

异戊二烯在 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 催化体系作用下聚合动力学*

龚志 李柏林 杨国浩 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了异戊二烯在稀土催化剂作用下聚合动力学的一般规律。通过稳态处理及分段聚合证明,体系的活性中心数目基本稳定。聚合转化率低于50%时,聚合速率与单体浓度呈一级关系,同催化剂浓度为1.7级关系。聚合表现活化能为9.0千卡/克分子。聚合物的特性粘数随转化率增加而增大的事实,说明本体系具有某些“活性”聚合的特性。

以稀土催化剂进行异戊二烯聚合,文献已有报道^[1]。有关聚合动力学研究,最近才见报道^[2]。本文主要研究以庚烷为溶剂异戊二烯在环烷酸钕催化体系中聚合动力学。

实 验 部 分

催化剂为三元体系: $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, 制好后,都在室温下陈化16小时以上,以使催化活性达到恒定值^[3]。

溶剂庚烷经酸洗和碱洗处理,取沸程95—98℃馏份,并用活性 γ -氧化铝浸泡24小时以上,以进一步脱除水份及杂质。环烷酸钕为固体,用时配成庚烷溶液。三异丁基铝为西德产品,纯度95%左右,其中 $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}$ 含量低于3%。 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 系北京向阳化工厂产品,用前测定其氯含量。异戊二烯是吉林化工研究院聚合级产品,用前经蒸馏脱除阻聚剂,再用活性 γ -氧化铝浸泡48小时以上备用。

聚合在一个体积约300毫升的玻璃釜内进行,釜体带有密封搅拌,外有恒温水套。反应开始后,按不同时间,从取样口将反应物吸入装有终止剂的减压容器内,用乙醇沉出聚合物,再在50℃下真空干燥至恒重。按聚合物重量和胶液比重计算转化率。

分段聚合实验是在若干个聚合瓶内,加入等量的单体、催化剂和溶剂,放入恒温水浴中进行。按不同时间终止聚合,并测定其转化率。第二段聚合是在第一段聚合进行5小时以后(此时单体已全部转化为聚合物),再加入与第一段聚合等量的单体进行聚合。聚合物的分子量用乌氏粘度计测定,并按下式计算聚合物的特性粘数:

* 1982年2月23日收到。

$$[\eta] = \frac{1.332}{C} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_r}$$

结果和讨论

不同起始单体浓度的聚合转化率与时间的关系如图 1 所示。当催化剂浓度固定后, 起始的单体浓度虽然不同, 但聚合转化率与时间的关系基本一致。当聚合转化率高于 60% 时, 因体系粘度增大, 起始单体浓度越大, 聚合速度降低越快。 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 对时间作图表明, 聚合反应速度在转化率低于 50% 时和单体浓度呈一级关系。图 1 表明, 聚合初期显然符合稳态的假定, 而聚合后期与单体浓度不成一级关系。这可能与体系的粘度过大, 单体向活性中心扩散困难, 或者体系内活性中心数目减少有关^[4]。为了验证后期聚合速度降低的原因。我们进行了分段聚合实验, 结果示于图 2。当第一批单体已 100% 转化为聚合物后, 再加入第二批单体, 转化率仍可达 100%, 而且第二次加入单体后之聚合速度仍相当于第一次聚合速度的 4/5 左右, 说明主要是由于体系粘度影响了单体向活性中心的扩散速度, 造成了聚合后期速度的降低。

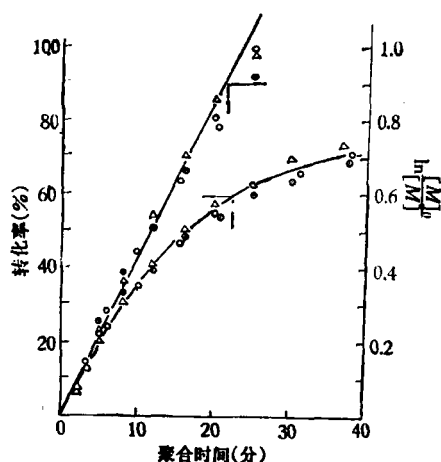


图 1 不同起始单体浓度的聚合时间同转化率和

$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 的关系

聚合条件: $[\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3]/[\text{Nd}]$ (克分子比) = 30; $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ (克原子比) = 3.0; $[\text{Nd}(\text{naph})_3]$ 浓度 = 2.0×10^{-4} 克分子/升; 聚合温度 50°C 单体浓度: $\circ$ — $[M]_0 = 0.88$ 克分子/升; $\circ$ — $[M]_0 = 0.705$ 克分子/升; Δ — $[M]_0 = 0.588$ 克分子/升

