

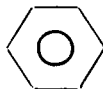
钼体系催化丁二烯聚合动力学

——聚合速度及有关动力学参数的测定*

倪少儒 高绪国** 唐学明

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了 $\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-$  体系催化丁二烯聚合动力学,考察了影响聚合速度的各种因素,测定了催化剂利用率,活性中心浓度和平均寿命等动力学参数。聚合速度对单体浓度和主催化剂浓度均呈一级关系,表现活化能为 17.1 千卡/摩尔,催化剂利用率约为 4%;活性中心平均寿命与温度和活化能的函数关系可表示为

$$\bar{\tau} = e^{E_a/RT} \bar{P}_n / Z_p [\text{Bd}]$$

在前几报^[1-3]中,我们报道了用 $\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-$  催化体系合成 1,2-聚丁二烯以及钼体系 1,2-聚丁二烯分子量和链结构的调节等工作。本文在以前工作的基础上,研究了该催化体系催化丁二烯聚合的动力学行为。关于钼体系催化丁二烯聚合动力学方面的工作,Тер-Минасян 等^[4]对四 π -烯丙基钼单金属体系已有研究。本文主要考察聚合速度,并测定有关的几个动力学参数。

实 验 部 分

原料

丁二烯为聚合级,纯度 99% 以上,使用前经活性氧化铝浸渍,蒸馏精制;加氢汽油系北京燕山石化总厂出品,经活性氧化铝浸渍,蒸馏精制后使用。

催化剂

$\text{MoCl}_4\text{OC}_6\text{H}_{17}$ 和 $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-$  是本室自制的。

聚合

聚合在经抽空烘烤、充 N_2 处理的 18 毫升反应瓶中进行,在室温下加入丁二烯的加氢

* 1981 年 11 月 5 日收到, ** 吉林大学 1981 年毕业生。

汽油溶液,加温至聚合温度后注入催化剂。反应进行到预定时间,加入 1% 2,6-二叔丁基-4-甲基酚的乙醇溶液终止反应。将所得聚合物用乙醇洗涤数次,干燥至恒重后进行分析。

聚合物分析

特性粘数 $[\eta]$ 用乌氏粘度计于 30℃ 甲苯中测定,数均和重均分子量分别按下式计算:

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 9.15 \times 10^{-5} \langle M \rangle_n^{0.8[5]}$$

$$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}} = 1.81 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0.734[6]}$$

每个数据重复实验三次。

结 果 与 讨 论

聚合速度

(1) 聚合速度 由图 1 看出,聚合温度不超过 70℃ 时,在聚合反应初期,有一个等速聚合阶段,也就是稳态阶段;此阶段随温度的升高而缩短。超过稳态阶段后,聚合速度下降,表明有部分活性中心失活。若按健谷勤^[7]的动力学处理,本催化剂体系为快引发类型。

(2) 聚合速度与单体浓度的关系 若聚合速度对单体浓度呈一级关系,则有下式成立

$$-d[\text{Bd}]/dt = k_p [C^*]^m [\text{Bd}] \quad (1)$$

$[\text{Bd}]$ 为单体浓度, t 为时间, $[C^*]$ 为活性中心浓度, m 为反应级数, k_p 为链增长速率常数。在稳态阶段, $[C^*]$ 不变,令 $K = k_p [C^*]^m$, 代入 (1) 式并积分得

$$-\ln [\text{Bd}]/[\text{Bd}]_0 = Kt \quad (2)$$

$[\text{Bd}]_0$ 为起始单体浓度。用 C 表示转化率,则

$$-\ln(1-C) = Kt \quad (3)$$

本体系的 $-\ln(1-C)$ 与 t 的关系示于图 2,在低转化率范围内二者呈良好的线性关系,表明聚合速度对丁二烯浓度呈一级关系。另外由图 3 也可以看出, K 与丁二烯浓度无关。

