

丁二烯在氯化稀土-乙醇-烷基铝 催化体系中的某些动力学规律

III. $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ 体系中的聚合动力学*

扈晶余 潘恩黎 邹昌玉

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文应用氟醇淬灭法和动力学方法测定了 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ -丁二烯聚合体系的活性中心浓度及反应速度常数。结果表明:其活性中心浓度在 $0.5\text{--}2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Nd}$ 内变化。固定温度时,在所研究的范围内,其增长速度常数不随烷基铝种类及其它聚合条件而改变,但对烷基铝链转移速度常数影响显著。

双烯烃在氯化稀土催化体系中的聚合动力学行为已有报道^[1,2]。本文应用氟醇淬灭法和动力学方法测定了 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ -丁二烯聚合体系的活性中心浓度及反应速度常数,并研究了催化剂组成比例、反应温度、烷基铝种类对聚合动力学参数的影响。

实 验 部 分

实验方法,测定活性中心的原理、方法和数据处理同文献[3、4]。

结 果 与 讨 论

催化剂组成中醇用量的影响

醇类在这一催化体系中的作用已有较多报道^[5,6]。本工作进一步考察了它对活性中心浓度、链转移速度等方面的影响。图1所示为不同乙醇/氯化钕克分子比时的 $\ln[M]_0/[M] \sim t$ 的关系。由图可见,醇钕比为4和7时,30分钟内的聚合速度基本相同,表明活性中心数相近;但到后期聚合速度有些差别,可能与活性中心在不同醇用量下的稳定性有关。醇钕比为2时,聚合速度低于前两者,表明在此条件下活性中心数明显减少,经测定其活性中心浓度为前两者的1/3,见表1。

表1列出了不同醇钕比对某些动力学常数的影响。结果表明,不同醇钕比对活性中心数和链转移速度有很大影响,但对 k_p 则不明显。当醇钕比为2时,链转移速度为醇钕比4的1/7。

* 1983年3月5日收到。

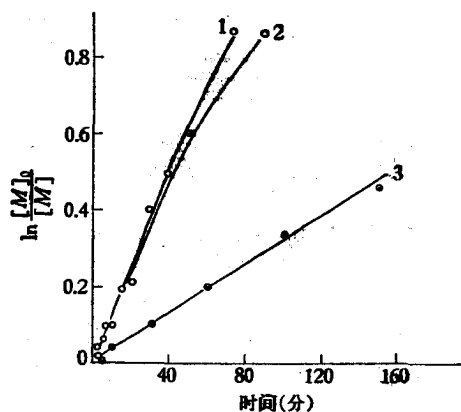


图 1 醇用量对聚合速度的影响

聚合条件: $[M]_0 = 1$, $[NdCl_3] = 1 \times 10^{-4}$,
 $[AlEt_3] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l; $30^\circ C$. 醇铈比:
 1—7; 2—4; 3—2.

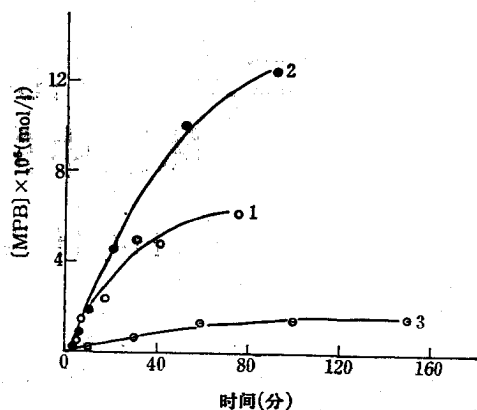


图 2 醇用量对链转移速度的影响

聚合条件同图 1. 醇铈比: 1—7; 2—4; 3—2.

表 1 催化剂组成中 $C_2H_5OH/NdCl_3$ 克分子比对某些动力学常数的影响(聚合条件同图 1)

$C_2H_5OH/NdCl_3$ (mol/mol)	$R_p \cdot 10^4$ (mol/l · sec)	k_p (l/mol · sec)	$[C]_0 \cdot 10^2$ (mol/mol Nd)	$R_{so} \cdot 10^8$ (mol/l · sec)	k_s (l ^{1/2} /mol ^{1/2} · sec)
7	1.63	96	1.7	2.92	10.9
4	1.80	100	1.8	2.63	7.3
2	0.61	100	0.6	0.35	3.8

