

钨系催化丁二烯聚合动力学的研究

——聚合速率方程的建立及活化能的确定*

俞志明 陈滇宝 仲崇祺 刘彩武 唐学明

(青岛化工学院, 青岛)

摘 要

本文研究了 $WCl_6-C_4H_9OH-Al(i-Bu)_2OPhCH_3$ 体系催化合成 1, 2-聚丁二烯的动力学特征, 测定了单体、主催化剂和助催化剂的反应级数, 建立了稳态期聚合速率方程, 求得其表观活化能及 Arrhenius 因子, 并对其反应动力学机理作了初步讨论。

关键词 动力学、速率方程、六氯化钨、1, 2-聚丁二烯、活化能

前文曾报道用钨催化体系合成出 1, 2-链节含量较高、全同立构占 70% 左右的聚丁二烯^[1-3]。本文在此基础上, 进一步研究了 $WCl_6-C_4H_9OH-Al(i-Bu)_2OPhCH_3$ 催化体系, 对其动力学特征作了初步探讨。

实 验 部 分

试剂 丁醇、甲基苯酚均为分析纯试剂。其它试剂同文献[2]。

聚合方法 同文献[2]。

结 果 与 讨 论

1. 聚合速率方程的建立

根据聚合反应动力学原理, 该催化体系的速率方程通式为:

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p[W]^m[Bd]^n[Al]^l \quad (1)$$

式中W代表主催化剂, 按 $C_4H_9OH/WCl_6 = 3$ (mole 比) 制备; Bd 为丁二烯单体; Al 代表助催化剂 $Al(i-Bu)_2OPhCH_3$ 。

(1) 单体反应级数的确定 图1显示出本催化体系在 $Al/W = 12-32$ 范围内聚合活性并不随助催化剂初始浓度 $[Al]$ 的变化而变。故式(1)简化为:

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = K[Bd]^n \quad (2)$$

* 国家自然科学基金资助项目; 1987年10月22日收到。

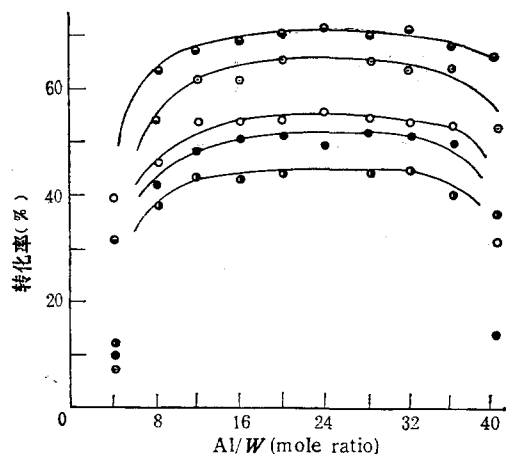


图1 不同 Al/W 对聚合活性的影响

聚合条件: $[Bd]_0 = 2.78 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, 60°C , 7h .
 $[W]_0 \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$: $-\bullet-1.67$, $-\circ-1.67$,
 $-\bullet-2.22$, $-\circ-2.78$, $-\bullet-3.34$.

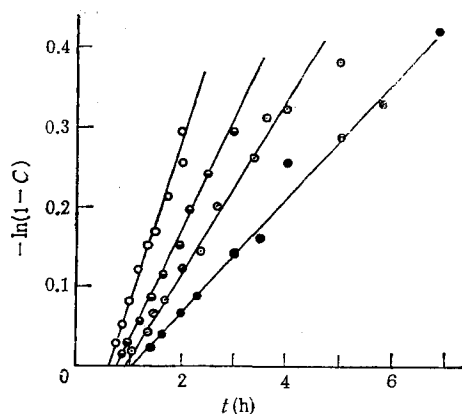


图2 不同 $[Bd]_0$ 下的 $-\ln(1-c) \sim t$ 关系

聚合条件: $[W]_0 = 2.22 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$,
 $Al/W = 22$, 60°C ;
 $[Bd]_0 \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$: $-\bullet-1.54$,
 $-\circ-2.16$, $-\bullet-3.40$, $-\circ-4.01$.

$$\text{令 } k = k_p[W]^m = k_p(f[W]_0)^m \quad (3)$$

由图2在固定主催化剂初始浓度 $[W]_0$ 的聚合反应稳态期里求得: $n = 1$.

(2) 主催化剂反应级数 同理,固定丁二烯初始浓度 $[Bd]_0$,改变 $[W]_0$,根据(3)式由图3求得: $m = 1$.进而得 K 与 $[Bd]_0$ 的关系见图4.不难看出,催化剂利用率 f 与 $[Bd]_0$ 之间存在

$$f \propto [Bd]_0 \quad (4)$$

关系.

