

钛系 Ziegler 催化剂合成1,2-聚丁二烯的聚合动力学*

黄宝琛 胡秀军 曹庆刚 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛)

摘 要

研究了 $Ti(n-C_4H_9O)_{4-x}Cl_x-Al(i-C_4H_9)_3$ 体系当 x 不同时, 在己烷中催化丁二烯聚合的动力学特征和规律。测得聚合速率和表现活化能均随体系中氯含量增大而降低。在 $Al/Ti = 15-90$ (摩尔比) 范围, 聚合速率对单体和钛化合物浓度均为一级反应, 而受烷基铝浓度影响较小。催化剂的利用率仅为 0.5—1.5% 左右, 随体系氯含量增大略有提高, 但相应的增长速率常数却大为减小, 因此聚合速率仍随氯含量增大而降低。

关键词 烷基钛酸酯、丁二烯、聚合动力学

用 $Ti(OR')_{4-x}Cl_x-AlR_3$ 体系催化丁二烯聚合, 通过改变体系氯含量即 x 值, 可以制备不同 1, 2-链节含量的聚丁二烯^[1,2]。关于该体系的聚合速率, Марина 等^[3]曾提出, 随着钛化合物中的卤素逐个被 OR' 基取代, 将引起丁二烯聚合速率的显著下降, 古川淳二^[4]也作过类似论述。我们的工作^[2,5]却显示了不同的结果。本文对 $Ti(n-C_4H_9O)_{4-x}Cl_x-Al(i-C_4H_9)_3$ 体系 ($x = 0, 1, 2, 3$) 在己烷中催化丁二烯聚合进行了动力学研究, 以求探明这一问题。

实 验 部 分

1. 试剂

丁二烯 (Bd), 聚合级, 纯度大于 99.5%, 用前经活性氧化铝干燥及蒸馏精制; 己烷, 聚合溶剂, 依次用浓硫酸、稀碱和水洗, 无水氯化钙干燥, 金属钠回流 3 小时后蒸馏, 再用高纯氮吹出溶解氧; 三异丁基铝 (Al), 经分析其含量大于 97%, 以上三种试剂均由齐鲁石化公司橡胶厂提供。 $Ti(n-C_4H_9O)_4$ 和 $TiCl_4$, 北京化工厂产, 化学纯, 含量大于 98%。

2. 催化剂 $Ti(n-C_4H_9O)_{4-x}Cl_x$ 的制备 ($x = 0, 1, 2, 3$, 简称 Ti 或 Ti-0, Ti-1, Ti-2, Ti-3)

由 $Ti(n-C_4H_9O)_4$ 和 $TiCl_4$ 经充分交换反应制备, 依次为无色、橙黄色、棕红色和暗棕色透明己烷溶液。氯含量经滴定分析。

3. 聚合反应

15ml 聚合管经多次烘烤、抽真空、纯氮置换, 依次加入丁二烯己烷溶液和 Al, 预热至

* 1986年9月8日收到; 国家自然科学基金资助项目。

聚合温度加入 Ti 并计时, 控温精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。聚合至预定时间, 用含 1% 防老剂的乙醇终止聚合并沉淀洗涤聚合物。

4. 分子量测定

配成甲苯溶液用乌式粘度计于 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定, 特性粘数用一点法公式计算:

$$[\eta] = 3(\eta_r^{1/3} - 1)/c$$

数均分子量按竹内^[6]提出的下式计算:

$$[\eta] = 9.10 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.8}$$

结果与讨论

1. 聚合速率及单体的反应级数

图1的实验结果表明, 在相同聚合温度下, 聚合速率随体系中氯含量增大而降低, 其中 Ti-1 体系活性较接近 Ti-0 体系, α 值进一步增大时, 聚合速率才急剧下降, 聚合诱导期也随氯含量增大而加长。图2则说明, 对于氯含量相同的体系, 随聚合温度上升聚合速率提高, 符合一般的聚合规律。不同聚合温度、不同氯含量体系聚合, 都得到了与图 1, 2 相似的结果, 在转化率不很高时, 其 $\ln M_0/M \sim t$ 关系均为直线, 表明聚合速率对单体浓度为一级反应, $R_p = K[M]$, 此时 K 不变即活性中心浓度不变, 体系保持稳态聚合, 而且可以由此推断, 体系属于快引发过程。从这些直线的斜率求得表观速率常数 K 列于表 1。

