

以四溴化鈦为催化剂的丁二烯定向聚合*

謝洪泉 李平生

(中国科学院应用化学研究所)

丁二烯可用四碘化鈦及烷基鋁催化聚合成为順式-1,4含量高于90%的聚丁二烯^[1,2]。如以四氯化鈦代替四碘化鈦作为催化剂,則产物順式-1,4含量大減,随烷基鋁及四氯化鈦的比例不同而得到反式-1,4或順、反各半的聚丁二烯^[2-4]。至于以四溴化鈦代替四碘化鈦, Franke^[2]曾报导,在一定条件与三异丁基鋁配合可得到順式-1,4含量达85%的聚丁二烯。Mark^[5]也曾提过用四溴化鈦及三庚基氫化鈉鋁組成的催化剂可得到順式-1,4含量較高的聚丁二烯。本工作研究了四溴化鈦及烷基鋁催化聚合丁二烯的各种条件。結果指出,所得胶状产物的凝胶較多,可溶部分的順式-1,4含量并不高。进一步变換了金属有机化合物的組份,发现以丁基鋁代替烷基鋁,与四溴化鈦作为催化剂,可得到順式-1,4含量高达90%以上的聚丁二烯产物。

实 驗 部 分

实验方法基本上和作者以前的报告^[8]中所报导的相同。聚合操作均在純氮保护下于干燥仪器中进行。四溴化鈦用溴蒸气与海綿鈦反应得到,并經蒸餾二次。鈦及溴經分析符合理論值,无游离溴。三异丁基鋁系自氫化鋰鋁、异丁烯及三氯化鋁制得,純度为85%,其余为一氯二异丁基鋁。三乙基鋁系自二乙基汞及鋁制得,純度95%。丁基鋁自氯丁烷及鋰制得,純度92%。溶剂苯或庚烷均經硫酸洗滌及鉀鈉合金迴流处理。丁二烯純度为99%以上,使用前再經氫氧化鉀柱、氧化鋁柱及烷基鋁溶液精制。聚合时单体浓度为溶液重量的20%。烷基鋁为单体的1%,丁基鋁为单体的0.3%。

結 果 和 討 論

丁二烯以三异丁基鋁及四溴化鈦系統催化聚合

图1表示以苯为溶剂、以四溴化鈦及三异丁基鋁为催化剂在30°C聚合4小时的結果。可見随三异丁基鋁与四溴化鈦的克分子比(簡称鋁鈦比)的增加,聚合轉化率出現两个最大值。当鋁鈦比在1附近时活性很小,几无聚合物生成;在1.5左右时活性增大,得到的胶較韌;鋁鈦比在2左右时,活性降低;2.5左右时,活性又增,胶較軟。鋁鈦比在3附近时,活性最大,但胶变粘。在 Franke^[2]的报告中,未指出存在两个較大活性的鋁鈦比,仅指出第一个。存在两个較大活性的現象, Saltman^[6]在用三异丁基鋁及四氯化鈦聚合异戊二烯的报告中亦曾指出过。图2表示鋁鈦比不同时所得产物凝胶及分子量的变化。可見随鋁鈦比增大,分子量降低,凝胶亦同时降低。表1列出不同鋁鈦比时产物胶可溶部分的

* 参加工作的尚有龔仲元、孟繁影及秦建国同志。

曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

結構，可見大多數順式-1,4 含量不高，且隨鋁鈦比的增大，順式-1,4 含量減少。

催化活性隨鋁鈦比的改變而呈現兩個較大值的原因，推測可能是生成不同活性中心所致。鋁鈦比大時分子量較低，可能是烷基鋁引起鏈轉移之故。

加料次序不同對聚合活性有影響，上述結果為先將單體與烷基鋁混合，後加四溴化鈦。如加料次序改為先將單體與四溴化鈦混合，後加三異丁基鋁，則聚合速度有所降低

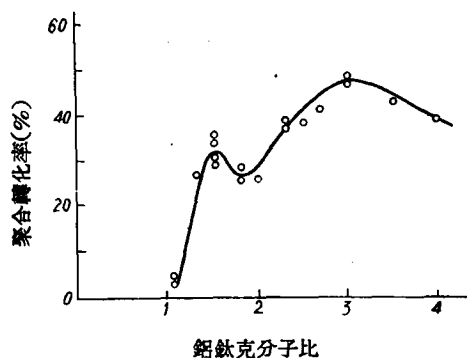


圖 1 三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的影響(聚合條件: 苯作溶劑, 30°C, 4 小時, 單體先與鋁後與鈦混合)

