

## 丁二烯順式-1,4 聚合的三元 Ziegler 催化劑\*

謝 洪 泉 聞 久 綿

(中国科学院应用化学研究所)

丁二烯可用 Ziegler 催化劑进行定向聚合, 其中以順式-1,4 聚合最有实用意义。順式-1,4 聚合所用的催化劑主要为烷基鋁鹵化物-鈦或鎳化合物<sup>[1]</sup> 以及烷基鋁-四碘化鈦<sup>[2,3]</sup>。如以其他鈦的化合物与烷基鋁組合作为催化劑, 則所得产物的順式-1,4 含量不高。不久前我們找到丁基鋁-四溴化鈦催化劑<sup>[4]</sup> 可使丁二烯进行順式-1,4 聚合。最近試驗了在四氯化鈦或鈦酸正丁酯与三异丁基鋁組合的催化体系中加入少量碘或一碘二乙基鋁也能使丁二烯聚合为順式-1,4 含量达 85—96% 的产物, 聚合速度很快, 三小时轉化率可达 90% 以上, 凝膠量低于 2%, 分子量可調节在  $10-100 \times 10^4$  的范围内。用  $I_2$  及  $TiCl_4$  代替  $TiI_4$  的其他体系曾有报导<sup>[9,10]</sup>。

聚合实验在純氮保护下于干燥仪器中进行。詳細步驟見作者前报<sup>[5]</sup>。单体在苯中浓度为 20%。

### 四氯化鈦-碘-三异丁基鋁催化劑

单独四氯化鈦与三异丁基鋁組合作为催化劑聚合丁二烯时, 轉化率最高的鋁鈦克分子比为 1.0—1.5<sup>[6]</sup>, 所得产物的順式-1,4 含量仅为 10—60%, 凝膠占 60—70%, 轉化率达 60% 左右。如在該体系中加入一定量碘, 并改变鋁鈦克分子比, 則聚合轉化率大增, 产物中順式-1,4 含量增加至 90% 左右, 凝膠降为 1—2%。聚合結果列于图 1—4 中。自图 1 可見, 当鋁鈦克分子比为 8, 四氯化鈦用量为单体的 0.1% 时, 碘的用量与四氯化鈦的用量接近 1:1 克分子比时, 轉化率即有显著的提高, 其时产物順式-1,4 結構即很高 (图中括号內数字代表順式-1,4 結構含量), 在聚合温度为 30°C 时, 已接近 90%。繼續增加碘用量,

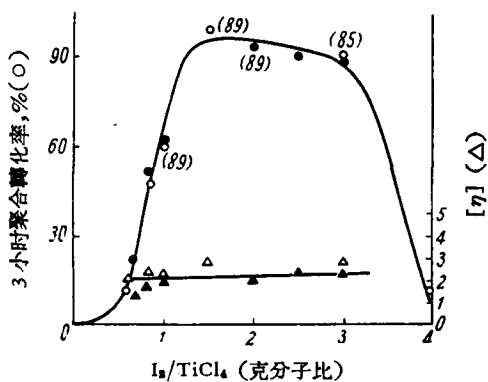


图 1  $i-Bu_3Al-I_2-TiCl_4$  催化聚合中  $I_2$  量的影响 ( $i-Bu_3Al/TiCl_4 = 8$ ,  $TiCl_4$  占单体 0.1%, 30°C)

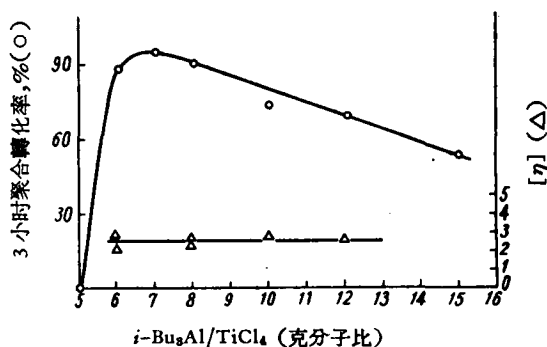


图 2  $i-Bu_3Al-I_2-TiCl_4$  催化聚合中鋁鈦比的影响 ( $I_2/TiCl_4 = 2$ ,  $TiCl_4$  占单体用量的 0.1%, 30°C)

