

四碘化鈦-三異丁基鋁催化體系 制备順式-1,4-聚丁二烯

I. 催化劑的活性和聚合物的性質*

任守經 李斌才

(中國科學院應用化學研究所)

順式-1,4-聚丁二烯是一種性質優良的新型合成橡膠^[1],近年來在國外已進行工業生產^[2]。關於這種高聚物的製備方法,文獻上曾報導過兩種催化體系:(1)鈷鹽-一氯二烷基鋁,近兩年文獻上有較詳細的報導^[3-6]; (2)四碘化鈦-三異丁基鋁,只會記載於專利上^[7]。我們曾以 Ziegler 型四氯化鈦-三乙基鋁催化體系製備聚丁二烯^[8],發現以下缺點:聚合物的性狀隨鈦鈷克分子比的改變有很大的變異,從粉狀體一直到彈性體;聚合物的順式-1,4-結構的含量較低,溶解性較差,凝膠較多。用四碘化鈦代替四氯化鈦^[7],則得到順式-1,4-結構含量達 90% 以上的聚合物。但關於催化劑的活性和聚合物的性質對催化劑的組成和聚合條件的依賴關係,文獻上沒有記載。本工作較系統地研究了四碘化鈦-三異丁基鋁催化體系的活性和所得到的聚合物的性質。

實 驗 部 分

(一) 試劑

丁二烯: 為本所自制,純度達 99% 以上。使用時,依次經過氫氧化鉀和活性氧化鋁干燥後,冷卻液化,在液態丁二烯中壓入鈉綫,過夜待用。

苯: 工業純,經用濃硫酸和鹼液洗滌後,分餾,取冰點在 5.3°C 以上的餾分,噻吩在 1ppm 以下,二硫化碳在 10ppm 以下。使用前,以鈉鉀合金迴流八小時以上。

四碘化鈦: 按照 Klemin 法製備^[9], M. P. 145°—150°C, 游離碘 0.4—1.5%。

三異丁基鋁: 本所自制,純度達 97% 以上。

氮氣: 先經活性銅脫氧,再經氯化鈣、氫氧化鉀和五氧化二磷去水。

(二) 實驗步驟

聚合反應在容積約 100 毫升的玻璃瓶(圖 1, C)中進行。丁二烯、四碘化鈦和三異丁基鋁分別在加料瓶(圖 1 A, B)中配成苯溶液待用。玻璃容器在使用前,加熱到 110°C 以上,重復抽空、充氮氣三次。以下操作均在氮氣保護下進行。

丁二烯苯溶液的配制:將需要量的苯加進 B 型加料瓶中。將加料瓶浸入冰水中,通入按丁二烯 20 克對苯 70 毫升配合的丁二烯。使用時將加料瓶橫置,粗管套入盛有冰塊的

* 曾在 1962 年 11 月第四次全國高分子論文報告會(成都)上宣讀。

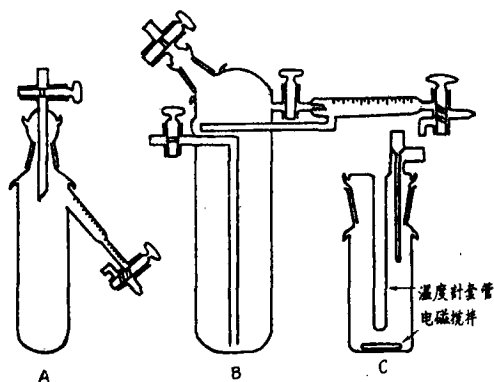


图 1 加料瓶与反应瓶

保温瓶中,以保持低温,避免丁二烯挥发损失。

四碘化钛苯溶液的配制:将四碘化钛倒入装有玻璃球的吸滤瓶中。摇晃吸滤瓶使四碘化钛被玻璃球研碎后,加苯溶解。溶液通过熔结玻璃漏斗过滤到A型加料瓶中。以硝酸银和硫氰化钾溶液测定四碘化钛的浓度,一般在0.5—1.0%之间。

