

钼体系催化丁二烯聚合动力学 ——链转移*

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

本文考察了 $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$  催化体系在加氢汽油中催化丁二烯聚合过程中的链转移情况,提出了比较聚合体系中各组分对链转移的贡献大小的方法和计算链转移次数的公式及链转移次数与聚合温度的函数关系式。发现本体系中单体和主催化剂是主要的链转移剂,向烷基铝的链转移占10%,向杂质的链转移仅占6%。在链转移反应中,单体和主催化剂的级数为1,烷基铝的级数为1/2。

在以前的工作^[1]中,我们发现 $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$  催化体系在加氢汽油中合成的1,2-聚丁二烯分子量较大,分子量分布很窄,这些都与链转移有直接关系。本文用动力学方法考察了该催化体系在加氢汽油中催化丁二烯聚合过程中的链转移情况,发现本体系链转移很少,因而导致上述结果。

实 验 部 分

本实验同文献 [2]。

实 验 结 果

1. 平均聚合度与链转移的关系

$\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}$  体系在加氢汽油中催化丁二烯(Bd)聚合时,所得聚合物的平均聚合度可表示为

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t R_p dt}{\int_0^t R_i dt + \sum_{\mu} \int_0^t R_{tr\mu} dt} \quad (1)$$

其中 R_i 、 R_p 和 $R_{tr\mu}$ 分别表示链的引发、增长和链转移速度;链转移反应速度包括向单体的链转移速度 R_{trBd} 、向主催化剂的链转移速度 R_{trMo} 、向烷基铝的链转移速度 R_{trAl} 、向溶剂的链转移速度 R_{tr} 和向杂质的链转移速度 R_{trH} 等。(1)式可改写为

* 1981年12月4日收到。1983年4月修改完毕。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\int_0^t R_i dt}{\int_0^t R_p dt} = \frac{\sum_{\mu} \int_0^t R_{tr\mu} dt}{\int_0^t R_p dt} = \frac{\int_0^t R_i dt}{\int_0^t R_p dt} + A \quad (2)$$

$$A = \frac{\sum_{\mu} \int_0^t R_{tr\mu} dt}{\int_0^t R_p dt} \quad (3)$$

在(3)式中, $R_p = k_p [P_n^*]^a [Bd]^b$, $R_{tr\mu} = k_{tr\mu} [P_n^*]^a [\mu]^\beta$, 其中 k_p 和 $k_{tr\mu}$ 分别为链增长速度常数和向 μ 组份的链转移速度常数, $[P_n^*]$ 、 $[\mu]$ 、 $[Bd]$ 分别为活性链、 μ 组份和单体的浓度; a 、 β 和 b 为相应的反应级数。在稳态聚合时, (3) 式变为

$$A = \frac{\sum_{\mu} k_{tr\mu} \int_0^t [\mu]^\beta dt}{k_p \int_0^t [Bd]^b dt} \quad (4)$$

在聚合过程中, μ 和 Bd 都逐步消耗; 但在 $[\mu]$ 、 $[Bd]$ 较大, 转化率较低时, 可以认为二者是近似同步消耗的, 即

$$\frac{\int_0^t [\mu]^\beta dt}{\int_0^t [Bd]^b dt} \approx \frac{[\mu]_0^\beta}{[Bd]_0^b} \quad (5)$$

$[\mu]_0$ 和 $[Bd]_0$ 分别表示 μ 组份和单体的起始浓度。这样, (4) 式可简化为

$$A \approx \frac{\sum_{\mu} k_{tr\mu} [\mu]_0^\beta}{k_p [Bd]_0^b} \quad (6)$$

将上式加和号展开, 得

$$A \approx C_{Bd} + C_{Mo} \frac{[Mo]_0^\beta}{[Bd]_0^b} + C_{Al} \frac{[Al]_0^\beta}{[Bd]_0^b} + C_S \frac{[S]_0^\beta}{[Bd]_0^b} + C_H \frac{[H]_0^\beta}{[Bd]_0^b} \quad (7)$$

