

烯丙基卤在五价钼体系引发丁二烯聚合反应中的链转移作用*

杨玉伟 秦伟 樊明礼 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛)

摘 要

本工作以烯丙基卤(x)为链转移剂,在非极性加氢汽油溶剂中,用 $\text{MoCl}_3(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_2-(\text{i-Bu})_2\text{AlO}$  (Mo-Al) 二元引发体系引发丁二烯(Bd)进行溶液聚合,探讨x对Bd聚合速度、聚合物分子量以及聚合活化能的影响,并测得了x的链转移常数。实验结果表明,烯丙基溴(Br)对聚合速度的影响甚微,烯丙基氯(Cl)和烯丙基碘(I)却能导致聚合速度减慢;随x用量增加,分子量明显降低;在Br存在下,按Arrhenius方程式求得的Bd聚合表现活化能为63.6千焦/摩尔,略高于不添加Br时的值。

关键词 链转移、聚丁二烯、二烯烃聚合、Ziegler-Natta 催化剂

采用钼系引发剂合成1,2-聚丁二烯的研究,近年来已有较多报道^[1-3],但有关钼系聚丁二烯调节聚合方面的研究,目前还很少涉及,本文通过动力学研究,发现了Br在不降低Bd聚合速度的同时,可以较大幅度地调节聚合产物的分子量,表现出是钼系聚丁二烯十分理想的分子量调节剂。

实 验 部 分

1. 原材料及其精制

Bd和加氢汽油用文献[4]所示的方法进行精制;烯丙基氯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$)、烯丙基溴($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$)和烯丙基碘($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$)按常规方法纯化;其他原材料均使用分析纯试剂。

2. 引发剂制备

主引发剂Mo和助引发剂Al,系在特定的反应条件下,于加氢汽油溶剂中,分别由五氯化钼和异戊醇、三异丁基铝和间甲酚反应制得。

3. 聚合实施

* 1987年11月2日收到;中国科学院科学基金资助的课题。

聚合反应在特制的 10 毫升聚合管中进行,按 Bd、Al、Mo、x 的顺序加料,反应进行到所定时间,用乙醇中止反应。

4. 聚合物表征

采用甲苯溶剂,在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下,用乌氏粘度计测定出聚合物的特性粘数 $[\eta]$,并按下式^[3]换算出数均分子量 $\bar{M}_n$ 。

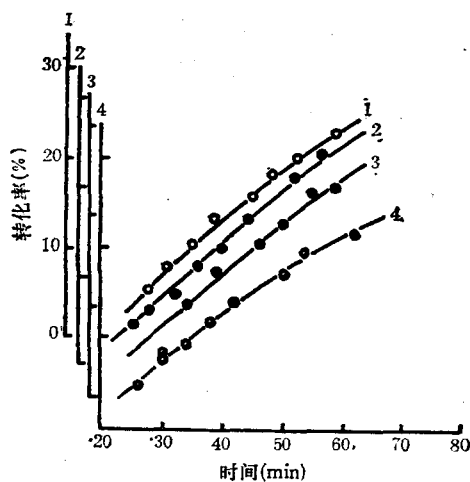
$$[\eta] = 9.10 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.8}$$

分子量分布由 GPC 法测出。

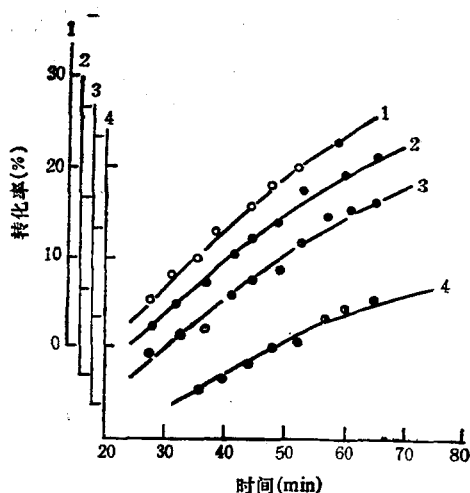
结 果 与 讨 论

1. x 与聚合速度

改变 x 用量,在固定聚合温度和 Bd、Mo、Al 用量的条件下,引发 Bd 聚合,得到图 1 所示的 Bd 转化率与聚合时间的关系。由该图直线部分的斜率,就可以求出三种烯丙基卤存在时 Bd 聚合的稳态速度 R_p 和取未添加 x 时 Bd 聚合速度为 1 时的相对速度 R_r ,^{*}其数值列入表 1。