三异丁基铝苯溶液的配制:加计算量的苯于另一B型加料瓶中,继将盛有三异丁基铝的小安瓿的细管插入瓶中。以小火将小安瓿加热,依靠安瓿内的气体受热膨胀将安瓿内三异丁基铝挤入加料瓶中。三异丁基铝的浓度在2.5%左右。

进行聚合时,先将丁二烯的苯溶液和三异丁基铝苯溶液在20°C水浴中混合。待液温达浴温时,在强烈的搅拌下,加入四碘化钛的苯溶液。此时即为聚合开始的时间。此后详细记载反应液升温的情况。在60°C进行聚合时,在上述20°C混料后3分钟,将反应瓶移置于60°C之水浴中继续进行聚合。

聚合完毕,加入β-苯基萘胺的甲醇溶液以终止反应和沉淀聚合物。聚合物以甲醇洗净,置于35°C真空烘箱中,干燥到恒重。

(三) 聚合物性质的测定

聚合物用甲苯溶解一定时间,过滤,将漏斗烘干称重,测定凝胶含量。以溶解部分测定粘度(25°C),并计算特性粘度。

聚合物的链节结构用红外光谱测定。

实 验 结 果

(一) 催化剂的活性

四碘化钛-三异丁基铝催化体系的催化聚合活性取决于铝钛克分子比。催化活性在某一定的铝钛克分子比最高,反应液呈棕褐色并混浊;低于这一铝钛克分子比,催化活性完全消失,反应液呈四碘化钛的紫红色。例如当四碘化钛用量为0.1%时,铝钛克分子比在9.5,仍然毫无活性。而铝钛克分子比等于10时,则活性突然升到最高。我们称这一铝钛克分子比为“临界铝钛克分子比”,高于这一铝钛克分子比则活性逐渐降低(图2和图3)。但具有最高活性的临界铝钛比又取决于四碘化钛的用量;四碘化钛用量愈小则临界铝钛克分子比也愈大(见图2和表1)。在