$C_\mu = k_{tr\mu}/k_p$, 称为向 μ 组份的链转移常数。这样一来, (7) 式中各项都变为常数。求出不同起始单体浓度时的 A 值, 以 A 对 $1/[Bd]_0^b$ 作图, 截距即为 C_{Bd} ; 求出 μ 组份不同起始浓度时的 A 值, 以 A 对 $[\mu]_0^\beta$ 作图, 由斜率可求得 C_μ 。反应级数 b 、 β 等可由尝试法求得。

上述方法只适用于稳态聚合。由前报^[2]已知, 在聚合温度不超过 70°C 时, 本体系在一定的转化率范围内基本上是稳态聚合, 因而可用此法考察链转移情况。而对于本体系, 溶剂为饱和的加氢汽油, 向溶剂的链转移可以忽略; 同时增长速度对单体浓度呈一级关系, 即 $b = 1$ 。

2. 向单体的链转移

本体系起始单体浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系示于图 1, 二者基本为直线关系; 由直线截距 (A 值) 对 $1/[Bd]_0$ 作图, 得图 2, 由此图截距求得 C_{Bd} 为 9.6×10^{-6} 。前报^[2]已求得 50°C 时的 k_p 为 267 升/摩尔·分, 因此 50°C 时的 k_{trBd} 为 2.6×10^{-3} 升/摩尔·分。

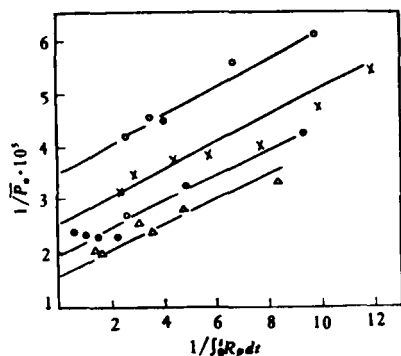


图1 起始单体浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系
聚合条件 $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$; $50^\circ C$

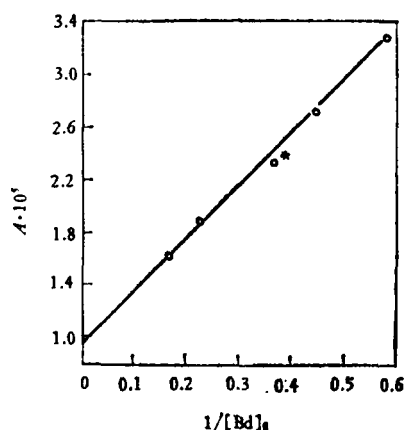


图2 A 与 $1/[Bd]$ 的关系。
(带*号的数据由前报^[2]图8求得,下同)。

3. 向主催化剂的链转移

图3表明主催化剂起始浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系。以图3求得的 A 对 $[Mo]_0$ 作图,基本得到直线(见图4),这表明主催化剂在链转移反应中的级数为1。由图的斜率求得 C_{Mo} 为 0.12, k_{trMo} 为 32 升/摩尔·分。