图 2 表明聚合 10 分钟内醇铈比为 4 和 7 的链转移速度相同,后期醇铈比为 4 的链转移速度较快,而比例为 2 时低于前两者。以上说明醇铈比为 4 时适宜组成活性中心,小于此比活性中心数目少,多于此比活性中心数目接近,导致链转移速度降低。

催化剂浓度的影响

图 3 曲线 1 和 2 表明低和高浓度铈的实测值。如果将高浓度下聚合所得的转化率除以 4, 计算相当于低浓度下的转化率, 作其 $\ln [M]_0/[M] \sim t$ 图得到计算值 (曲线 3)。显而易见, 催化剂用量加大, 催化效率低。图 3 可见, 催化剂浓度低其活性中心比较稳定, 催化剂浓度增大, 烷基铝浓度过大, 引起活性中心不稳定, 使初期形成的活性中心很快吸附烷基铝而失去活性, 使活性中心很快下降。当反应到达平衡后, 活性中心浓度趋于一常数。

表 2 表明, 催化剂浓度对链转移速度有显著影响, 催化剂浓度增加链转移速度增大。

表 2 不同催化剂浓度下的初始活性中心数及速度常数*

$[NdCl_3] \times 10^4$ (mol/l)	$R_p \times 10^3$ (mol/l · sec)	k_p (l/mol · sec)	$[C]_0 \times 10^2$ (mol/mol Nd)	$R_{so} \times 10^7$ (mol/l · sec)	k_s (l ^{1/2} /mol ^{1/2} · sec)	k_t (l/mol · sec)
4	1.08	98	2.8	8.83	21.0	177
1	0.21	94	2.2	0.95	22.6	—

* $[M]_0 = 1$ mol/l; $AlEt_3/NdCl_3 = 30$, $C_2H_5OH/NdCl_3 = 4$ mol/mol; $30^\circ C$.

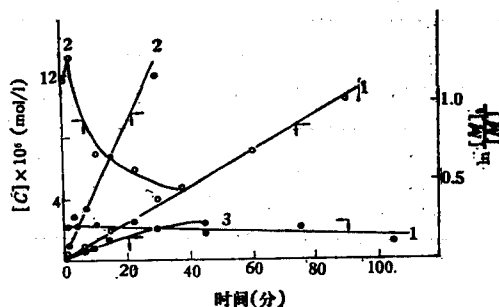


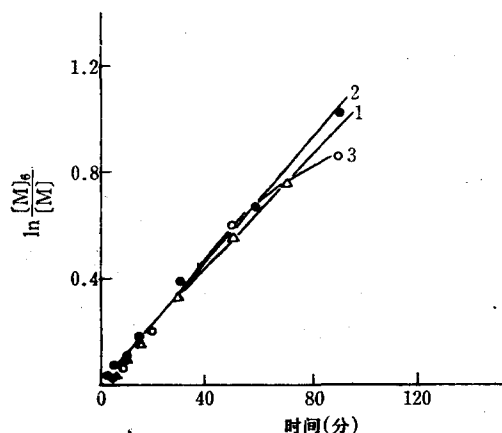
图3 催化剂浓度对聚合速度及活性中心浓度的影响(条件同表2)

$[\text{NdCl}_3]$: 1- 1×10^{-4} ; 2- 4×10^{-4} (实测值); 3- 4×10^{-4} (计算值) mol/l

烷基铝浓度的影响

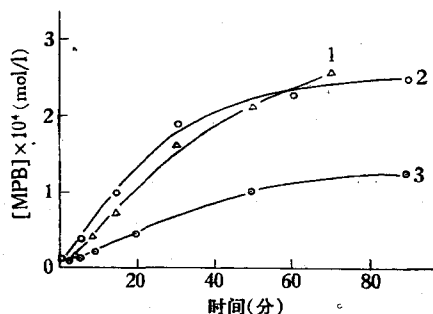
在氯化稀土体系中,随烷基铝浓度增大,聚合速度出现峰形变化^[1,6]。在其它 Ziegler-Natta 催化剂中也观察到类似结果^[7]。这一结果在以往的工作中一般都应用非均相催化体系所特有的吸附现象加以解释,但很少研究烷基铝浓度对活性中心数的影响。从我们的实验结果表明,烷基铝浓度改变,常引起了活性中心数的变化。

图4表明,Al/Nd为30时的聚合活性中心略高于20及45。图5看出,Al/Nd为30的链转移速度略大于45。Al/Nd为20,由于烷基铝浓度低,链转移速度低于前两者。在同样条件下, $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系中Al/Nd为30的活性明显高于15和40,其聚合速度为40的二倍,而链转移初速度为5倍(见表3)。在烷基铝浓度大的聚合条件下,链转移速度反而小,这可能是由于活性中心浓度相差所致。

图4 三种铝浓度下的 $\ln [M]_0 / [M] \sim t$ 图

(聚合其它条件同表2)

Al/Nd: 1—45; 2—30; 3—20.