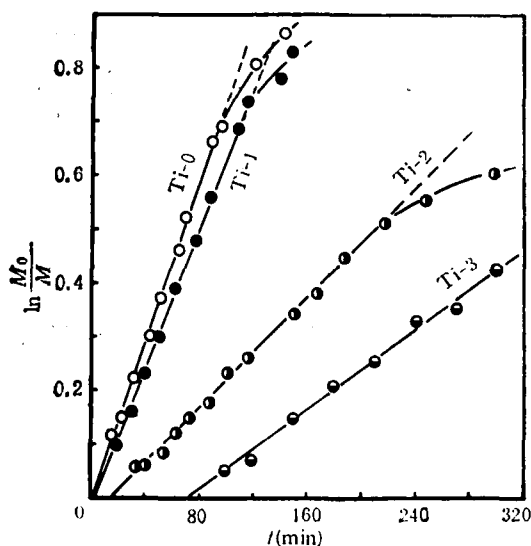


图 1 体系氯含量对聚合速率的影响 (50°C)

Ti-0: $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2$; Ti-1: $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Cl}$; Ti-2: $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Cl}_2$; Ti-3: $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{Cl}_3$ (下同). 浓度 (mol/l): $[\text{Bd}] = 2.5$; Ti-0, 1, 2: $[\text{Ti}]_0 = 2.5 \times 10^{-3}$; Al/Ti = 45 (mole ratio, 下同) Ti-3: $[\text{Ti}]_0 = 5.0 \times 10^{-3}$, Al/Ti = 30

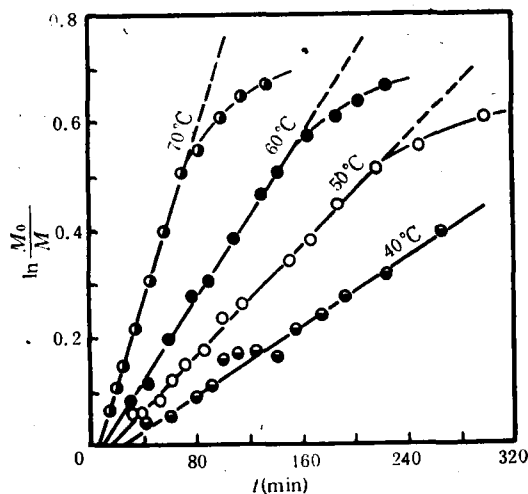


图 2 温度对聚合速率的影响

催化剂: $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Bd}]_0 = 2.5 \text{ mol/l}$; $[\text{Ti}]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; Al/Ti = 45

2. 催化剂的反应级数和聚合速率方程

引发聚合的初始活性中心由 Ti 和 Al 反应生成, 可用下式表示:

表 1 表观速率常数

$K \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	$T(^{\circ}\text{C})$					
		40	50	60	65	70
Ti						
$\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$		4.3	8.1	16.2	/	32.7
$\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Cl}_2$		4.1	7.0	15.6	/	29.8
$\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Cl}_2$		1.6	2.5	4.2	/	8.3
$\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{Cl}_3$		/	2.3	4.0	5.4	7.3

(聚合条件同图 1)

