

含氯化物对丁二烯定向聚合的作用*

謝洪泉 李平生**

(中国科学院应用化学研究所)

我們曾經研究过丁二烯用三异丁基鋁及四碘化鈦催化聚合中溶剂杂质的影响^[1]以及一些給电子化合物的影响^[2],其中包括含氧、含硫、含氮原子的化合物。本工作研究含氯化物的影响。类似这方面的工作, Natta^[3] 曾报导用氯化氫及溴乙烷可降低聚丙烯的分子量及产率。 Позамантир^[4] 曾指出, 在乙烯的催化聚合中, 四氯化碳、氯化苯、氯代叔丁烷等能同时降低轉化率及产物分子量。他还认为, 四氯化鈦有終止鏈生长的作用^[5]。至于含氯化物对丁二烯定向聚合影响的工作, 很少見諸报导。我們研究了十种含氯化物的影响, 其中包括氯代正丁烷、氯代叔丁烷、氯代异丙烷、氯代苯、氯化苯、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、三氯化鋁、四氯化鈦等。結果指出, 上述含氯化物的作用可分为几类: 有的能降低分子量, 有的能产生凝胶, 有的能改变結構, 有的能抑制聚合, 也有的毫无影响。

实验均在純氮保护下于干燥仪器中进行。溶剂苯、单体丁二烯及各种試剂均經純制及干燥。大部分聚合条件为: 单体浓度 20%, 三异丁基鋁用量为单体的 1%, 四碘化鈦的用量为单体的 0.28%, 三异丁基鋁与四碘化鈦的克分子比为 10:1, 聚合温度为 30℃, 聚合时间为 4 小时, 加料方式为先将三异丁基鋁与加有含氯化物的丁二烯混合, 然后加四碘化鈦。用粘度法測定聚合物分子量, 用紅外光譜測定其結構。实验詳細步驟見前报^[1]。

实验所得結果列于表 1 中。在不加含氯化物的情况下, 当四碘化鈦的用量为单体的 0.28% 时, 三异丁基鋁与四碘化鈦的克分子用量比在 6—10 間, 4 小时聚合轉化率均在 80—90% 左右。聚合物分子量平均在 $30-40 \times 10^4$, 順式-1, 4 結構在 90% 以上, 凝胶在 5% 以下, 克分子比小于 6 时即不能聚合。自表 1 可見, 当三异丁基鋁与四碘化鈦的克分子比为 10 时, 氯代叔丁烷的加入量小于实际三异丁基鋁克分子数的一半时, 聚合轉化率、产物結構及分子量均很少受到影响; 超过一半时, 聚合即受到抑制, 其影响类似于水、硫醇等能与三异丁基鋁反应的杂质^[1]。推测氯代叔丁烷以 1:1 的克分子比消耗三异丁基鋁。当氯代叔丁烷小于三异丁基鋁的一半克分子数时, 余下的三异丁基鋁尚足以与四碘化鈦生成活性中心; 当氯代叔丁烷超过三异丁基鋁的一半克分子数时, 余下的三异丁基鋁不足以与四碘化鈦生成活性中心, 因此不引起聚合。氯化苯的作用亦类似。但在三氯化鋁的情况下, 則加入量大于三异丁基鋁的克分子数約四分之一时, 即抑制聚合。这是由于三氯化鋁能与三异丁基鋁以 1:2 的克分子比作用的緣故。反应方程式如下: $\text{AlCl}_3 + 2\text{R}_3\text{Al} \longrightarrow 3\text{R}_2\text{AlCl}$ 。生成的 R_2AlCl 不能与四碘化鈦生成活性中心。在三氯化鋁用量

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。本文系杂质对丁二烯定向聚合的第四部分。

** 参加工作的尚有秦建国及孟繁影同志。

表 1 含氯化合物对丁二烯用 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 及 TiCl_4 催化聚合的影响*