\* 1964年3月16日收到。

轉化率及順式-1,4 結構均保持很高,只是当碘与四氯化鈦的克分子比接近 4 时,便很少聚合。图 2 表示当碘及四氯化鈦用量固定时,三异丁基鋁与四氯化鈦的克分子比对轉化率及分子量的影响。如四氯化鈦用量占单体的 0.1% 时,鋁鈦克分子比小于 6 不能聚合,大于 6 即能聚合,但随鋁鈦克分子比增大至 10 后,轉化率有降低的趋势,鋁鈦克分子比超过 18 时則聚合很少。在不同四氯化鈦用量的条件下,可聚合的鋁鈦克分子比范围有所改变。四氯化鈦用量小时,可聚合的鋁鈦比范围向大的方向移动。这与四碘化鈦-三异丁基鋁催化聚合丁二烯的規律<sup>[3]</sup>有类似之处。鋁鈦比的改变对产物分子量影响不大,而分子量主要取决于四氯化鈦的用量,四氯化鈦用量少則分子量增大(见图 3)。

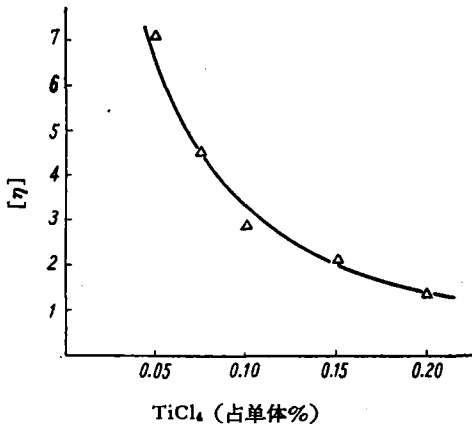


图 3  $i\text{-Bu}_3\text{Al-I}_2\text{-TiCl}_4$  催化聚合中  $\text{TiCl}_4$  用量与产物分子量的关系  
( $i\text{-Bu}_3\text{Al}:\text{I}_2:\text{TiCl}_4 = 8:1.5:1$ ,  $30^\circ\text{C}$ )

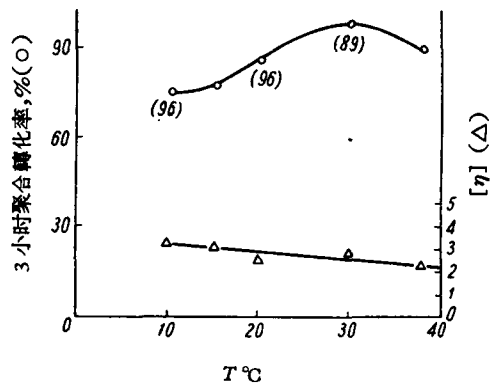


图 4  $i\text{-Bu}_3\text{Al-I}_2\text{-TiCl}_4$  催化聚合中温度的影响  
( $i\text{-Bu}_3\text{Al}:\text{I}_2:\text{TiCl}_4 = 8:1.5:1$ ,  $\text{TiCl}_4$  占单体 0.1%)

聚合温度对产物結構有一定的影响。降低聚合温度对产物的順式-1,4 結構有利,同时产物分子量增加,3 小时的轉化率降低(见图 4)。以上試驗的加料次序均为先将丁二烯与三异丁基鋁混合,再加碘,最后加四氯化鈦。如将次序改为先将丁二烯与四氯化鈦混合,再加碘,后加三异丁基鋁,則聚合活性很差,这是由于四氯化鈦受单体溶液中微量极性杂质(如水)作用而被破坏,不如先用过量烷基鋁将杂质清除来得有利。如将丁二烯先与三异丁基鋁及四氯化鈦混合,再加碘,則所得結果与第一种方式相差不大。将三种催化剂组分先混合再加入丁二烯,亦能得到类似的結果,但产物分子量較大。

碘在催化体系中的作用可通过碘与烷基鋁或四氯化鈦的反应得到启示。当碘与三异丁基鋁以 1:4 克分子比在  $30^\circ\text{C}$  反应 2 分钟,測得的碘离子量相当于原来碘原子的一半 ( $\text{I}^-/\text{I} = 0.48$ )。这可以认为二者反应产生了一分子一碘二异丁基鋁及一分子碘代异丁烷,前者含碘离子,后者不含。四氯化鈦与碘在  $30^\circ\text{C}$  反应 2 分钟,用硫代硫酸鈉滴定碘量并无改变。由此可见,碘-四氯化鈦-三异丁基鋁催化剂实际上是一碘二异丁基鋁-四氯化鈦-三异丁基鋁組成的催化剂。这可从以下一碘二乙基鋁-四氯化鈦-三异丁基鋁組成的催化剂的行为中得到証实。