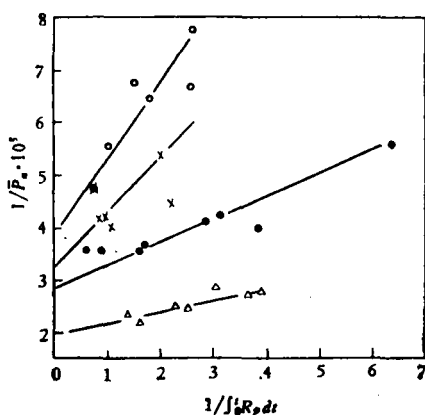


图3 主催化剂起始浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系

聚合条件: $[Bd] = 2.59$ 摩尔/升, $[Al]_0 = 3.3 \times 10^{-3}$ 摩尔/升, $50^\circ C$ 。

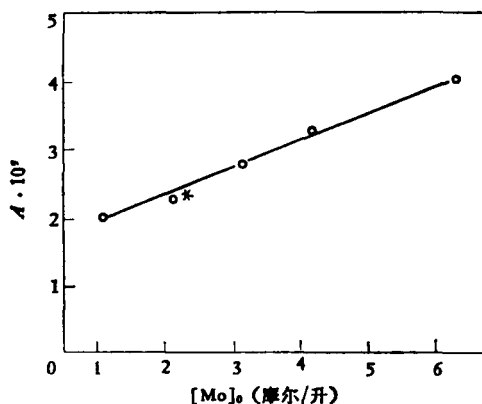


图4 A 与 $[Mo]_0$ 的关系

4. 向烷基铝的链转移

烷基铝起始浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系示于图5。以 A 值对 $[Al]^{1/2}$ 作图得直线(图6),这表明烷基铝的链转移反应级数为 $\frac{1}{2}$ 。由图6斜率求得 C_{Al} 为 9.8×10^{-4} (升/摩尔·分)^{1/2}, k_{trAl} 为 0.26 (升/摩尔·分)^{1/2}。

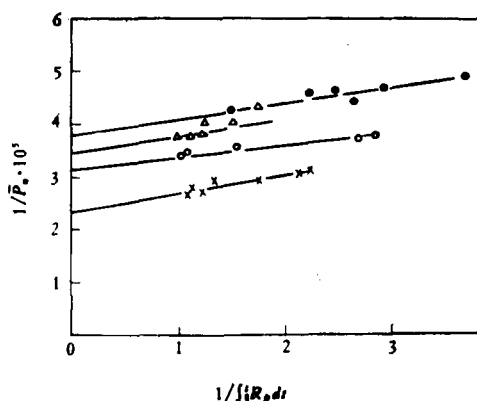


图5 烷基钼起始浓度不同时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系

聚合条件: $[\text{Bd}]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $[\text{Mo}]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, 50°C 。

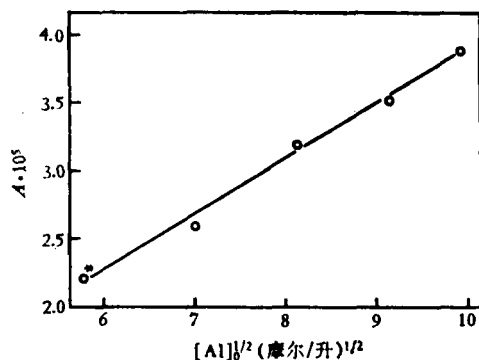


图6 A 与 $[\text{Al}]_0^{1/2}$ 的关系

讨 论

1. 聚合体系中各组份对链转移的贡献

从上述实验结果看,在本体系中向主催化剂的链转移倾向最强,其速度常数比向烷基钼和向单体的链转移速度常数分别大 1 和 3 个数量级。

但是链转移的多少还与链转移剂的浓度有关。在聚合体系中各组份的浓度是不同的,因而仅凭转移速度常数还不能比较一个具体的聚合体系中各组份对链转移贡献的大小。为此,可将 A 分解为

$$A = A_{\text{Bd}} + A_{\text{Mo}} + A_{\text{Al}} + A_{\text{H}} \quad (8)$$

其中 $A_\mu = \int_0^t R_{\text{tr}\mu} dt / \int_0^t R_p dt$, μ 的意义同前。为了比较各组份对链转移贡献的大小,可定义一个参数 δ

$$\delta_\mu = \frac{A_\mu}{A} \quad (9)$$

δ_μ 的物理意义是向 μ 组份的链转移次数占总链转移次数的分数,可称之为向 μ 组份的相对链转移强度。

本体系较适宜的聚合条件^[3]为 $[\text{Bd}]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $[\text{Mo}]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $\text{Al}/\text{Mo} = 16$, 50°C 。此条件下的各 A_μ 值为

$$A_{\text{Bd}} = 9.6 \times 10^{-6}, \quad A_{\text{Mo}} = 9.9 \times 10^{-6}, \quad A_{\text{Al}} = 2.2 \times 10^{-6}$$

