

# 用可溶性催化剂合成顺式聚丁二烯的研究

## I. 用 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 作催化剂\*

唐学明 楊超雄 趙善康\*\*

(中国科学院应用化学研究所)

高顺式聚丁二烯具有較低的累积热、較高的回弹性、良好的抗张强度和耐磨性能,以及較低的玻璃化温度等良好的物理机械性质,因此高顺式聚丁二烯的合成已成为合成通用橡胶的重要方向之一,引起了广泛的兴趣。

用二氯化钴吡啶络合物与一氯二乙基铝作催化剂,比用四碘化钛与三烷基铝作催化剂具有显著的优点;这一催化剂制备比较容易,也比较稳定,用量极少,而又是可溶性的,在生产方面易于连续化,因此无论在理论上和工业应用上都有它的研究价值。最近在文献上<sup>[1-7]</sup>虽然发表了許多有关这方面的工作,但还有不少问题尚待解决。

我们以二氯化钴四吡啶络合物与一氯二乙基铝组成催化剂,研究了催化剂的用量,单体的浓度,聚合温度等聚合条件对聚丁二烯的转化率与分子量的影响,试验结果表明:这个催化剂的特点是聚合速度非常快,高聚物的平均分子量高,因此进一步研究了聚合速度的控制和调节高聚物的平均分子量,均得到一些结果。

## 試 驗 部 分

### (一)原料

1.  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与吡啶混和加热至  $80^\circ\text{C}$ , 使  $\text{CoCl}_2$  全部溶解,趁热过滤后,慢慢地使它结晶,抽去吸附在表面上的吡啶后,则得到桃红色  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  的结晶体<sup>[8]</sup>,它能全部溶于苯中,經席时权等<sup>[9]</sup>研究结果表明,在苯中仍是  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 。样品分析结果如下:

	Co	Cl	N	H	C
計算值 %:	13.2	15.9	12.6	4.5	53.8
实验值 %:	13.0	16.6	13.0	5.0	52.5

2.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ : 按 Grosse 方法<sup>[10]</sup>制备,纯度为 97%。

3. 苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、庚烷、环己烷: 先按一般方法<sup>[11]</sup>精制各溶剂,再用钠钾合金或活性氧化铝精制至水分含量为 0.005% 左右,以供使用。

4. 丁二烯: 纯度为 99% 以上,用时配成 15% (克/100 毫升,下同)苯溶液,通过活性氧化铝柱精制<sup>[12]</sup>,丁二烯苯溶液的含水量为  $(5 \pm 1) \times 10^{-5}$  克/毫升。

5. 氮气: 将纯度大于 98% 的氮气通过活性铜(热至  $250^\circ\text{C}$  左右)、氯化钙和二苯甲

\* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

\*\* 参加本工作的同志: 閻春珍、彭洪兴、周敏賢、楊国浩。

酮-鉀鈉合金的苯溶液,精制到含氧量在 0.001% 以下。

## (二) 聚合装置及操作过程

聚合装置如图 1 所示,聚合瓶是玻璃磨口的,瓶盖上有二个孔,一个孔插温度计,另一个孔是三通管,在三通管的直管插入一根比三通管长一些的毛细管,毛细管与三通管之间用橡皮管连接,毛细管粗的一端用玻璃棒堵住,三通管的侧管连一充满氮气的球胆,瓶内置有玻璃管磁铁搅拌棒。

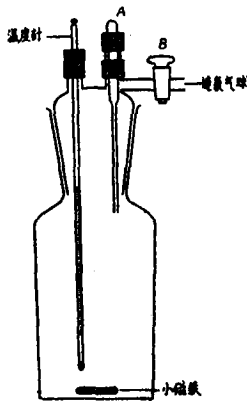


图 1 聚合装置

实验前,反应瓶在红外灯下加热至  $110^{\circ}\text{C}$  干燥,同时通过 A 处玻璃管抽真空,定时开放活瓣 B,灌入氮气,反复抽真空通氮气 4—5 次,借以除去瓶内微量水及空气。

在氮气逸出的情况下,通过 A 依次加入了丁二烯苯溶液,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  和  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  苯溶液。全部加入后,开始计算时间,下面试验结果除了有特别注明外,均在  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  水浴下聚合三小时。聚合終了,加入 0.5% 防老剂 D 酒精溶液沉淀。在  $20-30^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中烘干。