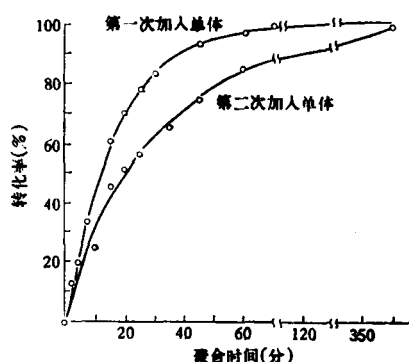


图 2 两段聚合的转化率与时间的关系

聚合条件: $\text{Al}(\text{i-Bu})_3/[\text{Nd}]$ (克分子比) = 4.0; $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ (克原子比) = 3.0; $[\text{Nd}(\text{naph})_3]$ 浓度 = 1.25×10^{-4} 克分子/升;

第一段聚合单体浓度 = 0.30 克分子/升;

第二段聚合单体浓度 = 0.294 克分子/升; 聚合温度 50°C

测定了不同温度下的聚合时间与转化率的关系, 提高聚合温度, 反应速度加快。由图 3 的 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 与时间的直线关系, 求出不同温度下的斜率 K , 再按照 Arrhenius 公式, 以 $\ln K$ 同 $\frac{1}{T}$ 作图 (图 4), 得到该体系的表现活化能为 9.0 千卡/克分子。此值较 Рафи́ков 等人在硬脂酸钕催化体系聚合异戊二烯得到的活化能略高^[2]。这种差异可能由于催化剂

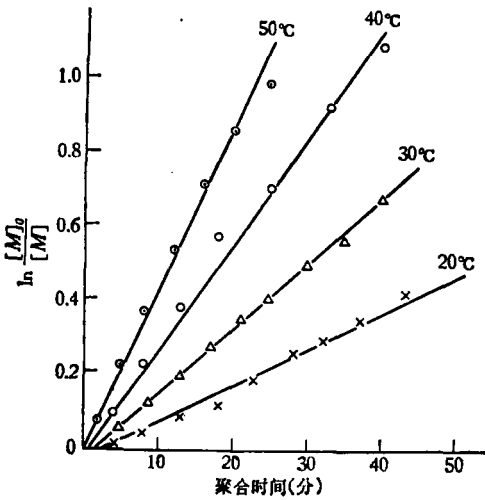


图 3 不同温度下 $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 与时间的关系

聚合条件: $[M]_0 = 0.588$ 克分子/升;
其他条件同图 1

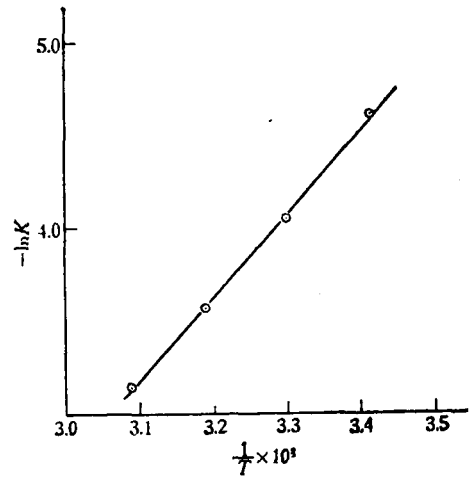


图 4 $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

中配位基团和使用溶剂不同所致。

对催化剂总用量及组分之间的配比关系进行了研究。实验证明,当催化剂用量增加时,反应速度加快(图 5)。将图 5 每条直线的斜率和催化剂总用量取对数作图(图 6)可得:

$$-\frac{dM}{dt} = 5.5 \times 10^{-4} [\text{cat.}]^{1.7} [M]$$

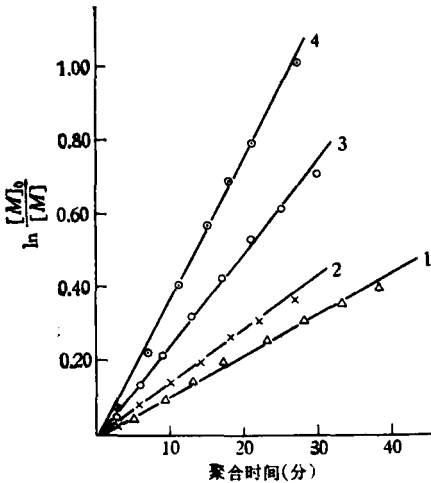


图 5 改变催化剂用量对聚合速度的影响

聚合条件: $[M]_0 = 0.736$ 克分子/升; 聚合温度 40°C ; 其他条件与图 1 同。 $[\text{Nd}(\text{naph})_3]$ (克分子/升): 1— 1.11×10^{-4} ; 2— 1.48×10^{-4} ; 3— 1.85×10^{-4} ; 4— 2.22×10^{-4}