表 1 丁二烯以苯為溶劑以三異丁基鋁及四溴化鈦為催化劑聚合時鋁鈦比對產物可溶部分結構的影響*

鋁鈦克分子比	聚丁二烯結構%		
	順式-1,4	1,2	反式-1,4
1.5	60	3	37
1.8	47	2	51
2.7	44	2	54
4.0	36	2	62

* 聚合條件為 30°C, 4 小時。

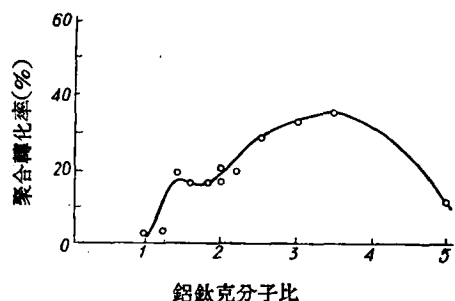


圖 3 三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的影響(聚合條件: 30°C, 4 小時, 單體先與鈦後與鋁混合, 苯為溶劑)

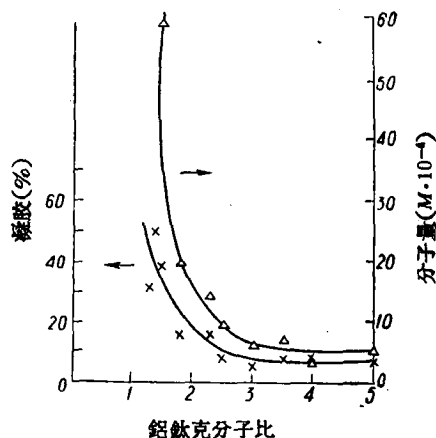


圖 2 以苯為溶劑時三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對聚丁二烯凝膠及分子量的影響(△——分子量, ×——凝膠)

表 2 丁二烯以庚烷為溶劑以三異丁基鋁及四溴化鈦為催化劑聚合時鋁鈦比對產物可溶部分結構的影響*

鋁鈦克分子比	聚丁二烯結構%		
	順式-1,4	1,2	反式-1,4
1.5	40	3	57
2.3	13	3	84
2.5	12	3	85
3.5	25	10	65

* 聚合條件為 30°C, 17 小時。

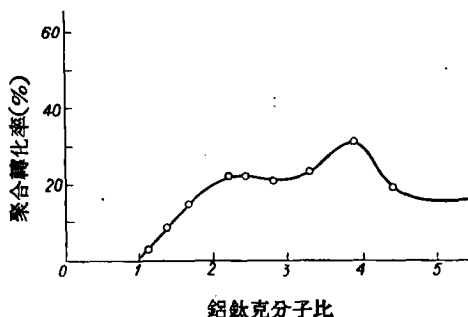


圖 4 三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的關係(聚合條件: 4°C, 15 小時, 單體先與鋁後與鈦混合, 苯為溶劑)

(見圖 3), 在 30°C 聚合 4 小時的轉化率較前一方式約低 10% 左右, 二個最大活性的鋁鈦比的數值基本上不變。這可能是由於单体及溶劑中存在少量雜質, 如先遇烷基鋁, 則發生反應而除去, 不再毒害其後生成的活性中心; 如先遇四溴化鈦, 則無此清除作用, 雜質仍能毒害活性中心, 使聚合速度降低。在後一加料次序的情況下, 鋁鈦比與產物凝膠及分子量的關係基本上與前一加料次序相同。

聚合溫度降低, 則聚合速度亦降低(見圖 4) 但鋁鈦比與轉化率的關係仍呈現兩個最大值。不過最大活性的鋁鈦比向大的方向移動。這與 Saltman^[6]在用三異丁基鋁及四氯化鈦催化聚合異戊二烯的結果相仿。可能由於溫度低時三異丁基鋁與四溴化鈦的反應速度亦降低, 生成一定活性中心的烷基鋁量也需增大。

圖 5 表示以庚烷代替苯作為聚合溶劑時所得的結果, 可見聚合速度普遍較苯作為溶劑時低。鋁鈦比與轉化率的關係中僅出現一個最大值。在鋁鈦比為 1.3—1.5 間, 所得膠較硬, 凝膠亦較多。當鋁鈦比增大, 轉化率漸降, 膠轉變為白色。鋁鈦比在 2.5 至 3 間, 產物漸呈粉狀, 強度很差。鋁鈦比大於 3 後, 又呈粘膠狀, 轉化率更低。聚合 17 小時的轉化率約為 4 小時的一倍。產物結構較苯為溶劑時順式-1, 4 含量更低(見表 2), 產物為白粉