## 实验结果与讨论

### (一) 聚合条件的选择

**1. 催化剂的用量:** 在进行催化剂用量的试验时,我们首先固定一氯二乙基铝对丁二烯的重量比为 2%, 而改变 Co 的用量 5—100 ppm (按  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  中的 Co 对单体的重量比,下同)。试验结果列于表 1。由表 1 结果可以看出:(i) 转化率随着 Co 的用量增加而增大, Co 的用量大于 20 ppm 时,转化率达到 90% 以上。(ii) 高聚物的平均分子量随着 Co 的用量增加而相应地降低。

当 Co 的用量固定在 20 ppm, 而变更  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  的用量为 0.2—4% 时,则观察到:(i) 转化率随着  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  的用量增加而迅速提高,达到最高峰后则逐渐下降。这与固定  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  的用量而改变 Co 的用量时大不相同,(ii) 高聚物的平均分子量随着  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  的用量增加而降低。

在催化活性比较低的 Al:Co 克分子比的条件下,延长时间虽可提高其转化率,但提高得非常慢。例如,Co 用量为 20 ppm, Al:Co=1000,在  $20^{\circ}\text{C}$  聚合三小时,其转化率为 57%,但延长其聚合时间到 24 小时,转化率也仅仅达到 68%,由此看来 Al:Co 对催化剂的活性有一定的影响。为了验证在不同 Co 用量的情况下,是否均存在这个现象。我们固定 Co 的用量为 6, 8, 10 和 20 ppm, 而改变 Al:Co 克分子比。聚合结

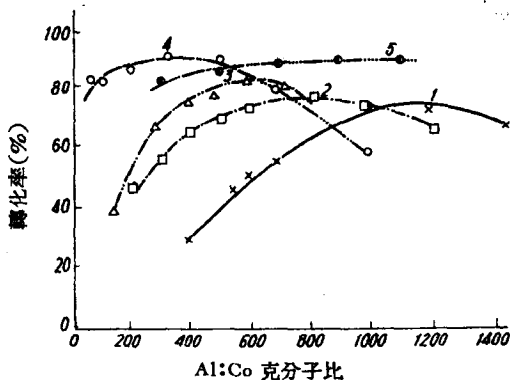


图 2 催化剂不同用量与转化率的关系

1—Co 的用量为 6ppm; 2—Co 的用量为 8ppm;  
3—Co 的用量为 10ppm; 4—Co 的用量为 20ppm;  
5—Co 的用量为 20ppm, 添加苯基- $\beta$ -萘胺 D/Co 克分子比为 50。

表 1 催化剂不同用量的聚合结果

Co 用量 (对单体重量) ppm	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl 用量 (对单体重量)%	Al/Co 克分子比	转化率 (%)	凝 胶 (%)	[η]	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$
100	2.0	100	100	0	1.60	13
80	2.0	125	100	0	1.72	14
60	2.0	167	100	0	1.82	16
40	2.0	250	98	0	2.16	21
30	2.0	330	91	0	2.64	28
20	2.0	500	89	0	3.78	51
10	2.0	1000	38	0.9	5.36	89
5	2.0	2000	10	0.3	5.00	79
20	0.2	50	3	1.3	6.00	106
20	0.3	80	83	0.6	6.48	120
20	0.4	100	82	3.2	5.52	93
20	0.8	200	86	7.6	5.24	86
20	1.2	300	88	2.1	4.80	74
20	2.0	500	88	2.4	4.12	58
20	2.8	700	78	6.0	3.96	55
20	4.0	1000	57	0.8	2.43	25

果如图 2 所示。

根据图 2 的结果来看: 不论 Co 的用量多少, 均存在上述现象, 即转化率随着 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl 的比例增加而迅速提高, 达到最高峰后, 则逐渐降低, 这与 Gippin<sup>[3,4]</sup> 研究的结果不同, 他们所得到的结果是: 转化率与 Al:Co 克分子比无关。由图 2 尚可很明显地看出: Co 的用量愈少, Al:Co 克分子比应愈大。

另一方面, 我们得到一个非常有趣的結果。在这个催化系统中加入适量的苯基-β-萘胺后, 转化率则与 Al:Co 克分子比关系不大(参看图 2 中的曲线 5)。这个结果则与 Gippin<sup>[3,4]</sup> 所得结论相似。分析其原因, 我们认为, 按照他们配制二氯化钴吡啶苯溶液的方法, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N 与 CoCl<sub>2</sub> 克分子比要大于 4。由这些试验结果表明: 苯基-β-萘胺、吡啶等胺类对这个催化剂的寿命和活性有很大的关系。