由前报^[2]图 8 求得此条件下的 A 值为 2.3×10^{-5} , 即

$$A = A_{\text{Bd}} + A_{\text{Mo}} + A_{\text{Al}} + A_{\text{H}} = 2.3 \times 10^{-5}$$

$$A_{\text{H}} = A - (A_{\text{Bd}} + A_{\text{Mo}} + A_{\text{Al}}) = 1.3 \times 10^{-6}$$

由此求得

$$\delta_{\text{Bd}} = 0.41, \quad \delta_{\text{Mo}} = 0.43, \quad \delta_{\text{Al}} = 0.10, \quad \delta_{\text{H}} = 0.06$$

这表明本体系中链转移主要是向单体和主催化剂进行的, 而向烷基铝的转移共占 10%, 向杂质的转移仅占 6%。

在聚合条件大致相同时, Ni 体系的 A 值为 1.5×10^{-4} , 而本体系为 2.3×10^{-5} 。由此可见, 本体系的链转移比 Ni 体系少得多。

2. 链转移次数的计算方法

用 B 表示单位体积内总的链转移次数, 则

$$B = \sum_{\mu} \int_0^t R_{tr\mu} dt \quad (10)$$

将 (10) 式代入 (2) 式, 得

$$B = A \int_0^t R_p dt \quad (11)$$

用 C_t 表示 t 时刻的转化率, 则

$$\int_0^t R_p dt = C_t [Bd]_0 \quad (12)$$

因而

$$B = C_t [Bd]_0 A \quad (13)$$

用 $[C^*]$ 表示活性中心浓度, 则平均每个活性中心所产生的链转移次数为

$$\bar{r} = \frac{B}{[C^*]} = \frac{C_t [Bd]_0 A}{[C^*]} \quad (14)$$

而 $[C^*] = \int_0^t R_i dt$, 它即为图 1、图 3 和图 5 中直线的斜率, 因而 $[C^*]$ 和 A 值可同时求得。这样就可以利用 (14) 式计算任意转化率时的 $\bar{r}$ 值, 计算结果示于图 7。由图可见, 平

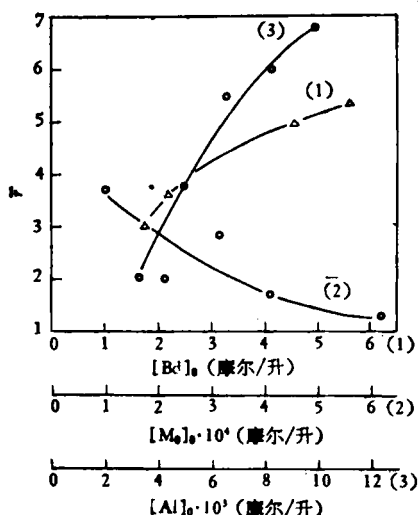


图 7 $\bar{r}$ 与各组份浓度的关系

聚合条件: 转化率 20%, 温度 50°C。

- (1) $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$
 (2) $[Bd]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $[Al]_0 = 3.3 \times 10^{-3}$ 摩尔/升
 (3) $[Bd]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升。

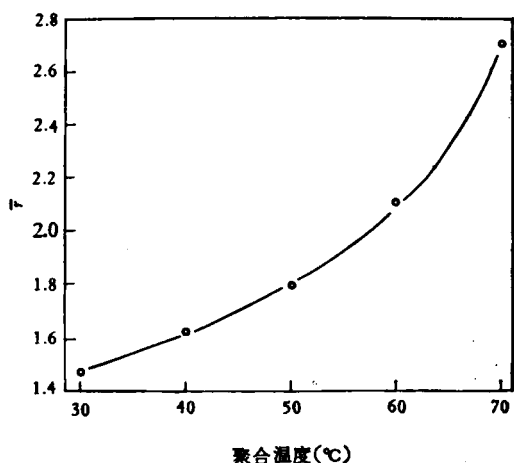


图 8 $\bar{r}$ 与温度的关系

聚合条件: $[Bd] = 2.59$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$, $[Mo]_0 = 2.07$ 摩尔/升。