$$K = k_p[P^*] = k'[Ti]^\alpha[Al]^\beta$$

式中 α 和 β 分别代表 Ti 和 Al 的反应级数。在 $\text{Al}/\text{Ti} = 15-90$ (摩尔比) 范围, 温度不变时, 分别固定 $[\text{Al}]_0$ 改变 $[\text{Ti}]_0$ 和固定 $[\text{Ti}]_0$ 改变 $[\text{Al}]_0$ 聚合, 按图 1、2 的方法求其表观速率常数 K , 结果如图 3、4。 K 值随 $[\text{Ti}]$ 增大呈正比例增大, 说明在这一范围内, 它们的聚合速率对主催化剂 Ti 的浓度为一级反应, $\alpha = 1$ 、 $K = k[\text{Ti}]$ 。图 3 中的直线都不通过原点, 在横轴上有一截矩, 显然是显示聚合活性所需的最低钛催化剂浓度。图 4 可见, K 值随 $[\text{Al}]$ 上升先缓慢增大, 约在 $\text{Al}/\text{Ti} = 45$ 时最大, 之后又有减小的趋势。这种增加或减小不成比例, 难以用简单级数关系表示。可以认为这是非均相催化过程的一个特点, 虽然烷基铝对形成活性中心是必须的, 但烷基铝大于一定量(约 $\text{Al}/\text{Ti} = 15^{[2]}$) 后, 活性体的形成与烷基铝在其上的吸附达到平衡而使活性中心的浓度不再有效增加, 因此显现出非比例关系。 Al/Ti 值较高时 K 值又下降, 这可能是过量的 Al 使部分活性中心进一步还原而失活。但是与 $[\text{Ti}]$ 相比, $[\text{Al}]$ 对 K 值的影响远小得多, $[\text{Al}]$ 变化了

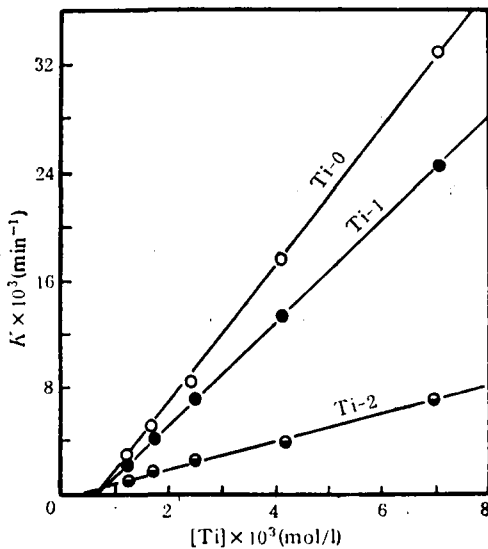


图 3 主催化剂浓度对聚合速率的影响 (50°C)
 $[\text{Bd}]_0 = 2.5 \text{ mol/l}$; $[\text{Al}]_0 = 0.113 \text{ mol/l}$.

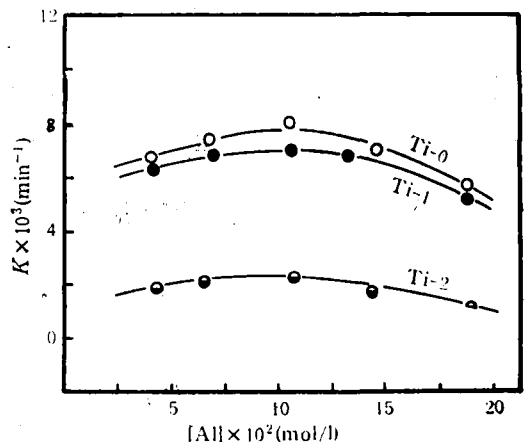


图 4 助催化剂浓度对聚合速率的影响
 $[\text{Ti}]_0 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 其余条件同图 3.

500%, K 值变化并不超过 $\pm 25\%$ 。因此, 在 $[Al]$ 变化不大, 或固定 Al/Ti 值聚合情况下, 忽略其影响或将其归并于比例常数中均可。于是, 聚合速率方程可表达为:

$$-d[Bd]/dt = k[Ti][Bd]$$

3. 聚合活化能

根据 Arrhenius 方程, 由表 1 所列不同温度下的表观速率常数, 求得不同氯含量体系的表观活化能和指数前因子列于表 2。从表 2 数据看出, 随体系氯含量增大, 表观活化能下降, 从 $Ti-0$ 到 $Ti-3$, 约降低 $11KJ/mol$, 这本是有利于提高聚合速率的因素, 但是另一方面, 指数前因子却按此顺序减小了 2-3 个数量级。总的结果, 聚合速率由前因子决定, 随体系氯含量增大而降低。氯含量大则前因子小的原因, 可能与它们在己烷中的溶解性大小有关。催化剂含氯越多, 其溶解性越差, 反应频率因子也就越小。Dawes 等^[7]曾以甲苯为溶剂, $Al(C_2H_5)_3$ 为助催化剂, 测得 $Ti(n-C_4H_9O)_2$ 催化丁二烯聚合的表现活化能为 $11 \pm 1Kcal/mol$ ($56 \pm 4KJ/mol$), 这比我们用己烷溶剂、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 测得的同一催化剂的活化能约低 $10KJ/mol$, 说明溶剂和助催化剂对聚合速率也有较大影响。

