

稀土催化异戊二烯聚合动力学的研究*

朱行浩 乔玉芹 韩东霓

(吉林化学工业公司研究院)

摘 要

用膨胀计研究了 $\text{Ln}(\text{Naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 催化异戊二烯聚合动力学。发现在低聚合速度条件下体系显示稳态聚合特征,在较高聚合速度条件下聚合初期速度有一增长过程。建立了聚合速度方程并估算了增长链平均寿命、增长链浓度、催化剂效率以及链增长速度常数。

异戊二烯用环烷酸稀土-三异丁基铝-氯化乙基铝倍半物进行顺 1,4 聚合多使用予制的催化剂陈化液,此液呈悬浊状,聚合活性颇高,聚合动力学方面的特征有必要考察澄清。我们参考 Cooper 等^[1]异戊二烯反 1,4 聚合动力学实验设计了一个膨胀计并进行了聚合初速度的观测,建立了聚合速度方程,测定了有关的动力学参数。

实 验 部 分

原料

聚合级异戊二烯及分析纯己烷蒸馏后用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸泡,水分及溶解氧 ≤ 12 ppm。环烷酸镧钕己烷溶液系用萃取法制备。三异丁基铝及氯化乙基铝倍半物均为工业品。水银为 GR 级,用常规方法净化经稀烷基铝己烷液干燥后用精制己烷洗净备用。

装置

膨胀计聚合瓶(图 1)由硬质玻璃制成,容积 250 毫升,毛细管内径 1.14 毫米,膨胀计安装在特制恒温水浴中,底部安装电磁搅拌马达。

催化剂配制

各组份加料顺序为环烷酸稀土(Ln)、氯化乙基铝倍半物(Cl)、三异丁基铝(Al)。室温下配制并陈化 18 小时,用时先恒温并充分摇匀。催化剂配比: $\text{Al}/\text{Ln} = 20$ (克分子比); $\text{Cl}/\text{Ln} = 3.0$ (克原子比)。催化剂浓度 3.34×10^{-3} mol/ml (以 Ln 计)。

膨胀计观测操作

仪器加热抽真空干燥,冷却后真空下进料:先由 G 处徐徐加水银于 F,然后在 C 处用

* 1982 年 9 月 17 日收到。

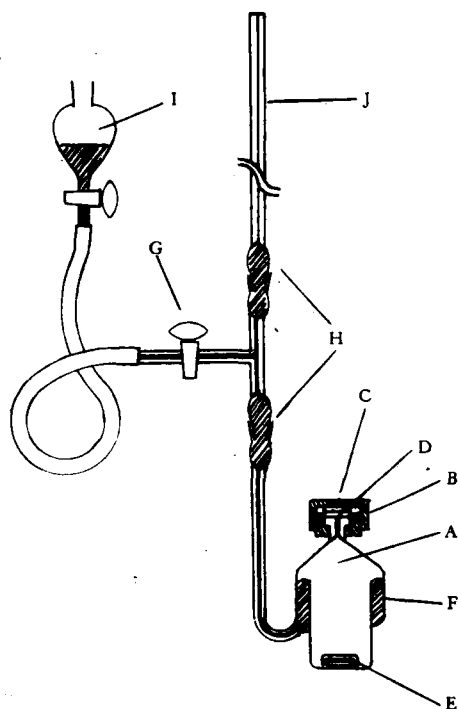


图1 膨胀计

- A. 反应瓶, B. 铜螺旋盖, C. 加料孔,
D. 胶垫, E. 铁芯搅拌棒, F. 反应瓶中部水银槽, G. 毛细管水银高控制阀, H. 标准磨口接头, I. 水银贮器, J. 带标尺毛细管

注射器加己烷及异戊二烯。排除顶部空间后膨胀计移入恒温水浴中,搅拌下恒温1小时。由C处注入催化剂并立即启动秒表,同时关闭G读取毛细管水银高度作为零点。每半分钟读取水银高度。观测结束可由C处(同时打开G)注入甲醇己烷溶液终止聚合。

