

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

II. 链转移速度常数的测定及链终止反应机理的探讨*

潘恩黎 邹昌玉 扈晶余

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文测定丁二烯在 La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho 和 Y 七种稀土氯化物与两种烷基铝分别所组成的催化剂之烷基铝链转移速度常数 k_a 。结果表明,不同稀土催化剂 k_a 的变化趋势与链增长速度常数相似。动力学方法证明钐催化剂失活按双基终止进行。本文对稀土催化剂失活机理作了初步探讨。

在稀土定向催化剂中的双烯烃聚合,烷基铝至今仍是一种唯一有效的链转移剂。本文应用氟醇淬灭法,测出了不同稀土催化剂的链转移速度常数。并研究了钐催化剂在此聚合体系中的失活规律,为了解释有关的实验结果,提出活性中心结构具有双活性中心的设想。

实 验 部 分

试验方法同 I 报,测出总金属碳键浓度后,由链转移产生的金属碳键数 $[MPB]'$ 应为:

$$[MPB]_t' = [MPB]_t - [C], \quad (1)$$

$$R_p = \frac{d[MPB]'}{dt} \quad (2)$$

在此聚合条件下测定的结果表明: $[MPB]$ 为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[C]$ 为 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ mol/l}$ 。一般相差二个数量级,故本文用下式测定链转移速度 R_p 和 k_a :

$$R_p \approx \frac{d[MPB]}{dt} \quad (3)$$

$$R_p = k_a K^{1/n} [C] [Al]^{1/n} \quad (4)$$

式中 K 为缔合烷基铝解离成单分子烷基铝的平衡常数; $[Al]$ 为缔合烷基铝浓度; n 为烷基铝缔合数。

结 果 与 讨 论

烷基铝链转移反应的特点

图 1 给出七种氯化稀土与 $Al(C_2H_5)_3$ 所组成催化剂之 $[MPB]$ -时间图。图中表明,

* 1983年3月5日收到。

在此聚合体系中,钕与钆催化剂有较大的链转移速度;钐催化剂在反应初期其链转移速度接近钕催化剂,但十几分钟后由于活性中心失活,链转移速度很快降低,钇在七种稀土催化剂中具有最小的链转移速度,

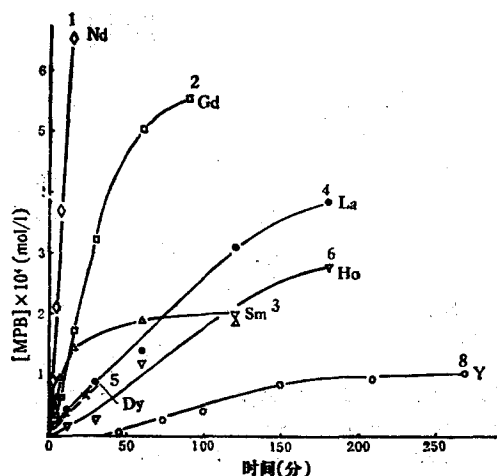


图 1 七种稀土催化剂的 $[MPB] \sim t$ 图

$[M]_0 = 1; [LnCl_3] = 4 \times 10^{-4};$
 $[C_2H_5OH] = 1.6 \times 10^{-3};$
 $[Al(C_2H_5)_3] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l};$
 $30^\circ\text{C};$ 庚烷.

1- Nd; 2- Gd; 3- Sm; 4- La; 5- Dy; 6- Ho; 7- Y.

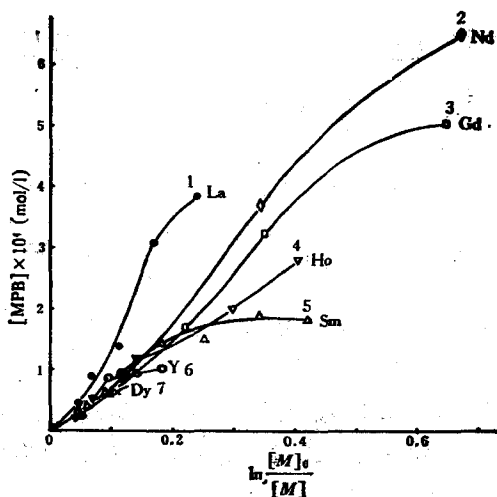


图 2 七种稀土催化剂的 $[MPB] \sim \ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 图

聚合条件同图 1.