表 2 表观活化能和指数前因子

Ti	$Ti(n-C_4H_9O)_2$	$Ti(n-C_4H_9O)_2Cl$	$Ti(n-C_4H_9O)_2Cl_2$	$Ti(n-C_4H_9O)Cl_3$
$E_a \pm 4(KJ/mol)$	57	55	48	46
$A_T (s^{-1})$	2.2×10^9	1.3×10^9	2.5×10^3	1.1×10^3

4. 催化剂利用率和增长速率常数

由数均聚合度的定义:

$$\bar{P}_n = \int_0^t R_p dt / ([P^*] + \int_0^t R_t dt)$$

式中, R_p 和 R_t 分别为链增长和链转移速率, $[P^*]$ 为活性中心浓度, 因为 $[P^*] = f[Ti]$, (f 表示催化剂利用率), $\int_0^t R_p dt = C_t[Bd]_0$ (C_t 表示 t 时刻的转化率), 在稳态聚合情况下, 各种试剂平行消耗, $\int_0^t R_t dt / \int_0^t R_p dt$ 近似为常数, 于是上式可化为:

$$1/\bar{P}_n = f \cdot \frac{[Ti]_0}{[Bd]_0} \cdot \frac{1}{C_t} + B$$

以不同聚合时间的 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/C_t$ 作图, 应得一条直线。图 5 为实验结果, 可见不同氯含量体系都较符合上述推论。从这些直线的斜率求得催化剂的利用率 f , 进而又可从 $K = k_p[P^*] = k_p f[Ti]_0$, 由前述表 1 之 K 值, 求出链增长速率常数 k_p 。已知不同温度的 k_p , 还可以按 Arrhenius 公式处理获得增长活化能 E_p 。测得的各动力学参数见表 3。

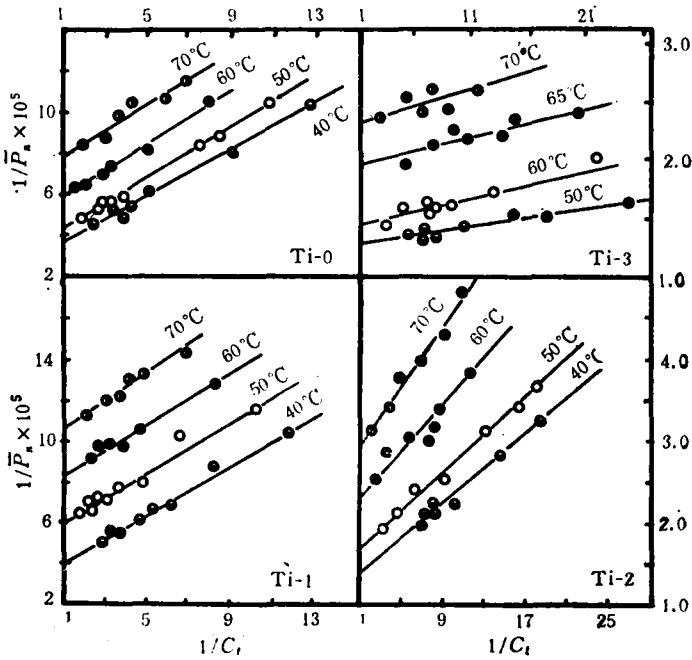


图 5 温度和氯含量对催化剂利用率的影响
聚合条件同图 1。

表 3 的数据说明,此钛体系的催化剂利用率都很低,只有 0.5—1.5% 左右,随体系的氯含量增大略有提高,但因其提高幅度远不及增长速率常数随氯含量增大而下降的幅度,因此表现出总聚合速率随氯含量增大而降低。温度对催化剂的利用率影响较小,它对聚合速率的影响主要表现在改变增长速率常数上。增长活化能 E_p 也随氯含量增大降低,与表观活化能行为一致。

