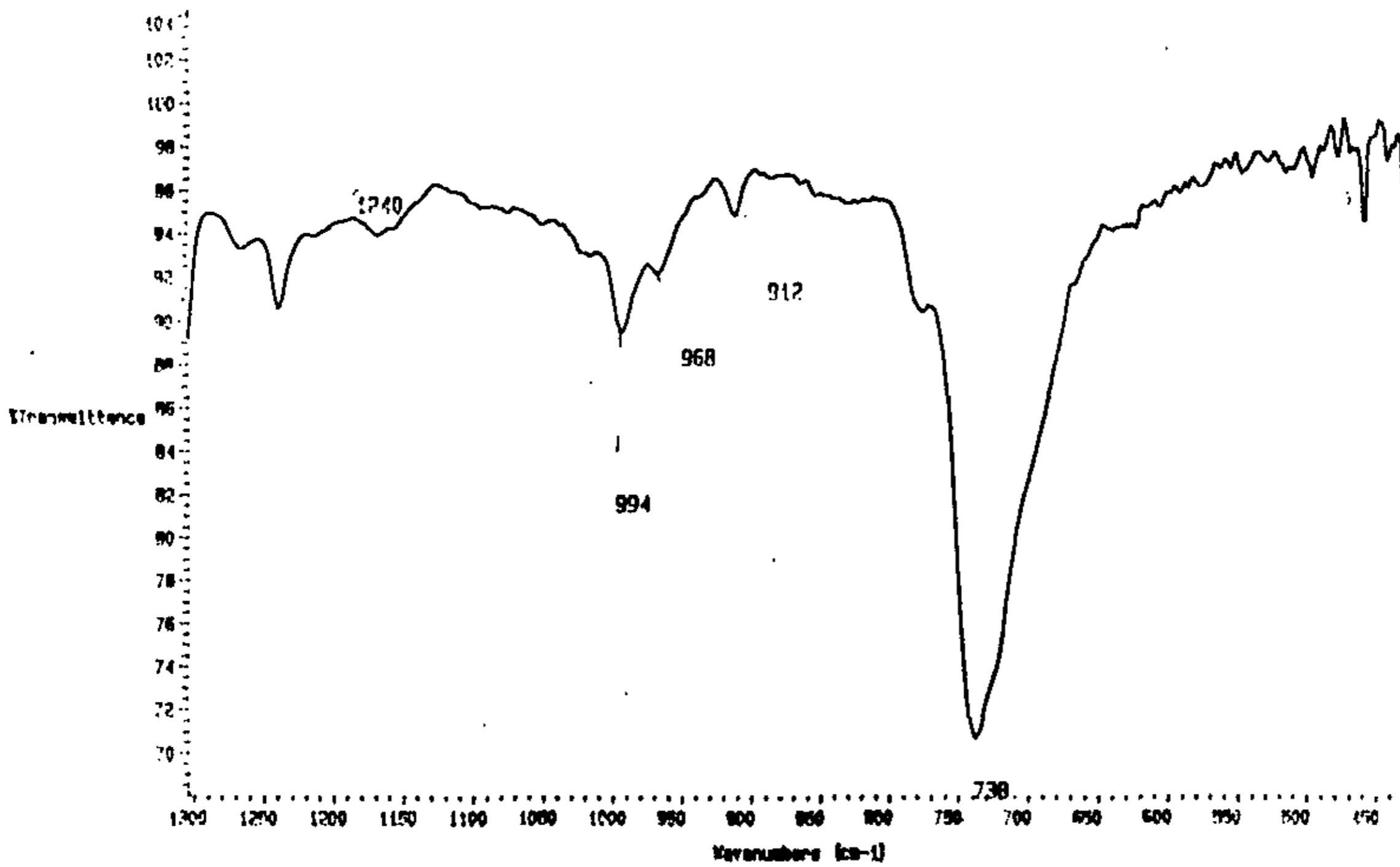


Fig.7-4 FT-IR of Ni-Al-B-(2264+ROH) system
 Polymerization condition: Al/Ni=8; Ni/Bd=1*10⁻⁴; Al/B=0.5;
 (2264+ROH)/B=1; 2264/ROH=80/20; [Bd]=14g/100ml; 60°C; 4h

八 双酚与 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 相互作用的 $^1\text{H-NMR}$ 测定