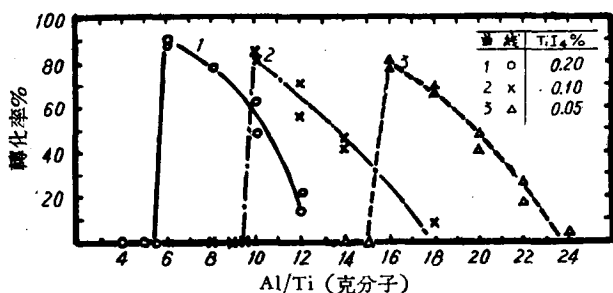


图 2 铝钛克分子比对催化活性的影响
聚合温度 20°C; 聚合时间 2 小时。

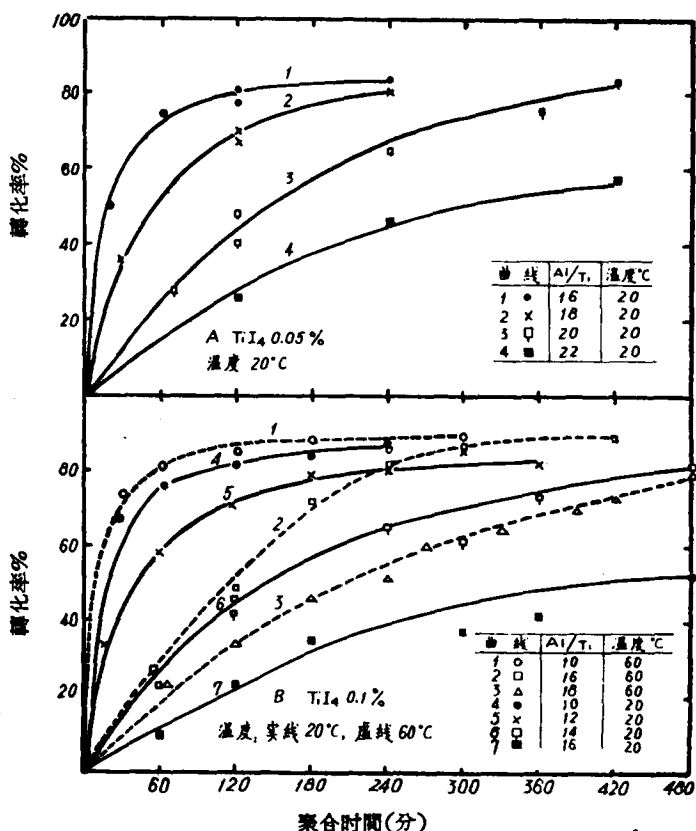


图3 在不同 Al/Ti 和不同溫度下的聚合速度

Ziegler 型催化劑體系中，催化活性取決於鋁鈦克分子比，文獻上已有報導^[10,11]。至於鈦化合物的不同用量需求不同的鋁鈦克分子比，則未見記載。我們測定苯中水分，扣除被水損耗（按一個水分子對一個三異丁基鋁分子反應）的三異丁基鋁，計算實際的鋁鈦克分子比（表1），鋁鈦比的差別仍然存在。值得注意的是在臨界鋁鈦克分子比之後增大鋁鈦比的結果是減慢聚合速度而不是抑制聚合。例如當四碘化鈦用量為 0.05% 時，鋁鈦比增加到 20 則反應緩慢，但最終轉化率仍然很高（圖3），因此可以用鋁鈦比來調節聚合速度。

當採用臨界鋁鈦克分子比進行聚合時，聚合反應進行得極快，即使採用少量試劑（6

表1 扣除被水分消耗的三異丁基鋁後的鋁鈦克分子比

編 號	丁二烯， 克	TiI ₄ ， %*	苯		原始加料量		實 際 量**	
			克	水分 (p.p.m.)	Al(<i>i</i> -Bu) ₃ ， %*	Al/Ti， 克分子比	Al(<i>i</i> -Bu) ₃ ， %*	Al/Ti， 克分子比
5646	6.05	0.05	19.5	35	0.29	16:1	0.16	9:1
5719	6.30	0.05	19.6	42	0.28	16:1	0.16	9:1
5642	6.05	0.10	20.0	35	0.36	10:1	0.23	6:1
5571	6.02	0.10	20.1	35	0.36	10:1	0.23	6:1
5565	5.41	0.18	21.1	31	0.39	6:1	0.24	4:1

* 對丁二烯的重量比。

** 按水分對 Al(*i*-Bu)₃ 以 1:1 反應扣除。

克丁二烯)以及在猛烈的攪拌下进行加料,亦无法防止反应混合物的积热现象,因为反应溶液在很短時間內便发粘,散热十分困难。在这种情况下,就不易观察温度对聚合速度的影响,因为反应混合物的温度在某一段時間內远高于水浴温度(见图4曲线1,3)。采用增加铝钛克分子比的方法以减慢聚合速度,则积热现象大为减轻(图4曲线2,4),同时也可以观察到温度对聚合速度的影响。例如四碘化钛用量为0.1%,铝钛比为16时,在60°C下的反应速度显著地高于在20°C者(图3比较曲线2和7)。

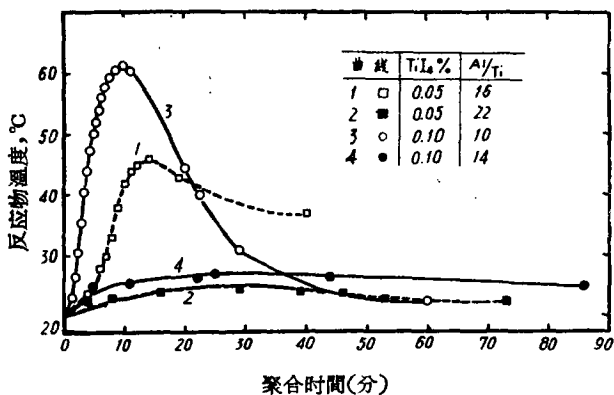


图4 聚合过程中反应物温度的变化

(二) 聚合物的链节结构

聚合物的链节结构不依赖于催化剂的成分比和聚合条件。不论四碘化钛用量、铝钛克分子比、温度和转化率对聚合物的链节结构都无影响。作为这一催化体系的主要特征是,聚合物的顺-1,4-结构含量总能控制在90%以上(表2)。