由图 2 可以看出, 70℃ 时的直线通过原点,表明没有诱导期;而低于 70℃ 时,则出现诱导期。诱导期随温度的降低而加长。用 t_0 表示诱导期,则 (2) 式应为

$$-\ln [\text{Bd}]/[\text{Bd}]_0 = K(t - t_0) \quad (4)$$

由图 2 求得各温度下的 K 值列于表 1。

表 1 不同温度下的 K 值

温度(℃)	30	40	50	60	70
$K \cdot 10^4 (\text{分}^{-1})$	3.3	8.0	22.1	42.1	100

(3) 聚合速度与催化剂浓度的关系 聚合速度与主催化剂浓度(用 $[\text{Mo}]$ 表示)的关系

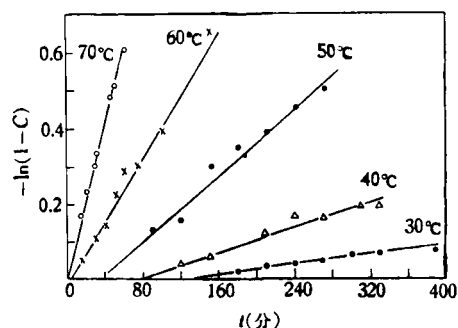


图2 $-\ln(1-C)$ 与 t 的关系
聚合条件同图1

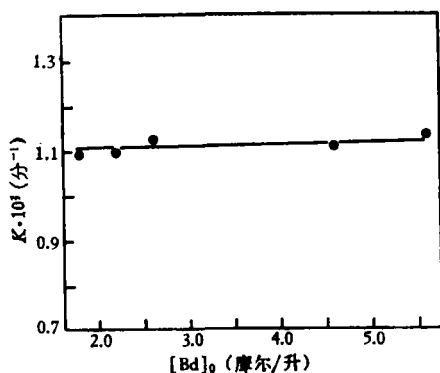


图3 K 与丁二烯浓度的关系
 $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$, $50^\circ C$

示于图4。在烷基铝与主催化剂的配比 (Al/Mo 比) 固定时, K 与 $[Mo]_0$ 呈线性关系, 表明聚合速度对主催化剂浓度也呈一级关系。同时也进一步表明, 聚合速度与活性中心浓度的关系也是一级的, 即(1)式中 $m = 1$ 。

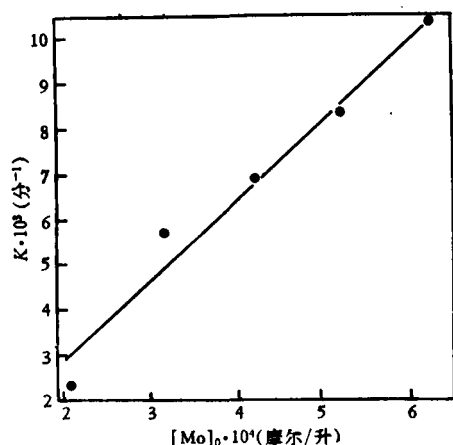


图4 K 与 $[Mo]_0$ 的关系
 $[Bd]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$, $50^\circ C$

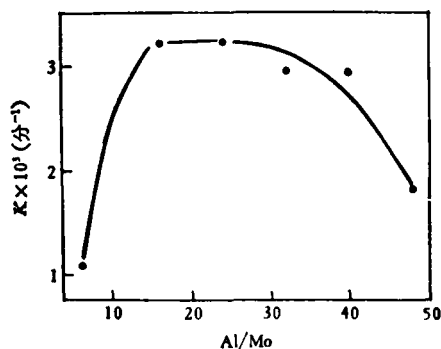


图5 K 与 Al/Mo 比的关系
 $[Bd]_0 = 2.59$ 摩尔/升,
 $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $50^\circ C$

聚合速率与烷基铝浓度 (或 Al/Mo 比) 的关系示于图5。在 $[Mo]_0$ 固定时, K 随 Al/Mo 比的变化出现峰值。但在适宜的 Al/Mo 比范围内, K 基本为常数。因此可认为在该 Al/Mo 范围内, 聚合速度与烷基铝浓度无关。

(4) 聚合速度与温度的关系 本体系的 Arrhenius 关系示于图6, 由图6求得表观活化能为 17.1 千卡/摩尔, 频率因子为 5.5×10^8 分⁻¹。本体系活化能比 Ni 体系(12.5 千卡/摩尔)^[6] 和 Ti 体系(11.2 千卡/摩尔)^[2] 高得多。因此本体系需要较高的聚合温度。

几个动力学参数的测定

由(1)式可以看出, 聚合速度与活性中心浓度 $[C^*]$ 的 m 次幂成正比, 而 $[C^*]$ 是由催化剂利用率和活性中心寿命所决定的。因此, 催化剂利用率、活性中心浓度及其平均寿命