由图 8-1 和图 8-2、8-3、8-4 可看到,“双酚”的羟基峰 (δ_{OH}) 随 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 的加入, $\text{F}\cdots\text{H}$ 键的生成, δ_{OH} 的化学位移由 5.45×10^{-6} 逐渐移向低场 7.23×10^{-6} 。因化学位移向低场时与芳香环上的 δ_{H} 重叠在一起, 较难指认。经过仔细剖析, 其变化规律在图 8-1 中表现为 B/酚的最佳 mol 比为 1, 即平均 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 分子中的一个 F 与“双酚”分子中的 0.67 个“-OH”形成 $\text{F}\cdots\text{H}$ 氢键^[67], 起到了控制 F 的反应性的作用, 这是实现调节聚丁二烯分子量的分子机理。

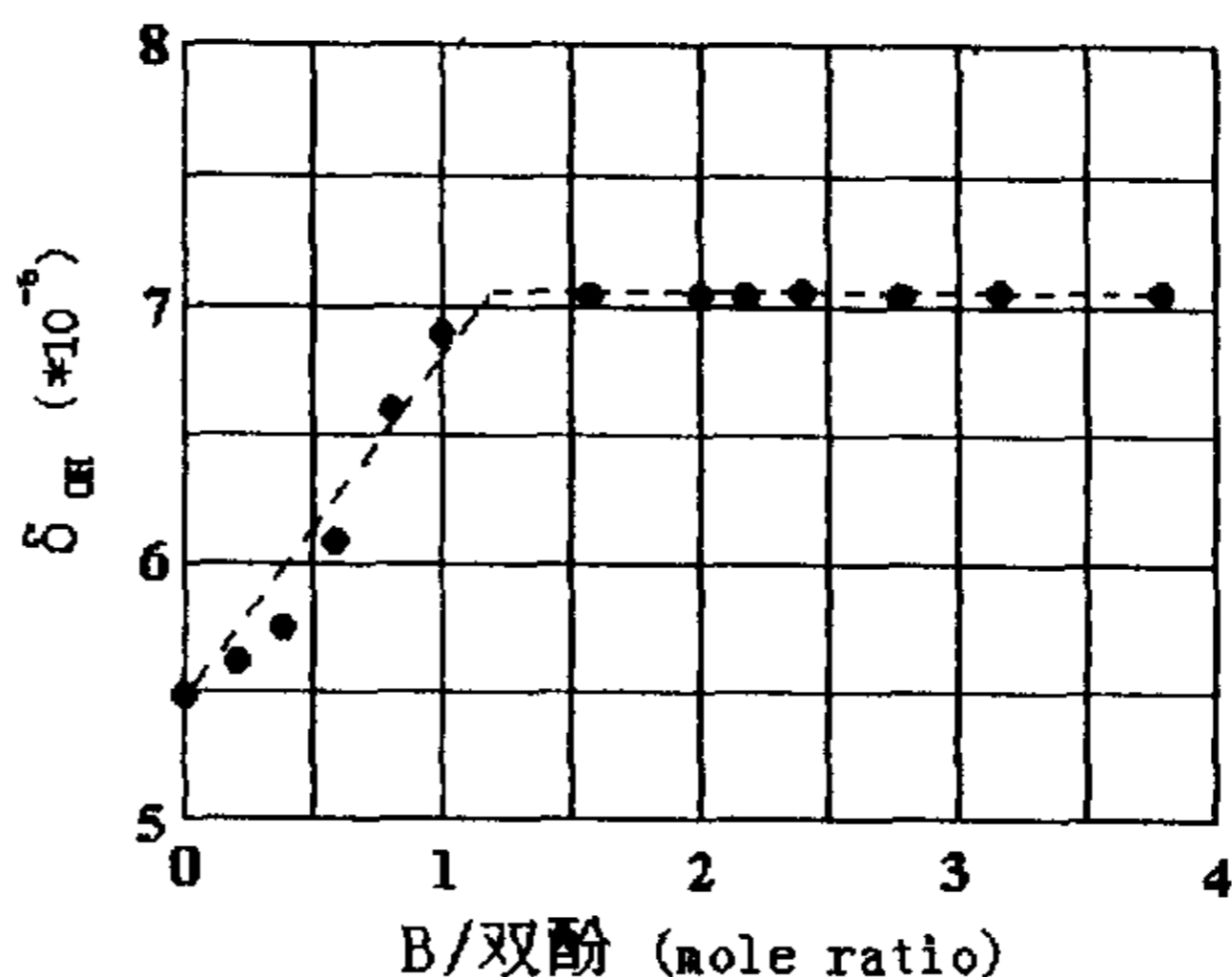


fig. 8-1 双酚/B 与羟基峰化学位移的关系 ($^1\text{H-NMR}$)