#### 四氯化鈦-一碘二乙基鋁-三异丁基鋁催化剂

单独一碘二乙基鋁与四氯化鈦組成的催化剂不能使丁二烯聚合,只有在相当量三异

丁基鋁共同存在下才能引起順式-1,4 聚合。這自圖 5 的結果可以見到。當三異丁基鋁與四氯化鈦的克分子比大於 3 時，轉化率迅速增加，可達 90% 以上，產物的順式-1,4 含量達 90% 左右。產物分子量較上一催化劑所得的略低些。推測這可能是一碘二乙基鋁的用量較多，鏈轉移作用較大之故。如將上一系統中三異丁基鋁與碘以 1:1 克分子比反應計算，則二催化系統中可聚合的鋁鈦克分子比範圍大致相當。圖 6 表示三異丁基鋁及四氯化鈦用量固定時，一碘二乙基鋁用量對聚合的影響，可見一碘二乙基鋁用量最少需為四氯化鈦克分子數的 1 倍以上，即能顯著引起順式-1,4 聚合。一碘二乙基鋁用量超過四氯化鈦克分子數 15 倍時，轉化率有下降的趨勢，分子量亦同時下降。這可能是過量一碘二乙基鋁的鏈終止作用所引起的。

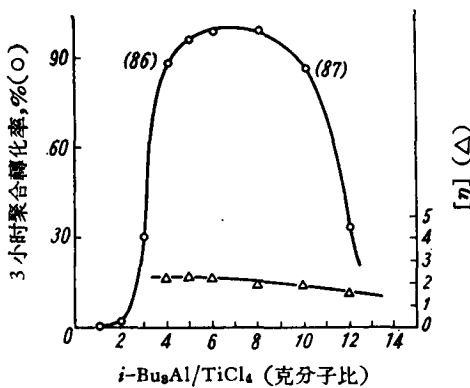


圖 5  $i\text{-Bu}_3\text{Al-Et}_2\text{AlI-TiCl}_4$  催化聚合中  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$  的影響

( $\text{Et}_2\text{AlI/TiCl}_4 = 10$ ,  $\text{TiCl}_4$  占單體 0.1%,  $30^\circ\text{C}$ )

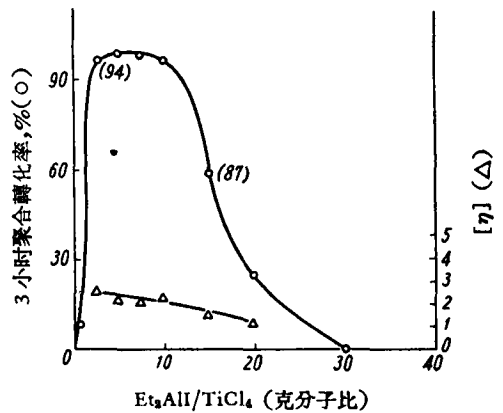


圖 6  $i\text{-Bu}_3\text{Al-Et}_2\text{AlI-TiCl}_4$  催化聚合中  $\text{Et}_2\text{AlI}$  的作用

( $i\text{-Bu}_3\text{Al/TiCl}_4 = 5$ ,  $\text{TiCl}_4$  占單體 0.1%,  $30^\circ\text{C}$ )

表 1 催化劑組份的變化與鈦的價態的關係\*

$i\text{-Bu}_3\text{Al:I}_2:\text{TiCl}_4$ 克分子比	$\text{AlEt}_2\text{I}:\text{TiCl}_4$ 克分子比	$\text{Ti}^{+++}$ , %	$\text{Ti}^{++}$ , %
4:1:1		81	0
6:1:1		77	23
8:1:1		24	76
10:1:1		14	86
8:0:1		99	0
	1:1	0	0

\* 反應條件為  $30^\circ\text{C}$ 、2 分鐘。

在上述催化系統中三異丁基鋁的作用主要是起還原四氯化鈦的作用。在碘離子存在下，四氯化鈦還原為二價鈦的形式。這從表 1 的結果可以見到。單獨一碘二乙基鋁在  $30^\circ\text{C}$  2 分鐘內不能還原四氯化鈦，而在加有碘的四氯化鈦系統中加入三異丁基鋁，則隨後者用量的增加可將四價鈦還原成二價鈦。此結果基本上類似於四碘化鈦-三異丁基鋁的催化系統<sup>[7]</sup>。看來用鈦-鋁催化劑使丁二烯進行順式-1,4 聚合，二價鈦及碘離子可能是必要的條件。

### 鈦酸正丁酯-碘-三異丁基鋁催化劑

如以鈦酸正丁酯代替四氯化鈦與碘及三異丁基鋁組合作為催化劑也可得到高順式-1,4含量的聚丁二烯,見圖7及8,不過產物分子量較高,轉化率略低。聚合範圍類似於四氯化鈦-碘-三異丁基鋁的系統。單獨鈦酸正丁酯與烷基鋁組合,可使丁二烯進行1,2-聚合<sup>[8]</sup>,加入碘後則催化劑本質大有改變。至於用其他鈦的化合物及烷基金屬加入碘能否引起丁二烯順式-1,4聚合,正在繼續研究中。