**2. 单体的浓度和聚合温度:** 在进行丁二烯苯溶液的浓度和聚合的温度对聚合行为影响的试验时, 我们固定了 Co 的用量为 20 ppm, Al:Co 克分子比为 500, 而改变丁二烯苯溶液的浓度为 5, 10, 15 和 20%, 聚合温度为 0, 10, 20, 30°C。试验结果列于表 2。

由表 2 试验结果看来: 丁二烯苯溶液的浓度和聚合温度在一般情况下, 对转化率影响不大, 而对高聚物的平均分子量的影响则比较显著。丁二烯浓度增加时, 高聚物的平均分子量则随着升高。聚合温度提高时, 高聚物的平均分子量则随着下降。这与其他类型催化剂的结果相似。

一般 Ziegler 型的催化剂在主催化剂与助催化剂的配比发生变化, 以及聚合条件变更时都会影响高聚物的链结构。但是, 钴催化剂的很大优点是聚合条件在比较大的范围内变化时, 都可得到顺-1, 4-含量高于 95% 的高聚物(参看表 3)。

表 2 不同条件聚合的結果

丁二烯苯溶液的浓度克/毫升	温 度 (°C)	时 間 (分)	轉 化 率 (%)	凝 胶 (%)	[ $\eta$ ]	$M \cdot 10^{-4}$
5	20	480	70	0.3	4.00	56
10	20	244	71	2.0	5.56	94
15	20	180	85	3.5	5.50	93
20	20	180	72	4.8	6.72	128
15	0	450	69	2.4	8.20	176
15	10	300	61	6.0	7.46	151
15	20	180	85	3.5	5.50	93
15	30	50	71	1.0	4.84	75

表 3 聚丁二烯的鏈結構

Co 用 量 ppm	Al/Co 克分子比	丁二烯的浓度 克/100 毫升	聚 合 温 度 °C	鏈 結 构 (%)		
				順-1, 4	反-1, 4	1, 2-
5	2000	15	20	97	1	2
10	1000	15	20	99	0	1
20	500	15	20	97	2	1
40	250	15	20	94	3	3
60	167	15	20	93	4	3
100	100	15	20	93	3	4
20	500	15	10	98	1	1
20	500	20	20	97	2	1
20	500	15	30	97	2	1
20	500	10	20	100	0	0
20	500	15	0	96	2	2

## (二) 聚合速度的控制

用苯作溶剂进行聚合时,其速度非常快,大家都知道,丁二烯聚合时能放出大量的热。例如,我們用体积約为 100 毫升的小聚合瓶聚合时,虽然瓶外用 20°C 水浴,瓶内用电磁搅拌器搅拌,但由于聚合速度太快内部温度还能升高到 60—70°C。温度变化太大,直接影响到高聚物的分子量分布及其物理机械性能,也給工业化带来一定的困难,因此对于如何控制鈷催化剂的聚合速度是一个重要的课题。迄今除 Долгоплекс 等<sup>[6]</sup>研究温度对聚合速度的影响外,尚未看到其他有关这方面的資料,由于聚合速度太快,聚丁二烯苯溶液的粘度大,散热慢,故用温度来控制这个催化剂的聚合速度是比较困难的,因此寻找其他方法是具有重大的意义。

用同样的聚合条件 (Co 用量为 20 ppm, Al:Co 为 500, 在 20°C 水浴中聚合三小时),在不同的溶剂中聚合。我們发现其轉化率則大不相同。在苯中聚合时,轉化率为 88%,甲苯为 58%,二甲苯为 26%,三甲苯則不能聚合。我們认为芳香烴不应有破坏催化剂的作用,可能在不同溶剂中聚合速度不同而引起的。为了进一步闡明这个問題,我們在不同溶剂中研究了聚合反应的速度,其結果如图 3。

由图 3 可以明显地看出聚合速度依下列順序遞減,苯 > 庚烷 = 环己烷 > 甲苯 > 二甲苯 > 三甲苯。

在聚合过程中内部温度的变化,除苯外在其他溶剂中温度变动范围均在 20—30℃,其波动的大小也与聚合速度成比例,在二甲苯、三甲苯中聚合时,内温度基本上可以控制在 20℃ 左右。