计算参数

20—50℃体系体积膨胀取 4.2%^[1]; 20℃己烷中顺1,4聚异戊二烯偏比体积取 1.054 cm³/g^[2]; 异戊二烯与己烷为理想混合, 异戊二烯 20℃及 50℃ 密度分别为 0.6809 g/cm³ 及 0.6523 g/cm³。异戊二烯聚合后体积收缩 28.8%。30℃时毛细管水银收缩 100 毫米相当于 3.5723 × 10⁻³ mol 的异戊二烯已聚合, 当单体初浓度为 1.470 mol/l 时聚合转化率为 0.972% (聚合容积均为 250 毫升)。

瓶聚合及分子量测定

采用带取样口的聚合瓶聚合, 与膨胀计聚合条件相同, 每 5 分钟取样一次, 胶样干燥后在 30℃ 甲苯中测特性粘数 $[\eta]$, 并用 GPC 法测定分子量分布数据。

结果与讨论

1. 聚合速度与单体浓度、聚合温度及催化剂浓度的关系

图 2 为不同单体浓度下的动力学曲线。纵坐标为水银柱收缩毫米数, 它反映了不同单体浓度下实际的聚合速度。表 1 为观测所得聚合速度值 R_p (取较稳定的最大速度)。由表 1 数据作成图 3 为通过原点之直线, 表明聚合速度对单体浓度为一级反应。由于实验中聚合转化率极低, 图 3 中单体浓度均用初浓度 $[M]_0$ 表示。表 1 中一级反应速度常数 K 的平均值为 $7.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (30℃)。

图 4 为不同聚合温度下转化率-时间曲线。表 2 列出 R_p 值以及不同温度的一级反

表 1 聚合速度与单体浓度的关系

$[M]_0$ (mol/l)	R_p (mol/l · min)	$K = R_p/[M]_0$ (min ⁻¹)
0.735	4.4×10^{-3}	6.0×10^{-3}
1.180	9.2×10^{-3}	7.8×10^{-3}
1.470	10.9×10^{-3}	7.4×10^{-3}
2.060	16.6×10^{-3}	8.1×10^{-3}
2.650	18.7×10^{-3}	7.1×10^{-3}

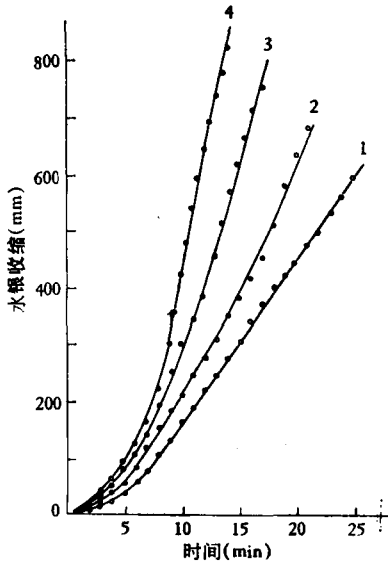


图2 不同单体浓度的聚合动力学曲线

$[Ln] = 0.161 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 30°C ; 250ml ; $[M]_0$: 1) 0.735 mol/l ; 2) 1.470 mol/l ; 3) 2.060 mol/l ; 4) 2.650 mol/l
 $Al/Ln = 20$; $Cl/Ln = 3.0$

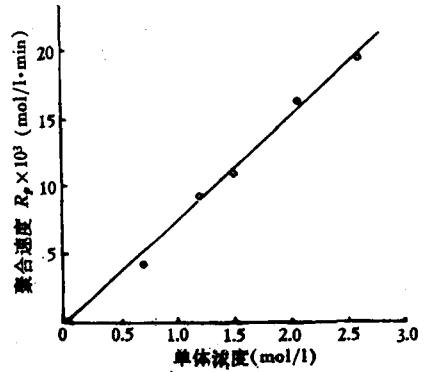


图3 聚合速度与单体浓度的关系

应速度常数 K 值。图 5 为根据表 2 数据所作的 $\log K \sim 1/T$ Arrhenius 图, 从图 5 直线斜率计算聚合反应的总活化能为 9.2 Kcal/mol 。

