

$\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}-\text{AlEt}_3$ 均相二元催化剂 异戊二烯聚合动力学

I. 一般动力学研究*

蔡小平 龚 志** 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

朱行浩 李秀华

(吉化公司研究院 吉林 132021)

摘 要 用膨胀计研究了 $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}-\text{AlEt}_3$ 均相稀土催化剂异戊二烯聚合动力学。在实验条件下,本体系显示稳态聚合特征;聚合速度对单体浓度和催化剂浓度均为一级关系,即聚合速度方程为 $R_p = K_p[\text{Nd}][\text{M}]$;本体系总的活化能 E_a 为 57.4kJ/mol 。

关键词 动力学,聚异戊二烯,均相催化剂,稀土催化剂

$\text{Nd}(\text{OPr}^i)_{3-n}\text{Cl}_n-\text{AlR}_3$ 催化体系为一新型异戊二烯聚合催化剂。我们在研究了 $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_{3-n}\text{Cl}_n-\text{AlR}_3$ 体系催化剂组分间的反应及活性中心结构^[1],该体系催化异戊二烯聚合一般规律^[2]以及 $\text{Nd}(\text{OPr}^i)\text{Cl}_2-\text{AlEt}_3$ 非均相体系催化异戊二烯聚合动力学^[3]的基础上,为比较均相与非均相稀土催化剂的特点,进一步研究了 $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}-\text{AlEt}_3$ 均相稀土催化剂异戊二烯聚合动力学。本文只报道一般动力学研究,主要动力学参数的测定及链转移将另文发表。

1 实验部分

1.1 原料

单体异戊二烯为吉化公司研究院聚合级产品,用前经蒸馏并经 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 4A 分子筛精制,反复吹氮后低温保存;溶剂正庚烷,分析纯,北京金星化工厂产品,经 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 精制,用前反复吹氮,水份及溶解氧 $\leq 10\text{ppm}$;三乙基铝为进口纯品,纯度 $\geq 93\%$,直接使用;水银, G. R. 级,北京化工厂产品,用前经庚烷三乙基铝稀溶液浸泡,用正庚烷反复洗涤后于干燥器中备用。

1.2 催化剂的制备与配制

$\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}$ 的合成见文献^[4]。催化剂配制与陈化均在室温下(20°C)进行,所有实验

* 1992-10-26 收稿;国家自然科学基金资助重大课题; ** 通讯联系人

使用同一管陈化催化剂, 陈化 48 小时后使用。催化剂配方: $[\text{Nd}] = 6.49 \times 10^{-3} \text{ mol/ml}$, $\text{Al/Nd} = 30$, $\text{IP/Nd} = 10$ (加少量稀单体陈化催化剂)。

1.3 装置及操作

本实验使用的装置及操作见文献[5], 部分环节有所改进。

1.4 计算参数

计算参数与文献[5]基本相同。观察毛细管内径 $\Phi 0.73 \text{ mm}$, 当毛细管内水银柱收缩 100mm, 相当于异戊二烯聚合量分别为: $1.4822 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (20°C), $1.4610 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (30°C), $1.4383 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (40°C), $1.4258 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (45°C), $1.4134 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (50°C)。

2 结果与讨论

2.1 聚合初速度的观测与速度调整期

本体系由于聚合速度较慢, 且聚合物的分子量低, 一般聚合反应都观察到 60 分钟的持续稳态速度, 通常聚合转化率均较低 (< 7%)。

图 1 为观测到的典型的聚合动力学曲线。图中曲线 1 为 50°C, 较低催化剂用量下的聚合动力学曲线, 曲线 2 为 50°C, 较高催化剂用量下的聚合情形。由图 1 可见, 曲线 2 情形下聚合初期存在一定时间的速度调整期, 在此范围内聚合速度逐渐增大到恒定的速度, 速度调整期约为 7 分钟以后, 聚合一直以恒定的速度进行。而在曲线 1 的聚合情形下, 没有观测到速度调整期, 聚合一直以恒定的速度进行, 聚合初期单体浓度变化较小, 聚合速度恒定时, 体系呈现稳态聚合特征。