由上面试验结果来看,可以利用溶剂或混合溶剂来控制聚合速度。

我们发现添加苯基-β-萘胺对这个催化剂的活性和寿命有一定的影响,而这些胺类是否亦能对聚合速度有所影响是值得注意的。因此我们研究了一些胺类对聚合速度的影响,结果证明添加普通用于作为聚丁二烯橡胶的防老剂的一些胺类,如苯基-β-萘胺(防老剂 D)或 N,N'-二苯基-对苯二胺(防老剂 H)等。其聚合速度随着加入量增加而减慢。结果如图 4 所示。

从事于研究定向聚合的学者认为:含有杂原子化合物多能妨碍聚合。由我们这些试验结果表明:加入适量的胺不只是可以控制聚合速度,而且不影响转化率。

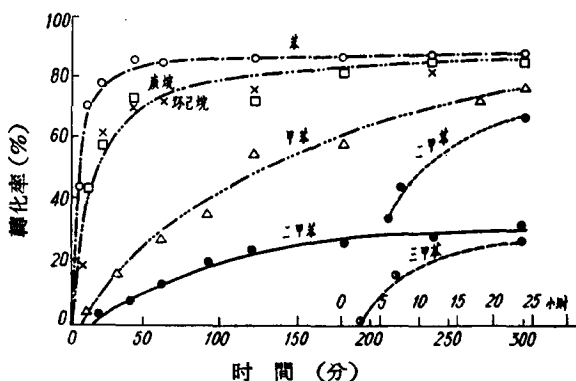


图 3 在不同溶剂中聚合时间与转化率的关系  
图中----表示时间单位为小时的坐标。

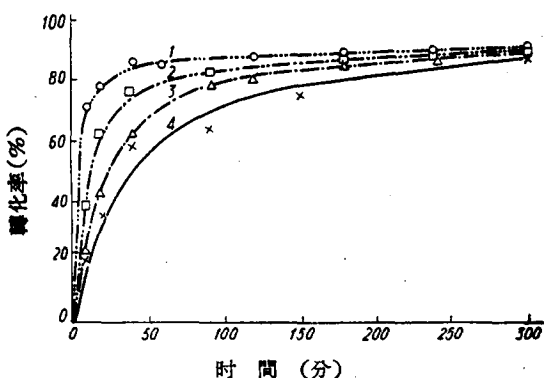


图 4 添加剂对聚合速度的影响

- 1—没有添加剂;
- 2—添加 N,N'-二苯基对苯二胺(H)为: H:Co = 45;
- 3—添加苯基-β-萘胺(D)为: D:Co = 50;
- 4—添加苯基-β-萘胺(D)为: D:Co = 100。

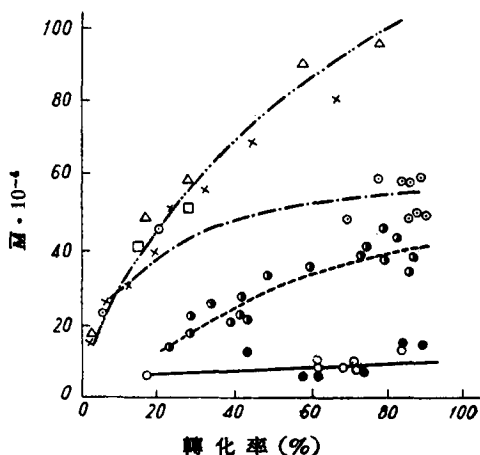


图 5 转化率与聚丁二烯平均分子量的关系  
● 庚烷 ○ 环己烷 ⊙ 苯  
△ 甲苯 × 二甲苯 □ 三甲苯  
⊙ 添加苯基-β-萘胺(苯为溶剂)

另一方面,我们研究了转化率与高聚物平均分子量的关系,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出用庚烷和环己烷等脂肪烃作溶剂时,转化率对分子量影响不大。用甲苯、二甲苯和三甲苯作溶剂时,高聚物的平均分子量随着转化率提高而逐渐增大,增大的速度是递减的。在苯溶剂中转化率小于 30% 时与其他芳香烃一样,大于 30% 时就与其他芳香烃分叉而趋于平稳,分析其原因可能是在苯中聚合速度太快,由于内部温度升高而降低分子量的缘故。当添加苯基-β-萘胺后,高聚物的平均分子量与转化率的关系介于芳香烃与脂肪烃之间。由此看来尚可利用胺类等第三种组分来调节分子量。