图 6 为 30°C 时催化剂浓度对聚合速度的关系。我们用两批催化剂 (A 及 B) 进行了

表 2 不同温度下的聚合速度数据

聚合温度($^\circ\text{C}$)	$R_p(\text{mol/l} \cdot \text{min})$	$K = R_p/[M]_0(\text{min}^{-1})$
20	5.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}
30	10.9×10^{-3}	7.4×10^{-3}
40	12.1×10^{-3}	8.3×10^{-3}
50	23.0×10^{-3}	15.6×10^{-3}

催化剂浓度的重复实验, 见表 3。在双对数纸上两组数据成为平行之直线, 斜率等于 1.75 (图 7)。因此聚合速度应与 $[Ln]^{1.75}$ 成正比。这样, 我们得到的聚合速度方程为:

$$R_p = K_p [Ln]^{1.75} [M] \quad (1)$$

式中 K_p 为表观增长速度常数。显然 $K_p [Ln]^{1.75}$ 即等于上述一级反应速度常数 K 。(1) 式结果与 Монаков 等^[3]报道的硬脂酸钕催化体系异戊二烯聚合速度关系式正好一致。

设体系活性增长链浓度为 $[C^*]$, 则链增长速度 (\approx 聚合速度) 方程应是^[4]:

$$R_p = k_p [C^*] [M] \quad (2)$$

式中 k_p 为绝对增长速度常数。与 (1) 式比较可得 $[C^*] \propto [Ln]^{1.75}$ 的关系。

从图 2、4、6 以及实验观测表明: (1) 当聚合速度低于 $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$ 时, 聚

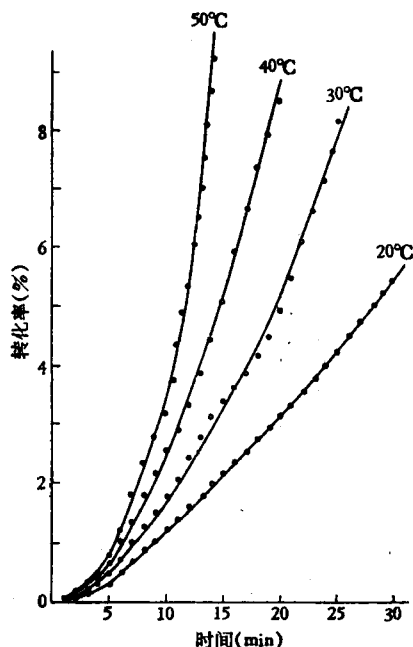
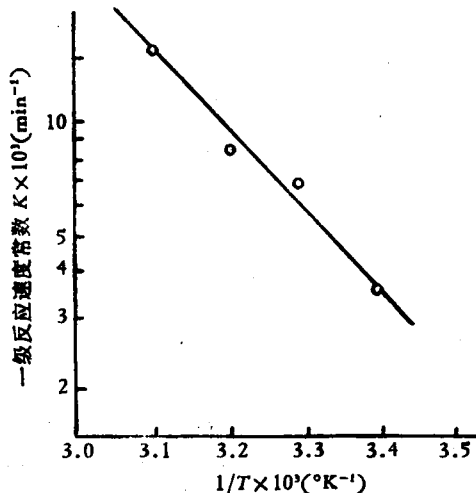


图4 不同聚合温度的聚合动力学曲线

$[Ln] = 0.161 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[M]_0 = 1.470 \text{ mol/l}$;
 $Al/Ln = 20$; $Cl/Ln = 3.0$

图5 $\log K \sim 1/T$ Arrhenius 图

$E = 9.2 \text{ Kcal/mol}$

表3 不同催化剂浓度的聚合速度

催化剂批次	$[Ln](\text{mol/l})$	$R_p(\text{mol/l} \cdot \text{min})$
A	0.268×10^{-3}	17.3×10^{-3}
	0.214×10^{-3}	12.8×10^{-3}
	0.161×10^{-3}	6.5×10^{-3}
	0.107×10^{-3}	3.3×10^{-3}
	0.054×10^{-3}	1.4×10^{-3}
	0.027×10^{-3}	0.3×10^{-3}
B	0.214×10^{-3}	11.2×10^{-3}
	0.161×10^{-3}	10.9×10^{-3}
	0.107×10^{-3}	4.9×10^{-3}
	0.054×10^{-3}	1.3×10^{-3}
	0.027×10^{-3}	0.4×10^{-3}