Cooper 等^[6]在讨论 $\text{VCl}_3/\text{AlEt}_3$ /异戊二烯体系中聚合速度增长期用 $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim P_t$ 为一直线而解释聚合初期速度的增长与活性中心数目变化有关, Cooper 指出: 新生成的活性中心同聚合物生成量具有 $dN^*/dt = K[N_m^* - N^*]$, 由此式可得: $-\ln[(N_m^* - N^*)/(N_m^* - N_0^*)] = KP_t$ 。由于聚合初期单体浓度变化不大, 聚合速度正比于活性中心数目, 则有 $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim kP_t$, 当 $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)]$ 与 P_t 对绘成一直线时, 说明体系的活性中心数目的变化导致聚合速度的变化。图 2 是图 1 中曲线 2 聚合初期的 $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim P_t$ 关系图, 其中 R_m 为最大聚合速度, 这里取稳态时的速度, R_t 是时间 t 时的聚合速度, R_0 为聚合初速度, 这里取头 2 分钟的聚合速度值, P_t 为不同时间聚合物生成量。由图 2 可见, $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim P_t$ 不呈直线关系, 说明本体系聚合初期(约 7 分钟)聚合速度的增加不是因催化剂破裂产生新的活性表面所致。

图 3 为图 1 中曲线 2 聚合初期的 $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim t$ 关系图。由图可见,

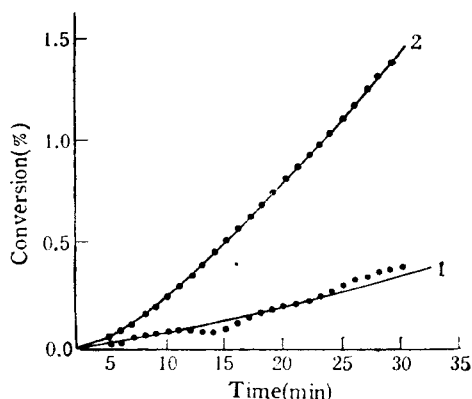


Fig. 1 Typical kinetic curves observed dilatometrically

Polymn. conditions: 1. $[\text{Nd}] = 1.01 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 1.47 \text{ mol/l}$, $V = 257.8 \text{ ml}$, 50°C; 2. $[\text{Nd}] = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 1.47 \text{ mol/l}$, $V = 259.9 \text{ ml}$; 50°C

$\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)] \sim t$ 呈良好的直线关系, 与非均相体系不同^[6], 进一步说明本体系聚合初期速度调整期不是催化剂因聚合物链机械作用破裂产生新的活性表面所致。

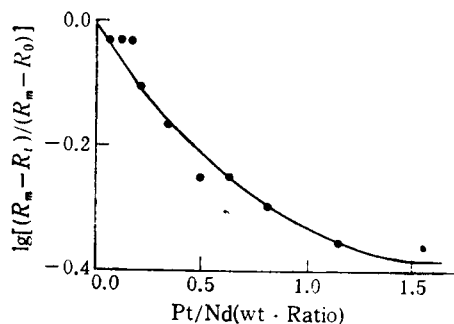


Fig. 2 Relationship between $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)]$ and P_t

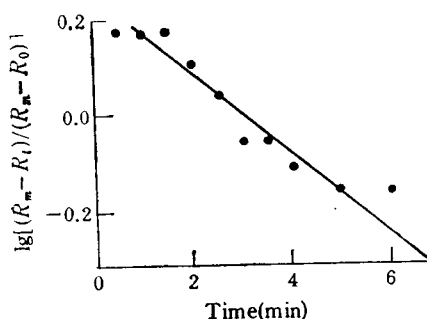


Fig. 3 Relationship between $\lg[(R_m - R_t)/(R_m - R_0)]$ and t

由以上讨论可知, 本体系速度调整期过程与非均相体系速度调整期^[3]是有本质区别的, 即本体系在实验范围内显示稳态聚合特征。

2.2 聚合速度与催化剂浓度的关系

图 4 为不同催化剂用量 [以 [Nd] 计] 下的动力学曲线。将膨胀计观测所得聚合速度值列于表 1, 由表 1 数据作成图 5 所示 $\lg R_p \sim \lg [Nd]$ 关系图, 直线的斜率为 1.02。因此, 本体系聚合速度与催化剂浓