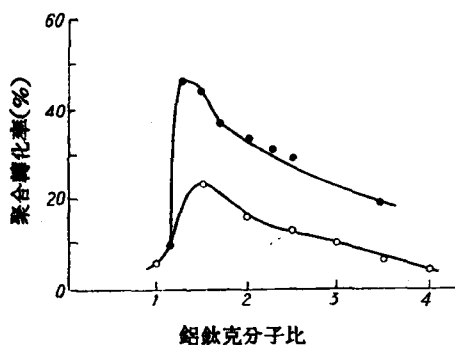


圖 5 以庚烷為溶劑時三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的影響(聚合條件: 30°C, ○——4小時, ●——17小時)

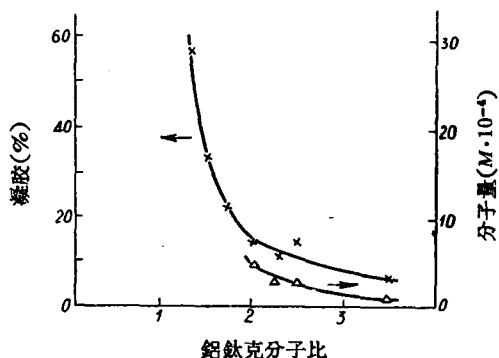


圖 6 以庚烷為溶劑時三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對聚丁二烯性質的影響(△——分子量, ×——凝膠)

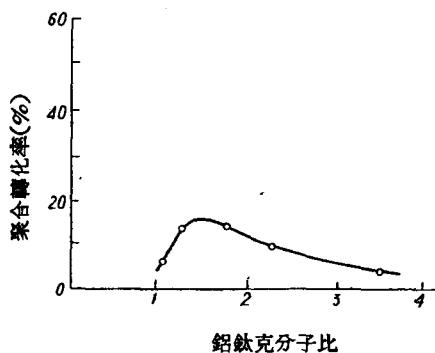


圖 7 以庚烷為溶劑時三異丁基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的關係(聚合條件: 5°C, 15 小時)

狀時可溶部分反式-1, 4 含量高達 85%。產物的分子量及凝膠亦隨鋁鈦比的增大而下降(如圖 6), 分子量普遍較苯為聚合溶劑時低。如溫度降低, 則聚合速度更慢(見圖 7)。同

樣，鋁鈦比與轉化率的曲綫高峯略向鋁鈦比大處移動。

同一催化劑在不同溶劑中聚合的結果不同，可能是由於活性中心的碳—金屬鍵受到不同溶劑極化的程度不同所致。苯較庚烷具有較易移動的電子，給電子性較大，使活性中心鍵的極化作用可能也較大。

丁二烯以三乙基鋁及四溴化鈦作為催化劑的聚合

如以三乙基鋁代替三異丁基鋁進行聚合，以苯為溶劑，則鋁鈦比與轉化率的關係仍呈現兩個最大值（見圖 8），可能亦係二種不同活性中心所致，但與三異丁基鋁不同的是第一個最大值較第二個最大值为高。在鋁鈦比 1 至 2 間，產物為較韌的膠。鋁鈦比大於 2 時，產物即變粘，類似三異丁基鋁及四溴化鈦的場合下鋁鈦比為 3 左右的產物。產物可溶部分的結構中順式-1, 4 含量在 65% 以下（見表 3）。凝膠及分子量與鋁鈦克分子比的關係類似於三異丁基鋁及四溴化鈦的系統（見圖 9）。