含氯化合物	含氯物/加入 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (克分子比)	含氯物/实际 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ** (克分子比)	含氯物/ TiCl_4 (克分子比)	聚合轉 化 率 %	凝 胶 %	$\bar{M} \times 10^{-4}$	順式-1,4 %	1,2 %	反式-1,4 %
氯代叔丁烷	0	0	0	90					
	0.20	0.25	2.0	86	2	34	90	4	6
	0.30	0.38	3.0	48,93	0	26			
	0.40	0.50	4.0	微量					
	0.60	0.75	6.0	0					
氯化苯	0	0	0	81					
	0.10	0.13	1.0	85.5	1	34.5			
	0.20	0.25	2.0	88.5	3	49			
	0.25	0.31	2.5	85.5	3	39			
	0.30	0.38	3.0	85.5			93	4	3
	0.50	0.63	5.0	0					
	1.00	1.25	10.0	0					
三氯化铝	0.07	0.09	0.7	93					
	0.10	0.13	1.0	90	3	33			
	0.14	0.18	1.4	85.5	3	31	92	4	4
	0.20	0.25	2.0	0					
	0.27	0.34	2.7	0					
氯代正丁烷	0	0	0	82	5	30.5			
	0.50	0.63	5.0	80					
	1.00	1.25	10.0	90	3	26			
	4.00	5.00	40.0	83	19	25.5	94	4	2
	5.00	6.25	50.0	86.5	91				
氯代异丙烷	0.60	0.75	6.0	87	1	22	92	4	4
	1.00	1.25	10.0	72	3	21			
	2.00	2.50	20.0	80	99				
氯 仿	0.30	0.38	3.0	88.5	4	20.5			
	1.00	1.25	10.0	78	3	10.5	92	3	5
	2.00	2.50	20.0	51	10	7			
	3.00	3.75	30.0	39	5	5			
	4.00	5.00	40.0	27;30	3	5			
氯仿 (聚合 温度 15°C, 时 間 17 小时)	0	0	0	81	1	48			
	0.20	0.25	2.0	93	2	22			
	0.50	0.63	5.0	93	6	20			
	1.00	1.25	10.0	87	4	13	94	4	2
	2.00	2.50	20.0	75	2	9			
	5.00	6.25	50.0	36	3	6			
	10.00	12.5	100	21	2	4.5	98	2	0
氯仿 (聚合 温度 15°C, 时 間 40 小时)	1.00	1.25	10.0	81	74	21			
	2.00	2.50	20.0	78	96				
	10.00	12.5	100.0	45	95				

表 1 (續)

含氯化合物	含氯物/加入 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (克分子比)	含氯物/实际 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ** (克分子比)	含氯物/ TiI_4 (克分子比)	聚合轉化 率 %	凝膠 %	$\bar{M} \times 10^{-4}$	順式-1,4 %	1,2 %	反式-1,4 %
四氯化碳	0.10	0.13	1.0	96.5	5	17	89	4	7
	0.15	0.19	1.5	30	5	5			
	0.25	0.31	2.5	18;36.5	3;3	4;3			
	0.30	0.38	3.0	13	3	3.5			
	0.50	0.63	5.0	11.5;13	2	2.5			
	1.00	1.25	10.0	0					
四氯化鈦***	0	0	0	85.5					
	0.10	0.13	1.0	88.5	6	34.5	94	2	4
	0.20	0.25	2.0	78	1	4.5	71	3	26
	0.30	0.38	3.0	37.5	3	4.5	36	2	62
	0.60	0.75	6.0	48	20	21	52	2	46
二氯甲烷	0	0	0	85.5					
	1.50	1.88	15	81					
	2.00	2.50	20	78					
	5.00	6.25	50	87					
	5.60	7.00	56	84					
	10.0	12.5	100	90	6	34	92	4	4
氯代苯	0	0	0	90					
	1.0	1.25	10	95					
	3.0	3.75	30	84					
	5.0	6.25	50	87					
	7.0	8.75	70	84					
	10.0	12.5	100	84	6	34	91	4	5

* 聚合条件: 丁二烯浓度为 20%, 三异丁基铝用量为单体的 1%, 三异丁基铝与四碘化鈦的克分子比为 10:1, 聚合温度为 30℃, 聚合时间 4 小时, 加料方式为先将三异丁基铝与丁二烯混合, 然后加四碘化鈦。

