

丁二烯定向聚合催化系統 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 的研究*

王佛松 廖玉珍 曹月明

近年来,文献上发表了不少有关丁二烯在可溶性钴催化系統中聚合的研究工作,这些工作主要是研究催化剂組分的性質及聚合条件对聚合物产量与其性質的影响^[1-4]。最近才見到一些有关聚合机理方面的研究报导^[5-10],几乎没有什么一致的結論。首先,关于钴的价态問題就有不同的意見,Долгопоск 等确定^[8],氯化钴与二乙基氯化鋁之間无氧化-还原反应发生,系統中钴仍以二价的形式存在,但最近 Porri 等报导,二乙基氯化鋁与氯化钴吡啶絡合物之間反应,导致一价钴的生成^[7];其次对鏈增长机理也存在着分歧,Natta 假定鏈增长在 Co—C 上进行,是阴离子型的^[6],Childers 則认为鏈增长过程是配位阳离子型的^[9],但某些研究者通过研究丁二烯与异戊二烯共聚合証明,这一系統不論是與典型的阳离子催化剂,还是与典型的阴离子催化系統都有很大的不同^[10]。为了进一步弄清这一催化系統的性質,我們研究了催化剂 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 苯溶液的比电导与催化活性之間的关系,以及某些添加物对丁二烯在这一系統中聚合速度的影响。为了測定催化剂溶液的比电导,我們采用大小为1平方厘米的铂电极,两极間的距离为1厘米,这样測得的电阻即为比电阻,而其倒数即为比电导。溶液的电阻用614 B 型兆欧計測定,測量誤差在 $\pm 5\%$ 左右。聚合速度用膨胀計測定;当实验只需測定某一時間的轉化率时,聚合在前已报导的反应器中进行^[11]。

催化剂溶液的比电导与催化活性之間的关系

如果假定催化系統的活性中心是某种形式的离子型絡合物,并且它在溶剂中离解成有一定活度的离子或离子对,那么理論上催化活性应与催化剂溶液的离子浓度,即比电导成正比。为此我們测定了在不同条件下催化剂溶液的比电导与催化活性。图1的结果表示,其他条件相同,只变化 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 的浓度时, $CoCl_2 \cdot 4Py$ 的浓度与比电导及一小时内聚合物产率之間的关系。从图1的结果可以看出,溶液的比电导和一定時間內聚合物的产量都随 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 浓度的增大而升高,但增至一定值以后,都几乎保持不变。比較图1中曲綫1及2可知,两条曲綫在所研究的 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 浓度范围內近似平行,这即是說溶液的比电导与催化活性之間也几成正比。在研究催化剂溶液的比电导及

如果假定催化系統的活性中心是某

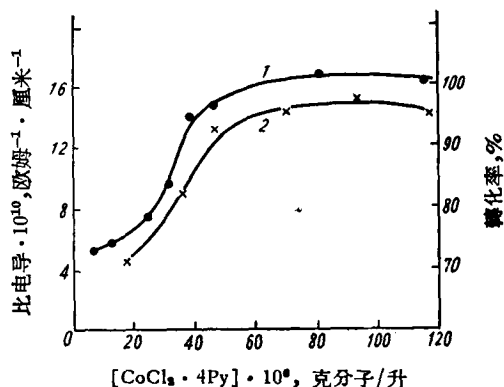


图1 催化剂溶液的比电导及其催化活性与 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 浓度的关系

- 1——比电导与 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 浓度的关系。
 $[(C_2H_5)_2AlCl] = 1.755 \times 10^{-3}$ 克分子/升。
 2——90分钟內聚丁二烯的产率与 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 浓度的关系。
 $[C_4H_6] = 1.78$ 克分子/升;
 $[(C_2H_5)_2AlCl] = 1.755 \times 10^{-3}$ 克分子/升。

* 1964年2月29日收到。

聚合物产率与 H_2O/Al 克分子比 (Al 的浓度固定不变) 的关系时, 也观察到类似的规律 (图 2)。当 H_2O/Al 很小, 即系统中水分含量很低时, 比电导及聚合物产率都较低, 随着