(三) 聚合物的分子量和分子量分布

作为这一催化体系的另一特征

是,在任何条件下聚合物不含凝胶。

由于聚合温度不易控制,聚合物的分子量颇为不稳定,在相同的聚合条件下,重演性

表2 聚合物分子的链节结构

编号	TiI ₄ , %	Al/Ti 克分子比	聚合温度, °C	转化率, %	顺-1,4-%	反-1,4-%	1,2-%
5265	0.22	12.5	10	35	95	1	4
5268	0.26	10.7	10	56	96	1	4
5254	0.32	8	10	50	95	2	4
5646	0.05	16	20	70	95	2	4
5645	0.05	18	20	51	95	0	4
5643	0.05	20	20	35	98	0	2
5644	0.05	22	20	18	95	1	4
5571	0.10	10	20	74	90	5	5
5565	0.18	6	20	89	87	8	5
5564	0.18	12	20	56	90	4	6
5315	0.13	10	30	84	94	2	4
5294	0.18	15	30	80	95	1	4
5337	0.24	11.4	30	93	91	4	4
5291	0.25	12	30	90	91	6	3
5348	0.26	10	30	63	92	3	5
6374	0.05	14	60	85	95	0	5
6345	0.05	18	60	85	93	3	4
6371	0.05	20	60	83	95	1	4
6415	0.10	10	60	85	90	5	5
6388	0.10	16	60	82	93	3	4
6408	0.10	18	60	81	91	4	5

不够好。但大量数据說明：四碘化鈦用量是決定聚合物分子量的主要因素。茲將在不同四碘化鈦用量下所得到的聚合物的特性粘數的出現次數作一簡略的統計，列于图 5；可以明显地看出，聚合物的特性粘數隨四碘化鈦用量的減少而逐漸增加。

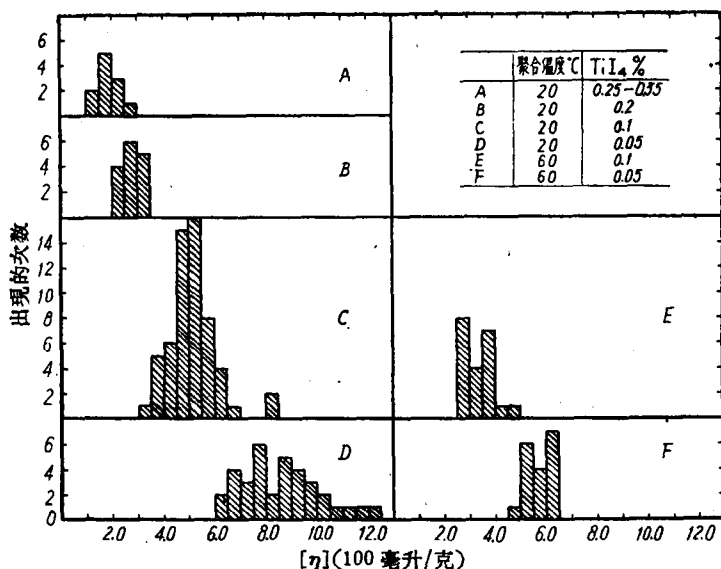


图 5 四碘化鈦用量对順-1,4-聚丁二烯的特性粘數的影响

图 5 中在每一四碘化鈦用量下列出的聚合物的特性粘數都包括采用不同鋁鈦比的数据。由此可見，鋁鈦比对分子量的影响不超出四碘化鈦用量的影响。要研究鋁鈦比对分子量的影响頗为困难，因为在临界鋁鈦比及其附近进行聚合时，无法防止反应物温度的上升。但在 60°C 下进行聚合时，聚合温度比較容易控制，可以看出当鋁鈦比增大时，分子量略为降低，但不显著。例如，在 60°C 下鋁鈦比从 10 增到 16 或 18 时，聚合物的特性粘數从 4 左右降到 3 左右(图 6 曲綫 2 和 3)。

