

MoCl₄-(i-Bu)₃AlOAr 体系引发丁二烯聚合的研究*

杨玉伟 李大伟 王淑兰 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛)

摘 要

由 MoCl₄ 为主催化剂, (i-Bu)₃Al 与酚类反应的产物 (i-Bu)₂AlOAr 为助催化剂所组成的催化体系, 在加氢汽油中引发丁二烯聚合, 研究酚类结构对聚合反应的影响。结果表明, 带有推电子基团的酚类, 可以提高丁二烯的聚合速度, 其顺序为双酚 A > 间甲酚 > β-萘酚 > 苯酚 > 对氯酚。测定了丁二烯聚合的表现活化能 E_a , 催化剂利用率 α , 活性中心浓度 $[P^*]$, 和活性中心的平均寿命 $\bar{L}$ 。

关键词 聚丁二烯、齐格勒-纳塔聚合、双烯烃、催化活性、四氯化钼

研究表明, 主催化剂四价钼化合物为 MoCl₄^[1]、MoCl₂(RCOO)₂^[2] 或者 MoCl₂(OR)₂^[3] 对丁二烯的聚合活性影响不大, 但助催化剂三异丁基铝化合物的类型与丁二烯聚合活性却有十分密切的关系。当助催化剂为 (i-Bu)₂AlOR^[4] (R 为烷基) 时, 催化体系的活性很低, 而当助催化剂为 (i-Bu)₂AlOAr (Ar 为苯基或带推电子基团的苯基) 时^[5], 则可使催化体系的活性大为提高。本文将从动力学的角度, 着重研究用于生成 (i-Bu)₂AlOAr 的酚类的结构对丁二烯聚合速度的影响。

实 验 部 分

原料 丁二烯 (Bd) 和加氢汽油的精制同前报^[6]。MoCl₄ (Mo) 系本室自制。其它原料均为分析纯试剂。

助催化剂制备 助催化剂 (i-Bu)₂AlOAr (Al) 由 (i-Bu)₃Al 和等摩尔的酚, 在特定反应条件下, 于加氢汽油溶剂中反应制得。

聚合 聚合反应在 10ml 聚合管中进行, 具体操作见文献^[6]。

分子量测定 将聚合物溶于甲苯中, 在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下, 用乌氏粘度计测定出特性粘度 $[\eta]$, 并按下式^[7]计算出数均分子量 $\bar{M}_n$ $[\eta] = 9.10 \times 10^{-5} \bar{M}_n$ 。

结 果 与 讨 论

1. 酚类对聚合反应的影响 分别由 MoCl₄ 和 (i-Bu)₃Al 与双酚 A、间甲酚、β-萘酚、苯酚和对氯酚的反应产物 (i-Bu)₂AlOAr 组成五种催化体系 (依次简称双酚 A 体系, 间甲酚体系等), 在加氢汽油溶剂中引发 Bd 聚合, 得到图 1 所示的动力学曲线。该图表明, 五种酚类的催化体系, 在反应初期, 均有一等速的稳态阶段 (图中直线部分)。随着 Bd

* 中国科学院科学基金资助的课题; 1987 年 1 月 6 日收到。

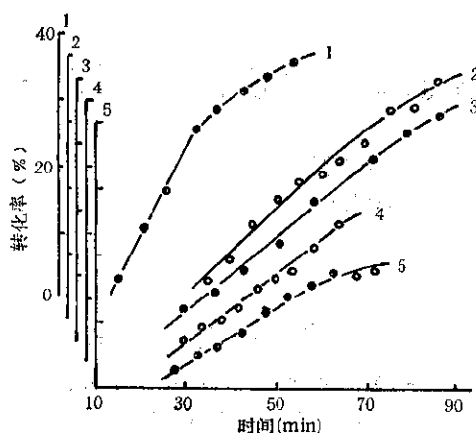


图 1 酚类对 Bd 聚合速度的影响

$\text{Mo}/\text{Bd} = 3.0 \times 10^{-4}$ (摩尔比); $\text{Al}/\text{Mo} = 25$ (摩尔比); $[\text{Bd}]_0 = 2.59 \text{ mol/l}$; 40°C .

1, -双酚 A 体系; 2-间甲酚体系; 3- β -萘酚体系; 4-苯酚体系; 5-对氯酚体系 (未注明者下同).

转化率提高, 单体浓度降低, 反应体系粘度增大而妨碍了单体分子向活性中心的扩散, 以及活性中心失活, 结果导致稳态阶段结束. 由图 1 的低转化率阶段, 求出五种催化体系引发 Bd 聚合的稳态速度 R_p 和相对速度 R_r , 其数值列于表 1. 由表中数据可知, 酚类的结构对 Bd 聚合速度有很大影响. 双酚 A 体系引发 Bd 聚合的速度几乎高达对氯酚体系的 3 倍, 这与文献[3]的结果相同.