由图 8-1 的变化规律可知, 双酚/B 的摩尔比 ≤ 1 时, 或 B/酚 ≥ 1 时, δ_{OH} 的化学位移趋于不变。平均 $\text{OH}/\text{F} \leq 2/3 = 0.67$ 时, 能保持体系中不存在过量的“OH”, 确保催化活性。这一结果可用于指导“双酚”体系的机理研究。

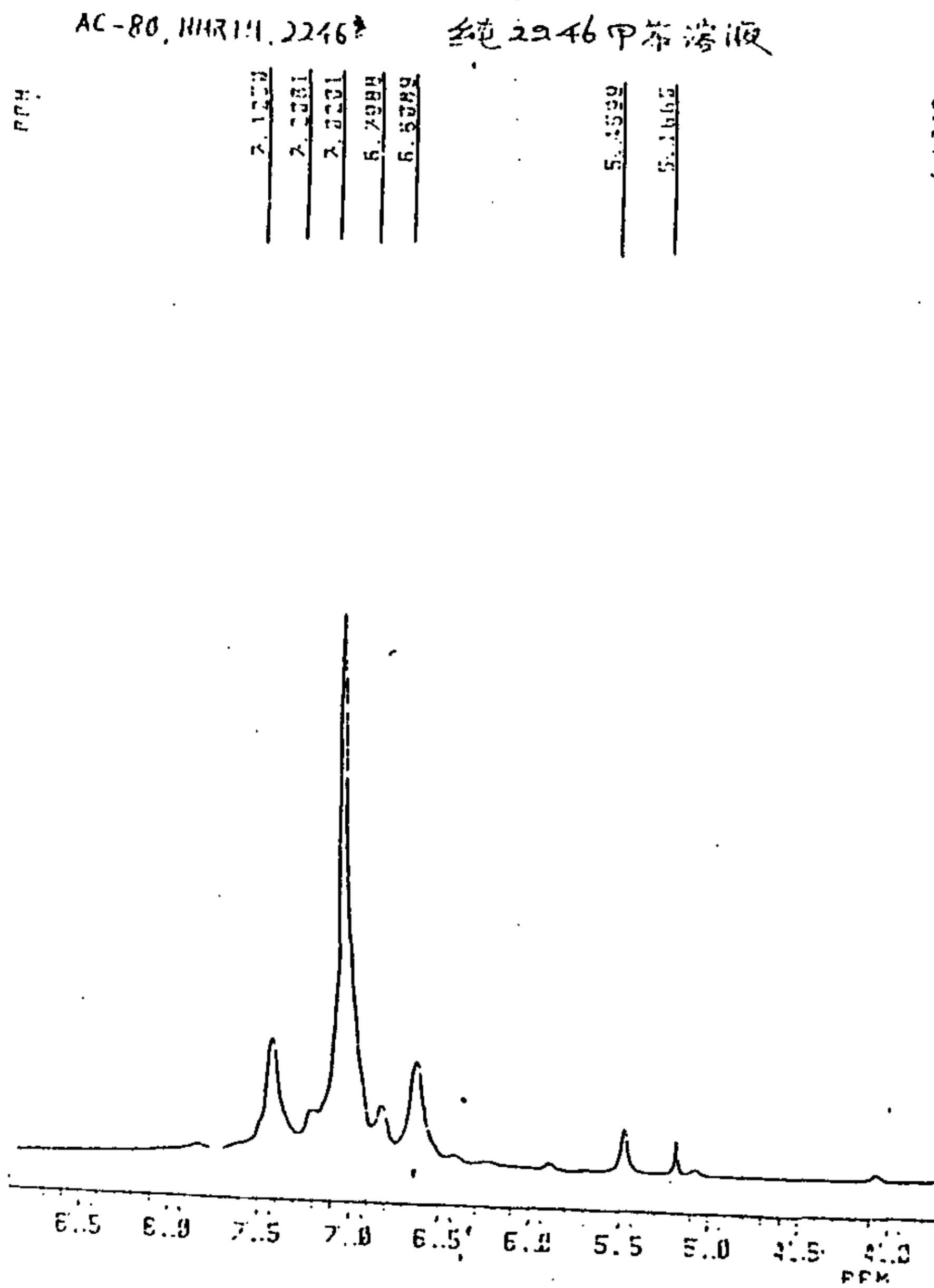


Fig.8-2 双酚甲苯溶液的¹H-NMR

羟基化学位移 $\delta_{OH} = 5.45 \times 10^{-6}$

2

400-30 NMR IN CDCl₃-C₆H₅ 2246-C₆H₄LEFTEL0

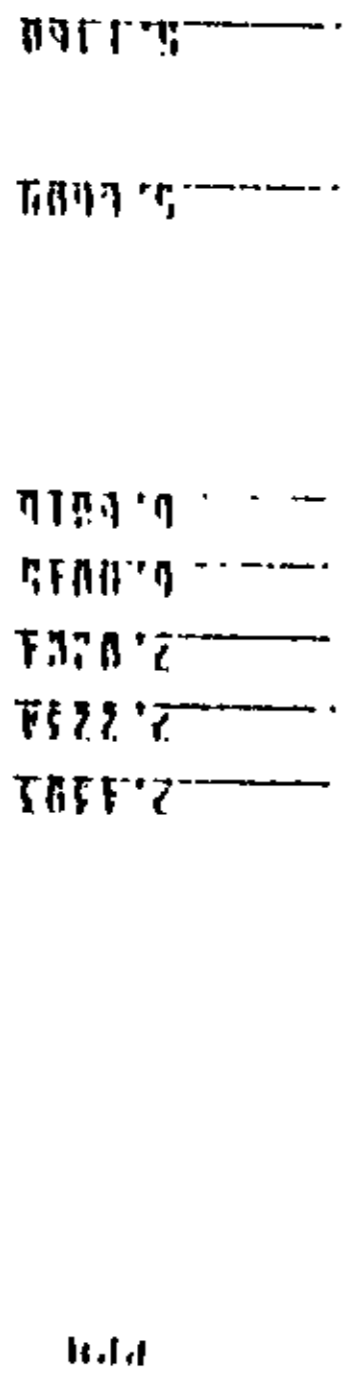


Fig.8-3 双酚甲苯溶液的¹H-NMR

羟基化学位移 $\delta_{OH} = 5.66 \times 10^{-6}$

400-30 NMR IN CDCl₃-C₆H₅ 2246-C₆H₄LEFTEL0

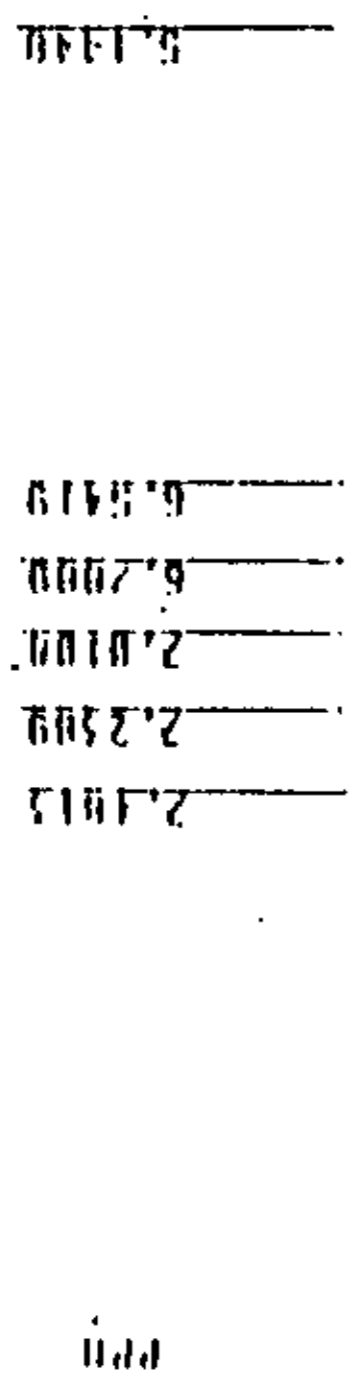


Fig.8-4 双酚甲苯溶液的¹H-NMR

羟基化学位移进入芳质子区

结论

1. “双酚”体系和“双酚”-醇共用体系不仅具有较高的催化活性，还具有较宽的高活性 A1/B 比范围，在 A1/B 接近 2.0 时，两体系均保持较高转化率。
2. 两体系对分子量的影响比较灵敏，通过 A1/B 比的改变，均能灵活地调节聚合物的分子量，聚合物特性粘数可在 0.6-4.5 dl/g 之间的范围内调变。
3. “双酚”体系和“双酚”-醇体系的聚合产物的微观组成都是高顺式聚丁二烯，顺-1, 4 丁二烯含量在 96%以上。
4. 两体系在聚合反应初期均属快引发，逐步增长，无终止的聚合反应体系；聚合速率对单体浓度均呈一级关系；“双酚”体系的表观活化能为 28.7KJ/mol，催化剂利用率为 10%左右，活性中心浓度为 1.89×10^5 mol/l；“双酚”-醇体系的表观活化能为 29.6KJ/mol，催化剂利用率亦为 10%左右，活性中心浓度为 2.36×10^5 mol/l。

参考文献

- [1] K • ziegler, E • Holzkamp, H • Breil and H • Markin, *Angew, Chem.*1955; 67: 541
- [2] G • Natta, P • Pino, P • Corradini, F • Dausso, E • Mantica, G • Mazzant and Moraglio, *J.Am.Chem.Soc.*, 1955; 77: 1708
