

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

I. 链增长速度常数的变化规律*

潘恩黎 扈晶余 邹昌玉

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文测出丁二烯在 La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho 和 Y 七种稀土氯化物与两种烷基铝分别组成的催化体系中聚合链增长速度常数和活性中心浓度。其 30°C 时 k_p 值在 6—100 l/mol·sec 间, 不同稀土催化剂 k_p 值顺序为: $k_p(\text{Nd}) \sim k_p(\text{Sm}) \sim k_p(\text{Gd}) > k_p(\text{La}) > k_p(\text{Dy}) > k_p(\text{Ho}) > k_p(\text{Y})$ 。钕催化剂在七种稀土催化剂中具有较大的活性中心浓度, 其值为 $2-3 \times 10^{-2} \text{mol/molNd}$ 。本文对稀土络合催化剂 k_p 的性质作了讨论。

不同稀土元素组成的催化剂在共轭双烯烃和乙烯中的催化活性已有所报道^[1]。本文从不同稀土元素催化剂的动力学常数变化规律, 进一步探索影响聚合活性的本质因素, 并通过动力学常数的测定, 对该聚合体系在链增长、链转移及链终止等方面的特点, 作进一步探讨。为此, 本文采用示踪原子法和动力学方法, 测出七种稀土氯化物与两种烷基铝分别所组成的催化剂之链增长速度常数及活性中心浓度。

我们发现不同稀土催化剂速度常数的变化趋势, 与稀土元素 5d 轨道电负性和电离势的变化趋势相似, 这一结果既支持了 k_p 值取决于过渡金属对烯烃活化程度的见解, 也揭示了 5d 轨道在稀土金属有机物成键中的作用。

实 验 部 分

试剂与试验大部与文献[2、3]相同。其中无水氯化稀土按文献[4]制备。催化剂配制: 将准确量的乙醇加入氯化稀土与庚烷悬浮液中, 振荡 20—40 分钟, 室温下放置于干燥箱内, 聚合前十分钟加入定量烷基铝, 混匀后, 配成固定的庚烷催化剂悬浮液, 立即使用。

聚合反应在一 350ml 玻璃釜中进行, 聚合至所需时间, 放出聚合液, 立即用过量

* 1983 年 3 月 5 日收到。

$\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ 终止,放置一天,加入大量含 1% 2,6-二叔丁基对甲苯酚的甲醇,使聚合物全部沉出。将此放射性聚合物溶于苯中,用乙醇或甲醇将聚合物沉出(据聚合物分子量选择沉淀剂),重沉淀 4—5 次,以除去聚合物中残留的氚甲醇。聚合物和氚甲醇的比放射性用国产 FJ-353 型双道液体闪烁计数器测定,测定效率用道比法校正,用下式计算聚合物比放射性:

$$A = cpm/W \cdot E \quad (1)$$

式中: A 为聚合物比放射性 (dpm/g); cpm 为聚合物每分钟计数(计数次数/分); $\bar{W}$ 为聚合物重量 (g); E 为计数效率。金属聚合物键的浓度按下式计算:

$$[\text{MPB}] = KAG/a \quad (2)$$

式中 $[\text{MPB}]$ 为金属聚合物键浓度 (mol/l), 即聚合物中含 M-C 键之数目 ($M = \text{Ln}$ 和 Al); K 为同位素效应校正因子。按文献[2]测定为 1; G 为反应终止时聚合物产量(g/l); a 为氚醇的比放射性 (dpm/mol)。用氚醇测定的金属聚合物键数可用下式表示:

$$[\text{MPB}]_t = [C]_t + \int_0^t R_a dt = [C]_t + \frac{k_a K^{1/n}}{k_p} [\text{Al}]^{1/n} \ln \frac{[M]_0}{[M]}$$

式中 $[C]_t$ 为 t 时活性中心数,即增长链数 (mol/l); R_a 为增长链向烷基铝链转移速度 (mol/l · sec); k_a 为向烷基铝链转移的速度常数 ($\text{l}^{1/n}/\text{mol}^{1/n} \cdot \text{sec}$); k_p 为链增长速度常数 ($1/\text{mol} \cdot \text{sec}$); $[M]_t$ 为 t 时单体浓度 (mol/l); $[M]_0$ 为初始单体浓度 (mol/l); n 为烷基铝缩合度; K 缩合的烷基铝解离成单分子烷基铝的平衡常数。

按照文献[2]方法求出初始活性中心浓度 $[C]_0$ 和 k_p 。氯化稀土的比表面应用 ST-03 表面孔径测定仪测定(北京分析仪器厂出品)。

结 果 与 讨 论

聚合动力学曲线

图 1、3 表明,采用不同的助催化剂,但钪催化剂始终保持较高的聚合活性,这和[1]结果一致。数据也指出,不同稀土元素组成的催化剂其宏观聚合活性顺序,并不是一成不变的,这表明不同稀土元素组成其最大活性催化剂的聚合条件和助催化剂要求并不相同。