a. $x/M_0 = 0.5$



b. $x/M_0 = 2.5$

图 1 x 对聚合速度的影响

$\text{Mo}/\text{Bd} = 2.0 \times 10^{-4}$ (摩尔比); $\text{Al}/\text{Mo} = 30$ (摩尔比); $[\text{Bd}]_0 = 2.22$ 摩尔/升; 50°C (未注明者下同)

1. 未加 x; 2. 添加 Br 3. 添加 Cl; 4. 添加 I

由表 1 和图 1 结果可以看出, x 的种类和用量对聚合诱导期没有影响,这似乎暗示 x 对 Mo-Al 体系引发 Bd 聚合无阻聚作用。但三种烯丙基卤化合物对聚合速度的影响却表现出有很大的差异。在 Br/Mo 摩尔比高达 2.5 时, Bd 聚合速度的减少甚微,而在相同用量的情况下, I 却使聚合速度降低至未加 x 时的 1/2。对于出现这种结果的原因,有待进一步加以研究。

为了深入考察 x 对 Bd 聚合的影响,表 2 中列出了添加 x 后延长聚合时间的结果。由表中数据可见,加入 Cl、I 后导致最终转化率的增加十分缓慢,这表明 Cl 和 I 具有某种程度的缓聚作用。

表 1 x 与 Bd 的聚合速度

x/Mo (摩尔比)	诱导期(分)	$R_p \times 10^2$ (摩尔/分·升)	R_p
$x/Mo = 0$	15	1.17	1.00
$Cl/Mo = 0.5$	16	1.11	0.95
$Br/Mo = 0.5$	16	1.17	1.00
$I/Mo = 0.5$	16	0.99	0.85
$Cl/Mo = 2.5$	16	0.98	0.84
$Br/Mo = 2.5$	16	1.13	0.97
$I/Mo = 2.5$	17	0.58	0.50

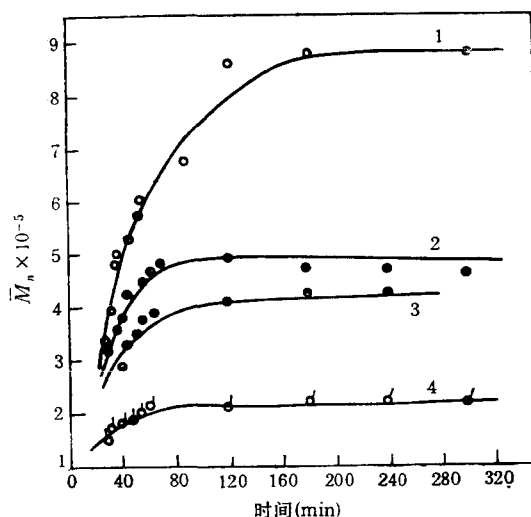
表 2 x 对最终转化率的影响

x/Mo (摩尔比)	聚合时间(小时)	转化率(%)	x/Mo (摩尔比)	聚合时间(小时)	转化率(%)
$x/Mo = 0$	1	24	$Br/Mo = 2.5$	1	22
	2	51		2	51
	3	59		3	62
	5	94		5	91
$Cl/Mo = 2.5$	1	20	$I/Mo = 2.5$	1	14
	2	42		2	26
	3	56		3	36
	5	70		5	53

2. x 与聚合物的分子量

x 对分子量的影响示于图 2。可见,即使有 x 存在,在反应的初起阶段,大分子的增长过程亦是逐步进行的,表明这时的链增长速度大于链转移速度。反应进行到一定时间,即达到平衡分子量。 x 对分子量的影响十分突出。在聚合 2 小时的条件下,未加 x 的分子量高达 86 万,而加入 $Br/Mo = 2.5$ 的 Br 时,在相同的反应时间内分子量则降低到 21 万。图 3 为 Br 用量对分子量的影响,随着 Br 用量增加,分子量显著减小。