** 实际三异丁基铝系指加入的三异丁基铝减去为丁二烯苯溶液中水分所消耗的三异丁基铝后所得的结果, 聚合用苯的水分平均为 0.0045%, 约消耗 20% 左右的三异丁基铝。

*** 在此场合下加料方式系先将三异丁基铝与丁二烯混合, 然后加四碘化鈦与四氯化鈦的混合物。

小于三异丁基铝克分子数的四分之一时, 对聚合轉化率、产物分子量及结构等的影响均很小。

氯代正丁烷的情况则颇不相同, 它并不抑制聚合, 但其量多时能产生凝膠。自表 1 可见, 当氯代正丁烷的加入量超过实际三异丁基铝克分子数 5 倍以上时, 凝膠量即大增。在 6 倍以上时, 聚合物几乎全部成为凝膠。氯代异丙烷的情况亦类似, 但作用显得更大, 其加入量相当于三异丁基铝实际克分子数的 2.5 倍时, 产物即全部变为凝膠。

自表 1 及图 1 可见, 氯仿能降低聚合物的分子量。在用量不大时, 轉化率并不降低。当其加入量较大时, 轉化率同时降低, 可能部分产物的分子量过小, 不能沉出, 也可能量多时氯仿同时有鏈終止的作用。如聚合时间过长, 则氯仿尚有产生凝膠的作用(见表 1)。如将 $1/\bar{M}$ 对加入氯仿的量作图(见图 3), 可得一向下弯的曲线, 按照 Roe 的理论^[8], 则可推测四碘化鈦与三异丁基铝催化聚合丁二烯的历程中鏈終止的速度可能是随鏈长而改变。这与

Бреслер^[3] 自分子量分布研究异戊二烯用四氯化钛及三异丁基铝催化聚合所得的結論相仿。四氯化钛与氯仿的影响类似,也有降低分子量的作用,但显得更強烈(見图2),用量較

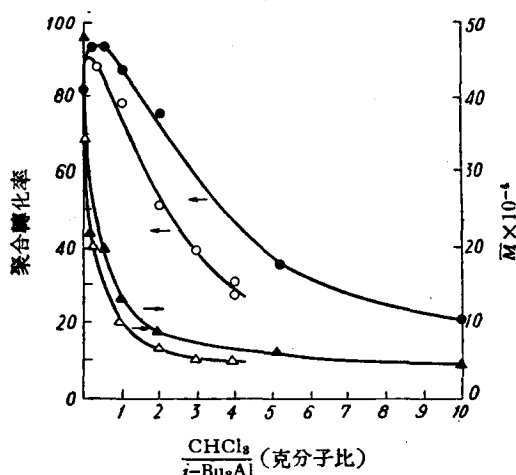


图1 氯仿对丁二烯定向聚合的轉化率及产物分子量的影响(聚合条件: ●, ▲——15°C, 17小时, ○, △——30°C, 4小时)

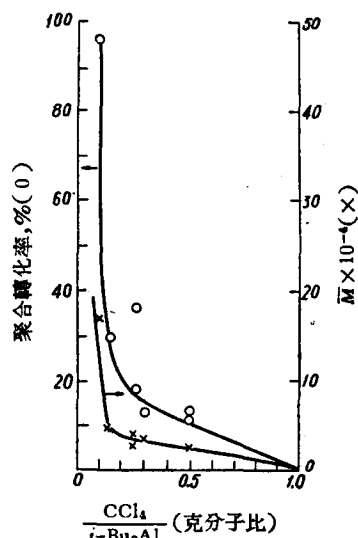


图2 四氯化碳对丁二烯定向聚合的轉化率及产物分子量的影响

少时,分子量及轉化率均降低較多。四氯化钛也有降低分子量的作用,这与 Позамантир^[5] 在研究乙烯催化聚合时的結果相仿。但在丁二烯的情况下,由于四氯化钛与三异丁基铝尚能生成另一种活性中心,以致产物在降低分子量的同时,結構亦发生改变,当四氯化钛