1- La; 2- Nd; 3- Gd; 4- Ho;
 5- Sm; 6- Y; 7- Dy.

图 2 示出了与图 1 同一条件下的 $[MPB] \sim \ln \frac{[M]_0}{[M]}$ 图,可以看出,除镧催化剂外,其它六种催化剂在低转化率下,其同一转化率的聚合物有相近的金属聚合物键浓度。但随反应的进行,由于不同稀土催化剂在增长、转移及终止反应上的差异,使不同稀土催化剂所得的聚合物,其金属聚合物键浓度有明显差别。

镧催化剂表现较特殊,在相同转化率下与其它六种稀土催化剂比较,其聚合物具有较高的金属聚合物键数。这表明镧催化剂在此聚合体系中,聚合增长与链转移反应间的比例关系与其它稀土催化剂不同。从 k_p/k_a 之比值尚看不出其间之差别,有可能与活性中心在聚合过程中的变化有关。

烷基铝链转移反应速度常数

表 1 示出七种氯化稀土与两种烷基铝组成催化剂时的链转移速度常数。结果指出, $LnCl_3-C_2H_5OH-Al(C_2H_5)_3$ -丁二烯聚合体系的 k_a 值大于 $LnCl_3-C_2H_5OH-Al(i-C_4H_9)_3$ -丁二烯聚合体系;在前一催化体系中, $NdCl_3$ 组成的催化剂具有较大的 k_a 值,而对后一催化体系, La、Nd、Sm 和 Gd 催化剂的 k_a 值差别不显著。并可看出,氯化稀土与 $Al(C_2H_5)_3$ 组成的催化剂,其 k_a 变化趋势与 k_p 很相似,即处于原子序数中间的稀土催化剂 k_a 值较大。重稀土组成的催化剂其 k_a 值小于轻稀土组成的催化剂,其 k_p/k_a 比值大多位于

5—7 间;这与 Loo 等^[1]在研究 $\text{TiI}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -丁二烯聚合体系时,所得 k_p/k_a 比值在 6 左右的结果是相近的。但以 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 为助催化剂时, k_p/k_a 值在几十至数百间,两个体系相差悬殊,但后者与前文研究结果相近^[4]。

表 1 链转移反应速度常数

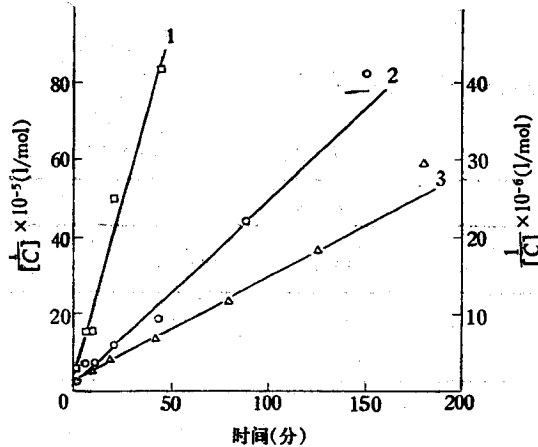
烷基铝 氯化稀土	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$			$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	
	$[\text{Al}]/[\text{Ln}]$ (mol/mol)	k_a ($1^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{sec}$)	k_p/k_a	$[\text{Al}]/[\text{Ln}]$ (mol/mol)	k_a ($1/\text{mol} \cdot \text{sec}$)
LaCl_3	30	7.2	5.7	40	0.98
	20	7.4	5.6	30	2.3
NdCl_3	30	21	4.7	40	0.55
				30	1.7
				15	0.41
SmCl_3	30	13	7.2	40	0.56
	20	8.8	10.5		
GdCl_3	30	18	5.5	40	0.41
	20	18	5.5		
DyCl_3	30	~4.1	~6.6	40	0.083
	20	3.8	6.9	30	0.075
HoCl_3	40	2.6	6.5	40	0.018
	30	2.2	7.7	30	0.029
YCl_3	40	1.3	5.1	30	0.015
	30	1.4	6.0		

* $[\text{M}]_0 = 1 \text{ mol/l}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{LnCl}_3] = 4$; 30°C ; 庚烷; $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $[\text{LnCl}_3] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$: $[\text{LnCl}_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (Nd, La, Sm); $[\text{LnCl}_3] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (Gd, Dy, Ho, Y);