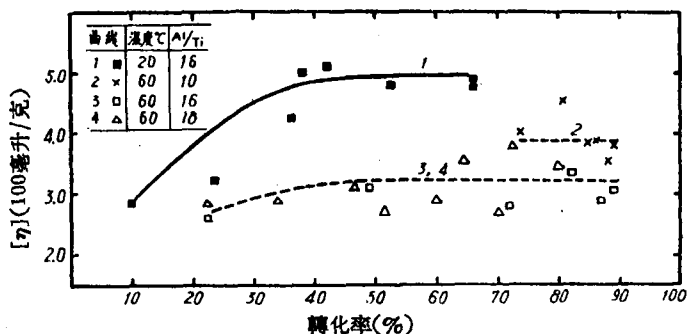


图 6 聚合温度和轉化率对分子量的影响(TiI₄ 0.1%)

为了測定轉化率和聚合温度对分子量的影响，我們采用足够大的鋁鈦比进行聚合，这样由于反应較慢而可以控制温度。由图 6 可見，在轉化率 35% 之后，聚合物的分子量穩定下来。又比較图 6 曲綫 1 和 3，可見当聚合温度从 20°C 升到 60°C 时，聚合物的特性粘數有較显著的下降，故聚合温度是決定产物分子量的另一主要因素。

程鎔时测定了三种用四碘化鈦-三异丁基鋁催化体系合成的順-1,4-聚丁二烯的分子量分布,結果列于图 7。样品 5358 是我們所制备的样品;样品 S 則是已知用同一催化体系合成的一个国外样品。它們的分子量分布都很窄。样品 G51 也是本工作的样品,不过在聚合过程中聚合瓶曾在 26°C 的水浴中放置 41 分钟然后移置 50°C 的水浴中 240 分钟;这样則产物的分子量分布当然要远較为寬,但算出的 \bar{M}_w/\bar{M}_n 亦不过是 1.81。因此,用这一催化体系合成的順-1,4-聚丁二烯的分子量分布是很窄的。

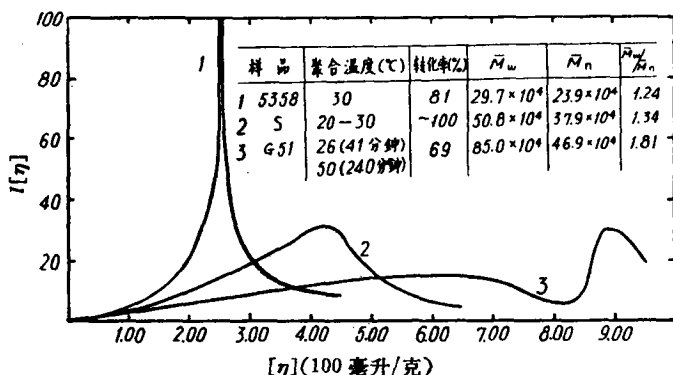


图 7 用 $\text{TiI}_4\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系制备的順-1,4-聚丁二烯的分子量分布 (按照 Schulz^[18] 的方法計算 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值,采用 Danusso 等^[19] 的 $[\eta] \sim M$ 关系式)