合无诱导期且聚合速度均稳定不变。(2) 当聚合速度大于上述范围时均观察到不同程度的速度增长过程。(3) 催化剂与单体接触瞬间有微小的体积膨胀(但催化剂与单体浓度低时观察不到), 此时聚合开始 2 分钟内往往水银柱不收缩, 显然是两种效应相互抵销的结果, 因此聚合实际上是瞬间开始的。所以我们认为本体系为快引发类型聚合, 此结论与稀土催化丁二烯聚合相同^[4]。

当催化剂浓度高时, 烷基铝浓度亦高, 它能清除体系杂质而使活性中心不被破坏, 这时催化剂颗粒表面活性密度较高, 聚合发生后增长链间机械作用可使颗粒分裂而形成新

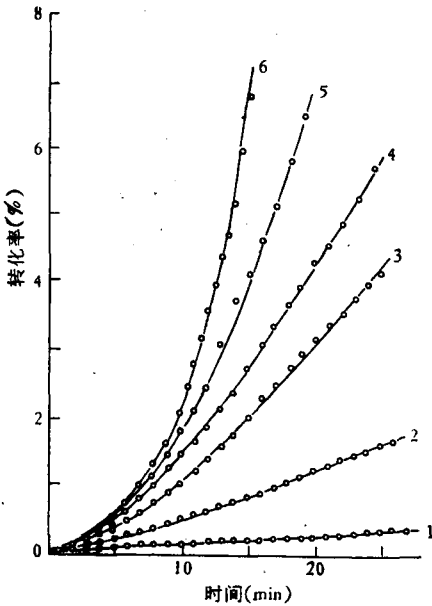


图6 不同催化剂浓度的聚合动力学曲线

A 批催化剂; $[M]_0 = 1.470 \text{ mol/l}$;
 $[Ln]:$ 1) $0.027 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 2) $0.054 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 3) $0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 4) $0.161 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 5) $0.214 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 6) $0.268 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $Al/Ln = 20$;
 $Cl/Ln = 3.0$

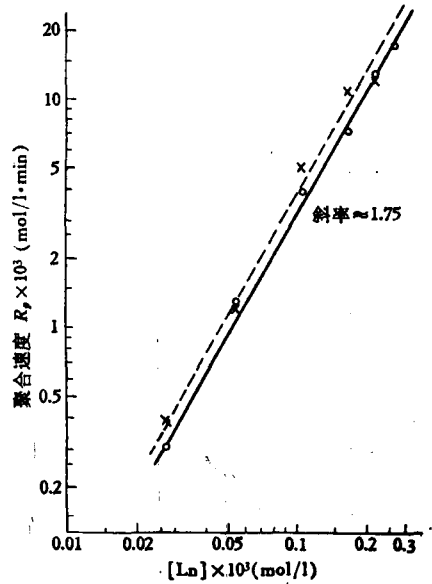


图7 $\log R_p \sim \log [Ln]$ 关系图

催化剂批次: A—○—; B—×---

的增长中心^[5]。反之, 催化剂浓度低时, 颗粒表面相当一部分活性中心已遭破坏, 此时聚合虽能发生但表面活性密度低, 链间作用弱, 在观测时间内并无颗粒分裂发生, 此时活性浓度不变, 接近稳态聚合。

2. 活性增长链浓度与绝对增长速度常数

在相同条件下进行膨胀计观测及瓶聚合 (聚合条件见图 8)。不同时间瓶聚合所测 $[\eta]$ 及 GPC 法所测分子量数据列于表 4。

图 8 为膨胀计观测动力学曲线。取聚合 10 分钟与 15 分钟两点进行比较, 其瞬间速度分别为 $4.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$ 与 $10.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$, 此时瞬间单体浓度分别为 1.44261 mol/l 及 1.40534 mol/l 。这两点的聚合转化率相差约为 2.5%。