### (三)高聚物平均分子量的調節

高順式聚丁二烯橡胶比較硬,在加工上有一定的困难,故多与天然橡胶混炼,由上面結果来看高聚物的平均分子量比較大,因此研究如何控制聚合物平均分子量的工作显得特別重要。

**1. 应用混合溶剂:** 由上面結果可以总结:在芳香烴溶剂中聚合所得高聚物的分子量要比脂肪烴大得多。这个現象是否在不同 Al:Co 克分子比的情况下仍然存在着,为了肯定这一点,我們將 Co 的用量固定为 20 ppm,而改变 Al:Co 克分子比由 100—1100,在 20°C 水浴中聚合三小时。結果如图 6。

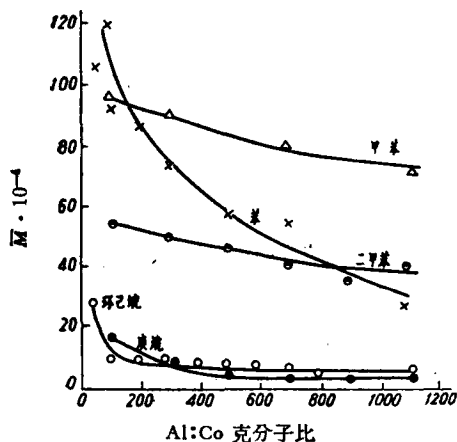


图 6 在不同溶剂中聚合 Al:Co 克分子比与高聚物平均分子量的关系

由上述概念出发,我們认为可以利用这个原理用脂肪烴和芳香烴混合溶剂来調節高聚物的平均分子量。在进行这项工作的过程中,最近 Natta<sup>[13]</sup> 发表了关于用脂肪烴和芳香烴混合溶剂可以作調節高聚物分子量的专利,但沒有任何数据。Gippin<sup>[4]</sup> 公布了用己烷与苯混合溶剂进行調節聚丁二烯分子量的一些結果,但是沒有进行过解释。

由实验結果(參看图 5)得知;在脂肪烴中聚合所得的高聚物平均分子量相差不大,因此我們选择了常用的溶剂庚烷与苯、甲苯、二甲苯和三甲苯混合进行調節高聚物的分子量試驗。試驗結果如图 7。

由图 7 可以看出:高聚物的平均分子量随着芳香烴比例增大而提高,提高的能力不一,三甲苯 > 二甲苯 > 甲苯 > 苯。分析其原因我們认为它們之間的差异主要在于  $-CH_3$  的数量,  $CH_3-$  基是推电子基团,由于推电子基团  $-CH_3$  的增加,在苯环上电子云密度就随着增大。是否由于电子云密度不同而引起的。为了寻找这个影响的原因,我們又用了电子云密集更大的萘、蒽等稠环芳香烴加入庚烷中进行聚合試驗。試驗結果(參看表 4)表明,完全符合上述規律,随着萘、蒽的用量增加,高聚物的平均分子量也相应地提高,提高的效能蒽 > 萘 > 苯。

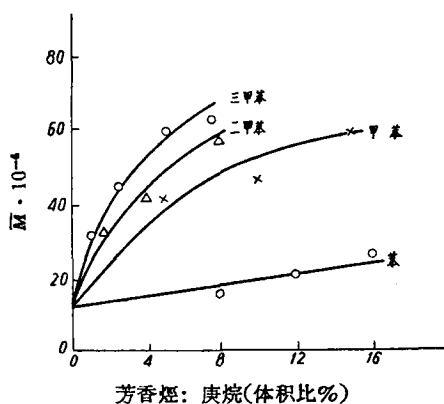


图 7 芳香烴用量与高聚物平均分子量的关系

表 4 稠環芳烴對聚合的影響

稠環芳烴	$D/V^*$ %	轉化率 %	凝膠 %	$[\eta]$	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$
純庚烷	0	73	0.5	1.57	12
萘	1.1	82	3.2	2.73	30
萘	3.5	85	3.5	3.00	35
萘	5.7	85	0.8	3.48	44
蔥	0.09	77	0.2	2.00	18
蔥	0.11	76	0	2.20	21
蔥	0.17	76	1.0	2.43	27

\*  $D/V =$  稠環芳烴在庚烷混合溶劑中所占的體積%

$(C_2H_5)_2AlCl$  呈缺電子的性質，它可能與芳香烴形成分子絡合物。為了證明這個看法，我們用光譜研究了這些芳香烴在庚烷溶劑中與  $(C_2H_5)_2AlCl$  作用後的光譜定性曲線。試驗結果（參看圖 8—9）表明：芳香烴與  $(C_2H_5)_2AlCl$  作用後則產生新的峯。其特徵譜帶的位置移向長波，其移動大小順序：三甲苯 > 甲苯 > 苯。蔥 > 萘 > 苯。完全符合光譜移動的規律。