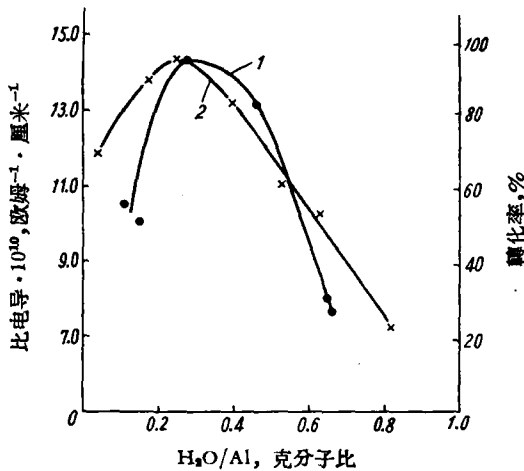


图 2 催化剂溶液的比电导及其催化活性与 H_2O/Al 克分子比的关系

- 1——比电导与 H_2O/Al 的关系。
 $[(C_2H_5)_2AlCl] = 2.27 \times 10^{-3}$ 克分子/升;
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 4.55 \times 10^{-5}$ 克分子/升。
- 2——90 分钟内聚合物产率与 H_2O/Al 的关系。
 $[C_4H_8] = 2.79$ 克分子/升;
 其他条件同曲线 1。

这一比例增大, 不论是溶液的比电导, 还是聚合物产率都随之增高, 并且在 H_2O/Al 为 0.25 左右时同时出现极大, 此后又随 H_2O/Al 增大而降低, 两者的趋势是相近的。因此定性地可以认为, 催化活性与比电导之间有近似正比的关系。所有上述结果表明, 催化活性与催化剂溶液的比电导 (离子浓度) 成正比, 这说明系统具有较明显的离子特性。

各种添加剂对聚合速度的影响

为了进一步说明聚合过程的性质, 研究了各种不同添加剂对丁二烯在 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 系统中聚合速度的影响。所得结果列于图 3 及表 1 中。从图 3 中结果可以清楚地看出, 作为给电子试剂的胺类都降低聚合速度, 并且其降低的程度取决于所用胺类碱性的强弱。对于碱性相当强的三乙胺而言 ($pK_b^{25} = 3.36$), 胺/Al 在 0.1

时, 聚合速度显著降低 (曲线 2); 对碱性较弱的吡啶 ($pK_b^{25} = 8.80$), 即使在胺/Al 为 0.3 时, 催化活性的降低仍不及前者显著 (曲线 3); 至于碱性非常弱的苯基- β -萘胺, 甚至在胺/Al 为 1.3 时, 仍以比有少量三乙胺存在时大得多的速度进行聚合 (曲线 4)。曲线 6 及 7 表示, 分别加入对 $(C_2H_5)_2AlCl$ 相应为 0.5 及 0.75 克分子的三乙胺及吡啶, 即可完全抑制聚合过程进行。如果按照胺或醚 (D) 与 R_2AlX 以 1:1 的比例生成形式为 $R_2AlX \cdot D$ 的络合物的话^[12], 在加入上述量三乙胺或吡啶的情况下, 溶液中应余留分别为原来的 1/2 或 1/4 的二乙基氯化铝; 正如曲线 5 的结果表明, 在二乙基氯化铝的用

