

某些添加物对丁二烯在 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 系統中聚合的影响*

王佛松 廖玉珍

(中国科学院应用化学研究所)

不久前文献及专利上报导,丁二烯可在由 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot xPy$ 組成的系統中聚合生成高順式-1,4-聚丁二烯。到目前为止,这方面的主要工作,都是研究一般的聚合規律^[1-5],而有关某些添加物,特別是一些含有未共享电子对原子的化合物对聚合的影响未见报导。上述添加物对典型的 Ziegler 催化聚合有巨大的影响,例如 Разываев 等指出^[6,7],丙烯在 $\alpha-TiCl_3-AlR_3$ 系統中聚合时,加入絡合剂可大大提高聚合物分子量,在某些情况下,甚至提高聚合速度。上述作者假定,导致这些結果的原因,是絡合剂与卤化钛生成具有更高催化活性的絡合物。Vesely 在研究三丁胺对丙烯聚合的影响时指出,絡合剂对聚合物的产量影响不大,但大大提高其分子量^[8]。同一作者研究了含氧、氮及硫的化合物对丙烯在 $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ 系統中聚合动力学的影响^[9],結果表明,除个别情况外,大多数給电子試剂都导致聚合速度的降低。Коротков 等研究了苯基- β -萘胺及二苯基胺等絡合剂对戊烯-1聚合的影响^[10]。将苯基- β -萘胺加至已配好的催化剂中,显著降低聚合速度,但多少增加聚合物的分子量;二苯基胺也有类似的影响。Badin 指出^[11],己烯-1 在 AlR_3-TiCl_4 系統中聚合时,加入三乙胺,大大地降低聚合速度。在研究給电子試剂对丁二烯在 $Al(iso-C_4H_9)_3-TiI_4$ 系統中聚合时,謝洪泉等指出^[12],依据于給电子試剂与催化剂組分絡合能力的不同,对催化剂活性有不同的影响。因此,研究某些給电子試剂对丁二烯在鈷催化系統中聚合的影响,就有一定的意义。本工作的目的,是研究某些含氮、含氧及含硫的化合物,对丁二烯在 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 系統中聚合的影响。

結 果 及 討 論

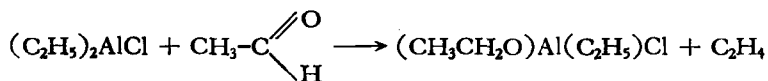
給电子試剂对聚合的影响

研究了一些含氮(吡啶、苯胺及三乙胺)、含氧(乙醚及乙醛)的化合物及噻吩对聚合的影响,結果列于表 1—2 中。从表 1 的結果可以看出,加入少量含氮或含氧的化合物于系統中,一般都导致单体轉化率及所得聚合物的分子量和其凝胶含量的降低,并且轉化率及分子量都随 D/Al 比的增大而降低。对絡合能力很強的三乙胺來說,当 D/Al 比靠近 0.2 时,即观察不到聚合过程的进行;对給电子能力較弱的吡啶及苯胺而言,D/Al 比为 0.4—0.5 时,催化系統才不具活性。至于乙醛,只是在 D/Al 克分子比靠近 1 时才观察不

* 参加本工作的尚有赵洪任同志。

曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

到聚合的进行,这可能由于 $(C_2H_5)_2AlCl$ 与乙醛进行类似三烷基铝与醛或酮之间的反应^[16]:



这样在 D/Al 比为 1 时就完全消耗了 $(C_2H_5)_2AlCl$,使系统失去其催化活性。

非常有趣的是噻吩对聚合的影响。从表 2 的结果可以清楚地看到,甚至当加入噻吩的量超过系统中二乙基氯化铝量的 1.5 倍时,还几乎观察不到转化率的降低,而凝胶及分子量则与噻吩含量有一定的关系。这些特殊结果可能与噻吩的结构有关。由于噻吩中硫的未共享电子对可与噻吩的共轭双键组成共轭体系,必然大大地降低其给电子能力(甚至导致给电子能力的消失)。因此对催化系统的活性,没有明显的影响,仅导致凝胶及分子量的改变。当然,必须指出,分子量的变化没有一定的规律,看来情形可能更为复杂一些。与表 1 的结果类似,噻吩在系统中的含量在某一范围内,聚合物的结构也没有什么变化。