- [3] 松本毅, 采用过渡金属催化进行丁二烯聚合研究, 北京化工学院译, 1974
- [4] 松本毅, 大西章, *工业化学杂志 (日)*, 1986; 71 (2): 2059
- [5] 焦书科, “二烯烃定向聚合”, 青岛化工学院讲义, 青岛, 1986; 169
- [6] 唐学明, 林树春, 严奉球, *合成橡胶工业*, 1980; 3 (1): 13
- [7] 华士英, 唐学明, *高分子通讯*, 1982; 5, 331
- [8] 王春, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1985
- [9] 李迎, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1988
- [10] 吉林应用化学研究所顺丁橡胶组, *石油化工*, 1977; 6 (4): 338
- [11] 张洪林, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1988
- [12] 植田贤一, 大西章, 吉本敏雄等, *工化杂志 (日)*, 1968; 71: 2059
- [13] A • Tkac , V • Adameib , *Collection Czechoslov Chem. commum.*1973; 38: 1346
- [14] 日本特许公报, 昭和 40—20306
- [15] 森川清, 野崎文男, *触媒 (日)*, 1960; 2: 133
- [16] A • Tkac, A • Stasko, *Collect, Chem.comm.*1972; 37: 1006
- [17] R • Prikry, A • Saska, *Collect, Czech.Chem.Comm.*1972: 37
- [18] E • F • Enel, J • Staska, K • M • Kiepert, *Rubber.Age*, 1964; 12: 410
- [19] M • C • Throckmorton, F • S • Farson, *Rubber Chem.Tdchnal*,

- 1972; 45: 268
- [20] J · Furukawa, Pure and Applied. Chemistry, 1975; 42 (4): 495
- [21] 黄葆同, 欧阳均, 络合催化聚合合成橡胶, 科学出版社, 1973
- [22] W · M · Salmwn, L · J · Kuzma, Rubber Chem. Technol, 1973; 41: 1055