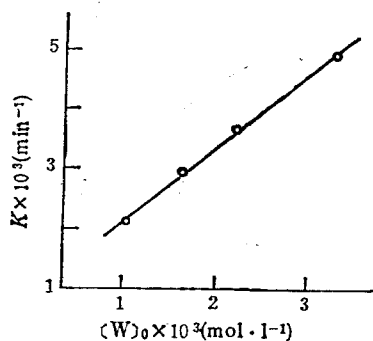


图3 同一 $[Bd]_0$ 下的 K 与 $[W]_0$ 关系

聚合条件: $[Bd]_0 = 2.78 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$.
 $Al/w = 22$, 60°C .

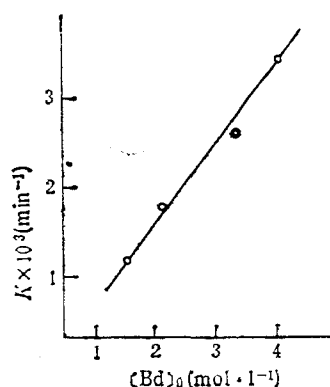


图4 K 与 $[Bd]_0$ 的关系

聚合条件: 同图2.

(3) 助催化剂的反应级数 将上述结果代回(1)式,得

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k'[Bd] \quad (5)$$

式中 $K' = k_p f[W]_0 [Al]^l$ 。同样, 在固定 $[W]_0$ 和 $[Bd]_0$, 改变助催化剂初始浓度 $[Al]_0$ 条件下, 求得各 K' 值。由图 5 确定 $l = 0$ 。

至此, 本催化体系稳态期的聚合动力学方程确立为:

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p f[W]_0 [Bd] [Al]^0 \quad (6)$$

2. 温度与速率的关系

温度对聚合速率的影响见图 6 所示。本体系统在 40℃ 时无聚合活性, 聚合活性随温度升高而大幅度提高, 观察诱导期 t_0 的变化发现, 该体系的聚合反应诱导期与温度间有

$$t_0 = Ae^{-aT} \quad (7)$$

的指数关系(图 7)。式中 A 、 a 均为常数。

由 Arrhenius 关系式通过作图法求得聚合反应表观活化能 $E_a = 83.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指数因子 $Z = 4.89 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ 。若将 W 与 Mo, Ni 等催化体系作一比较^[4,5], 可发现 W 系的 Z 值最大、 E_a 最高, 按 $E_a(W) > E_a(\text{Mo}) > E_a(\text{Ni})$ 顺序减小。分子轨道理论指出, 过渡金属与 Bd 配位的外层 d 轨道分别是 $W(5d)$ 、 $\text{Mo}(4d)$ 、 $\text{Ni}(3d)$, 其轨道能量按 $E(5d) > E(4d) > E(3d)$ 顺序递减, 若以丁二烯分子中 C 原子的 $2p$ 轨道计算, 与过渡金属配位时的能量差以 W 系最高, 这与实验求得的 W 系 E_a 值最高的规律相一致。

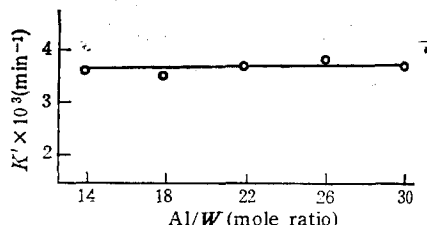


图 5 K' 与 $[Al]_0$ 的关系

聚合条件: $[W]_0 = 2.22 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$,
 $[Bd]_0 = 2.78 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, 60℃。

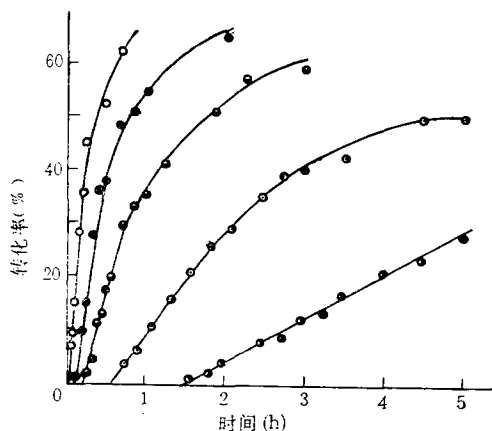


图 6 不同温度下的转化率(C%)时~ t 的关系

聚合条件: $[W]_0 = 2.22 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$, $W/Bd = 8 \times 10^{-4}$, $Al/W = 22$; 聚合温度 (℃): —●—50, —○—60, —●—70, —○—80, —○—90。