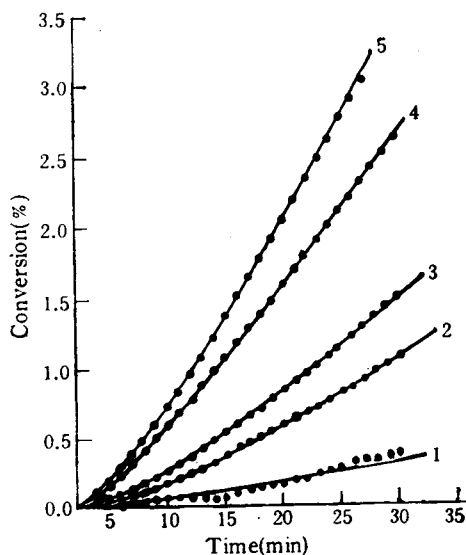


Fig. 4 Kinetic curves of the polymerization at different catalyst concentrations

Polymn. conditions: 1. $[Nd] = 1.01 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 257.8 \text{ ml}$; 2. $[Nd] = 2.01 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 258.8 \text{ ml}$; 3. $[Nd] = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 259.9 \text{ ml}$; 4. $[Nd] = 3.99 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 261.7 \text{ ml}$; 5. $[Nd] = 5.48 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 260.7 \text{ ml}$; $[M]_0 = 1.47 \text{ mol/l}$, 50°C .

度为一级反应关系, 即: $R_p \propto [Nd]$ 。

2.3 聚合速度与单体浓度的关系

图 6 为不同单体浓度下的聚合动力学曲线。纵坐标以水银柱收缩毫米计, 在给定的单体初浓度下, 实际上它反映了不同单体浓度下的聚合速度。表 2 为观测所得聚合速度

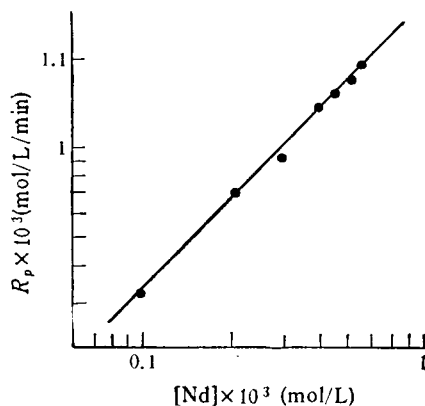


Fig. 5 The plot of $\lg R_p$ vs. $\lg [Nd]$

Tab. 1 Effect of catalyst concentration on polymerization rate (50°C)

[Nd]×10 ⁴ (mol/l)	5.48	5.15	4.49	3.99	3.00	2.01	1.01
R _{mc} (mm/min)	36	31	28	26	17	13	6
R _p ×10 ³ (mol/l/min)	1.95	1.70	1.52	1.40	0.92	0.71	0.33

* Mercury contraction rate

值及一级反应速度常数值,由表 2 数据作成图 7,为一条通过原点的直线,表明聚合速度对单体浓度亦为一级反应关系。在我们的实验范围内,由于聚合转化率较低,图 7 中单体浓度均用初始单体浓度 [M]₀表示。表 2 中一级反应速度常数的平均值 K 为 $1.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}(50^\circ\text{C})$ 。因此,本体系的聚合速度方程为:

$$R_p = K_p[\text{Nd}][\text{M}]$$

式中 K_p 为表观增长速度常数,显然 $K_p[\text{Nd}]$ 即为上述一级反应速度常数 K 。若设本体系活性增长链浓度为 $[\text{C}^*]$,则链增长速度(近似聚合速度)方程为^[7]:

$$R_p = k_p[\text{C}^*][\text{M}] \quad \text{其中} [\text{C}^*] = \alpha[\text{Nd}]$$