- [23] 宗成中, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1991
- [24] 陈滇宝, 连家学, 仲崇祺, 于永良, 张玉冰, 唐学明, 高分子学报, 1991; 4: 482
- [25] Chen Dianbao et.al, "synthesis of cis—1.4—polybutadiene with nickel catalyst—The characterization of the fluor component in the catalyst system", 中日高分子科学与材料讨论会, 中国, 广州, 1990, A49, 97
- [26] Chen Dianbao et.al, "synthesis of cis—1, 4—polybutadiene with nickel catalyst Relationship between catalytic activity and molecular weight of polymeration parameter", International Rubber Conferce .Beijing, China, 13-15, Oct, 1992, 67
- [27] L · Porri et .al, Eur . Polymer J . , 1969; 5
- [28] 日本特许公报, 昭和 40—12966
- [29] 日本特许公报, 昭和 40—13072
- [30] 日本特许公报, 昭和 41—3640
- [31] U.S.Pat., 3, 487, 063
- [32] U.S.Pat, 3, 743, 900
- [33] Collect Czechslovo , Chem.Comm., 1972; 37: 1295
- [34] 日本特许公报, 昭和 44—19549
- [35] 李文义, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1988
- [36] 戴赞明, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1988
- [37] E · F · Engel, J · Staska, K · M · Kiepert, Rubber.age, 1964; 12: 410
- [38] W · Ring, M · J · Contow, Makromal, Chem., 1965;89:138