2. 聚合温度对聚合反应的影响 固定主、助催化剂量, 在 $35-55^\circ\text{C}$, 用

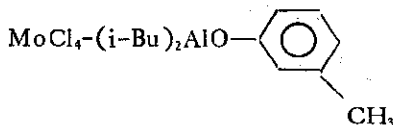


表 1 酚的结构与 Bd 的聚合速度

酚类	$R_p \times 10^2$ (mol/min·l)	R_r	酚类	$R_p \times 10^2$ (mol/min·l)	R_r
双酚 A	3.18	2.37	苯酚	1.34	1.00
间甲酚	1.73	1.29	对氯酚	1.12	0.84
β -萘酚	1.51	1.13			

体系引发 Bd 聚合, 得到图 2、3、4、5、6、7 所示. 由图 2 可见, 反应有诱导期, 且随温度的升高而缩短. 35°C 时的诱导期约为 40 分, 温度升至 55°C 时, 诱导期则降至 10 分钟. 诱导期的出现, 可能是由反应体系中痕量杂质引起的.

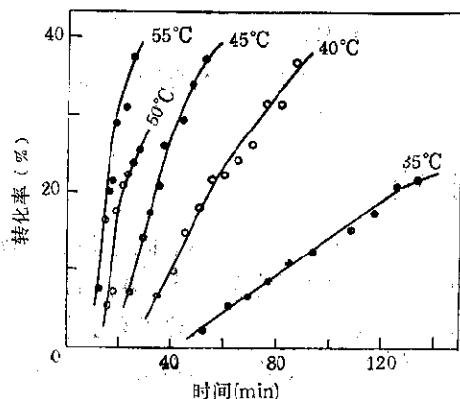
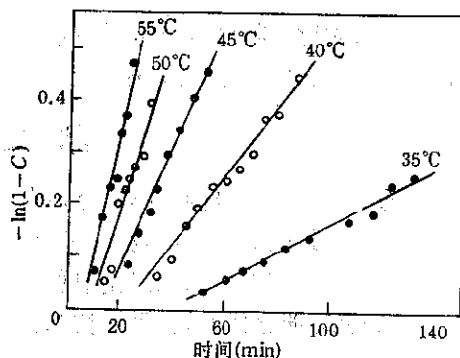


图 2 聚合温度对 Bd 聚合的影响

图 3 Bd 聚合的 $-\ln(1-C)$ 与聚合时间 t 的关系

将图 2 中转化率与时间的对应值,代入一级反应速度方程积分式 $-\ln(1-C) = Kt$, 以 $-\ln(1-C)$ 对 t 作图得图 3. 可见,在给定温度范围内,低转化率时, $-\ln(1-C)$ 与 t 均呈良好的线性关系,表明聚合速度对单体浓度呈一级关系. 图中直线的斜率即为 Bd 聚合的表观速度常数 K . 按上述相同的处理方法便可以求出其它四种催化体系在 $35-55^\circ\text{C}$ 范围内的表观速度常数 K ,其数值列于表 2. 聚合温度升高, K 值迅速增大,各

表 2 各体系引发 Bd 聚合的 K 值 (min^{-1})

温度($^\circ\text{C}$) $K \cdot 10^3$ 体系	35	40	45	50	55
双酚 A	13.9	16.2	34.2	44.8	171.0
间甲酚	2.7	6.8	11.1	15.9	22.7
β -萘酚	3.5	6.8	8.0	9.8	19.6
苯酚	2.5	6.4	10.8	12.6	20.0
对氯酚	1.8	4.2	8.1	14.8	18.0

种温度下,均以双酚 A 体系的 K 值为最大.

按 Arrhenius 公式,取表 2 中间甲酚体系的 K 值,以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图得图 4 所示的直线,由该直线的斜率,可求出间甲酚体系引发 Bd 聚合的表观活化能 E_a . 按此相同方法,其它体系的表观活化能也可求出,其数值列于表 3,表中数据表明,以双酚 A 体系催化 Bd 聚合时表观活化能为最低,而以对氯酚体系的表观活化能为最高.