稀土催化剂失活机理的探讨

在络合定向聚合中,随着催化聚合体系和反应条件的不同,其动力学曲线常呈现两种类型:(1) 稳态或加速型;(2) 衰减型, Boor^[2]和 Keii^[3]总结了这方面的工作。对稀土定向催化剂而言,也和其它 Ziegler-Natta 型 Ti、V 催化剂等相似,随着催化剂组成和反应条件之变化,其动力学行为也随之改变。文献[4]指出,稀土定向催化剂活性中心的稳定性是随配位体、烷基铝种类,以及反应温度的变化而改变,并指出在 20°C 以上,丁二烯在 $\text{Na}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{-Cl-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 催化剂中,活性中心失活按双基终止规律进行,但对其终止机理未作进一步研究。

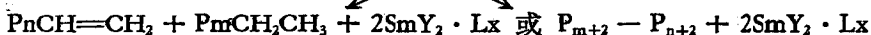
现已公认, Ziegler-Natta 型催化剂的活性中心结构含有金属碳键,因此活性中心的失活机理实质上也是金属烷基化合物的分解机理问题。关于过渡金属有机化合物的分解反应已有大量的报道^[5],在不同的情况下各过渡金属有机物分解途径不同:如 β -消除反应,还原偶合或还原歧化反应, α -消除反应…等,当金属上含烷基数目不同时,还可进行分子

图3 Sm 催化剂的 $1/[C] \sim t$ 图

$[M]_0 = 1 \text{ mol/l}$; $[C_2H_5OH]/[SmCl_3] = 4$; 30°C ; 庚烷.

- 1) $[SmCl_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Al(i-C_4H_9)_3]/[SmCl_3] = 30$;
- 2) $[SmCl_3] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Al(C_2H_5)_3]/[SmCl_3] = 30$;
- 3) $[SmCl_3] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Al(C_2H_5)_3]/[SmCl_3] = 20$.

内(二个烷基以上)和分子间(一个烷基)还原偶合或歧化反应,除了 β -消除反应外,大部分解反应都伴随有金属价态的变化,而且大多为单个分子分解,只有当金属上含有一个烷基进行还原偶合或歧化反应时,才可能是两个分子同时分解。已报道钐催化剂在 AlR_3 存在下,很容易还原成 Sm^{2+} 而失去催化活性^[6],若按金属有机化合物分解规律,当每个钐金属仅连接一个烷基时,钐催化剂应按双分子还原歧化或还原偶合反应的方式失活。经动力学方法证明(图3),钐催化剂活性中心确按二级失活规律进行。图3示出 $SmCl_3$ 与 $Al(C_2H_5)_3$ 或 $Al(i-C_4H_9)_3$ 所组成的两种催化剂之 $1/C \sim$ 时间图,从而证明 Nd 和 Sm 催化剂失活动力学规律完全相同。根据有机过渡金属化合物分解机理的研究,我们推测各稀土催化剂的失活机理也是相同的,即稀土催化剂在 AlR_3 存在下,也有不同程度的还原而失去部分催化活性。按上述机理终止反应可表示如下:



此处Y为阴离子, Lx 为配位体。从表2示出的钐催化剂链终止速度常数表明, $SmCl_3$ 与 $Al(i-C_4H_9)_3$ 组成的催化剂 k_t 很大,达 10^4 数量级,实际上此聚合体系在反应至120分钟后,聚合已基本终止(见1报图3)。在同一反应条件下与 Nd 催化剂比较, Sm 催化剂的 k_t 值为 Nd 催化剂的70多倍(以 $Al(i-C_4H_9)_3$ 为助催化剂)。表2数据表明,助催化剂种类对 Sm 催化剂 k_t 值影响甚大,两者之 k_t 值相差几十倍。增加烷基铝浓度有利钐催化剂还原成 Sm^{2+} 而失去聚合活性。

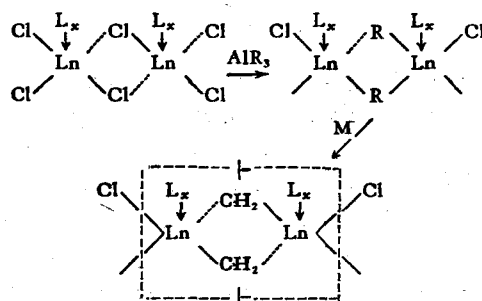
Loo 等^[4]认为,非均相 Ziegler-Natta 催化剂活性中心失活不可能具有双基终止机理,但有些研究者用动力学方法证实,某些非均相聚合体系失活规律确按二级终止机理进行。不同作者为了解释非均相催化剂二级失活机理,曾提出一些解释:Smith 等^[7]研究乙烯在六种催化剂中的聚合规律时发现,催化剂失活按双基终止进行。为了解释这一机理,提出

