

钒-铝催化丁二烯、丙烯交替 共聚合的动力学研究(I) ——交替共聚合速度方程

焦书科 黄宝琛
(北京化工学院高分子系)

本文研究了 $\text{VO}[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}-\text{Al}i-\text{Bu}_3$ 催化丁二烯、丙烯交替共聚合的动力学特征,测定了单体和催化剂的反应级数,建立了聚合速度方程,并求得了 -80°C — -20°C 温度范围内的一级速率常数 K 和总活化能 E_T 。

我们曾以 $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}-\text{Al}i-\text{Bu}_3$ 催化剂制得了 $[\eta]=1.7-2.6\text{dl/g}$ 的高分子量丁丙交替共聚物^[1],并证实活性中心为 V^{3+} 离子,提出了有关的交替共聚机理^[2]。本文是用动力学方法确定聚合总速度方程、一级速率常数 K 和总活化能 E_T ,以期对该催化体系的交替共聚过程有更清楚的认识。有关各项动力学参数、聚合度动力学方程及分步增长的动力学结果将另文报导(II、III报)。

古川淳二等曾对丁丙交替共聚进行过动力学研究^[3]。已经证实,本催化体系与前二者不同:催化剂无需低温陈化、催化活性高,聚合体系始终为均相,共聚物组成和微观结构几乎不受单体配料比的影响等^[1]。其动力学行为也应有所不同,但有关本催化体系的动力学研究迄今尚未见文献报导。

实 验 部 分

(一) 原料和催化剂

丁二烯、丙烯、三异丁基铝、三氯氧钒和新戊醇等原料的规格、纯度和制备方法同前报^[1]。 $\text{VO}[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}$ 由 VOCl_3 与新戊醇反应制得,为褐黄色透明液体,沸点: $88^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 。

(二) 实验装置和聚合方法

1. 低温恒温系统 以液氮致冷,无水乙醇作循环介质,利用致冷-加热平衡原理,由热敏电阻控温仪控制温度,控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内。准确温度由汞铈低温精密温度计测定,精度 0.1°C ,绝对温差 $< 0.05^\circ\text{C}$ 。

2. 膨胀计和管式聚合釜 膨胀计为半球玻璃泡形,容积约 60ml ,内装电磁搅拌,

本文于1982年6月3日收到。

* 本文部分内容曾于1982年9月20日在中国化学会年会上宣读。

上部毛细管刻度为 4ml (精确到 0.02ml), 用以测定转化率~时间关系。聚合时先将膨胀计全部浸入恒温冷浴中, 5 分钟后加入 甲苯-丁二烯-Al*i*-Bu₃ 溶液, 然后用长针头通入计算量的丙烯, 加入钒催化剂开始聚合计时, 按下式计算转化率 (x_t):

$$x_t = \text{干胶产量} \times t \text{时刻体积收缩数} / \text{加入的单体总重} \times \text{总体积收缩数}$$

管式聚合釜用于测定分子量~时间关系, 用外推法求取活性中心浓度。釜直径为 40mm, 长径比为 8, 有效容积为 300ml, 带耙齿形搅拌器, 并附以轴封和 N₂ 保护, 用注射器粗针头取样。

3. 各项物性参数的测定 丁丙共聚物的低温密度和聚合体积收缩率: 于不同温度 (-20°—-80°C) 下测得丁丙共聚物-甲苯溶液和纯甲苯的体积收缩差值后, 再测定各温度聚合时每单位体积收缩实得的干胶重, 算出丁丙胶密度和各温度的体积收缩率, 从 -20°—-80°C, 聚合的体积收缩率从 30% 降至 24%。粘均分子量是在甲苯中于 30 ± 0.1°C 用乌氏粘度计测定, 按下式计算 $[\eta]$ [4]:

$$[\eta] = 3[(\eta_r)^{1/3} - 1]/C$$

数均分子量是用西德 KNAUR 半透膜渗透仪以甲苯为溶剂于 30°C 测定, 在所用试样范围内, 测得结果与古川的公式 [5] $[\eta] = 2.60 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.56}$ 基本相符, 文中所有数均分子量均采用 $[\eta]$ 经校核的公式算出。