设 M_p 为聚合物收率(用聚合了的单体摩尔数表示),那么 $M_p/\bar{P}_n$ 则为聚合体系中各种链长的大分子的分子数目。图 4 表示了 M_p 与 $M_p/\bar{P}_n$ 的关系。添加 x 时,大分子数目随收率的增加而呈线性增加。至于未加 x 时(曲线 4),分子数也随收率增加而稍有增加的原因,可能为向 Mo 、 Bd 、 Al 发生少量链转移反应的结果所导致。

图 2 x 对分子量的影响 $x/Mo = 2.5$; $50^\circ C$ 1. 未加 x ; 2. 添加 Cl ; 3. 添加 I ; 4. 添加 Br

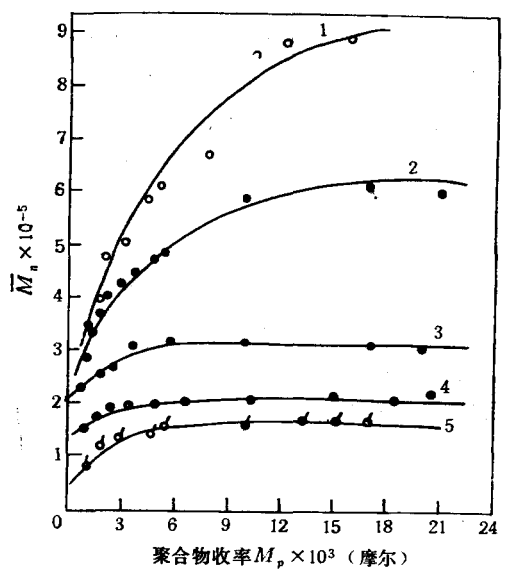


图3 Br用量对分子量的影响

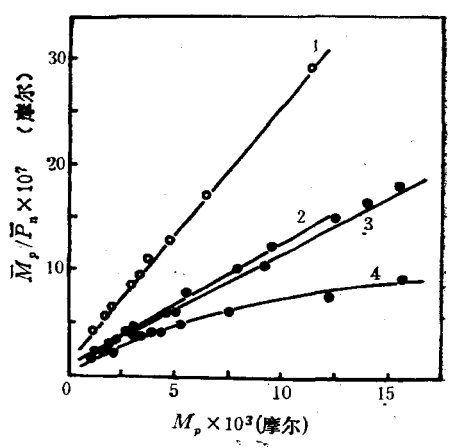


图4 大分子数目与聚合物收率的关系 (x/Mo = 2.5)

Br/Mo: 1—0; 2—0.5; 3—1.5; 4—2.5; 5—3.5 1—添加 Br; 2—添加 I; 3—添加 Cl; 4—未加 x

表3中列出了x对分子量分布的影响(由GPC法测出)。x的种类和用量对分子量分布的影响很小。

表3 x与分子量分布 (50℃, 聚合3小时)

x/Mo (摩尔比)	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
x/Mo = 0	5.59	2.82	1.98
Cl/Mo = 0.5	5.32	2.83	1.88
2.5	4.28	1.83	2.34
Br/Mo = 0.5	4.74	2.25	2.10
1.5	3.09	1.22	2.53
3.5	1.84	0.73	2.53
I/Mo = 0.2	4.64	1.93	2.40
2.5	3.65	1.52	2.40

综合上述所有结果看出，x在本体系引发Bd聚合反应中是一类较为典型的链转移剂。链转移作用的大小，随x类型的不同而异。可以认为，Br参与链转移反应之后所形成的新的活性种的活性，与原来活性种的活性大体相同，故Br只降低分子量而不影响聚合速度；与此相反，Cl、I转移后形成的活性种的活性较小，因而导致分子量降低的同时，聚合速度也有所减慢。根据配位聚合理论推测，x分子占据了位于增长链末端的引发剂中心钼原子上的空位，造成Bd分子配位困难，致使增长反应无法进行，带有x配位的活性种从终止增长的链的末端“脱落”下来，生成一个“死”的大分子链，同时也生成一个带有x配体的新的活性种，这种新的活性种可以引发Bd分子，开始一个新的增长链。对于这种看法的正确性，尚须通过实验进一步加以证实。