表 1 某些含氮或含氧的化合物对聚合的影响
(聚合条件: 25°; 丁二烯/Al = 100; Al/Co = 500)

实验 编号	添加物 (D)	D/Al (克分子比)	聚合时间 (分)	转化率 (%)	聚合物性质				
					凝胶 (%)	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$	聚合物链结构(%)		
							顺式-1,4-	反式-1,4-	1,2-
531	苯胺	0	60	99	32	77.8	95	3	2
536	苯胺	0.05	60	96	0.5	11.6	93	3	4
535	苯胺	0.10	60	67	0.8	5.2	—	—	—
537	苯胺	0.30	60	16	0.5	2.4	—	—	—
533	苯胺	0.50	60	0	—	—	—	—	—
481	三乙胺	0	61	86	28	76.8	—	—	—
486	三乙胺	0.05	60	79	2.1	11.4	93	2	5
485	三乙胺	0.10	61	18	—	树脂状物	—	—	—
484	三乙胺	0.15	60	0	—	—	—	—	—
581*	吡啶	0	150	100	30.3	>100	95	3	2
585	吡啶	0.05	150	100	1.5	39.6	94	3	3
584	吡啶	0.10	150	52	0.7	21.2	—	—	—
583	吡啶	0.25	150	21	0.7	1.8	—	—	—
582	吡啶	0.35	150	0	—	—	—	—	—
201*	乙醚	0	60	91	35	92.5	—	—	—
204	乙醚	0.13	60	96	0	60	96	2	2
203	乙醚	0.25	60	91	0	27	—	—	—
202	乙醚	0.50	60	0	—	—	—	—	—
131	乙醛	0	20	100	21	109	—	—	—
133	乙醛	0.25	20	55	0	51	—	—	—
132	乙醛	0.50	20	46	4	27	92	3	5
135	乙醛	0.75	20	7.1	1	19.4	—	—	—
134	乙醛	1.00	20	0	1	—	—	—	—

* 实验 581 至 585 中,丁二烯/Al = 150; 实验 201 至 204 中,丁二烯/Al = 85。

给电子试剂对凝胶的影响

正如表 1 的结果表明,无给电子试剂存在时制得的聚丁二烯,具有较高的分子量及含

表 2 噻吩对聚合的影响
(聚合条件: 25°; 时间 60 分; 丁二烯/Al = 100; Al/Co = 500)

实验编号	噻吩 Al (克分子)	转化率 (%)	聚 合 物 性 质				
			凝 胶 (%)	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$	聚合物链结构(%)		
					顺式-1,4-	反式-1,4-	1,2-
521	0	99	32	77.8	95	3	2
523	0.63	99	10.7	25	—	—	—
524	1.25	97	0.2	22	95	3	2
525	1.50	95	1.5	32.6	—	—	—
522	2.50	97	4.0	64	—	—	—