结果与讨论

(一) 总单体的反应级数

改变起始单体浓度 $[M]_0$ (丁:丙 = 1:1 摩尔比), 于膨胀计中进行恒温聚合, 分别测定产率 (Y)~时间 (t) 关系, 得图 1 所示的实验结果。产率 $Y = [M]_0 x$, 各曲线初始部分的切线表示聚合初期 ($[M] = [M]_0$) 的聚合速度 (R) 即最大聚合速度。

图 1 的数据表明, 在所用各单体起始浓度下均为 $R \propto [M]_0$, 证明聚合速度对总单体浓度为一级关系。若将图 1 的 $Y \sim t$ 关系转化成 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系, 则得图 2 的四

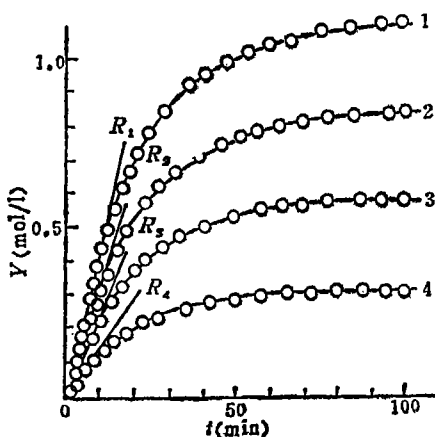


图 1 不同 $[M]_0$ 时的 $Y \sim t$ 关系

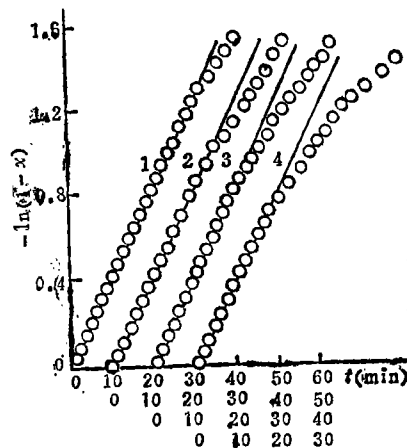


图 2 不同 $[M]_0$ 时的 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系

聚合条件: $T = -50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $B/P = 1$, $[V] = 1.19 \times 10^{-3} \text{M/l}$, $Al/V = 15$.

曲线: 1. $[M]_0 = 1.21 \text{M/l}$, $R_1 = 4.80 \times 10^{-2} \text{M/l} \cdot \text{min}$, 2. $[M]_0 = 0.902 \text{M/l}$, $R_2 = 3.50 \times 10^{-2} \text{M/l} \cdot \text{min}$,
3. $[M]_0 = 0.662 \text{M/l}$, $R_3 = 2.42 \times 10^{-2} \text{M/l} \cdot \text{min}$, 4. $[M]_0 = 0.378 \text{M/l}$, $R_4 = 1.34 \times 10^{-2} \text{M/l} \cdot \text{min}$.

条平行直线(四条直线本应重合,为便于观察比较,通过改变横坐标原点,把它们分开成四条平行直线)。说明在不同 $[M]_0$ 下聚合均为一级关系。直线平行说明它们有相同的一级速率常数 K ($K=0.0423\text{min}^{-1}$)。

从以上的实验结果可得出聚合速度对总单体浓度的一级关系式(1):

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M] \quad (1)$$

分析图 2 发现,随着 $[M]_0$ 的降低,符合一级反应的时间缩短。这可能是单体浓度低时,活性中心向单体转移的比例相对减少,而发生 β -H 转移的相对比例增大, β -H 转移后形成的 V—H 较 V—C 键难引发,致使 K 值下降。