的量增加到 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ 之比接近1.5时,三异丁基铝几乎全部为四氯化钛夺去,以致前者未能与四氯化钛产生活性中心,聚合結果类似于无四氯化钛存在下用三异丁基铝及四氯化钛催化聚合丁二烯的情况。

有意义的是,并非所有含氯化合物均能对丁二烯定向聚合产生影响。自表1可見,当二氯甲烷或氯代苯的加入量达三异丁基铝的10倍以上时,对聚合轉化率、产物結構及分子量的影响不大。

由以上結果可見,不同含氯化合物对丁二烯定向聚合产生的影响頗不相同,主要与各种化合物的結構、氯原子的活性及其与催化剂的作用有关。氯化苯的氯原子活性較大,易与烷基鋁反应^[6],同样也可推測它易与三异丁基铝反应,因此消耗三异丁基铝,形成对聚合的抑制作用。氯代叔丁

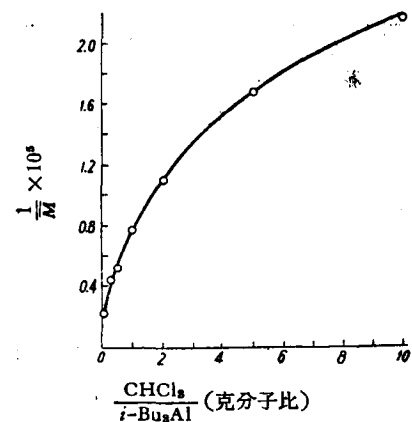


图3 氯仿的用量与聚合物分子量倒数的关系(聚合条件: 15°C, 17小时)

烷的活性亦类似。反之,氯代苯由于共轭作用,其上的氯原子活性很小,因此对聚合影响很少。氯代异丙烷及氯代正丁烷的氯原子活性介乎氯化苯及氯代苯之間,与三异丁基铝的反应可能較慢或較少,因此在抑制聚合方面影响較少,但有可能随聚合的进展对活性中

心产生一定的作用,引起聚合鏈中交联的生成。

为进一步闡明上述現象,我們研究了上述含氯化物与催化剂的反应。通过含氯化物与三异丁基鋁反应后产物中氯离子的测定以判断二者反应的情况。結果指出,氯化苯及氯代叔丁烷均能与三异丁基鋁瞬时起反应(見表 2),生成的氯离子量相当于生成

表 2 含氯化物与三异丁基鋁的反应(溫度 30℃)

含 氯 化 合 物	含氯化物 三异丁基鋁 (克分子比)	反应時間(分)	Cl ⁻ /Al (克分子比)
氯代正丁烷	2	240	0.10
	3	240	2.50
	4	1	0.00
	4	4	0.04
	4	15	0.04
	4	30	3.48
	4	240	3.44
	10	240	3.81
氯代异丙烷	1	240	0.80
	2	2	0.02
	2	5	1.66
	2	240	1.88
	4	4	0.00
	4	15	3.52
	4	60	3.59
	4	120	3.46
	4	180	3.51
	4	240	3.36
四氯化碳	0.5	240	0.00
	1	2	0.01
	1	240	0.17
氯 仿	2	240	0.02
	4	240	0.00
氯代苯	10	240	0.01
二氯甲烷	10	240	0.02
氯化苯	1	2	0.93
氯代叔丁烷	1	2	0.92

$i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ 的結果。已知 $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ 不能与四碘化鈦生成活性中心,因此当聚合系統中加有过量氯化苯或氯代叔丁烷时,三异丁基鋁立即被其消耗,导致聚合的抑制。自表 2 可見,氯代苯或二氯甲烷与三异丁基鋁即使經 4 小时后反应仍很少,因此当聚合系統中加有这二种化合物时对聚合的影响很小。有意义的是氯代正丁烷与三异丁基鋁的反应。当氯代正丁烷的量較少时,不起反应;如量較多,則初期不起反应,經過一段誘導期后突然爆发反应,溶液由无色轉变为浅褐色。測定氯离子的結果指出(見表 2),其时大部分氯成为离子形式存在,其量甚至超过三异丁基鋁克分子数的 3 倍,推测可能是由于产生的 AlCl_3 进一步引起了 Friedel-Crafts 的反应,使余下的氯代正丁烷与部分溶剂苯反应生成氯化氫及丁苯。推测聚合系統中加有一定量氯代正丁烷时产生凝胶的原因即在于三氯化鋁的存在。三氯化鋁系一強亲电子試剂,是一阳离子聚合催化剂^[7]。由于氯代正丁烷与三异丁基鋁在初期不反应,因此并不妨碍活性中心的生成,經過一段誘導期后,氯代正丁烷与系統中过剩的三异丁基鋁发生反应时,聚合已进行至相当程度,其时反应产生的三氯化鋁引起阳