是表征催化体系活性的重要参数。这几个参数都可用动力学方法测定。

(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

$$\bar{P}_n = \frac{C[Bd]_0}{[C^*] + B} \quad (5)$$

其倒数可表示为

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{[C^*]}{[Bd]_0} \frac{1}{C} + A \quad (6)$$

$A = B/C[Bd]_0$, 在一定条件下可近似于常数。

将 $[C^*] = f[Mo]_0$ 代入(6)式, 得

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = f \frac{[Mo]_0}{[Bd]_0} \frac{1}{C} + A \quad (7)$$

以 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/C$ 作图, 由斜率即可求出催化剂利用率 f 。本体系的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/C$ 的关系示于图 7。由图 7 求得 30—40°C 时, $f = 3.7\%$; 50—70°C 时, $f = 4.2\%$, 都接近 4%。因此, 催化剂利用率受温度的影响不大。本体系催化剂利用率还不足 Ni 体系和稀土体系的一半(10%)^[10]。

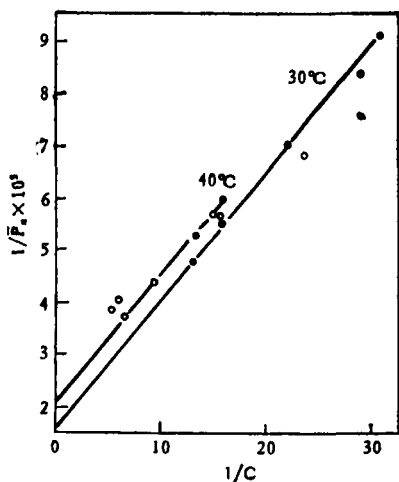


图 6 Arrhenius 关系

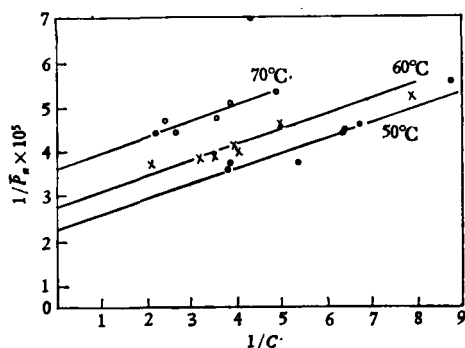


图 7 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/C$ 的关系

(2) 活性中心浓度 求出了催化剂利用率 f , 可由 $[C^*] = f[Mo]_0$ 式直接计算活性中心浓度 $[C^*]$ 。另外, $[C^*]$ 也可由实验方法测定。

由(6)式得

$$\frac{C[Bd]_0}{\bar{P}_n} = [C^*] + AC[Bd]_0 \quad (8)$$

以 $C[Bd]_0/\bar{P}_n$ 对 $C[Bd]_0$ 作图, 截距即为 $[C^*]$ 。用此法求得本体系在 $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$ 时的 $[C^*]$ 为 7.0×10^{-6} 摩尔/升(图 8), 该值稍低于直接

计算值 8.28×10^{-6} 摩尔/升, 这可能与部分增长链在低聚合度时终止有关。由图 8 可看出, 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。

有了 $[C^*]$, 即可由 $K = k_p/[C^*]$ 计算链增长速率常数 k_p 和碰撞频率因子 Z_p 。 k_p 列于表 2, Z_p 为 6.7×10^{13} 。

表 2 不同温度下的链增长速率常数

温度(°C)	30	40	50	60	70
k_p (升/摩尔·分)	40	97	267	508	12077

(3) 活性中心平均寿命 根据 Natta 等^[11]提出的方法, 活性中心平均寿命可用下式估算

$$\bar{\tau} = \frac{d(1/\langle M \rangle_w)}{d(1/t)} \langle M \rangle_{w\infty} \quad (9)$$