(二) 催化剂的反应级数

固定 $\Delta l/V$ (摩尔比)=15(该配比活性最高),改变钒催化剂用量,于恒温下测定聚合速度,得到图 3 的 $Y \sim t$ 关系。

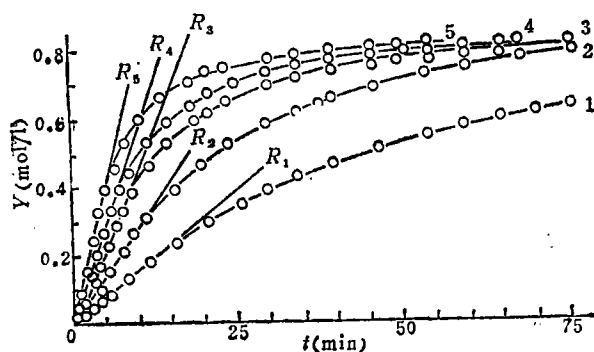


图 3 不同 $[V]$ 时的 $Y \sim t$ 关系

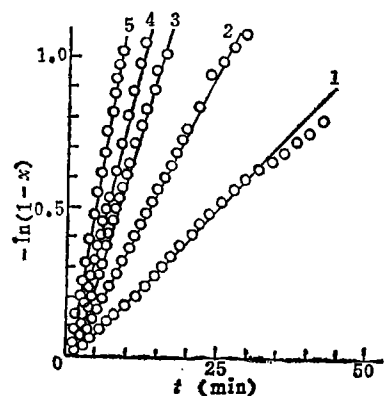


图 4 不同 $[V]$ 时的 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系

聚合条件: $T = -50^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$, $[M]_0 = 0.832\text{M/l}$, $B/P=1$, $\Delta l/V=15$.

曲线: 1. $[V] = 0.5 \times 1.19 \times 10^{-3}\text{M/l}$, $R_1 = 0.0154\text{M/l} \cdot \text{min}$.

2. $[V] = 1 \times 1.19 \times 10^{-3}\text{M/l}$, $R_2 = 0.0288\text{M/l} \cdot \text{min}$.

3. $[V] = 1.5 \times 1.19 \times 10^{-3}\text{M/l}$, $R_3 = 0.0460\text{M/l} \cdot \text{min}$.

4. $[V] = 2.0 \times 1.19 \times 10^{-3}\text{M/l}$, $R_4 = 0.0585\text{M/l} \cdot \text{min}$.

5. $[V] = 3.0 \times 1.19 \times 10^{-3}\text{M/l}$, $R_5 = 0.0826\text{M/l} \cdot \text{min}$.

把图 3 的各曲线转化为 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系,得到图 4 的一组斜率不同的直线,说明在试验的催化剂浓度范围内,改变催化剂的浓度,只改变其一级速率常数 K ,不影响聚合速度对总单体浓度的一级关系。比较各催化剂浓度的 K 值(表 1)发现它们之间有正比关系。图 5 的直线证明,聚合速度对催化剂浓度 $[V]$ 成一级关系,即

$$-\frac{d[M]}{dt} = K'[V] \quad (2)$$

对于无明显缔合现象的均相聚合反应,

$$R = R_p = k_p[p^*][M] = K[M]$$

所以可认为: $K = k_p[p^*]$

$[p^*]$ 为活性中心浓度, k_p 为链增长速率常数。从表 1 已得到 $K \propto [V]$,这就证明:

$$[p^*] \propto [V] \text{ 或 } [p^*] = \alpha[V] \quad (3)$$

(3) 式表明,活性中心浓度随催化剂用量(配比不变)成正比增加,比例系数 α 就是

催化剂的利用率。把方程式(1)、(2)、(3)合并,得到聚合总速度方程(4):

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \alpha [V][M] \quad (4)$$

表1 不同催化剂浓度的聚合结果

序 号	$[V]$ (M/l)	聚合时间 (min)	转 化 率 (%)	聚合速度 (M/l·min)	K (min ⁻¹)	$\bar{M}_n \times 10^4$
1	0.59×10^{-3}	210	89.0	0.0154	0.021	4.40
2	1.19×10^{-3}	165	98.5	0.0258	0.040	4.09
3	1.78×10^{-3}	75	91.1	0.0480	0.067	3.41
4	2.38×10^{-3}	44	89.3	0.0585	0.085	2.77*
5	3.57×10^{-3}	55	91.3	0.0826	0.129	2.96

聚合条件同图4. * 可能是聚合时间短造成的分子量偏低.