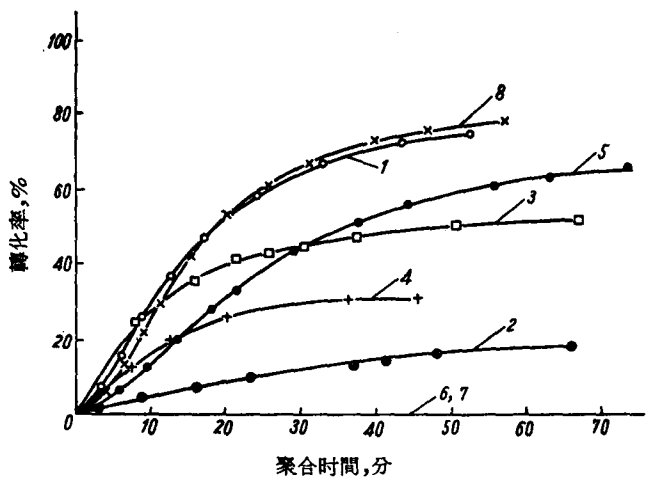


图 3 不同添加剂对聚合速度的影响

- $[(C_2H_5)_2AlCl] = 1.89 \times 10^{-3}$ 克分子/升; $[C_4H_8] = 1.89$ 克分子/升;
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 3.78 \times 10^{-5}$ 克分子/升; $20^\circ C$ 。
- 1——没有任何添加剂; 2——加入对 $(C_2H_5)_2AlCl$ 为 0.1 的三乙胺;
 3——0.3 的吡啶; 4——1.3 的苯基- β -萘胺; 5—— $[(C_2H_5)_2AlCl]$ 减至曲线 1 的 1/4; 6——0.5 的三乙胺; 7——0.75 的吡啶; 8——2.0 的二氯甲烷。

量減至原来的 1/4 时, 聚合仍以相当可观的速度进行。这些結果說明, 加入上述胺类而使催化系統失去活性(曲綫 6, 7), 不是由于这些給电子試剂与二乙基氯化鋁絡合的結果, 而是由于給电子試剂与某种形式的富有亲电子性能的活性中心絡合的結果。卤代烷烴对聚合速度及聚合物产率的影响(图 3 及表 1), 同样証明了上述推論的正确性。当加入可作为阳离子型聚合的良好溶剂或助催化剂的二氯甲烷以后, 在二氯甲烷/Al 克分子比为 2 时, 观察不到聚合速度的改变(图 3 曲綫 8)。其他卤代烷烴对聚合物产率也几乎没有什么影响(表 1)。

表 1 卤代烷烴对聚合物产率的影响

聚合条件: 丁二烯/Al = 100; Al/Co = 500; 温度 20°; 时间 90 分

实 驗 編 号	卤 代 烷 烴 Γ	Γ/Al 克分子比	聚 合 物 产 率 %
CD-021	—	—	88
CD-0313	CCl_4	3.0	84
CD-025	$CHCl_3$	3.0	91
CD-0421	C_2H_5Cl	3.0	88
CD-0414	C_2H_5Br	3.0	91
CD-043	C_2H_5I	3.0	88

上面的結果証明, 鈷催化系統虽具有較明显的离子特性, 但本文所列数据尚难决定聚合按何种历程(阴离子或阳离子)进行。要解决这一問題, 还有待作更深入的研究。

志謝: 本文初稿承黃葆同先生提出宝貴意見, 作者謹致謝忱。

赵洪任同志参加了部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР **135**, 847 (1960).
- [2] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, *Chim. e ind.* **43**, 625 (1961).
- [3] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, *Высокомолекулярное соединение* **4**, 1000 (1962).
- [4] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Developm.* **1**, 32 (1962).
- [5] Р. Н. Ковалевская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, *Высокомолекулярное соединение* **4**, 1338 (1962).
- [6] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Atti. accad. nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.* [8]**29**, 491 (1960).
- [7] L. Porri, A. Carbonaro, *Makromol. Chem.* **60**, 237 (1963).
- [8] E. W. Duck, *Rubb. Plast. Weekly*, **143**, 246 (1962).
- [9] C. W. Childers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 229 (1963).
- [10] Л. С. Блеслер, Б. А. Долгопоск, Е. И. Кропачева, ДАН СССР **149**, 595 (1963).
- [11] 王佛松, 廖玉珍, *高分子通讯* **6**, 55 (1964).
- [12] G. E. Coates, "*Organo-Metallic Compounds*", Methuen, London, 1960, p. 141.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$
ДЛЯ СТЕРЕОСПИЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА**

ВАН Фо-Сун, ЛЯО Юй-Чжинь и ЦАО Юе-Мин

(Институт прикладной химии, АН Китая)

Резюме

Исследована связь между электропроводностью и активностью каталитической системы, состоящей из диэтилалюминийхлорида и комплекса хлористого кобальта с пиридином. Установлено, что при увеличении концентрации комплекса хлористого кобальта с пиридином и количества воды в системе наблюдается пропорциональная зависимость конверсии мономера от электропроводности раствора катализатора. Введение в каталитическую систему электродонорных добавок, как пиридина, приводит к понижению скорости полимеризации, причём степень понижения скорости зависит от константы диссоциации. Добавление дихлорметана практически не оказывает влияния на полимеризацию.