考察钪催化剂的活性变化趋势,明显看出,由于催化剂中的 AlR_3 采取聚合前十分钟加入的配制方法。此时 Sm 催化剂仍保持相当的聚合活性,从催化剂的颜色显示仍呈微黄色,表明大部的三价钪还没有被还原成二价钪,用这种方法制备的钪催化剂,加入丁二烯庚烷溶液中进行聚合反应,其初期聚合速度很大,有时仅次于钪催化剂,大于或与钪催化剂的聚合活性相近,反应不久后,由于活性中心的失活,聚合速度很快下降。

从图 1—3 表明,在试验的条件下,多数稀土催化剂引发速度较快,无明显的诱导期,其中仅 $\text{YCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -丁二烯聚合体系有较明显的诱导期,约为 20—40 分钟,镓和铈催化剂在某些条件下,也呈现几分钟的诱导期。

链增长速度常数和活性中心浓度

应用氚醇淬灭法,测定出七种氯化稀土与两种烷基铝分别组成的催化剂之初始活性中心浓度 $[C]_0$ 和增长速度常数 k_p ,测定数据示于表 1、2。

数据表明, NdCl_3 与两种助催化剂组成的催化体系,和其它六种稀土元素催化体系比

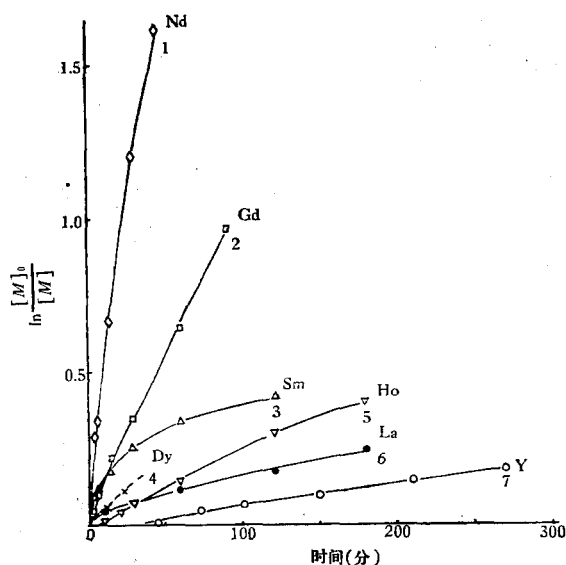


图1 $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -丁二烯的 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间的关系

$[M]_0 = 1$; $[\text{LnCl}_3] = 4 \times 10^{-4}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1.6 \times 10^{-3}$;

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; 30°C ; 庚烷溶剂.

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

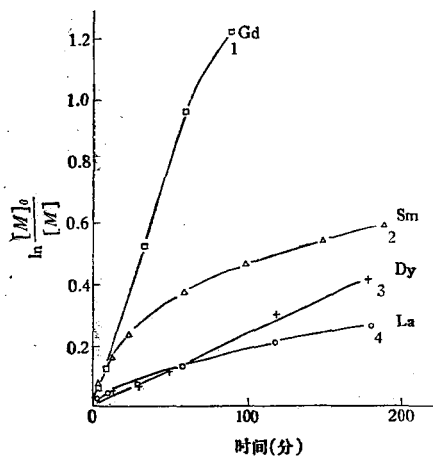


图2 $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -丁二烯的 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间的关系

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 0.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; 其它条件同图 1.

1—Gd; 2—Sm; 3—Dy; 4—La.

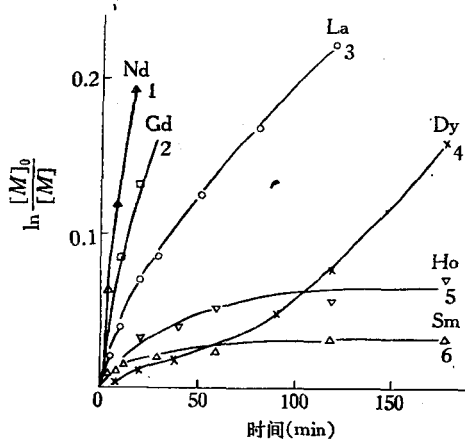


图3 $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -丁二烯体系的 $\ln[M]_0/[M] \sim t$ 之关系

$[M]_0 = 1$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{LnCl}_3] = 4$; 30°C

庚烷溶剂. 1—NdCl₃; 2—LaCl₃; 3—SmCl₃;

4—GdCl₃; 5—DyCl₃; 6—HoCl₃.