离子聚合,促进交联的形成,使产物成为凝胶。为证实此种推测,我們又从二方面进行了验证:一方面在加有一定量能引起凝胶生成的氯代正丁烷的聚合試驗中对聚合初期及聚合后期的产物进行凝胶含量的分析。結果如表 3,可見在聚合开始期間并不生成凝胶,在

表 3 在加有氯代正丁烷*的聚合系統中聚合初期和后期产物中凝胶含量的变化

聚合時間(分)	聚合轉化率(%)	凝胶(%)	$\bar{M} \times 10^{-4}$
5	36	4	34
240	84	21	46

* 氯代正丁烷/三异丁基鋁 = 4 (克分子比)

后期才生成凝胶。这說明氯代正丁烷本身并不能产生凝胶,而經過一段誘导期后与三异丁基鋁反应生成的产物始促使凝胶的生成。另一方面,我們在未添加氯代正丁烷的聚合过程中添加三氯化鋁至聚合系統中,結果指出,在刚生成活性中心时,加入三氯化鋁,使活性中心遭到破坏,但在聚合 3 分钟后加入三氯化鋁即使产物中具有大量凝胶(見表 4)。由此直接証明了氯代正丁烷所以能产生凝胶的原因。氯代异丙烷的情况亦类似,但作用显得更較剧烈。

表 4 聚合过程中加入三氯化鋁对生成凝胶的影响*(聚合条件 30°C, 4 小时)

聚合开始至加入 AlCl_3 的时间(分)	聚合轉化率(%)	凝胶 (%)	$\bar{M} \times 10^{-4}$
0.5	0	—	—
3	53	41	11

* 三氯化鋁/三异丁基鋁 = 1 (克分子比)

氯仿及四氯化碳与三异丁基鋁的反应不大(見表 2),这是它們不抑制聚合的原因。但氯仿及四氯化碳都能使分子量降低,当其用量过大时聚合物分子量过低,多半成为油状物,結果使高聚物的轉化率降低。氯仿及四氯化碳之所以能降低产物分子量的原因尚需进一步研究。

摘 要

本工作研究了氯代正丁烷、氯代异丙烷、氯代叔丁烷、氯仿、四氯化碳、二氯甲烷、氯化苯、氯代苯、四氯化碳等对丁二烯用三异丁基鋁及四碘化鈦催化聚合的影响。結果指出,氯代正丁烷或氯代异丙烷能引起凝胶的生成。氯代叔丁烷或氯化苯能抑制聚合。氯仿或四氯化碳能降低产物分子量,但后者同时使聚合轉化率降低。四氯化鈦既降低产物分子量又改变产物結構。氯代苯或二氯甲烷則对聚合几无影响。为闡明上述現象,本工作还研究了上述含氯化合物与三异丁基鋁的反应。結果指出,氯化苯或氯代叔丁烷均能与三异丁基鋁瞬时反应生成氯离子。氯代苯或二氯甲烷等則反应很少,氯代正丁烷或氯代异丙烷須經一誘导期后与三异丁基鋁爆发反应生成大量氯离子。經实验証明,氯代正丁烷或氯代异丙烷引起凝胶生成的原因即在于当时所生成的三氯化鋁引起交联的結果。