表1的聚合速度表明了它和催化剂浓度的一级关系。改变催化剂浓度,主要影响聚合速度,提高催化剂浓度可使到达相同转化率的时间大大缩短。但是,分子量却随催化剂用量的增加显著降低,这一关系和一般规律相符。

(三) 不同温度下的一级速率常数和聚合反应的总活化能 E_T

1. 不同温度下的转化率(x)~时间(t)关系(图5) 图5中的 $x \sim t$ 关系有如下规律:

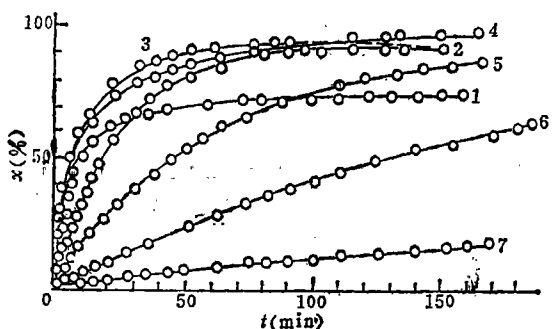


图5 不同温度下的 $x \sim t$ 关系

聚合条件: $[M]_0 = 0.832 \text{ M/l}$, $B/P = 1$, $[V] = 1.19 \times 10^{-3} \text{ M/l}$, Al/V (摩尔比)=15.

曲 线: 1. $-20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 2. $-30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 3. $-40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 4. $-50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 5. $-60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 6. $-70 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 7. $-80 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

(1) 在各聚合温度下,都是加入钒催化剂后聚合反应立即开始,几乎无诱导期。这说明该催化体系的活性中心是瞬时形成的,聚合属于快引发过程。

(2) 除 -80°C (曲线7)低温外,其他各聚合温度下的聚合速度,都是前期快,后期慢,聚合速度为衰减型,符合快引发的聚合规律。 -80°C 时聚合速度几乎不衰减,但聚合非常慢。

(3) 转化率对温度的依赖性。从150分钟的转化率看, -50°C 时最高,高于 -50°C ,转化率依 -40°C 、 -30°C 、 -20°C 的顺序递减;低于 -50°C ,却依 -60°C 、 -70°C 、 -80°C 的顺序递减。前者可认为是温度升高,活性中心部分失活造成转化率下降;后者显然是温度降低 k_p 减小所致。如果延长聚合时间,例如延长至6小时, -60°C 的转化率仍可高于 -50°C 。

总之,温度对共聚合速度的影响,主要反映在 k_p 的温度系数上。在同一温度下特别是在低温,最终转化率却主要依赖于聚合时间。这些规律和一般Ziegler-Natta催化剂的配位负离子聚合相同。

2. 不同温度的一级速率常数 K 把图5的 $x \sim t$ 关系转化成相应温度下的 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系,得到图6所示的一组直线。

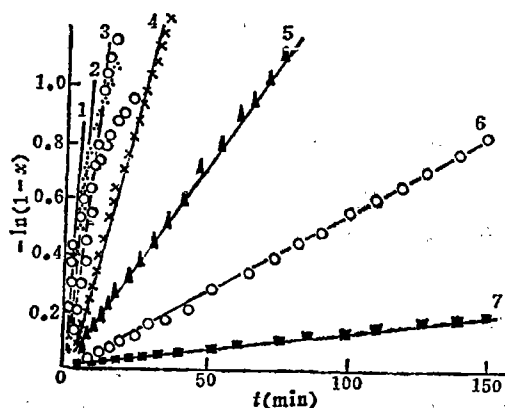
从图 6 的直线关系看出,在 $-20 \sim -80^\circ\text{C}$ 温度范围内,聚合速度对总单体浓度均为一级关系。这些结果与古川研究其他体系催化丁丙交替共聚的结论相一致。但是如图 6 所示,温度转高(例如高于 -50°C),只有聚合前期符合一级关系,随着聚合反应的进行,实验点逐渐偏离直线,而且温度越高,偏离时间越早、偏离程度也越大,其原因可能是本催化剂对温度的敏感性,温度高会引起部分活性中心失活所致。