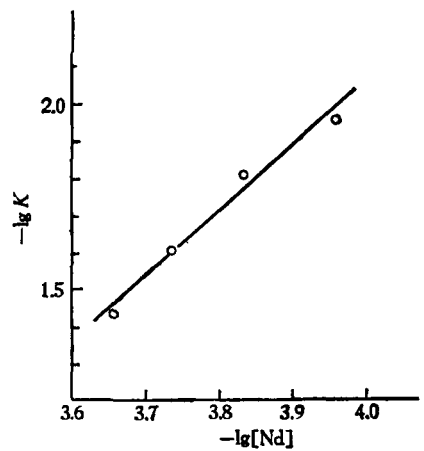
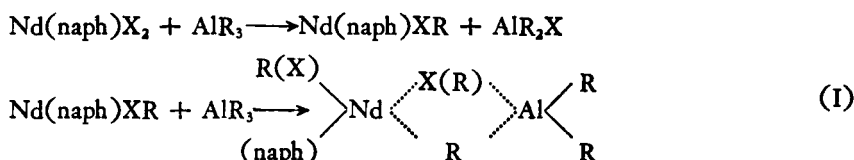


图 6 催化剂用量和聚合速度的对数关系

即聚合速度与催化剂总用量为 1.7 级关系, 与文献^[2]报道的类似, 说明催化活性中心组成同催化剂组分之间的关系比较复杂。为了进一步研究活性中心与催化剂组份之间的关系, 作了固定 $\text{Nd}(\text{naph})_3$ 用量(同时固定 $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ 克原子比), 改变烷基铝浓度的实验, 结果示于图 7。由图可知, 聚合速度随烷基铝浓度增高而加快。这可能与活性中心数目增多有关。当固定烷基铝用量及 $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ 克原子比时, 随着环烷酸钕浓度的增加, 聚合速度迅速增快(图 8)。但环烷酸钕的浓度增至一定值后, 聚合速度即趋于恒定。这可能由于体系内没有足够的烷基铝与其作用, 活性中心数目不再增加所致。从图 7 和图 8 还可看出, 即使催化剂用量相同, 但因陈化浓度不同, 反应速度相差也很大。这再一次证实前文所得的结果^[3]。根据上述实验结果可以推测, 烷基铝参与了活性中心的形成。其作用可能是首先使含有卤素的稀土化合物烷基化, 之后, 这种烷基化的稀土化合物与过量的烷基铝络合, 生成稳定的活性中心^[4], 其结构可能如 1 所示:



固定烷基铝和环烷酸钕的浓度, 变化 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 的用量(即改变 $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ 克原子比), 发现聚合速度与 $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ 克原子比有一最佳范围(图 9)。这表明催化活性中心要含有一定量的卤素, 其含量过多或过少都会影响催化活性。

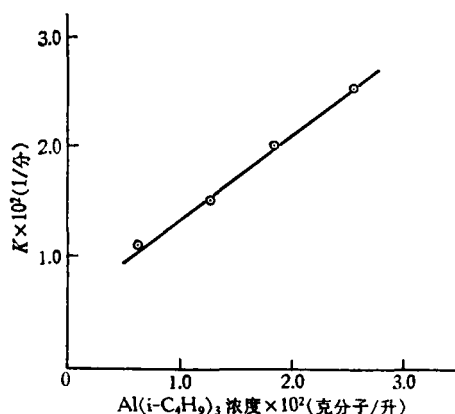


图 7 烷基铝用量与聚合速度的关系

聚合条件: $[\text{Nd}(\text{naph})_3] = 2.08 \times 10^{-4}$ 克分子/升; 催化剂陈化浓度 $= 1.30 \times 10^{-3}$ 克分子 $[\text{Nd}]$ /毫升; 其他条件同图 5

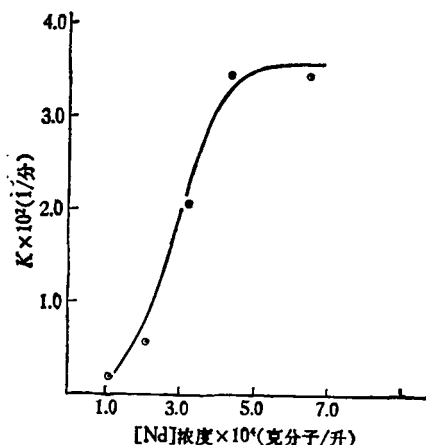


图 8 环烷酸钕浓度对聚合速度的影响

聚合条件: $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 浓度 $= 6.40 \times 10^{-3}$ 克分子/升, 催化剂陈化浓度 $= 3.83 \times 10^{-4}$ 克分子 $[\text{Nd}]$ /毫升 $- 2.30 \times 10^{-3}$ 克分子 $[\text{Nd}]$ /ml, 其他条件与图 5 同