$[\text{LnCl}_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $\text{Al/Ln} = 30 (\text{La, Nd, Sm})$; $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $\text{Al/Ln} = 40 (\text{Gd, Dy, Ho})$

较,活性中心浓度较大,其数值为 $2-3 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Nd}$. 在本实验条件下,其初始活性中心浓度一般不大于 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/mol Ln}$. 值得注意的是,钇催化剂由于应用本文的制备方法,其初始活性中心浓度并不低于其它稀土催化剂(表 1).

考察烷基铝种类对催化剂初始活性中心浓度影响时,数据表明, LaCl_3 与 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$

表 1 $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -丁二烯聚合体系的链增长速度常数和初始活性中心浓度

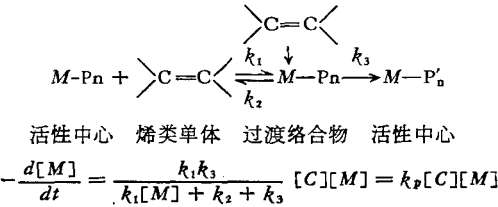
氯化稀土	$[\text{Al}]/[\text{Ln}]$ (mol/mol)	$[\text{C}]_0 \times 10^2$ (mol/mol Ln)	k_p (l/mol · sec)	比表面 (m^2/g)
LaCl_3	30	0.45	41	16.1
	20	0.48	42	
NdCl_3	30	2.80	98	3.8
SmCl_3	30	1.00	94	3.9
	20	0.70	92	
GdCl_3	30	0.70	99	3.3
	20	0.50	97	
DyCl_3	20	0.50	26	2.6
HoCl_3	40	1.20	17	5.3
	30	0.90	17	
YCl_3	40	0.70	6.7	6.3
	30	0.50	8.3	

$[M]_0 = 1$; $[\text{LnCl}_3] = 4 \times 10^{-4}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{mol/l}$; 30°C ; 庚烷.

组成的催化剂有较大的初始活性中心浓度. 仅次于钹催化剂, 而 LaCl_3 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组成催化剂时, 活性中心略低于其它几种催化剂. 但除镧催化剂外, 另几种稀土氯化物与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组成的催化剂, 其活性中心浓度高于与 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 组成的催化剂.

表 1 列出比表面数据表明, 不同稀土催化剂活性中心浓度与氯化稀土比表面之间并无明显的关系. 如 NdCl_3 所组成的催化剂, 活性中心浓度最大, 而其比表面积位于七种氯化物之间. 比较七种催化剂的 k_p 值, 以 Nd、Sm 和 Gd 催化剂的 k_p 值较大, La 催化剂次之, 小于前者, 大于 Dy、Ho 和 Y, Y 催化剂的 k_p 最小, 位于 Ho 后. 本文仅测出部分稀土催化剂的 k_p 值, 但从不同稀土催化剂聚合活性的规律^[1]可推测, 处于原子序数中间的稀土催化剂有较大的 k_p 值, 即其 k_p 值随镧系元素原子序数的变化呈单峰形, 稀土催化剂 k_p 值的变化趋势反映哪些本质问题是值得探讨的一个问题.

对于 Ziegler-Natta 型催化剂, 其增长过程一般认为由二步组成, 第一步单体先与活性中心的过渡金属络合, 第二步单体插入金属-碳链而增长:



国外在研究 Ti、Cr 等其它过渡金属所组成的络合定向催化剂时^[5,6],证实链增长速度常数 k_p 值主要取决于过渡金属和烯烃单体的种类、助催化剂对 k_p 值的影响并不大,文献^[2,3]及本文的实验数据也得到相似的结果。Yermakov 等^[7]提出,链增长时活性中心的反应能力取决于烯烃与过渡金属离子络合活化的可能性。为此本文考察了不同稀土元素价轨道电离势与电负性与 k_p 间的内在关系,发现不同稀土催化剂 k_p 的变化趋势与5d价轨道电离势和电负性有相似之处,即原子序数位于中间的稀土元素,其5d轨道的电离势和电负性大于两侧的稀土元素,而4f轨道的价轨道电离势和电负性随原子序数的增加而增大。在15个稀土元素中 Gd 很特殊,该元素具有最大的5d价轨道电离势和电负性以及最低的6s价轨道电离势和电负性,若成键成份完全取决于5d轨道,则 Gd 催化剂应具有最大的 k_p 值,但实验结果表明其 k_p 值与 Nd、Sm 催化剂相近,若考虑6s轨道在成键中也起一定作用时,上述的结果可解释为: Gd 虽具有较大的5d轨道电离势和电负性,但也具有较低的6s轨道电离势和电负性, Gd 在5d轨道上的优势,被过低的6s轨道值所影响,