一定量的凝胶, 而当加入给电子试剂以后, 即可得到几乎不含凝胶的聚合物。给电子试剂对聚合的这种影响, 文献上还未见报导, 仅提及丁二烯在钴催化系统中聚合时^[13], 单体浓度对聚合物的凝胶含量有巨大的影响; 当单体浓度为 20% 时, 得到凝胶含量大于 50% 的聚丁二烯, 而浓度为 15% 时, 则凝胶降至 2.8%。因此, 按文献数据, 聚合必须在单体浓度低于 15% 时进行, 才能得到理想的胶, 这样的结果与解释, 似乎值得商榷。首先凝胶与单体浓度这样突变的关系, 不能不令人怀疑; 其次, 已知大量交联的产生, 只是在本体或高浓度的溶液或乳液聚合时才观察到, 在低浓度时, 这种现象还不多见。所以, 聚合时凝胶的生成, 以及一些给电子试剂对其含量的影响, 似乎另有其他原因。很可能是在合成二乙基氯化铝时, 作为少量杂质存在的一乙基二氯化铝或二乙基氯化铝与水所组成的系统引起聚丁二烯的交联, 因为已知一乙基二氯化铝及有水存在下的二乙基氯化铝都是很好的催化剂^[14,15]。如果这一推论正确, 那么上述化合物或系统应引起聚丁二烯在溶液中生成凝胶。为此我们研究了 $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlCl-H_2O$ 及 $(C_2H_5)_2AlCl-HCl$ 对聚丁二烯的苯溶液的作用; 所得结果列于表 3—4。从表 3 的结果可以看出, 有一定量的一乙基二氯化铝存在时, 于 15° 作用十五分钟, 聚丁二烯即在苯溶液中交联产生凝胶, 而只要加入少量(相当于 $C_2H_5AlCl_2$ 的 4%) 的三乙胺于聚丁二烯的苯溶液中, 甚至在 100° 作用两小时之久, 也观察不到凝胶的生成。这些结果表明, 作为阳离子催化剂的一乙基二氯化铝, 可以引起聚丁二烯的内双键交联生成凝胶, 而作为阳离子反应抑制剂的胺类, 可以抑制交联过程的发生。表 4 列出有微量水分或无水氯化氢存在时, 二乙基氯化铝对聚丁二烯的苯溶液作用的结果。从所得的结果可以看出, 在 H_2O 或 HCl 含量很小时, 二乙基氯化铝不能

表 3 一乙基二氯化铝对聚丁二烯的苯溶液的作用
(10 毫升浓度为 5.9 克/100 毫升的苯溶液)

实验编号	$(C_2H_5)_2AlCl_2$ (克分子)	其它添加物 (D)	Al/D (克分子比)	反应条件及现象	反应后聚丁二烯中凝胶含量 (%)
93	5.6×10^{-5}	—	—	15° 作用 1 小时, 溶液变为淡黄色, 但观察不到凝胶生成	0.9
92	2.1×10^{-4}	—	—	15° 作用 15 分钟, 有凝胶生成	42.1
91	4.1×10^{-4}	—	—	同上	51.4
95	4.1×10^{-4}	三乙胺	1:0.04	15° 作用 1 小时, 再在 100° 作用 2 小时	1.3

表 4 有微量水或氯化氢存在时二乙基氯化铝对聚丁二烯的苯溶液的作用

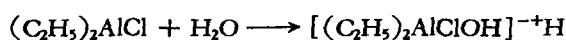
(反应条件: 实验 82 至 88: $(C_2H_5)_2AlCl = 4.1 \times 10^{-4}$ 克分子; 10 毫升浓度为 7.9 克/100 毫升的聚丁二烯苯溶液。

实验 61 至 63: $(C_2H_5)_2AlCl = 4.01 \times 10^{-4}$ 克分子; 10 毫升浓度为 4.5 克/100 毫升的聚丁二烯的苯溶液。)

实验编号	H ₂ O/Al (克分子比)	HCl/Al (克分子比)	其它添加物(D)		反应条件及现象	反应后聚丁二烯中凝胶的含量(%)
			名 称	D/Al (克分子比)		
82	0.2	—	—	—	15° 作用 1 小时, 溶液变为微黄色, 但无凝胶生成	1.7
83	0.3	—	—	—	15° 时混合反应物, 立即看到有凝胶生成, 共作用 1 小时	40.1
84	0.4	—	—	—	同上	73.2
88	0.4	—	三乙胺	0.09	15° 作用 1 小时	0.3
61	—	0.1	—	—	12° 作用 23 分钟, 再在 25° 作用 1 小时	0
62	—	0.2	—	—	12° 作用 15 分钟	37.1
63*	—	0.4	吡啶	1	12° 作用 1 小时	4.7

* 此实验用浓度为 4.5 克/100 毫升的聚丁二烯苯溶液 8.0 毫升。

使聚丁二烯产生交联, 但只要加入一定量的上述化合物时, 都可观察到聚丁二烯的交联, 而三乙胺或吡啶也能抑制上述过程的产生。所有这些结果表明, 引起聚丁二烯在溶液中交联生成凝胶的活性中心, 可能是按下列反应生成的络合物:



正如文献报导, 这种可能存在的络合物是很好的聚合催化剂^[15]。在我们研究的情况下, 上述络合物中的阳离子 H⁺ 加至聚丁二烯的内双键上就生成阳碳离子, 它进一步与聚丁二烯反应而导致分子间的交联而生成凝胶。

实 验 部 分

试剂及原料的准备 工作中所用的 $(C_2H_5)_2AlCl$ 是由 Al-Mg 合金和氯乙烷直接合成, 其纯度为 95% 左右; $C_2H_5AlCl_2$ 由 $AlCl_3$ 与 $(C_2H_5)_2AlCl$ 制得, 是白色结晶。实验中采用含四个吡啶的氯化钴吡啶络合物, 并将其配成苯溶液, 使用浓度约为 $4-6 \times 10^{-4}$ 克分子/升。所用丁二烯为贮藏于小钢筒中纯度高于 99% 的精制品, 应用前先将丁二烯经 KOH, $CaCl_2$ 及 Al_2O_3 而后通入苯中, 以配成约 20% 的丁二烯苯溶液, 在这样的溶液中加入一定量的 $(C_2H_5)_2AlCl$, 再将其分装二个加料瓶中, 于其中之一加入一定量的添加物 (D)。实验中所用其他试剂均经纯制或干燥处理。

在研究 $(C_2H_5)_2AlCl$ 及 $(C_2H_5)AlCl_2$ 对聚丁二烯的苯溶液作用的实验中, 上述铝有机化合物都配成浓度约为 $4-8 \times 10^{-4}$ 克分子/毫升的苯溶液, 将无水 HCl 直接通入苯中, 然后用容量法测定溶液的浓度; 将大量的水加至苯中, 经搅拌, 然后分出未溶的水, 再测定苯中的水含量。配制苯溶液用的聚丁二烯在溶解之前经多次再沉淀, 并在真空中烘干至恒重。以上所有溶液的制备均在干燥的氮气氛下进行, 且在氮气氛下贮存于加料瓶中。

丁二烯在 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 系统中的聚合 聚合在如图 1 的反应瓶中进行。反应瓶在使用之前经加热并抽真空(约 2 毫米汞柱)处理约 30 分钟,然后通入经精制的干燥氮气,再抽真空并充氮气,如此处理 3—4 次。将丁二烯和 $(C_2H_5)_2AlCl$ 的苯溶液 20 毫升(内含丁二烯 2.54 克, $(C_2H_5)_2AlCl$ 0.0564 克)从加料瓶中加至反应瓶内,然后加入 1.47 毫升浓度为 6.4×10^{-4} 克分子/升的 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 苯溶液。聚合在 25°C 进行一小时,然后将乙醇加至反应物中,所得聚合物用乙醇洗涤多次,于室温减压下干燥。得聚合物 2.5 克,收率为 99%;结果列于表 1 实验 531 中。

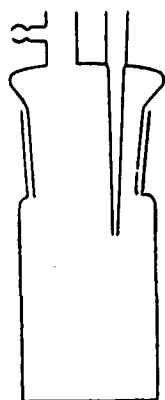


图 1 聚合反应瓶

苯胺对丁二烯在 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 系统中聚合的影响 聚合是在如上所述的反应瓶中进行。将 19.5 毫升含丁二烯与 $(C_2H_5)_2AlCl$ 的苯溶液(内丁二烯 2.48 克, $(C_2H_5)_2AlCl$ 0.0550 克)及 0.5 毫升含丁二烯、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 和苯胺的苯溶液(内丁二烯 0.06 克, $(C_2H_5)_2AlCl$ 0.0014 克及苯胺 0.00255 克)加至经抽真空充氮气处理过的反应瓶中,然后加入 1.47 毫升浓度为 6.4×10^{-4} 克分子/升的 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 苯溶液;聚合条件及聚合物的处理如前所述。得聚合物 2.45 克,收率 96%;结果列于表 1 实验 536 中。