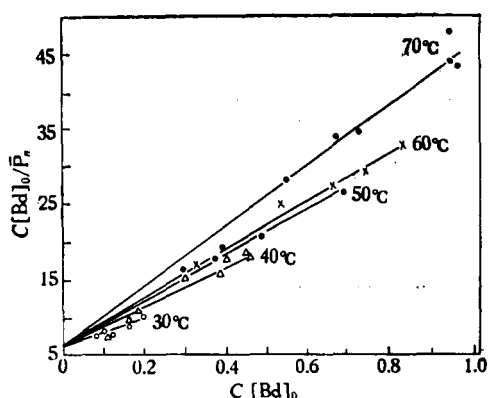


图 8 $C[Bd]_0/\bar{P}_n$ 与 $C[Bd]_0$ 的关系

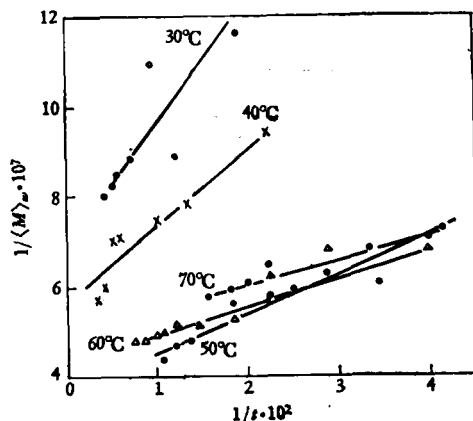


图 9 $1/\langle M \rangle_n$ 与 $1/t$ 的关系

$\bar{\tau}$ 表示活性中心平均寿命, $\langle M \rangle_{w\infty}$ 表示聚合过程中聚合物重均分子量所能达到的最大值, 可由 $\langle M \rangle_w$ 对聚合时间作图而求得。本体系在低转化率范围内, $1/\langle M \rangle_w$ 与 $1/t$ 基本上呈直线关系 (见图 9), 由此求得不同温度下的活性中心平均寿命为: 30°C, 68 分; 40°C, 45 分; 50°C, 24 分; 60°C, 15 分; 70°C, 10 分。由此可见, 活性中心平均寿命随温度的降低而迅速增长。在没有链转移时, 应有下列关系存在

$$[C^*]\bar{P}_n = \bar{\tau} \left(-\frac{d[Bd]}{dt} \right) \quad (10)$$

将 $-d[Bd]/dt = Z_p e^{-E_p/RT} [C^*][Bd]$ 代入(10)式, 得

$$\bar{P}_n = \bar{\tau} Z_p e^{-E_p/RT} [Bd] \quad (11)$$

因此, $\bar{\tau}$ 与温度有下列函数关系

$$\bar{\tau} = Q e^{E_p/RT} \quad (12)$$

$Q = \bar{P}_n / Z_p [Bd]$ 。(12)式表明, 活性中心平均寿命随温度的降低而依指数规律增长。(12)式还表明, 活性中心寿命与表观活化能也有指数关系。这是因为活化能越大, 活性中心耐

杂质或其它链终止剂破坏的能力越强, 因而生存的时间也越长. 本体系活性中心寿命较长, 与活化能高是有一定关系的.

参 考 文 献

- [1] 倪少儒, 唐学明, 化工学报, 1983, 1, 84.
- [2] 倪少儒, 唐学明, 高分子通讯, 1982, 5, 362.
- [3] 倪少儒, 唐学明, 高分子通讯, 1982, 4, 284.
- [4] Гер-Минасян, Р. И., *Кинетика и катализ*, 1976, 17, 935.
- [5] 竹内安正, 日本ゴム协会誌, 1979, 52, 481.
- [6] 何天白等, 合成橡胶工业, 1982, 5, 202.
- [7] 健谷勤, 石油と石油化学, 1969, 13, 119.
- [8] 焦书科等, 合成橡胶工业, 1980, 3(3), 155.
- [9] 谢洪泉等, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1964, 12, 62.
- [10] 于广谦等, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 1980, p. 49.
- [11] Natta, G., Pasquon, I., *Advan. Catalyst*, 1959, 11, 1.

KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION WITH MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

I. THE POLYMERIZATION RATE AND KINETIC PARAMETERS

Ni Shaoru, Gao Xuguo and Tang Xueming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A kinetic study on the polymerization of butadiene with $\text{MoCl}_4\text{OC}_2\text{H}_5(\text{i-Bu})_2\text{AlO}-$
 as catalyst has been carried out. The factors influencing the polymerization rate was researched. Some of kinetic parameters such as the efficiency of catalyst, the concentration of active center and its average life period, were determined.

It was found that the polymerization rate is first order with respect to the concentration of both monomer and Mo catalyst. The apparent activation energy for the polymerization is 17.1 Kcal/mole, and the efficiency of catalyst was found to be about 4%. The average life period of active center is a function of activation energy and polymerization temperature, it can be expressed as $\bar{\tau} = e^{E_a/RT} \bar{P}_n / Z_p [\text{Bd}]$.