比较上述所有动力学数据,发现 Ti-0 和 Ti-1 两个体系是非常接近的。所得聚合物的结构和分子量也很接近^[9]。由此可以推测,这两种催化剂所形成的活性中心结构可能是相似的。按 Koide 等^[6]提出的反应机理, $Ti(OR')_2-AIR_3$ 体系相互反应生成的增长活

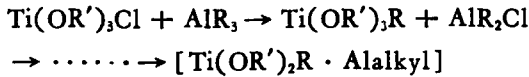
表 3 催化剂利用率、增长速率常数和增长活化能

Ti	$Ti(n-C_4H_9O)_2$				$Ti(n-C_4H_9O)_2Cl$				$Ti(n-C_4H_9O)_2Cl_2$				$Ti(n-C_4H_9O)Cl_3$			
	40	50	60	70	40	50	60	70	40	50	60	70	50	60	65	70
$f(\%)$	0.57	0.60	0.61	0.64	0.59	0.61	0.63	0.67	0.81	0.90	1.10	1.20	0.88	1.10	1.20	1.50
$K_p \times 10^3 \left(\frac{l}{mol \cdot min} \right)$	2.92	5.15	10.3	19.7	2.34	3.82	8.25	14.8	0.64	0.93	1.27	2.30	0.44	0.61	0.75	0.93
$E_p \pm 4(KJ/mol)$	54				52				42				33			

性中心为三价钛络合物:



则 $\text{Ti}(\text{OR}')_3\text{Cl}-\text{AlR}_3$ 体系也可能经历类似反应形成同样的不含 Ti-Cl 键的活性中心:



其唯一区别仅限于 Al 上配位体的可能不同。同理可以推测, Ti-2 和 Ti-3 两体系生成的活性中心上必然含有一定量的 Ti-Cl 键 $[\text{Cl}_y\text{Ti}(\text{OR}')_{2-y}\text{R} \cdot \text{Alalkyl}]$ ($y = 1-2$), 而 Ti 原子上有氯配位体的活性中心对丁二烯的聚合活性较低。

参 考 文 献

- [1] Natta G., *J. Polymer Sci.*, **1960**, 48, 219.
- [2] 倪少儒、李卫东、唐学明, 合成橡胶工业, **1984**, 7(2), 112.
- [3] Марина Н. Г., Монаков Ю.Б., РаФиков С.Р., Пономаренко В.И., *Успехи Химии*, **1983**, T52, 733.
- [4] 古川淳二, 触媒(日), **1971**, 13(3), 107.
- [5] 黄宝琛、马忠禄、唐学明, 合成橡胶工业, **1986**, 9(6), 397.
- [6] 竹内安正, 日本化学协会誌, **1979**, 52, 481.
- [7] Dawes D. H. and Winker C.A., *J. Polymer Sci., Part A*, **1964**, 2, 3029.
- [8] Koide N., Iimura K. and Takeda M., *Ionic Polymerization, Unsolved Problems*, Ed. by Furukawa J. and Vogl O., New York, **1976**, 321.

A KINETIC STUDY OF 1,2-POLYMERIZATION OF BUTADIENE BASED ON TITANIUM ZIEGLER CATALYSTS

HUANG Baoshen HU Xiujun CAO Qinggang and AANG Xueming

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

The kinetic behaviour of polymerization of butadiene with $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-x}\text{Cl}_x-\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ systems in hexane with variable X values has been studied. The results showed that both the catalyst activity and the apparent activation energy decrease as the chlorine content of the system increases. In the range of Al/Ti value from 15 to 90 (mole ratio), the polymerization rate is first order with respect to the concentration of both monomer and Ti catalyst, but is not much effected by the concentration of Al cocatalyst. The efficiency of the catalysts is only 0.5—1.5%, increasing slightly with increase of the X value, while the relevant propagation rate constants decrease greatly. Therefore the polymerization rate reduces as the chlorine contents of the systems increase.

Key words Alkyl titanate, Butadiene, Polymerization kinetics