3. x 的链转移常数 C_x

在有链转移反应存在时,按数均聚合度定义

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{[C^*]}{\int_0^t R_p dt} + \frac{\int_0^t \sum R_{tr} dt}{\int_0^t R_p dt} = \frac{[C^*]}{\int_0^t R_p dt} + A \quad (1)$$

式中, $[C^*]$ 为活性种浓度; R_{tr} 为链转移速度; $A = \int_0^t \sum R_{tr} dt / \int_0^t R_p dt$. 当反应处于稳态阶段时, $[C^*]$ 为常数, A 可以写成

$$A = \sum R_{tr} / R_p = (R_{tr,Bd} + R_{tr,Mo} + R_{tr,Al} + R_{tr,S} + R_{tr,H} + R_{tr,x}) / R_p$$

式中, 下标 Bd、Mo、Al、S、H 和 x 分别表示向单体、主引发剂、助引发剂、溶剂、杂质和烯丙基卤的链转移速度。由于本实验使用饱和的非活性加氢汽油溶剂, 同时各种药品均经严格精制, 故不考虑向溶剂和杂质的链转移反应。此外, 由图 2 和图 4 的结果可以看出, 与向 x 发生链转移反应相比较, 向 Bd、Mo、Al 的链转移反应很少, 在反应初始阶段可视为定值, 以 x_0 表示之, 这时

$$\begin{aligned} A &= x_0 + R_{tr,x} / R_p = x_0 + K_{tr,x} [C^*] [x] / K_p [C^*] [Bd] \\ &= x_0 + C_x \cdot [x] / [Bd] \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $C_x = K_{tr,x} / K_p$, 即为 x 的链转移常数; $[x]$ 为烯丙基卤的浓度。由式(1)以 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/\int_0^t R_p dt$ 作图求出 A , 再按式(2)由 A 对 $[x]/[Bd]$ 作图, 由所得直线的斜率即可求出 C_x 。图 5 和图 6 表示了向 Br 发生链转移反应的结果, 由此求得 $C_{Br} = 3.3$ 。采用相同的处理方法, 求得了 $C_{Cl} = 1.5$, $C_I = 1.8$ 。可见, C_x 是很大的, 特别是 C_{Br} , 这表明只要在反应体系中添加微量的 Br, 就足以使聚合物的分子量大幅度降低。

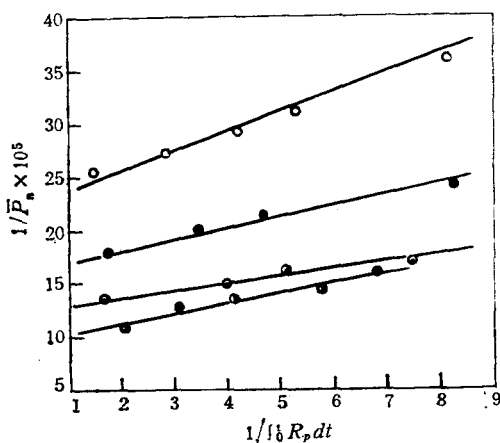


图5 不同起始 Br 浓度时的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/\int_0^t R_p dt$ 的关系