3. 有关动力学参数的测定 (1) 催化剂利用率

α 根据键谷勤^[8]关于数均聚合度 $\bar{P}_n$ 的定义

$$\bar{P}_n = \int_0^t R_p dt / \left(\int_0^t R_i dt + \int_0^t \Sigma R_{tr} dt \right) \quad (1)$$

式中 R_p 、 R_i 和 R_{tr} 分别为链增长、链引发和链转移的速度. 将式(1)倒置

$$\bar{P}_n^{-1} = \left(\int_0^t R_i dt + \int_0^t \Sigma R_{tr} dt \right) / \int_0^t R_p dt \quad (2)$$

按 Ziegler-Natta 聚合理论,体系中活性中心浓度 $[P^*]$ 正比于过渡金属卤化物的浓度,即 $[P^*] \propto [M_0]$, 或 $[P^*] = \alpha[M_0]_0$, α 就称为催化剂利用率,所以在

反应初期的稳态阶段, $\int_0^t R_i dt = [P^*] = \alpha[M_0]_0$, R_p 和 R_{tr} 可视为常数,这时上式变为

$$\bar{P}_n^{-1} = \alpha[M_0]_0/[M_p] + A \quad (3)$$

式中 $[M_0]_0$ 为主催化剂的初始浓度; $[M_p] = R_p \cdot t$ (单位容积内聚合了的单体摩尔

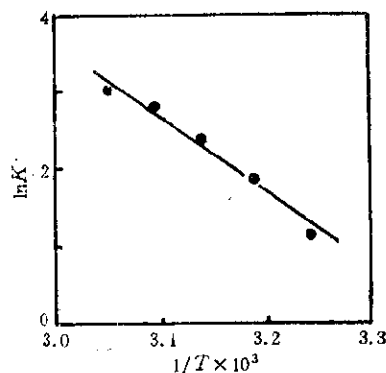
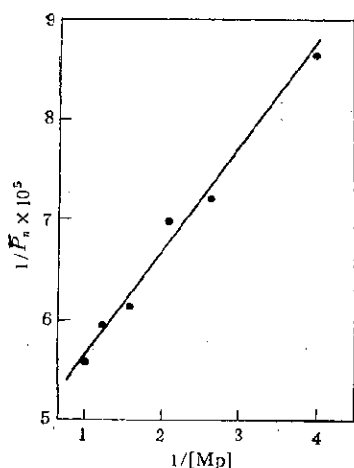
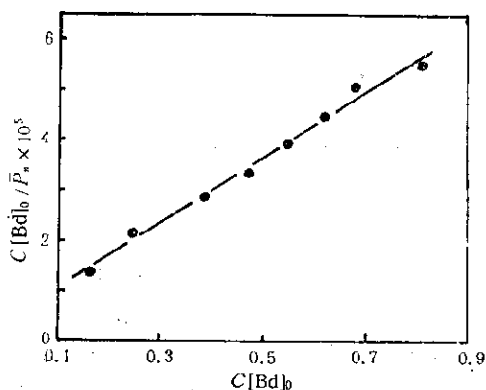


图 4 体系引发 Bd 聚合的 Arrhenius 关系

表 3 各催化体系引发 Bd 聚合的表现活化能 E_a

催化体系	E_a (KJ/mol)	催化体系	E_a (KJ/mol)
双酚 A	71.2	苯酚	77.5
间甲酚	75.4	对氯酚	94.2
β -萘酚	76.6		

数); $A = \Sigma R_{tr}/R_p$. 图 5 Bd 聚合的 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/[M_p]$ 的关系, 由此求得该体系的 α 为 1.5%. 其它体系的 α 也可按相同的方法求出, 其数值列于表 4.

图 5 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/[M_p]$ 的关系(40°C)图 6 $C[Bd]_0/\bar{P}_n$ 与 $C[Bd]_0$ 的关系(40°C)表 4 40°C 下各催化体系的 α

催化体系	催化剂利用率 α (%)	催化体系	催化剂利用率 α (%)
双酚 A	3.5	苯酚	1.3
间苯酚	1.5	对氯酚	1.1
β -萘酚	1.4		

(2) 活性中心浓度 $[P^*]$

将式(3)转换为 $C[Bd]_0/\bar{P}_n = [P^*] + A \cdot C[Bd]_0$ (4)

式中, c 为 Bd 的转化率; $[Bd]_0$ 为 Bd 的初始浓度. 以 $c[Bd]_0/\bar{P}_n$ 对 $c[Bd]_0$ 作图, 由该图直线截距即可求出活性中心浓度 $[P^*]$. $c[Bd]_0/\bar{P}_n$ 与 $c[Bd]_0$ 的关系示于图 6. 用相同的方法, 可以求出其它催化体系的活性中心浓度 $[P^*]$, 并将所得结果列于表 5. 表中数据表明, 双酚 A 体系的 $[P^*]$ 约为对氯酚体系的三倍.