图 10 是不同起始单体浓度时, 聚合转化率与 $[\eta]$ 的关系, 由图可知, 尽管单体浓度不同, 但聚合物的特性粘数都随聚合转化率的升高而增大。在同一转化率时, 起始单体浓度大者, 聚合物的 $[\eta]$ 也大。改变聚合温度, 也观察到 $[\eta]$ 与聚合转化率之间存在类似的关系。表 1 列举出烷基铝浓度不同, 聚合转化率同聚合物特性粘数的关系。结果表明, 在烷基铝浓度较高时, 聚合物的 $[\eta]$ 随转化率增加的趋势不太明显。这说明烷基铝起着链

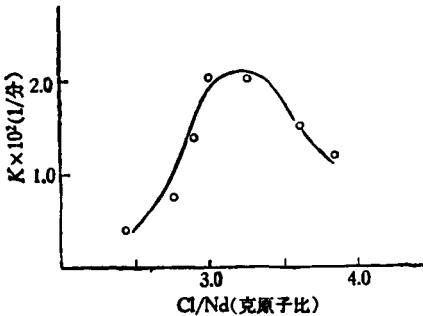


图9 $[Cl]/[Nd]$ 克原子比对聚合速度的影响
聚合条件: $[Nd(naph)_3] = 1.80 \times 10^{-4}$ 克分子/升; $Al(i-Bu)_3$ 浓度 $= 5.40 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 其他条件同图7

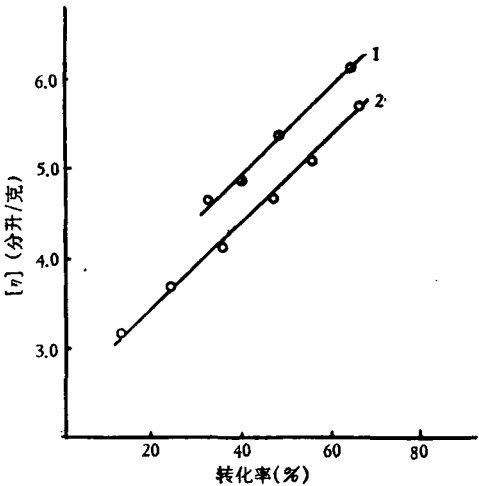


图10 不同起始单体浓度时聚合转化率与 $[\eta]$ 的关系
1— $[M]_0 = 0.88$ 克分子/升;
2— $[M]_0 = 0.705$ 克分子/升

表 1 不同烷基铝浓度下聚合转化率与 $[\eta]$ 的关系

Al(i-Bu) ₃ 浓度 $\times 10^3$ (克分子/升)	聚合转化率(%)	$[\eta]$ (分升/克)
6.25	11.8	4.03
	19.6	4.60
	25.7	5.37
	30.4	5.75
12.50	18.4	3.13
	24.6	3.24
	31.0	3.49
	44.5	3.96
18.70	13.4	2.62
	23.6	2.74
	34.5	2.91
	44.4	3.07
25.00	13.7	2.49
	25.0	2.96
	37.3	3.00
	49.6	3.19

聚合条件见图7

表 2 分段聚合时各段聚合物的 $[\eta]$

聚合温度(℃)	第一段聚合物的 $[\eta]$ (分升/克)	加入第二次单体后聚合物的 $[\eta]$ (分升/克)
50	3.30	4.59
30	3.70	5.44

转移剂的作用。

表 2 列出分段聚合得到的聚合物的特性粘数。结果表明, 当第一次加入的单体全部聚合后再加入等量单体进行聚合时, 最后得到聚合物的 $[\eta]$, 要比第一段的高得多。这一事实说明, 第二次加入的单体至少部分是在第一次“活性”聚合物链上继续增长的。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院吉林应用化学研究所四室三组, “中国科学”, 1974, (5), 486.
- [2] Моноков, Ю. Б. Бишев, Я. Х. Берг, А. А. Рафиков, С. Р. Дан СССР, 1977, 234, 1125.
- [3] 中国科学院吉林应用化学研究所, 合成材料, 1974, (6), 17.
- [4] 于广谦, 胡振亚, 高分子通讯, 1980, (6), 321.

KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ CATALYST SYSTEM

Gong Zhi Li Bailin Yang Guojie and Wang Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The kinetics of the polymerization of isoprene with $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ catalyst system has been studied in heptane in the temperature range of 20—50°C. The polymerization rate was found to be first order and 1.7 order to monomer and catalyst concentration respectively and the observed activation energy for the polymerization is 9.0 kcal/mole. Based on above mentioned results a mechanism of catalyst formation was proposed. Data obtained in the polymerization of isoprene with successive addition of monomer indicate that there is no deactivation of active centers in the studied temperature range. Effects of the polymerization conditions on the intrinsic viscosities of polymer were also investigated.