图5 三种铝浓度下的 $[\text{MPB}] \sim t$ 图

(聚合条件同图4)

1—45; 2—30; 3—20.

烷基铝种类的影响

由图6可知, $\text{NaCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlEt}_3$ 和 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-Bu})_3$ 两催化体系在聚合初期速度是相同的,但后期 AlEt_3 比 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系聚合速度大,表明前者比后者稳定。

表 3 烷基铝浓度对初始活性中心数及速度常数的影响*

AlR_3	Al/Nd (mol/mol)	$R_{p0} \times 10^4$ (mol/l · sec)	k_p (l/mol · sec)	$[C]_0 \times 10^2$ (mol/mol Na)	$R_{m0} \times 10^4$ (mol/l · sec)	k_a ($l^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$ · sec)
AlEt_3	45	1.71	95	1.8	7.33	17.3
	30	2.08	94	2.2	9.50	22.6
	20	1.80	100	1.8	2.63	9.3
$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	40	1.08	98	1.1	0.24	0.6
	30	2.23	97	2.3	1.17	1.7
	15	0.42	93	0.5	0.03	0.4

* $[M]_0 = 1$, $[\text{NdCl}_3] = 1 \times 10^{-4}$ mol/l; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NdCl}_3 = 4$ mol/mol; 30°C .

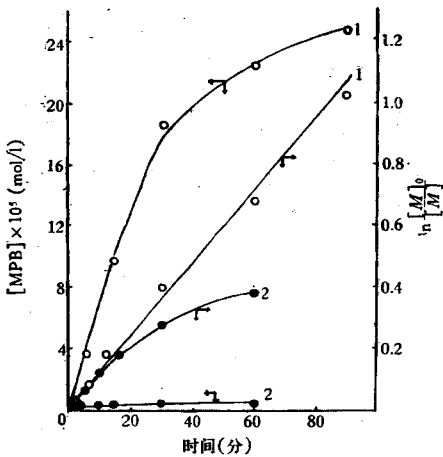


图 6 不同烷基铝对聚合速度及链转移速度影响
聚合条件: $[M]_0 = 1$, $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-4}$,
 $[\text{AlR}_3] = 3 \times 10^{-3}$ mol/l; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Nd} =$
4 mol/mol; 30°C . 1— AlEt_3 ; 2— $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$.

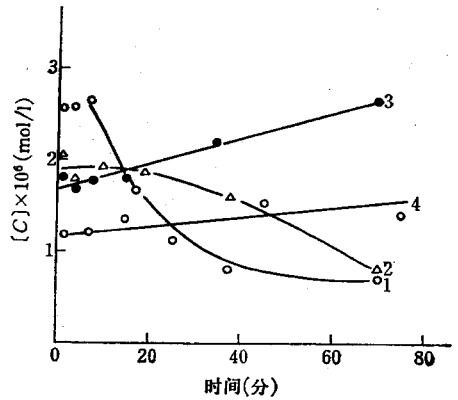


图 7 不同浓度下活性中心浓度随时间的变化
聚合条件: $[M]_0 = 1$, $[\text{Nd}] = 1 \times 10^{-4}$,
 $[\text{AlEt}_3] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Nd} =$
4 mol/mol. 1— 51°C ; 2— 41°C ; 3— 30°C ; 4— 20°C .

烷基铝种类对链转移速度的影响如图 6 所示。显然，其链转移速度 $\text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系，这与 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl-AlR}_3$ 体系所得结果相反^[3]，而与 Bukatov 等^[8]研究乙烯和丙烯在 $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ 体系中的链转移反应时得到结果相一致。这再次表明，烷基铝在不同催化体系中的链转移能力是不同的。 NdCl_3 与两种烷基铝组成的催化剂，尽管两者的 k_a 值相差悬殊(表 3)，由于 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成的催化剂在聚合过程中活性中心不稳定^[3]，使聚合链终止，因此 AlEt_3 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系所得聚合物的 $[\eta]$ 相差不大。这表明链终止反应在降低聚合物的分子量中可能起着一定的作用。