图 6 中各直线的斜率,分别为相应温度的一级速率常数 K ,连同其他聚合数据一并列在表 2 中。

表 2 不同温度的聚合结果

序号	聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	聚合时间 (min)	转化率 (%)	聚合速度 ($\text{M/l}\cdot\text{min}$)	K (min^{-1})	$\bar{M}_n \times 10^4$
1	-20	150	75.1	0.214	0.189	1.54
2	-30	150	94.3	0.133	0.156	2.08
3	-40	84	93.9	0.0789	0.103	2.95
4	-50	165	98.5	0.0306	0.0402	4.09
5	-60	163	87.0	0.0112	0.0147	4.83
6	-70	186	63.4	0.0041	0.00538	4.01
7	-80	180	17.8	0.0013	0.00132	3.48

聚合条件同图 5。

图 6 不同温度的 $-\ln(1-x) \sim t$ 关系

(聚合条件和直线: 同图 5.)

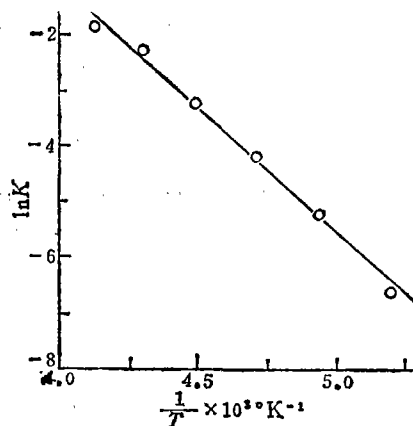


图 7 Arrhenius 关系

表 2 的数据表明, K 值随温度的升高而增大, 即该聚合反应的总活化能 (E_T) 为正值, 属于正常型聚合反应。

3. 聚合反应的总活化能 E_T 由表 2 各温度下的一级速率常数 K , 根据 Arrhenius 方程以 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 得图 7 的直线, 从直线的斜率求得聚合总活化能 $E_T = 8.92 \text{ KCal/M}$ 。该值与其它 Ziegler 型催化剂相比, 数值较低, 所以本催化体系催化丁丙交替共聚, 即使在负几十度低温下, 也有较高的聚合速度。

4. 温度对共聚物分子量的影响 从表 2 所列举的分子量数据, 若取聚合时间相近的分子量加以对比发现, 共聚物的分子量以 -60°C 所得者最高。聚合温度高于 $-50 \sim -60^\circ\text{C}$, 分子量急剧下降, 温度低于 -60°C , 则随着聚合温度的降低, 分子量也下降。但分子量下降的原因两者却有本质不同, 前者是由于温度升高链转移过程加剧, 而后者

则是由于 k_p 随温度的降低而减小所致。

综上所述,从转化率、聚合速度和分子量来看,聚合温度应取 $-50 \sim -60^\circ\text{C}$ 为宜。

参 考 文 献

- [1] 焦书科等, 高等学校化学学报, 3(1), 67(1982).
- [2] 焦书科等, 高等学校化学学报, 4(3), 371(1983).
- [3] Furukawa, J., *Rub. Chem. Tech.*, 51(3), 600(1978).
- [4] 程镗时, 高分子通讯, (4), 159(1960).
- [5] Furukawa, J., *J. polymer Sci.*, part C, 48, 19(1974).

A KINETIC STUDY OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE AND PROPYLENE BASED ON VANADIUM-ALUMINIUM CATALYST (I)

——RATE EQUATION OF ALTERNATING COPOLYMERIZATION

Jiao Shuke and Huang Baoshen

(*Department of Polymer Science, Beijing Institute of
Chemical Technology, Beijing*)

ABSTRACT

A kinetic character of alternating copolymerization of butadiene and propylene based on $\text{VO}[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{Cl-Al}(i\text{-Bu})_3$ catalyst was studied. The first order dependence on monomer and catalyst concentration was determined. It was suggested that the rate equation of copolymerization is:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \alpha [\text{Cat}][M]$$

The first order rate constant in the temperature range $-20^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ and the total activation energy were also obtained.