Natta 等^[6]指出, 已知聚合时间 t 与数均聚合度 \bar{x}_n 关系可按式计算增长链平均寿命 $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = d(1/\bar{x}_n)/d(1/t) \cdot \bar{x}_n \tag{3}$$

Tanaka 等^[7]利用 (3) 式计算了丙烯聚合的 $\bar{\tau}$ 值, 当聚合为稳定态时活性增长链浓度 $[C^*]$ 与聚合速度 R_p 均不随时间变化, 此时:

$$[C^*] = \bar{\tau} \cdot R_p / \bar{x}_n \tag{4}$$

根据图 8 中 15 分钟左右观测到一段近似聚合速度不变的事实利用 (3), (4) 式可以估算 15 分钟时本体系的 $[C^*]$ 值。计算步骤为: 由表 4 数据作成图 9, 由图 9 图解微分

并通过 (3) 式计算不同时间之平均增长链寿命 $\bar{\tau}$, 再以 $\bar{\tau}$ 值作成图 10. 当 $t = 15$ 分钟时 $\bar{\tau} = 2.8$ 分, 从 (4) 式计算 15 分钟时活性增长链浓度 $[C^*]_{15} = 4 \times 10^{-6} \text{mol/l}$.

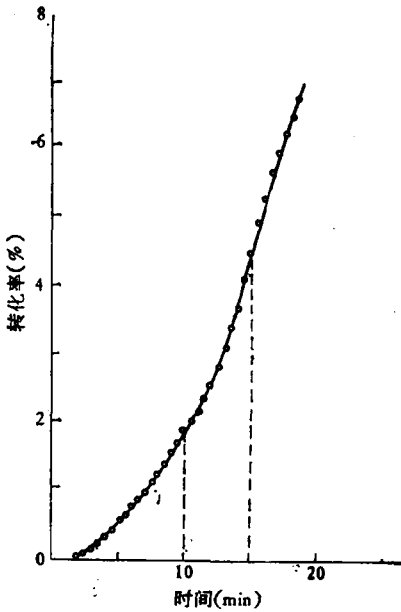


图 8 计算增长链浓度的聚合动力学曲线

$[Ln] = 0.107 \times 10^{-3} \text{mol/l}$; $[M]_0 = 1.470 \text{mol/l}$;
 50°C ; 250ml ; $Al/Ln = 20$; $Cl/Ln = 3.0$

此外, 利用图 8 及表 4 数据还可从另一途径来估算此 $[C^*]_{15}$ 值. 考虑到本体系只观察到对烷基铝链转移而对单体没有链转移, 在无终止情况下聚合 t 时间聚合度可由下式表示^[8]:

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{\int_0^t R_p dt}{[C^*]_t + \int_0^t R_{ta} dt} \quad (5)$$

式中 R_{ta} 为对烷基铝的链转移速度, 通常 $R_{ta} \propto [C^*][Al]$, $[Al]$ 表示烷基铝浓度. 在 $0-t$ 内 $[C^*]$ 为变量, 但当转化率很低时 Burfield 等^[8]在类似情形下指出 $\int_0^t [C^*] dt \propto$

$\int_0^t R_p dt$. 因此当聚合初期 $[Al]$ 可看作不变时 $\int_0^t R_{ta} dt / \int_0^t R_p dt$ 值也不变.

表 4 不同聚合时间聚异戊二烯的分子量数据

聚合时间 (min)	粘度法测 $[\eta]$ (dl/g)	GPC 法测定结果				
		$[\eta]$ (dl/g)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	\bar{x}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
5	6.3	6.31	174	41.6	6118	4.18
10	6.7	6.84	195	45.0	6617	4.33
15	7.7	6.80	193	45.8	6735	4.21
20	7.7	7.34	214	52.4	7706	4.08
30	8.2	7.55	220	58.8	8647	3.74
40	8.9	8.20	245	71.3	10485	3.40
60	9.1	7.99	233	79.5	11691	2.93
180	8.7	8.58	254	92.7	13632	2.74