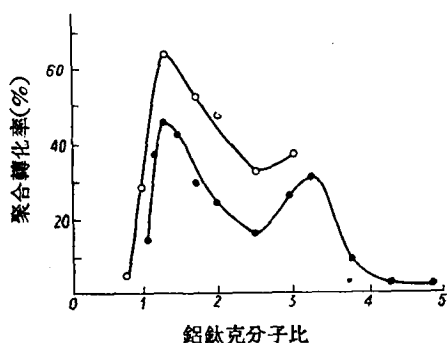


圖 8 三乙基鋁與四溴化鈦的克分子比對丁二烯聚合轉化率的關係（聚合條件：○——5°C, 15 小時，●——30°C, 4 小時，苯為溶劑）

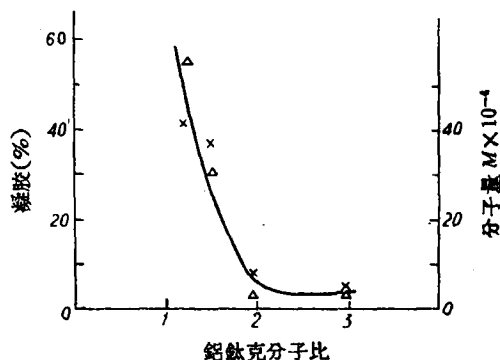


圖 9 三乙基鋁與四溴化鈦的克分子比對聚丁二烯性質的影響

（△——分子量，×——凝膠）

表 3 丁二烯以三乙基鋁及四溴化鈦為催化劑聚合時鋁鈦比對產物可溶部分結構的影響*

鋁鈦克分子比	聚 丁 二 烯 結 構 %		
	順式-1,4	1,2	反式-1,4
1	27	7	66
1.3	64	0	36
2	38	0	62
3	58	6	36

* 聚合條件為 5°C, 15 小時，苯為溶劑。

聚合溫度降低時，在三乙基鋁及四溴化鈦的情況下不象三異丁基鋁及四溴化鈦的情況那樣，催化活性並不向鋁鈦比大的方向移動。這可能是由於三乙基鋁的還原能力較三異丁基鋁為大，而且隨溫度改變較少之故。比較圖 8 及圖 4，可見溫度低時，三乙基鋁及四溴化鈦的催化系統似較三異丁基鋁及四溴化鈦系統的活性略大。

丁二烯以丁基鋁及四溴化鈦系統催化聚合

單獨丁基鋁可引發丁二烯聚合成為順式-1, 4 含量達 40% 左右的產物^[7]。有意義的是將丁基鋁與四溴化鈦組合的催化劑可將丁二烯聚合成為順式-1, 4 含量高達 90% 以上

表 4 以丁基鋰及四溴化鈦為催化劑聚合丁二烯的結果*

聚合溫度, °C	鋰鈦克 分子比	聚合轉化 率, %	產物結構 %			凝膠%	$\bar{M} \times 10^{-4}$
			順式-1,4	1,2	反式-1,4		
30	1.3	3	—	—	—	—	—
	1.75	69	90	4	6	31	23
	2.0	60,66	83,86	4,4	13,10	21,21	9,18
	2.25	70	—	—	—	—	—
	2.5	30	70	15	15	29	16
	3.0	5	—	—	—	—	—
	3.5	6	—	—	—	—	—
15	1.3	<3	—	—	—	—	—
	1.7	56	94	4	2	24	19
	2.0	56	90	4	6	16	11
	2.15	45	88	5	7	11	8
	2.3	54	79,88	11,4	10,8	16	8
	2.5	21	83	9	8	18	18
	2.7	12	—	—	—	—	—

* 聚合條件為 20 小時, 溶劑為苯。

的聚丁二烯(見表 4)。活性範圍在鋰鈦比 1.5 至 2.5 內。如聚合溫度為 30°C, 則產物最高的順式-1, 4 含量達 88% 左右, 如聚合溫度降為 15°C, 則產物順式-1, 4 含量可達 90% 以上。在上述範圍內, 順式含量有隨鋰鈦比增大而降低的趨向。產物有 10—30% 左右的凝膠。分子量在 10 至 20 萬左右。聚合轉化率在上述條件下可達 50—70% 左右, 尚可進一步提高。加料次序不論先將單體與四溴化鈦混合或與丁基鋰混合, 然後與另一組份混合, 所得產物結構差別不大。可見不論是否與單體結合的丁基鋰均能與四溴化鈦反應生成能產生順式-1, 4 聚合物的活性中心, 其活性比丁基鋰的活性為大, 並抑制了丁基鋰的引發。

用此系統得到順式-1, 4 含量相當高的聚丁二烯的結果在文獻或專利中均未見諸報導。丁基鋰較 Mark 所提出的三庚基氫化鈉鋁容易製備, 且較安全。如進一步改進條件, 推測有可能達到四碘化鈦及三異丁基鋁系統的結果。

此外我們比較了上述三種催化系統在 30°C 反應 2 分鐘後三價鈦生成的情況。自圖 10 可見, 在金屬烷基物與四溴化鈦的克分子比小於 2 時, 三價鈦隨克分子比增加而增加, 以 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 的還原能力較差, 但當克分子比大於 2 時, 則 BuLi-TiBr_4 系統中 Ti^{+++} 的含量隨克分子比增大而減少, 同時 Ti^{++++} 逐步增加。而