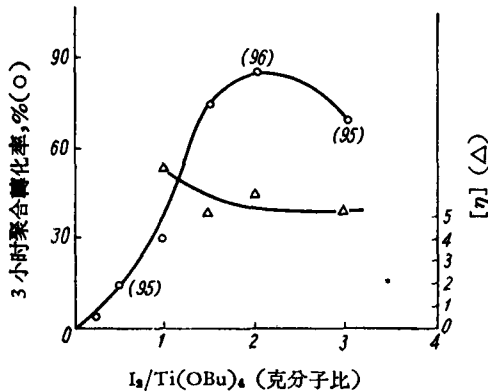


圖7  $i-Bu_3Al-I_2-Ti(OBu)_4$  催化聚合中  $I_2$  量的影響  
( $i-Bu_3Al/Ti(OBu)_4 = 8$ ,  $Ti(OBu)_4$   
占单体 0.18%, 30°C)

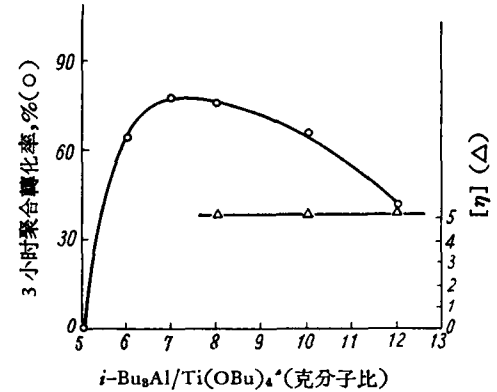


圖8  $i-Bu_3Al-I_2-Ti(OBu)_4$  催化聚合中鋁鈦比的影響  
( $I_2/Ti(OBu)_4 = 1.5$ ,  $Ti(OBu)_4$   
占单体 0.18%, 30°C)

### 参 考 文 献

- [1] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, *Chim e ind.* **43**, 625 (1961); M. Gippin, *Ind. Eng. Chem., Product Research and Development* **1**, 32 (1962); Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Б. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, *ДАН СССР* **135**, 847 (1960); 唐学明, 楊超雄, 趙善康, *高分子通訊* **5**, 49 (1963)。
- [2] W. Franke, *Kautschuk u Gummi* **11**, WT 254 (1958)。
- [3] 任守經, 李斌才, *高分子通訊* **5**, 65 (1963)。
- [4] 謝洪泉, 李平生, *高分子通訊* **6**, 48 (1964); 謝洪泉, 秦建国, 李平生, *科学通报* **1964**, 246。
- [5] 謝洪泉, 李平生, *中国科学院应用化学研究所集刊*, 第6集, 60 (1962)。
- [6] N. G. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, *J. Polymer Sci.* **42**, 417 (1960)。
- [7] 謝洪泉, 李平生, *科学通报* No. 4, 36 (1962)。
- [8] G. Wilke, *Angew. Chem.* **68**, 306 (1956)。
- [9] W. Marconi, A. Mazzei, M. Araldi, M. De Malde, *Chim. e Ind.* **46**, 245 (1964)。
- [10] 日本專刊, 見*化学工业(日本)*, **14**, 165 (1963)。

## THREE-COMPONENT CATALYTIC SYSTEM FOR *cis*-1,4-POLYMERIZATION OF BUTADIENE

SHIEH HONG-CHUAN AND WEN CHIU-MIEN

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Triisobutyl aluminium-titanium tetrachloride can induce *cis*-1,4-polymerization of butadiene when a certain amount of iodine is added. The effects of molar ratio of triisobutyl aluminium to titanium tetrachloride, molar ratio of iodine to titanium tetrachloride, concentration of titanium tetrachloride and polymerization temperature on conversion, molecular weight, and microstructure of the polymer have been studied. It is shown that iodine reacts with triisobutyl aluminium to form diisobutyl aluminium iodide which is one of the real components of the catalyst. If diethylaluminium iodide is used instead of iodine, *cis*-1,4-polymerization can likewise be induced. Without triisobutyl aluminium, polymerization does not occur. Experiments indicate that triisobutyl aluminium functions as a reducing agent which reduces titanium from tetravalent state to divalent state. If tetrabutyl titanate instead of titanium tetrachloride is used in combination with iodine and triisobutyl aluminium, *cis*-1,4-polymerization of butadiene also occurs.