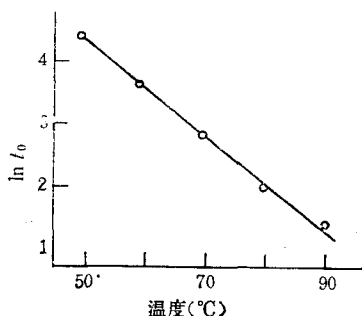
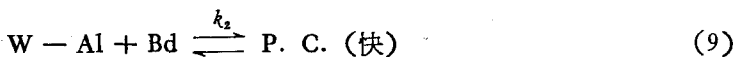
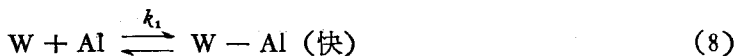


图 7 聚合反应诱导期 (t_0) 与温 (T) 的关系

3. 聚合反应机理初探

根据上述讨论, 假设聚合反应有如下机理:



式中 W 代表主催化剂, Al 是助催化剂, P. C. 代表引发中心, W - Al 代表具有活性价态钨的烷基化络合物, P 是聚合产物. 由式(10):

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p [P. C.] [Bd] \quad (11)$$

$$\text{由式 (8): } k_1 = \frac{[W - Al]}{[W][Al]} = \frac{[W - Al]}{([W]_0 - [W - Al])([Al]_0 - [W - Al])} \quad (12)$$

在实验条件下, $[Al]_0 \gg [W]_0$, 式(12)简化为:

$$k_1 = \frac{[W - Al]}{([W]_0 - [W - Al])[Al]_0} \quad (13)$$

$$\text{故 } [W - Al] = \frac{k_1 [W]_0 [Al]_0}{1 + k_1 [Al]_0} \quad (14)$$

$$\text{由式 (9): } k_2 = \frac{[P. C.]}{[W - Al]([Bd]_0 - [P. C.])} \quad (15)$$

按稳态期假设: $[P. C.] = \text{const.}$ 且 $[Bd]_0 \gg [P. C.]$ 故

$$[P. C.] = k_2 [Bd]_0 [W - Al] = k_2 [Bd]_0 \frac{k_1 [W]_0 [Al]_0}{1 + k_1 [Al]_0} \quad (16)$$

将式(16)代入式(11):

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p k_2 [Bd]_0 \frac{k_1 [W]_0 [Al]_0}{1 + k_1 [Al]_0} [Bd] \quad (17)$$

在实验条件下: $k_1 [Al]_0 \gg 1$, 则

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p k_2 [Bd]_0 [W]_0 [Bd] \quad (18)$$

由催化剂利用率定义式, 用同样的方法推导可得:

$$f = \frac{[P. C.]}{[W]_0} = k_2 [Bd]_0 \quad (19)$$

将(19)代入(18)式:

$$-\frac{d[Bd]}{dt} = k_p f [W]_0 [Bd] \quad (20)$$

与实验确定的聚合速率方程(6)完全一致, 且符合(4)式的实验规律.

参 考 文 献

- [1] 仲崇祺、李晓文、胡正水、唐学明, 应用化学, 1987, 4(3), 17—21.
- [2] 俞志明、仲崇祺、陈滇宝、唐学明, 青岛化工学院学报, 1987, 2, 52.
- [3] 俞志明、仲崇祺、陈滇宝、唐学明, “钨系催化合成 1, 2-聚丁二烯的研究 (I)、(II)”, 合成橡胶工业, 待发表.

- [4] 倪少儒、高绪国、唐学明, 高分子通讯, 1983, 4, 241.
[5] 谢洪泉等, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1964, 12, 62.

KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION WITH TUNGSTEN CATALYTIC SYSTEM

—Rate Equation and Activation Energy

YU Zhiming, CHEN Dianbao ZHONG Chongqi, LIU Caiwu and
TANG Xueming
(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

The kinetics of butadiene polymerization with $WCl_6-C_4H_9OH-Al(i-Bu)_2OPhCH_3$ as catalyst was studied. The orders of reaction for the monomer, the catalyst and the cocatalyst were determined respectively and the rate equation of the polymerization was established. At the same time, the activation energy and Arrhenius factor were known. Based on the equation, the polymerization mechanism of the reaction was also put forward.

Key words Kinetics, Rate equation, Tungsten hexachloride, 1, 2-Polybutadiene, Activation energy