聚合温度的影响

图 7 表示 $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlEt}_3$ -丁二烯聚合体系在四种温度下，聚合过程中活性中心浓度随时间的变化情况。指出： 41°C 与 51°C 聚合时，活性中心是不稳定的，而 20°C 与 30°C 下聚合活性中心是比较稳定的。

表 4 结果指出，聚合温度对链转移速度的影响大于聚合速度，表明提高聚合温度，有利于烷基铝链转移反应，从而降低聚合物的分子量。

表 4 不同温度下的某些动力学数值*

温 度 (°C)	$R_{p0} \times 10^4$ (mol/l · sec)	k_p (l/mol · sec)	$[C]_0 \times 10^3$ (mol/mol Nd)	$R_{\infty} \times 10^4$ (mol/l · sec)	k_s (l ^{1/2} /mol ^{1/2} · sec)	k_t (l/mol · sec)
20	0.96	77	1.2	0.92	4.9	—
30	1.80	100	1.8	2.63	9.3	—
41	2.47	124	2.0	5.16	16.4	192
51	4.17	168	2.5	16.10	41.0	260

* $[M]_0 = 1$, $[Nd] = 1 \times 10^{-4}$, $[AlEt_3] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l; $C_2H_5OH/Na = 4$ mol/mol.

由表 4 数据,利用 Arrhenius 公式求得增长反应活化能为 1.92KJ/mol,表观活化能为 35.1KJ/mol,链转移活化能为 50.6KJ/mol.

将 $Nd(naph)_3-Al(i-Bu)_2Cl-Al(i-Bu)_3$ -丁二烯^[3]与 $NdCl_3-C_2H_5OH-AlEt_3$ -丁二烯催化体系进行比较,可以看出,在 30°C 相同聚合条件下 $Nd(naph)_3$ 体系的活性中心浓度高于 $NdCl_3$ 体系。但前者的活性中心不太稳定,有明显的失活现象,而后者比前者稳定。这可能是二者的宏观催化活性相近的原因。烷基铝浓度对 $NdCl_3$ 体系中的 $AlEt_3/NdCl_3$ 克分子比在 20—45,对初始活性中心浓度影响并不明显;而对 $Nd(naph)_3$ 体系中 $Al(i-Bu)_3/NdCl_3$ 比在 20—60 内的初始活性中心浓度随铝浓度增大而增加。 $NdCl_3$ 体系的链转移速度和聚合物的 $[\eta]$ 值均高于 $Nd(naph)_3$ 体系的。我们还发现, $NdCl_3$ 和 $Nd(naph)_3$ 与 $AlEt_3$ 组成的催化剂均比与 $Al(i-Bu)_3$ 组成的催化剂稳定。

参 考 文 献

- [1] 扈晶余、邹昌玉、欧阳均,中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1982, 19, 63.
- [2] 嵇显忠、欧阳均,理学硕士论文,长春应用化学研究所, 1981.
- [3] 潘恩黎、仲崇祺、谢德民、欧阳均,化学学报, 1982, 40(4), 301.
潘恩黎、仲崇祺、谢德民、欧阳均,化学学报, 1982, 40(5), 395.
- [4] 潘恩黎、扈晶余、邹昌玉, 1985, (2), 125.
- [5] 杨继华、扈晶余、连束芬、潘恩黎、谢德民、仲崇祺、欧阳均,中国科学, 1980, (2), 27.
- [6] 王生龙、王佛松,理学硕士论文,长春应用化学研究所, 1981.
- [7] Mckenzie, I. D., Tait, P. J. T. and Burefield, D. R., *Polymer*, 1972, 13, 307.
- [8] Bukatov, G. D., Chumacvskii, N. B., Zakharov, V. A., Kuznetsova, G. I. and Ermakov Yu. I., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 953.

KINETIC STUDY ON THE POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ CATALYSTS

III. The Kinetics of the Polymerization with $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ Catalyst

HU Jingyu, PAN Enli and ZHOU Changyu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The number of active centers and reaction rate constants in the polymerization system of $\text{NdCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ -butadiene have been determined by means of tritiated alcohol quenching and kinetic methods. The experimental results show that the number of active centers in this polymerization system lies in the range of $0.5\text{--}2.8 \times 10^{-2}$ mol/mol Nd with respect to two kinds of aluminium alkyls used. In the investigated range the propagation rate constant does not depend on the nature of AlR_3 and polymerization conditions except polymerization temperature, while the rate constant of chain transfer is affected markedly by variations of polymerization conditions.