討 論

用 Ziegler 型非均相催化剂使乙炔聚合时,产物的分子量分布很寬, \bar{M}_w/\bar{M}_n 可达 15 以上^[12-14]; 而用均相催化剂聚合者,分子量分布很窄^[12,13]。又用非均相催化剂得到的乙炔-丙炔共聚物的成分分布远較用均相催化剂所得到者为寬^[15]。故一般認為,非均相催化体系对乙炔聚合的活性中心的种类很多^[12,15]; 而 Carrick^[15] 則提出他們所用的均相催化体系只含一种活性中心。四碘化鈦-三异丁基鋁催化体系虽然是非均相体系,但得到的聚丁二烯的分子量分布很窄(图 7), 和用均相体系得到者差别不大(用可溶性鈷盐催化剂得到的順-1,4-聚丁二烯的 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值大約在 2 左右^[16,6]), 且聚合物的鏈节结构不受鋁鈦克分子比的影响(表 2)。故这一催化体系对丁二烯聚合的活性中心可能比較单纯, 似乎不会含有多种活性中心。Bresler^[16] 用四氯化鈦-三异丁基鋁非均相催化体系使异戊二烯聚合时, 产物的分子量分布也很窄。故 Ziegler 型催化剂之用于共轭双烯类与用于乙炔可能有不同之处。

这一催化体系的特点是对每一四碘化鈦用量都有一临界鋁鈦克分子比(图 2)。临界鋁鈦克分子比之所以取决于四碘化鈦用量, 可能是由于当四碘化鈦用量减少时, 相应的三

表 3 相应于临界 Al/Ti 的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 用量

TiI ₄ 用量, %	临界 Al/Ti	相应的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 用量 %
0.03	25	0.26
0.05	16	0.29
0.10	10	0.36
0.18	6	0.39

异丁基鋁浓度不能按比例减少之故。茲将对每一四碘化鈦用量在临界鋁鈦克分子比时三异丁基鋁的用量列于表 3。由表 3 可見, 四碘化鈦用量降为六分之一时, 三异丁基鋁浓度不能降低太多, 是否存在使四碘化鈦还原的临界三异丁基

鋁濃度,有待進一步研究。

鋁鈦克分子比增加則活性降低,可能是由於催化劑的表面對有機鋁化合物的吸附遠較對丁二烯為強,因而多餘的三異丁基鋁對活性中心起遮蓋作用。Saltmann^[11] 有過類似的報導。文獻都提到有機鋁化合物起鏈轉移作用,但在這一催化體系中,當三異丁基鋁增加時,活性降低而聚合物的分子量無顯著下降,不知是否由於活性中心減少而抵消三異丁基鋁的調聚作用(四碘化鈦用量減少則分子量增加)。以上只是根據初步結果進行的推測,有待準確的動力學數據,才能對這些問題作深入的分析。

經擴大聚合試驗證明,用這一催化體系製備的順-1,4-聚丁二烯具有優良的性質^[17]。

摘 要

研究了丁二烯在苯中有四碘化鈦-三異丁基鋁催化劑的存在下的聚合。發現這一催化體系的活性取決於 Al/Ti 比和聚合溫度。對每一四碘化鈦用量出現一具有最高活性的“臨界 Al/Ti 比”;低於這一 Al/Ti 比,活性完全消失;高於這一 Al/Ti 比則活性逐漸降低(圖 2)。

增加 Al/Ti 可以減慢聚合速度而不影響最終轉化率(圖 3);因此,可以利用 Al/Ti 來控制這一聚合反應以防止反應混合物的積熱現象(圖 4)。

這一催化體系的優點是不論在任何條件下,包括催化劑組成(例如 Al/Ti)和聚合條件(例如溫度),聚合物都不含凝膠,而順-1,4-結構含量總能在 90% 以上(表 2)。

聚合物的分子量取決於兩個主要因素:四碘化鈦用量和聚合溫度;增加四碘化鈦用量和升高聚合溫度都降低分子量(圖 5 和圖 6)。Al/Ti 對分子量的影響則不甚明顯(圖 6)。