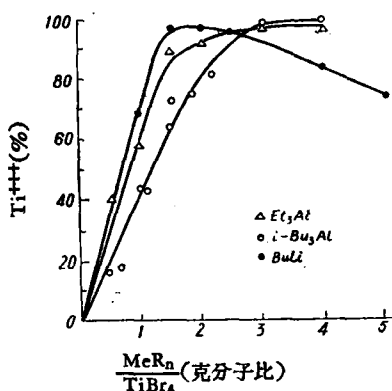


圖 10 三種金屬烷基物與四溴化鈦的還原情況(反應時間 2 分鐘, 溫度 30°C)

其他二種系統則 Ti^{+++} 含量隨克分子比增大而繼續增大。 BuLi-TiBr_4 系統具有上述特殊現象的原因尚需進一步研究。有意義的是 BuLi-TiBr_4 系統中活性最大的範圍(鋰鈦比在 1.5—2.5 範圍內)正是 Ti^{+++} 最高的區域。

摘 要

本工作研究了四溴化鈦與三異丁基鋁、三乙基鋁或丁基鋰組成的催化劑對丁二烯的聚合。結果指出，在三異丁基鋁與四溴化鈦的系統中以苯為溶劑，有兩個鋁鈦比值呈現最大活性。隨鋁鈦比增加，產物的凝膠及分子量下降，可溶部分順式-1,4 含量亦隨之減少。聚合活性以单体先與鋁混合較先與鈦混合為高。聚合溫度降低時最大活性向鋁鈦比大的區域移動。以庚烷代替苯作為溶劑時，聚合速度降低，僅有一個鋁鈦比呈現最大活性，產物分子量及凝膠均較低，可溶部分順式-1,4 含量亦較低。如以三乙基鋁代替三異丁基鋁，則仍有兩個鋁鈦比值呈現最大活性。聚合溫度較低時，三乙基鋁與四溴化鈦的催化活性較三異丁基鋁為高。二個系統的大部分產物類似，凝膠較多，可溶部分順式-1,4 含量在 70% 以下。利用丁基鋰與四溴化鈦組合的催化系統聚合丁二烯，可得順式-1,4 含量達 90% 以上的產物。活性範圍為鋰鈦克分子比 1.5—2.5。順式-1,4 含量隨鋰鈦比增大而降低。本工作還比較了上述三種催化系統生成低價鈦的情況。結果指出，在金屬烷基物與四溴化鈦的克分子比小於 2 時，三價鈦均隨克分子比增大而增大，克分子比大於 2 時，丁基鋰的還原能力隨克分子比增加而減少。在其他二種系統中則低價鈦繼續增加。有意義的是丁基鋰-四溴化鈦系統中聚合活性正好在三價鈦最高的範圍。

参 考 文 献

- [1] Belgian Patent 551, 851.
- [2] W. Franke, Kautschuk u. Gummi **11**, WT 254 (1958).
- [3] G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, Chimica Industria **41**, 398 (1959).
- [4] N. G. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, J. Polymer Sci. **42**, 417 (1960).
- [5] H. F. Mark, Хим. Наука и Пром. **4**, 96 (1959).
- [6] W. M. Saltman, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5615 (1958).
- [7] I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci. **42**, 299 (1960).
- [8] 謝洪泉、李平生，中國科學院應用化學研究所集刊，第六集，60 頁(1962)。

报告會上的討論

史觀一：1. 以四氯化鈦為催化劑制得的聚丁二烯一般多含有二聚物，所以有特殊臭味，您們有沒有發現這種現象？

2. 聚丁二烯在空氣中放置會產生凝膠，您們有沒有考慮到這種情況？

謝洪泉：1. 我們得到的膠很少有二聚體的氣味。

2. 凝膠我們不是立即在聚合後就測定的，由於聚合物在沉澱時加有防老劑，一般測定聚合物的凝膠只要不超過二個月基本上可得重複結果。

張萬欣：1. 丁二烯的純度如何控制，雜質的影響如何？

2. 是否您認為 Ti 的作用主要是定向？

3. 現在這種催化系統你認為那一種比較有前途？

謝洪泉：1. 我們所用的丁二烯純度為 99% 以上，採用酒精脫水制得的丁二烯經氯化亞銅吸收兩次，並用水洗鹼洗而得，再用 KOH, Al₂O₃ 及烷基鋁干燥脫氧以備聚合，關於雜質的影響我們已做過一些溶劑苯及单体中可能存在的雜質的影響，結果發表於應用化學研究所集刊中。