表 2 钐催化剂的链终止速度常数

烷基铝	[Al]/[Sm] (mol/mol)	k_t (1/mol·sec)	120 分时转化率 (%)
Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃	30	1.54×10^4	3
Al(C ₂ H ₅) ₃	30	791	34
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	20	444	39

[M]₀ = 1mol/l; [C₂H₅OH]/[SmCl₃] = 4; 30℃; 庚烷.

双活性中心模型; Burfield^[8] 在研究中 VCl₃-(4-Mp-1)_x 催化剂聚合 4-甲基-戊烯-1 时提出活性点在催化剂表面迁移使两个活性中心相邻, 以解释非均相催化剂双基失活的空间障碍问题。我们认为非均相催化剂活性中心具有二级失活规律, 必然要求活性中心结构中具有两个邻近的活性中心, 以便进行双分子失活反应, 因此我们推测活性中心组成中有下列结构:



Ln 为稀土金属离子; L 为配位体(包括 AlR₃、卤素…等); x 为配位体数; M 为单体。

Ballar 等^[9]研究了 [Ln(η-C₅H₄R)₂Me]₂ 和 [Ln(η-C₅H₄R)₂Me₂AlR₂] 稀土化合物的结构和对乙烯的聚合活性, NMR 研究结果表明该化合物具有双烷基桥键的结构, 这一结果与上述的推测是一致的。

近年来对多核过渡金属络合催化剂的结构和催化活性, 引起很多研究者的注意^[10], 因为这种催化剂有可能与非均相催化剂的活性中心结构有类似之处。有些作者通过 ESR 等研究手段对某些 Ti 催化剂亦提出双活性中心结构^[11,12], 本文仅从终止动力学结果对活性中心结构作了上述的推测, 对其确切的结构, 还有待今后研究证实。

参 考 文 献

- [1] Loo, C. C. and Hsu, C. C., *Canadian J. Chem. Eng.*, 1974, 52, 374.
- [2] Boor, J., "Ziegler-Natta Catalysts and polymerization", Academic Press, New York, 1979, Chapter 18.
- [3] Keii, T., "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Chapman and Hall, 1972, Chapter 2.
- [4] 潘恩黎, 仲崇祺, 谢德民, 欧阳均, 化学学报, 1982, 40(5), 395.
- [5] Kochi, J. K., "Organometallic Mechanism and Catalysts", Academic Press, New York, 1978, Chapter 12.
- [6] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室编, "稀土催化合成橡胶文集" 科学出版社, 北京, 101, 231页.
- [7] Smith, W. E. and Zelmer, R. G., *J. Polym. Sci. A*, 1963, (1), 2587.
- [8] Burfield, D. R., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 1565.
- [9] Ballard, D. G. H., Curtis, A., Holton, J., Mcmeeking J. and Pearce, R., *J. Chem. Sci. Chem. Comm.*, 1978, 22(15), 994.
- [10] Zamaraev, K. I. and Kinet, *Katal.*, 1980, 21(1), 27.

- [11] Hirai, H., Hiraki, K., Noguchi, I. and Makishima, S., *J. Polym. Sci., A-1*, 1970, 8, 147.
[12] Aidiss, M., Schuë, F., Giral, L. and Rolland, M., *Polymer*, 1982, 23, 246.

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

II. Determination of the Chain Transfer

Rate Constants and the Mechanism of Deactivation

PAN Enli, ZHOU Changyu and HU Jingyu

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

ABSTRACT

The rate constants of chain transfer in the polymerization of butadiene with $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AIR}_3$ catalysts ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Sm , Gd , Dy , Ho or Y ; $\text{AlR}_3=\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ or $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$) were evaluated. Analogous to the propagation rate constants described in the early paper these rate constants varies also with the rare earth element used in the catalysts and decreases in the same order. The kinetic study showed that the deactivation of active center initiated with Sm -catalyst was second order. Besides, the mechanism of deactivation of active center has been proposed for the present polymerization system.