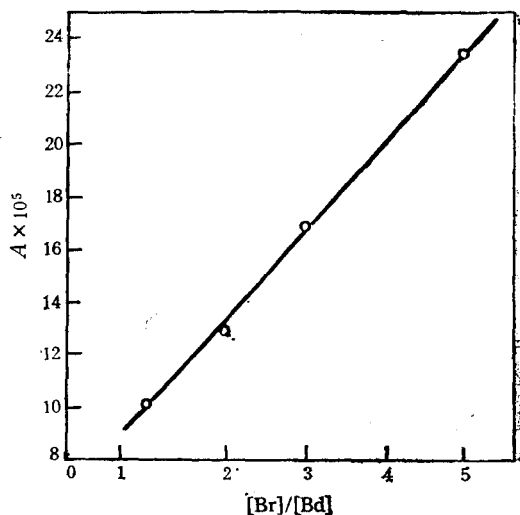


图6 A 与 $[Br]/[Bd]$ 的关系

4. 聚合反应活化能

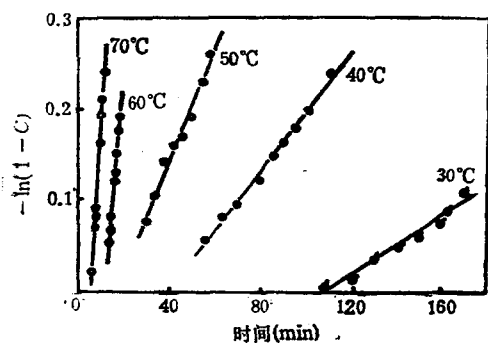


图7 Mo-Al 体系引发 Bd 聚合的动力学曲线

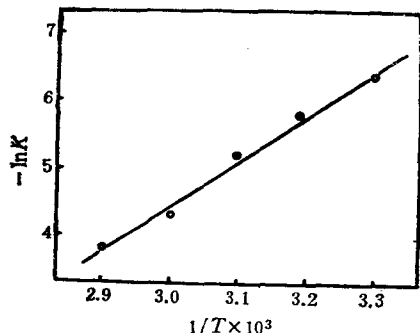


图8 Arrhenius 关系曲线

不添加 x , 在 $30-70^{\circ}\text{C}$ 范围内, 以 Mo-Al 二元引发体系引发 Bd 聚合。按一级反应方程式 $-\ln(1-C) = Kt$ (C 为 Bd 的转化率, K 为表观速度常数), 以 $-\ln(1-C)$ 对 t 作图得图 7 所示的一组直线, 表明在低转化率条件下, 聚合速度 R_p 与单体浓度 $[\text{Bd}]$ 之间呈一级关系, 该图直线的斜率即为表观速度常数 K 。再按 Arrhenius 公式, 以 $-\ln K$ 对 $1/T$ 作图得图 8 所示的关系, 由此求得 Bd 聚合活化能为 57.3KJ/摩尔 。按此相同处理方法, 求得了添加 Br 时 Bd 聚合的活化能为 63.6KJ/摩尔 , 表明反应体系中加入 Br 后, 使聚合活化能稍有增加。

参 考 文 献

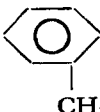
- [1] YANG Yuwei (杨玉伟) and TANG Xueming (唐学明), Chinese Journal of Polymer Science, 1986, 2, 200.
- [2] 倪少儒、高绪国、唐学明, 高分子通讯, 1983(5), 328.
- [3] 杨玉伟、刘建平、唐学明, 高分子材料科学与工程, 1986, 2, 56.
- [4] 杨玉伟、辛浩波、范春华、唐学明, 石油化工, 1987, 2, 97.
- [5] 竹内安正, 日本橡胶协会志(日文), 1978, 8, 43.

THE CHAIN TRANSFER ROLE OF ALLYLHALIDE IN BUTADIENE POLYMERIZATION INITIATED WITH PENTAVALENT MOLYBDENUM SYSTEM

YANG Yuwei, QIN Wei, FAN Minli and TANG Xueming

(Department of Polymer Engineering, Qingdao Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT

The article examines an effect of allylhalide, as chain transfer agent, upon the rate of butadiene polymerization, polymer molecular weight and activity energy in the presence of $\text{MoCl}_3(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_2(\text{i-Bu})_2\text{-AlO}$  and hydrogenated gasoline as

solvent. And the chain transfer constants of allylhalide was induced. The results show that allylbromide has little effect on the rate of butadiene polymerization, however allylchloride and allyliodide result in the drops of the polymerization rate. Molecular weight decreases rapidly as the increase of the amount of allylhalide. In the presence of allylbromide, according to Arrhenius' equation, the apparent activity energy is obtained to be 63.6 kJ/mole, a little more than that there is no allylbromide.

Key words chain transfer, polymerization kinetics, polybutadiene, Ziegler-Natta catalyst