表2 $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -丁二烯聚合体系链增长速度常数和初始活性中心浓度

氯化稀土	$[\text{Al}]/[\text{Ln}]$ (mol/mol)	$[\text{C}]_0 \times 10^2$ (mol/mol Ln)	k_p (l/mol · sec)
LaCl_3	40	0.8	45
	30	1.8	41
NdCl_3	40	1.1	98
	30	2.3	95
	15	0.45	93
SmCl_3	40	0.17	92
	30	0.4	95
GdCl_3	40	0.5	94
	30	0.2	90
	20	0.15	94
DyCl_3	40	0.13	25
	30	0.2	27
HoCl_3	40	0.3	17
	30	0.5	17
YCl_3	30	~0.2	

$[\text{M}]_0 = 1$; $[\text{LnCl}_3] = 1 \times 10^{-4}$ (La, Nd, Sn); 4×10^{-4} (Gd, Dy, Ho, Y) mol/l; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{LnCl}_3] = 4$; 30°C; 庚烷。

因此,不同轨道在成键中的综合作用,使 Gd 催化剂的 k_p 值并不比 Nd、Sm 大。

稀土催化剂 k_p 变化趋势与5d轨道的电负性和电离势变化有相似之处的结果,有力的支持了上述对 k_p 性质的见解,因为这一结果揭示:当稀土催化剂与烯烃形成过渡络合物时,稀土元素主要用5d轨道与烯烃组成 $\sigma-\pi$ 配位键。因此,稀土元素的5d轨道电负性愈大,愈易接受烯烃的配位电子,使烯烃成键 π 轨道电子向金属方面离域,烯烃双键上电子密度的降低,必然引起双键的削弱,从而使进一步的插入增长反应加快速度, k_p 值

也就愈大。

上面仅从形成 σ 键的趋势作了讨论,但作为金属和配位体之间键的强度,应该是 σ - π 键强度的综合结果,下面再从形成 π 反馈键的能力去考虑这些问题,已知作为中央离子影响 σ - π 络合物稳定性的主要因素是形成 π 反馈键能力,有人认为 III-B 族 (Sc、Y、La) 元素变成三价离子后,由于不含 d 电子,给出 d 电子能力很差,而基本上不能生成 π -反馈键,但徐光宪等用量子化学方法研究认为稀土元素的 f 电子可跃迁到 d 轨道而参与成键,除 Sc、Y、La 外,其它稀土离子皆含有 f 电子,可跃迁到 d 轨道,因此 d 轨道的电离势对形成 π -反馈键是起支配作用的,当然形成 π 反馈键的能力,还须考虑到不同稀土元素 f 电子跃迁到 d 轨道的能力。此处考虑 d 轨道电离势之影响规律,稀土元素 $5d$ 轨道电离势变化趋势与其电负性相同,也呈单峰形。因此,处于原子序数中间的稀土元素较两侧的稀土不易形成 π -反馈键,从而使 σ 配位键增强,有利于进一步的插入反应。

参 考 文 献

- [1] 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,北京,1980,100,230页。
- [2] 潘思黎、仲崇祺、谢德民、欧阳均,化学学报,1982,40(4),301。
- [3] Idem, *ibid.* 1982, 40(5), 395。
- [4] Taylor, M. D. and Carter, C. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24, 387。
- [5] Chumaevskii, N. B., Zakharov, V. A., Bukatov G. D., Kuznetzova, G. I. and Yermakov, Y. I., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 747。
- [6] Burfield, D. R. and Tait J. T., *Polymer* 1972, 13, 315。
- [7] Yermakov Y. I. and Zakharov, V. A., *Adv. Catal.*, 1975, 24, 213。

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

I. Determination of the Propagation Rate Constants

PAN Enli, HU Jingyu and ZHOU Changyu

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The propagation rate constants and active center concentration were evaluated for the polymerization of butadiene with $\text{LnCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AlR}_3$ catalysts ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ or Y ; $\text{AlR}_3=\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ or $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$). Both the propagation rate constant and active center concentration varied with the rare earth element used in the catalyst. The former lies in the range of 6—100 l/mol·sec at 30°C and decreases in the order of: $k_p(\text{Nd}) > k_p(\text{Sm}) > k_p(\text{Gd}) > k_p(\text{La}) > k_p(\text{Dy}) > k_p(\text{Ho}) > k_p(\text{Y})$. The active center concentration formed by Nd-catalyst has an order of $2\text{—}3 \times 10^{-2}$ mol/mol Nd which is much higher than any other six rare earth catalysts. The nature of propagation rate constant was discussed.