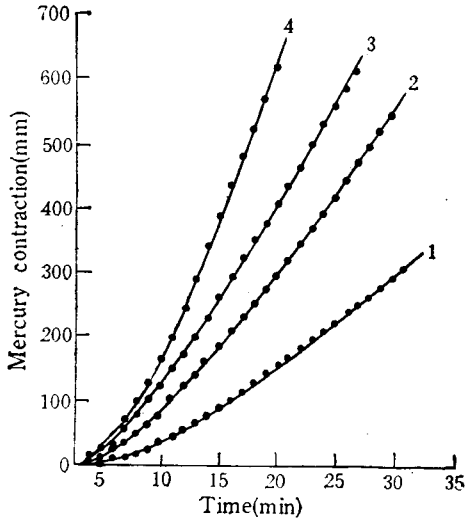


Fig. 6 Kinetic curves of the polymerization at different monomer concentrations
Polymn. conditions: 1. [M]₀ = 0.70mol/l, V = 259.4ml; 2. [M]₀ = 1.17mol/l, V = 258.4ml; 3. [M]₀ = 1.45mol/l, V = 258.2ml; 4. [M]₀ = 2.55mol/l, V = 259.5ml; [Nd] = 5.15×10⁻⁴mol/l, 50°C.

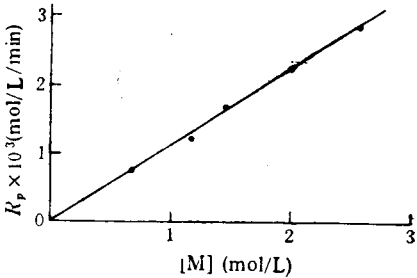


Fig. 7 Relationship between R_p and $[\text{M}]$

式中 k_p 为绝对增长速度常数, α 为引发效率。

Tab. 2 Effect of monomer concentration on polymerization rate (50°C)

[M] ₀ (mol/l)	0.70	1.17	1.45	2.01	2.55
R _{mc} (mm/min)	14	22	31	42	52
R _p ×10 ³ (mol/l/min)	0.76	1.20	1.70	2.29	2.83
K(l/min)	1.08	1.03	1.17	1.14	1.11

$$K = R_p/[\text{M}]_0 \times 10^3$$

2.4 聚合速度与温度的关系

图 8 为不同温度下的聚合动力学曲线。表 3 为观测所得聚合速度值,由表 3 数据作成图 9 所示 $\lg K \sim 1/T$ Arrhenius 图,并由直线的斜率求得本体系总的活化能 E_a 为

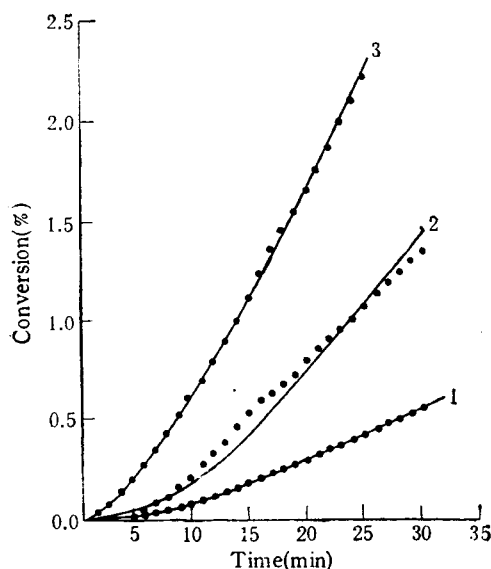


Fig. 8 Kinetic curves of the polymerization at different polymerization temperatures
Polymn. conditions: 1. 30°C, $V = 252.3\text{ml}$; 2. 40°C, $V = 256.8\text{ml}$; 3. 50°C, $V = 258.2\text{ml}$; $[\text{Nd}] = 5.15 \times 10^{-4}\text{mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 1.46\text{mol/l}$.