$C_2H_5AlCl_2$ 对聚丁二烯的苯溶液的作用 反应是在带有电磁搅拌的类似聚合反应瓶的反应器中进行。将 10 毫升浓度为 5.9 克/100 毫升的聚丁二烯的苯溶液加至经抽真空及充氮气处理过的反应瓶中,然后在 15°C 将 0.5 毫升 $C_2H_5AlCl_2$ (2.1×10^{-4} 克分子)加至在搅拌下的上述溶液中,此时可观察到立刻有凝胶生成,十五分钟后混合物即不能搅动。用乙醇沉淀聚合物,并用乙醇多次洗涤所得聚合物,经烘干后,测定聚合物中凝胶含量为 42.1%。

致谢：原稿经黄葆同及欧阳均两先生审阅,作者谨致谢忱。

摘 要

研究了某些含氧、氮及硫的化合物对丁二烯在催化系统 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 中聚合的影响。结果表明,加入乙醚或乙醛等含氧化合物及某些含氮化合物,如吡啶、苯胺和三乙胺等,都导致单体转化率和聚合物中凝胶量及分子量的降低,而对聚合物链中顺式-1,4 链节的含量几乎没有什么影响。依据于添加物的性质,在 D/Al 克分子比为 0.5—1.0 时(D-添加物),完全抑制聚合过程的进行。加入对二乙基氯化铝为过量的噻吩不影响转化率,但导致分子量的改变。在研究聚丁二烯的苯溶液与 $C_2H_5AlCl_2$ 及催化系统 $(C_2H_5)_2AlCl-H_2O$ 或 $(C_2H_5)_2AlCl-HCl$ 的作用基础上,提出了在聚合过程中生成凝胶的可能作用机理。

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, Высокомолекул. соед. **4**, 1000 (1962).

- [4] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development* **1**, 32 (1960).
- [5] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопlock, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *ДАН СССР* **145**, 1285 (1962).
- [6] Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, *Высокомол. соед.* **1**, 1691 (1959).
- [7] Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. К. Быховский, *Высокомол. соед.* **2**, 404 (1960).
- [8] K. Vesely, *J. Polymer Sci.* **34**, 46 (1959).
- [9] К. Веселы, И. Ашброж, Р. Вилим, О. Гамржик, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 337.*
- [10] А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Л. С. Семенова, *Высокомол. соед.* **1**, 1821 (1962).
- [11] E. Vadin, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6547 (1958).
- [12] 謝洪泉、李平生, *第三次全国高分子学术报告会上的报告* (1961).
- [13] *Canadian Chem. Processing* **46**, No. 4, 46 (1962).
- [14] Б. А. Долгопlock, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 346.*
- [15] Е. Ч. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирикова, Б. А. Долгопlock, *ДАН СССР* **144**, 592 (1962).
- [16] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, *J. Prakt. Chem.* **147**, 226 (1937).

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ (C₂H₅)₂AlCl-CoCl₂·4Py

ВАН Фо-Сун и ЛЯО Юй-Чжинь
(Институт прикладной химии, АН Китая)

Резюме

Исследовано влияние некоторых соединений, содержащих атом кислорода, азота или серы, на полимеризацию бутадиена с каталитической системой (C₂H₅)₂AlCl-CoCl₂·4Py. Добавление таких кислородсодержащих соединений, как диэтилового эфира или ацетальдегида, и некоторых азотсодержащих компонентов, например пиридина, анилина или триэтиламина приводит к понижению выхода полимера, и к снижению молекулярного веса и количества нерастворимой части полимера, но практически не оказывает влияния на содержание звеньев цис-1,4 в полимерной цепи. В зависимости от природы добавки при молярном соотношении D/Al = 0,5—1,0 (D—добавка) полностью исключено протекание процесса полимеризации. Присутствие тиофена в большом избытке по отношению к диэтилалюминийхлориду не влияет на выход полимера, но приводит к изменению молекулярного веса полученного полимера. На основе изучения взаимодействия раствора полибутадиена с C₂H₅AlCl₂ и системой (C₂H₅)₂AlCl-H₂O или (C₂H₅)₂AlCl-HCl предложен катионный механизм образования нерастворимой части полимера в ходе полимеризации.