均每个活性中心的链转移次数,随单体和烷基铝浓度的增加而增多;但却随主催化剂浓度的增加而减少,这与主催化剂浓度增大时,活性中心浓度的增加有关。

3. 链转移与聚合温度的关系

由前报^[2]图 8 求得不同温度时的 A 值,然后用 (14) 式计算 20% 转化率时的 $\bar{r}$ 值,以 $\bar{r}$ 对温度作图,得图 8。由图可见,随着温度升高,链转移次数急剧增加。若将聚合体系中各组份统一视为一种链转移剂,其浓度、链转移速度常数和反应级数分别用 $[T]$ 、 k_{tr} 和 λ 表示,则 (6) 式变为

$$A = \frac{k_{tr}}{k_p} \cdot \frac{\int_0^t [T]^\lambda dt}{\int_0^t [Bd]^b dt} \quad (15)$$

将 (15) 式代入 (14), 并代入速度常数的 Arrhenius 表示式,得

$$\bar{r} = \frac{C_t[Bd]_0}{[C^*]} \cdot \frac{\int_0^t [T]^\lambda dt}{\int_0^t [Bd]^b dt} \cdot \frac{Z_{tr}}{Z_p} e^{-\frac{E_{tr}-E_p}{RT}} \quad (16)$$

(16) 式表明 $\bar{r}$ 与温度的函数关系。在通常情况下, $E_{tr} > E_p$, $E_{tr} - E_p > 0$, 因而在其它条件固定时,链转移次数随温度的升高而依指数规律增多。 E_{tr} 难以测定,但向单体的链转移活化能 E_{trBd} 则可以求出。已知

$$\frac{k_{trBd}}{k_p} = \frac{Z_{trBd}}{Z_p} e^{-\frac{E_{trBd}-E_p}{RT}} = 9.6 \times 10^{-6}$$

Z_{trBd} 和 Z_p 都是活性中心与单体的碰撞频率,二者相等。因此

$$\frac{k_{trBd}}{k_p} = e^{-\frac{E_{trBd}-E_p}{RT}} = 9.6 \times 10^{-6}$$

前报^[2]已求出 E_p 为 17.07 千卡/摩尔,因此求得 E_{trBd} 为 24.49 千卡/摩尔。

4. 由 A 值估算最大数均聚合度

由 A 值的物理意义可知, A 值决定了聚合物数均聚合度的上限。 $A = 2.3 \times 10^{-5}$ 就表明每有 10^5 个单体引发,就有 2.3 次链转移,因此最大数均聚合度为

$$\bar{P}_{n\infty} = \frac{10^5}{1 + 2.3} = 3.04 \times 10^4$$

由 A 值所估算的不同温度下的最大数均聚合度与实测值列于表 1。由表 1 可见,估

表 1 最大数均聚合度的计算值与实测值的比较

聚合温度(°C)	30	40	50	60	70
$\bar{P}_{n\text{计}} \cdot 10^{-4}$	3.70	3.21	3.04	2.70	2.17
$\bar{P}_{n\text{实}} \cdot 10^{-4}$	3.55	3.70	3.40	2.42	1.98

聚合条件: $[Bd]_0 = 2.59$ 摩尔/升, $[Mo]_0 = 2.07 \times 10^{-4}$ 摩尔/升, $Al/Mo = 16$

算值与实测值符合较好,表明上述动力学处理方法较为可靠.

参 考 文 献

- [1] 倪少儒,唐学明,高分子通讯,1982,(5),362.
- [2] 倪少儒,高绪国,唐学明,高分子通讯,1983,(4),241.
- [3] 倪少儒,唐学明,化工学报,1983,(1),84.
- [4] 焦书科等,合成橡胶工业,1980,3,155.

KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION WITH MOLYBDENUM CATALYST SYSTEM

—THE CHAIN TRANSFER

Ni Shaoru GaoXuguo and Tang Xueming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Investigation on the chain transfer in the polymerization of butadiene with $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}$ -(i-Bu) $_2\text{AlO}$  as catalyst has been carried out. In this catalyst system it was found that the monomer and $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}$ played a main part in the chain transfer. The rate of transfer is first order with respect to the concentration of both monomer and $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}$ and 1/2 order with respect to the concentration of the aluminium alkyl.