致謝: 本工作承欧阳均先生支持,紅外光譜承朱晉鋁先生領導的小組协助測定,特此致謝。

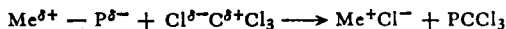
参 考 文 献

- [1] 謝洪泉, 李平生 中国科学院应用化学研究所集刊, 第二集, 60 (1962).
 [2] 謝洪泉, 李平生 全国第三次高分子报告会报告論文, 1961.
 [3] G. Natta, J. Polymer Sci. **34**, 531 (1959).
 [4] A. Г. Позамантир, Высокомол. Соед. **2**, 1026 (1960).
 [5] A. Г. Позамантир, А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Высокомол. Соед. **3**, 1769 (1961).
 [6] H. Gilman, A. H. Haubein, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944).
 [7] T. E. Ferrington, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **31**, 25 (1958).
 [8] R. J. Roe, Polymer **2**, 60 (1961).
 [9] С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, 史現一, Высокомол. Соед. **3**, 820 (1961).

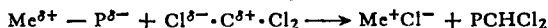
报告會上的討論

高国經：調節聚合反应机构初步設想如何？

謝洪泉：設想如下，但需进一步驗證：

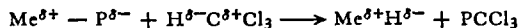


鏈終止机构



H

鏈終止机构



鏈轉移机构

史現一：1. 有終止反应存在，分子量分布應該寬，但事实上比較窄，因此我們假定終止几率随鏈长而改变，我們从分子量分布的研究提出了这一理論，你們从另一方面也証实了这一看法，启发我們进一步在其他单体的定向聚合方面来驗證这一理論。

謝洪泉：Roe 的理論是根据三种情况出发，即(1)鏈增长速度随鏈长而改变；(2)鏈終止速度随鏈长而改变；(3)鏈增长或終止速度随不同活性中心而不同，計算了在加入鏈終止剂(包括鏈轉移剂)后分子量随鏈終止剂量的改变情况，我們根据实验結果发现 $1/\bar{M}$ 与 CHCl_3 加入量成一向下弯的曲綫，因此得到了在丁二烯定向聚合中鏈終止速度随鏈长而改变的可能机构，这点与你們在特定条件下用 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 及 TiCl_4 聚合异戊二烯用分子量分布得到的結論相仿，用这个机构可以說明为什么在 $i\text{-Bu}_3\text{Al}\text{-TiCl}_4$ 聚合丁二烯的情况下聚合后期分子量分布很窄，分子量在聚合一定时期后基本上不再增加的道理。

THE EFFECTS OF CHLORINE-CONTAINING COMPOUNDS ON THE STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE

SHIEH HONG-CHUAN AND LI PING-SUNG

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The effects of *n*-butyl chloride, *i*-propyl chloride, *t*-butyl chloride, chloroform, carbon tetrachloride, methylene chloride, benzyl chloride, chlorobenzene and titanium tetrachloride on the stereospecific polymerization of butadiene catalyzed by triisobutyl aluminum and titanium tetraiodide have been studied. *n*-Butyl chloride or *i*-propyl chloride induces gel-formation during the polymerization. *t*-Butyl chloride or benzyl chloride inhibits the polymerization, when its quantity added is larger than the excess moles of triisobutyl aluminum. Both chloroform and carbon tetrachloride can lower the molecular weight of the polymer formed, but the latter does so more seriously and at the same time lowers the conversion of the polymer. Titanium tetrachloride also reduces the molecular weight of the polymer, but meanwhile changes the structure of the polymer. Neither methylene chloride nor chlorobenzene exerts any effect on the stereospecific polymerization of butadiene. In order to explain the above phenomena, the reaction between triisobutyl aluminum and the chlorine-containing compounds has been studied. It has been observed that benzyl chloride or *t*-butyl chloride reacts with triisobutyl aluminum instantaneously, forming chloride ion equivalent to the chlorine atom present in the compound, while chlorobenzene or methylene chloride reacts only very slightly. *n*-Butyl chloride or *i*-propyl chloride reacts with triisobutyl aluminum violently after an induction period, forming a large quantity of chloride ion. It has been shown that the gel-formation induced by *n*-butyl chloride during the polymerization is due to the concurrent cationic polymerization catalyzed by the aluminum chloride formed between the excess triisobutyl aluminum and the *n*-butyl chloride after an induction period.