2. 我們認為聚合的活性中心可能與鈦的金屬有機物有關（在鈦的低價鹵化物表面上），Ti—C 鍵使丁二烯配位定向然後聚合。

3. LiBu—TiBr₄ 催化系統正在進一步研究，已發現可用給電子試劑降低其凝膠含量，它的優點是

避免用难能得到的碘原料,以及 LiBu 較 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 安全些,缺点是轉化率及分子量尚低些, $\text{TiI}_4\text{-}i\text{Bu}_3\text{Al}$ 系統得到的胶性質較好,很少凝膠,物理机械性能亦好,但缺点是需用碘。 $\text{CoCl}_2\cdot 4\text{Py-Et}_2\text{AlCl}$ 系統為可溶性的,催化劑用量很少,是一很有希望的催化劑,各國研究的很多,但缺点是目下得到的胶性能較差,容易產生凝膠。

郑 平: 1. 是否可以用 LiR-TiCl_4 系統

2. Ti 要还原到三价才能反应,那么是不是可以直接采用 TiCl_3 。

謝洪泉: 1. LiR-TiCl_4 我們也試过,缺点是聚合物中凝膠多,轉化率亦低,順式-1,4含量較 LiR-TiBr_4 为低。

2. 我們指的三价鈦,还意味着其旁連有溴原子,如用 TiBr_3 尚可比較,但可能需用某一种結晶构型。Natta 曾指出过一般 TiCl_3 系 α 型,为片状結構, β 型为綫状結構,催化活性有所不同。

TITANIUM TETRABROMIDE AS CATALYST FOR STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE

SHIEH HONG-CHUAN AND LI PING-SUNG

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The polymerization of butadiene catalysed by the $\text{TiBr}_4\text{-}i\text{Bu}_3\text{Al}$, $\text{TiBr}_4\text{-Et}_3\text{Al}$, and $\text{TiBr}_4\text{-BuLi}$ systems has been studied. In the catalyst system of $\text{TiBr}_4\text{-}i\text{Bu}_3\text{Al}$ with benzene as solvent there are two molar ratios of $i\text{Bu}_3\text{Al}$ to TiBr_4 , which exhibit maximum catalytic activity. The gel content, molecular weight and *cis*-1,4-content of the soluble part of the polymer decrease with increase of the $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{TiBr}_4$ ratio. The catalytic activity seems to be greater, when the monomer is first mixed with $i\text{Bu}_3\text{Al}$ than first with TiBr_4 . The maximum activity appears to move towards greater $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{TiBr}_4$ ratio, when the polymerization temperature is lowered. If heptane is used as solvent, the rate of polymerization is reduced and only one catalyst ratio exhibits maximum activity. The gel content, molecular weight and *cis*-1,4-content of the soluble part of the polymer obtained all seem to be lower. If triethyl aluminium is used instead of triisobutyl aluminium, there are also two catalyst ratios exhibiting maximum activity. When the temperature of polymerization is lower, the catalytic activity of the $\text{Et}_3\text{Al-TiBr}_4$ system seems to be greater than that of the $i\text{Bu}_3\text{Al-TiBr}_4$ system. The products obtained from both systems appear very alike. They consist of a large amount of gel and the *cis*-1,4-content of the soluble part of the polymer is below 70%. Catalysed by a new catalytic system—the BuLi-TiBr_4 system, butadiene can be polymerized to a product containing the *cis*-1,4-form higher than 90%. Catalytic activity was observed for $\text{BuLi}/\text{TiBr}_4$ with molar ratios of 1.5—2.5. The *cis*-1,4-content of the product becomes smaller, when the catalyst ratio is greater. The valence states of the titanium existing in the above three catalytic systems have been compared. When the metal alkyl to titanium tetrabromide ratio is lower than 2, the trivalent titanium increases with increase of catalyst ratio. When the catalyst ratio is higher than 2, the trivalent titanium decreases with increase of catalyst ratio in the $\text{BuLi}/\text{TiBr}_4$ system, while in the other two systems the trivalent titanium still increases till 100%. It is interesting to note that the catalytic activity of the BuLi-TiBr_4 system lies just between the range of catalyst ratios which possess higher content of trivalent titanium.