由于 $\int_0^t R_p dt = [M]_0 - [M]_t$, (5) 式可写作:

$$1/(\bar{x}_n)_t = [C^*]_t / \{[M]_0 - [M]_t\} + \int_0^t R_{ta} dt / \int_0^t R_p dt \quad (6)$$

取 10 分钟及 15 分钟两组数据, 用 (6) 式组成联立式; 再根据 (2) 式, 由于这两点瞬间单体浓度只差 2.5% 可近似认为 $[C^*]_{10}/[C^*]_{15} = (R_p)_{10}/(R_p)_{15}$, 最后算得之 $[C^*]_{15} = 3 \times 10^{-6} \text{mol/l}$. 此值与上述用 Tanaka 方法计算值是相当接近的.

根据图 8 $[Ln] = 0.107 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 计算得到此时稀土催化剂效率为 2.8%. 由 (2)

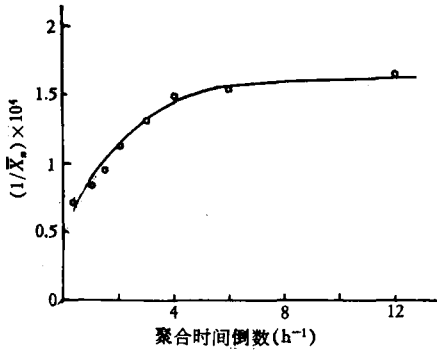
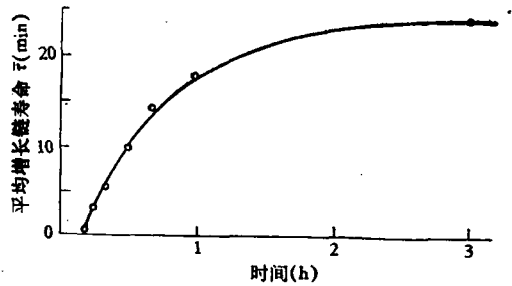
图9 $1/\bar{X}_n \sim 1/t$ 关系图

图10 不同聚合时间的平均增长链寿命

式计算 50°C 时绝对增长速度常数 $k_p = 411/\text{mol} \cdot \text{sec}$ 。

由此看来, 稀土催化剂虽是非均相性质但沉淀颗粒结构较松易于聚合初期分裂而增加活性, 因此具有比一般典型非均相催化剂更高的效率。

致谢: 本文经陆强敏同志审阅、吕在民工程师提供 GPC 数据谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Cooper, W., Eaves, D. E., Dwen, G. D. T., Vaughan, G., *J. Polym. Sci. Part c*, 1963, (4), 211.
- [2] Klärner, P. E., et al. "polymer Handbook", 2nd Ed., New York, wiley, 1975, IV 64.
- [3] Монаков, Ю. Б., Бишев, Я. X., Рафиков, С. Р., Бере, А. А., *ДАН СССР*, 1977, 234, 1125.
- [4] 于广谦、胡振亚, 高分子通讯, 1980, (6), 321.
- [5] Boor, J., Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and polymerization" Academic press Inc., 1979, p464.
- [6] Natta, G., et al., *J. polym. Sci.*, 1959, 34, 21.
- [7] Tanaka, S., Morikawa, H., *J. polym. Sci.*, A3, 1965, 3147.
- [8] Burfield, D. R., Tait, P. J. T., Mckenzie, I. D., *polymer* 1972, 13, 322.

DILATOMETRIC STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF ISOPRENE BY LANTHANIDE CATALYST

Zhu Xinghao, Qiao Yuqin and Han Dongni

(Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation)

ABSTRACT

The kinetics of the polymerization of isoprene in hexane in the presence of Ln naphthenate- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ catalyst was studied in a specially designed dilatometer. The polymerization showed to be 1st-order in monomer and 1.75 th order in catalyst, respectively. In a typical polymerization, the concentration of propagating chain has been calculated to be 3×10^{-6} mol/l. Thus, the efficiency of lanthanide catalyst is 2.8% and the rate constant of absolute propagations is 41 l/mol/sec (50°C).