表 5 40℃ 下各催化体系的 $[\text{P}^*]$

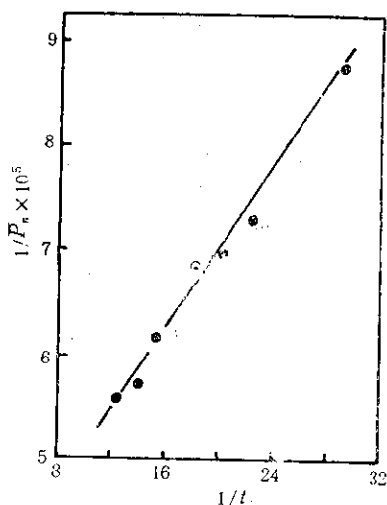
催化体系	$[\text{P}^*] \times 10^4 (\text{mol/l})$	催化体系	$[\text{P}^*] \times 10^4 (\text{mol/l})$
双酚 A	2.5	苯酚	0.9
间甲酚	1.2	对氯酚	0.8
β -萘酚	1.1		

(3) 活性中心的平均寿命 $\bar{L}$

式(3)中的 $[\text{P}^*]/R_p$ 可看作是以 $1/\bar{P}_n$ 对 $1/t$ 作图的斜率, 亦即 $d(1/\bar{P}_n)/d(1/t)$, 其倒数 $R_p/[\text{P}^*]$ 则表示每一个活性中心在单位时间内通过链增长反应所转换的单体分子的数目, 所以 $(R_p/[\text{P}^*]) \cdot \bar{L}$ 的物理意义是: 一个活性中心从其生成至长成一个大分子的时间里所连接单体的平均分子数, 也就是大分子的数均聚合度 $\bar{P}_n$, 即 $\bar{P}_n = (R_p/[\text{P}^*]) \cdot \bar{L}$, 由此求得活性中心的平均寿命

$$\bar{L} = ([\text{P}^*]/R_p) \cdot \bar{P}_n = (d(1/\bar{P}_n)/d(1/t)) \cdot \bar{P}_n \quad (5)$$

式中的 $\bar{P}_n$ 为最大数均聚合度 $\bar{P}_{n\infty}$ 。图 7 为 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/t$ 的关系图。由此求得该体系活性中心的平均寿命 $\bar{L}$ 为 42 分钟。对其它催化体系作同样处理, 并将所得 $\bar{L}$ 值列于表 6。由表 6 结果可以看出, 无论那种催化体系, 其活性中心的平均寿命都是很长的, 特别是双酚 A 体系在 40℃ 时高达 63 分钟。

图 7 $1/\bar{P}_n$ 与 $1/t$ 的关系 (40℃)表 6 40℃ 下各催化体系的 $\bar{L}$ 值

催化体系	$\bar{L}(\text{min})$	催化体系	$\bar{L}(\text{min})$
双酚 A	63	苯酚	30
间甲酚	42	对氯酚	35
β -萘酚	40		

参 考 文 献

- [1] 杨玉伟、李迎、辛浩波、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (2), 101.
- [2] 杨玉伟、张洪民、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (1), 34.
- [3] 杨玉伟、唐学明, *Chinese Journal of Polymer Science*, 1986, (2), 200.
- [4] 杨玉伟、鞠远波、唐学明, 合成橡胶工业, 1985, (5), 330.
- [5] 杨玉伟、刘卫东、唐学明, 石油化工, 1986, (3), 141.
- [6] 杨玉伟、李迎、辛浩波、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (3), 179.
- [7] 竹内安正, 日本橡胶协会志(日文), 1979, (8), 43.
- [8] 键谷勤, 石油 & 石油化学, 1969, (1), 59.

STUDIES ON POLYMERIZATION OF BUTADIENE INITIATED BY MoCl_4 -(i-Bu) $_2$ AlOAr SYSTEM

YANG Yuwei, LI Dawei, WANG Sulan and TANG Xueming

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

ABSTRACT

Stereoregular polymerization of butadiene, initiated by catalyst system made up of MoCl_4 and (i-Bu) $_2$ AlOAr which are products of reaction of (i-Bu) $_3$ Al with various phenols, has been performed in hydrogenated gasoline solvent. The effects of phenols structure on polymerization rate of butadiene have been studied. It was found that phenols having the electron-donating group can give a higher rate of butadiene polymerization than those having the electron-withdrawing group. The order of polymerization rate of butadiene goes as follows: bisphenol A > m-cresol > β -naphthol > phenol > p-chlorophenol. The overall activation energies E_a , the catalyst efficiencies α , the concentrations of active centers $[P^*]$, and the average lifetime of active centers L have been determined at 40°C: $E_a = 71.2 - 94.2 \text{ kJ/mole}$, $\alpha = 1.1 - 3.5\%$, $[P^*] = 0.8 - 2.5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$, $\bar{L} = 30 - 63 \text{ min}$.

Key words Polybutadiene, Ziegler-Natta polymerization, Diene, Catalytic activity, Molybdenum tetrachloride.