57.4kJ/mol. 因此, 本体系催化异戊二烯聚合总的活化能与文献^[9]报道的均相催化体系下的丁二烯聚合总的活化能非常接近 ($E_a = 56 \pm 2\text{kJ/mol}$). 低于我们所考察的非均相催化剂异戊二烯聚合总的活化

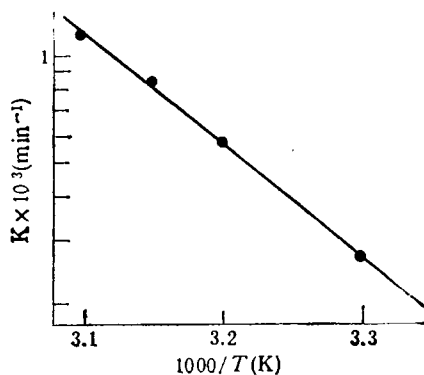


Fig. 9 The Arrhenius plot of $\lg K$ vs. $1/T$

能^[3], 而稍高于一般的稀土体系^[5,9,10]总的活化能, 其原因有待于进一步研究。

Tab. 3 Effect of temperature on polymerization rate

$T(^{\circ}\text{C})$	30	40	45	50
$R_{mc}(\text{mm/min})$	7	15	23	31
$R_p \times 10^3 (\text{mol/l/min})$	0.40	0.84	1.26	1.70
$K(\text{l/min})$	0.27	0.57	0.86	1.17

$$K = R_p / [\text{M}]_0 \times 10^3$$

参 考 文 献

- [1] 蔡小平, 龚志, 王佛松, 等. 1992 高分子学术论文报告会预印集, 长春, 1992, 342
- [2] 蔡小平, 龚志, 王佛松, 等. 1992 高分子学术论文报告会预印集, 长春, 1992, 106
- [3] 蔡小平, 龚志, 王佛松, 等. 1992 高分子学术论文报告会预印集, 长春, 1992, 344
- [4] 单成基, 李玉良, 逢束芬, 等. 化学学报, 1983, 41(6): 490
- [5] 朱行浩, 乔玉芹, 韩东霓. 高分子通讯, 1984, 3: 207
- [6] Cooper W, Eaves D E Dwen G D T, et al. *J Polym Sci, Part C*, 1963, 4: 211
- [7] 于广谦, 胡振亚. 高分子通讯, 1980, 6: 321
- [8] 孙涛, 杨继华, 逢束芬, 等. 应用化学, 1985, 2(2): 47
- [9] 沈之荃, 龚仲元, 欧阳均. 高分子通讯, 1965, 7: 193
- [10] Моноков Ю Б, Бнешев Я Х, Берг А А, и др. Доклады АН СССР, 1977, 234: 1125

KINETICS OF POLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}-\text{AlEt}_3$ SOLUBLE CATALYST SYSTEM

I. A GENERAL KINETIC INVESTIGATION

CAI Xiaoping, GONG Zhi, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ZHU Xinghao, LI Xiuhua

(Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation, Jilin 132021)

Abstract The kinetics of the polymerization of isoprene with a soluble rare earth catalyst system $\text{Nd}(\text{OPr}^i)_2\text{Cl}-\text{AlEt}_3$ has been examined in a specially designed dilatometer. The polymerization process was characterized by a steady-state reaction within the experimental range, and polymerization rate is first order in both the concentration of neodymium compound and monomer, that is, $R_p = -d[\text{M}]/dt = K_p[\text{Nd}][\text{M}]$. The apparent activation energy of isoprene polymerization has been found to be 57.4KJ/mol in heptane.

Key words Kinetics, Polyisoprene, Homogeneous catalyst, Rare earth catalyst