- [39] 小松公荣, 奥谷菜太郎等, 工化杂志 (日), 1971; 74: 2529
- [40] 伊良小光一等, 日本化学杂志 (日), 1976; 50 (2): 2173
- [41] 小松公荣, 奥谷菜太郎等, 工化杂志 (日), 1976; 74: 2713
- [42] 伊良小光一, 案西司郎等, 日本化学杂志 (日), 1976; 50: 305
- [43] 燕山石化公司胜利化工厂, 合成橡胶工业, 1981; 4 (6), 443
- [44] 吉本敏雄, 小松公荣, 坂田良三, 山本慧介, 竹内正安, 大西章, 植田贤一, Makromol.Chem., 1970; 139: 61
- [45] 焦书科等, 合成橡胶工业, 1981; 4 (2): 264
- [46] 朴光哲, 从悦鑫, 唐学明, 1989年, 高分子学术论文报告会预印集, 第二分册, P144
- [47] 从悦鑫, 朴光哲, 唐学明, 1989年, 高分子学术论文报告会预印集, 第二分册, P146
- [48] 唐学明, 毕义永, 二甲基甲胺对镍系催化丁二烯聚合的影响, 合成橡胶工业, 1979; 2 (2): 130
- [49] The Fireston Tire and Rubber Co., U.S.4501886; 4522988; 4522989; 1985
- [50] U.S., S.R., SU1047.916
- [51] Ger. (East), 1986; DD₂39: 415
- [52] U.S., US4, 1985; 522, 989
- [53] Ger. (East), 1986; DD₂40: 380
- [54] 长春应用化学研究所, 石油化工, 1977, 6 (4): 368
- [55] 李文义, 仲崇祺, 陈滇宝等, 青岛化工学院学报, 1989, 10 (3): 21
- [56] 张洪林, 仲崇祺, 陈滇宝等, 石油化工, 1989, 18 (7): 437
- [57] 戴赞明, 仲崇祺, 陈滇宝等, 青岛化工学院学报, 1990, 11 (2): 20
- [58] 朱宏, 刘再满, 仲崇祺等, 合成橡胶工业, 1997, 20 (5): 305
- [59] 郑有群, 万升龙, 仲崇祺等, 弹性体, 1993, 3 (3): 1
- [60] 张玲, 硕士学位论文, 青岛化工学院, 1998

- [61] 宗成中, 王春英, 丁飞霞等, 全国合成橡胶行业第十次年会文集, 1991
- [62] 键谷勒, 石油と石油化学 (日), 1969, 13: 119
- [63] 谢洪泉, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1964, (12): 62
- [64] 夏少武, 周长春, 唐学明, 青岛化工学院学报, 1985, 66 (1)
- [65] 键谷勒, 伊津郑寿, 化学 (化学增刊) (日), 1968, 17 (34)
- [66] 倪少儒, 高绪国, 唐学明, 高分子通讯, 1983, (4): 241
- [67] 陈滇宝, 仲崇祺, 李文义等, 高分子学报, 1990, 4: 463

致 谢

本文是在陈滇宝教授和张曼平教授的悉心指导下完成的，本研究室的仲崇祺教授和徐玲副教授给予了大力的支持和帮助，他们严谨的治学态度和严格的要求使我受益非浅，在此向他们致以崇高的敬意和衷心的感谢。

实验过程中得到本研究室博士生华静和硕士生朱家顺、史志强的大量帮助；测试过程中分析实验室于永良老师和文丽蓉老师给了很大的帮助；2000届本科毕业生陈涛和2001届本科毕业生石秉征、田莉莉协助完成了大量的实验工作，谨向他们表示深深的谢意。

在攻读硕士论文的几年里，青岛海洋大学化学化工学院和研究生教育中心的老师们一直给予无私的关怀和帮助，他们严谨的治学态度和宽阔的胸襟深深的感动着我，借此向他们致以崇高的敬意和衷心的感谢。同时感谢刘光桦教授和陈桂兰老师的关心和帮助。