用這種催化劑製得的順-1,4-聚丁二烯的分子量分布很窄(圖 7);因此,雖然這是一一個非均相催化體系,它的活性中心可能比較單純,大概不會含有多種活性中心。

參 考 文 獻

- [1] a. T. Garlanda, *Chim. e Ind.*, **43**, 368 (1961);
b. G. Natta, G. Crespi, G. Guzzetta, S. Leghissa, F. Sabbioni, *Rubber and Plastic Age* **42**, 402 (1961);
c. D. V. Sarback, *Rubber Age* **89**, 283 (1961).
- [2] *Rubber World* **143**, 96 (1961); *Rubber and Plastic Age* **42**, No. 2 (1961).
- [3] M. Gippin, *Rubber World* **144**, No. 4, 85 (1961).
- [4] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, *Chim. e Ind.* **43**, 625 (1961).
- [5] Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, *Д.А.Н* **135**, 847 (1960).
- [6] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *Д.А.Н* **145**, 1285 (1962).
- [7] Belg. Patent, 551, 851; W. Franke, *Kaut. u. Gummi* **11**, 254 WT (1958).
- [8] 任守經, 黃繼雅, *化工研究院院報*, **2**, 590 (1959).
- [9] W. Klemm, W. Tilk, S. v. Müllenhein, *Z. anorg. allg. Chem.* **176**, 15 (1928).
- [10] N. G. Gaylord, Ti-Kang Kwei, H. F. Mark, *J. Polymer Sci.* **42**, 417 (1960).
- [11] W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5615 (1958).
- [12] W. L. Carrick, R. W. Klüber, E. F. Bonner, L. H. Wartman, F. M. Rugg, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3883 (1960).
- [13] D. S. Breslow, W. P. Long, N. R. Newburg, *Rubber and Plastic Age* **41**, 155 (1960).
- [14] N. G. Gaylord, H. Mark, "Linear and Stereoregular Addition Polymers. Polymerization with Controlled Propagation", Interscience, New York, 1959, p. 211.
- [15] G. W. Phillips, W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 920 (1962).

- [16] S. E. Bresler, M. I. Mosevitskii, I. Ya. Poddubnyi, 史觀一, J. Polymer Sci., 52, 317 (1961).
[17] 李斌才, 刘亚东, 孙成芳, 张玉明, “顺-1,4-聚丁二烯的工艺性质 I. 钛盐催化聚合顺-1,4-聚丁二烯的性质”, 第四次高分子会议报告, 序号 69, 1962.
[18] G. V. Schulz, M. Marx, Makromol. Chem. 14, 52 (1954); 钱人元等, “高聚物的分子量测定”, 科学出版社, 北京, 1958, 128 页。
[19] F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci. 51, 475 (1961).

PREPARATION OF *CIS*-1,4-POLYBUTADIENE WITH TITANIUM TETRAIODIDE-TRISOBUTYL ALUMINIUM AS CATALYST

I. THE ACTIVITY OF THE CATALYST AND THE PROPERTIES OF THE POLYMER

JEN SHOU-CHING AND LEE BIN-TSOI

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The polymerization of butadiene in benzene in the presence of titanium tetraiodide triisobutyl aluminium catalyst has been studied. It is found that the activity of this catalytic system depends upon the Al/Ti ratio and the temperature of polymerization. For each specified amount of titanium tetraiodide used, there is a “critical Al/Ti ratio” at which the catalytic system displays highest activity, below which it shows no activity, and above which its activity decreases gradually (Fig. 2).

Since the rate of polymerization can be lowered by increasing the Al/Ti ratio without suppression of ultimate conversion (Fig. 3), the polymerization reaction may be controlled with Al/Ti ratio to avoid “heat build-up” in the reaction mixture (Fig. 4).

The advantage of this catalytic system is that whatever be the composition of the catalyst (e.g. Al/Ti) and the condition of polymerization (e.g. temperature), no gel formation occurs and the *cis*-1,4-content of the polymer obtained always exceeds 90% (Table 2).

The molecular weight (expressed as $[\eta]$) of the polymer depends upon two important factors, the amount of titanium tetraiodide used and the temperature of polymerization, with increasing either of which, the molecular weight decreases (Fig. 5 and Fig. 6). The effect of Al/Ti on molecular weight is much less significant (Fig. 6).

The molecular weight distribution of the polymer obtained with this catalyst is very narrow (Fig. 7). Therefore, it is presumed that the active sites may be of similar type, although the catalytic system itself is heterogeneous in character.