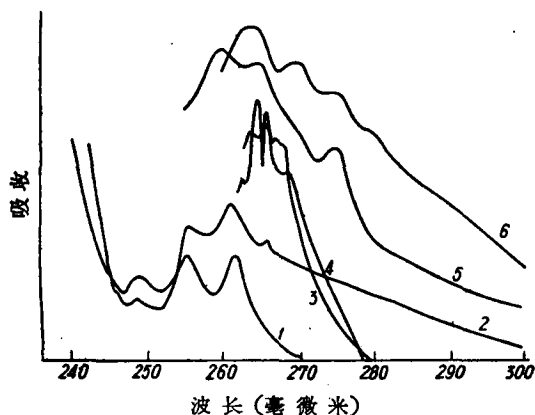


圖 8 芳香烴和芳香烴 +  $(C_2H_5)_2AlCl$  在庚烷溶劑中的定性曲線

1—苯；2—苯 +  $(C_2H_5)_2AlCl$ ；3—甲苯；  
4—甲苯 +  $(C_2H_5)_2AlCl$ ；5—三甲苯；6—  
三甲苯 +  $(C_2H_5)_2AlCl$ 。

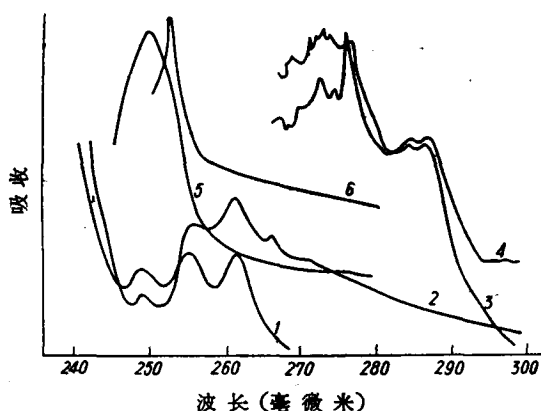


圖 9 稠環芳烴與稠環芳烴 +  $(C_2H_5)_2AlCl$  在庚烷溶劑中的定性曲線

1—萘；2—萘 +  $(C_2H_5)_2AlCl$ ；3—蔥；  
4—蔥 +  $(C_2H_5)_2AlCl$ ；5—蔥；6—蔥  
+  $(C_2H_5)_2AlCl$ 。

由上面實驗事實來看，芳香烴是能與一氯二乙基鋁形成分子絡合物。從絡合物的結合能來考慮其穩定程度的大小應為：三甲苯 > 二甲苯 > 甲苯 > 苯。蔥 > 萘 > 苯。分子絡合物的穩定程度直接影響到一氯二乙基鋁與二氯化鈷四吡啶絡合物形成活性中心的速度，而活性中心產生的速度又影響到聚合的速度和聚合物的平均分子量。由此則可解釋上述試驗結果。

**2. 添加胺類：**上面試驗結果表明，用苯基- $\beta$ -萘胺，N, N'-二苯基對苯二胺加入聚合體系中既能減慢其聚合速度（參看圖 4），又能降低高聚合物分子量隨着轉化率升高而增大的幅度（參看圖 5），因之不難設想，可以用來調節高聚合物的分子量。試驗結果如圖 10

所示。

由图 10 中的結果可以明显地看出：高聚物的平均分子量随着胺类的用量增加而相应地降低，其降低的能力与給电子的能力成比例，如 N, N'-二苯基对苯二胺，由于其中有二个給电子的 N 原子，故其能力約等于苯基- $\beta$ -萘胺的二倍。

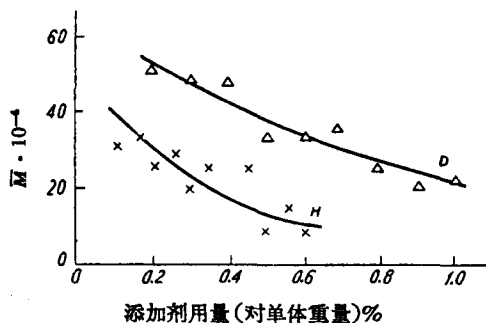


图 10 添加剂用量与高聚物平均分子量的关系  
D——苯基- $\beta$ -萘胺 H——N,N'-二苯基对苯二胺

結果如表 5。

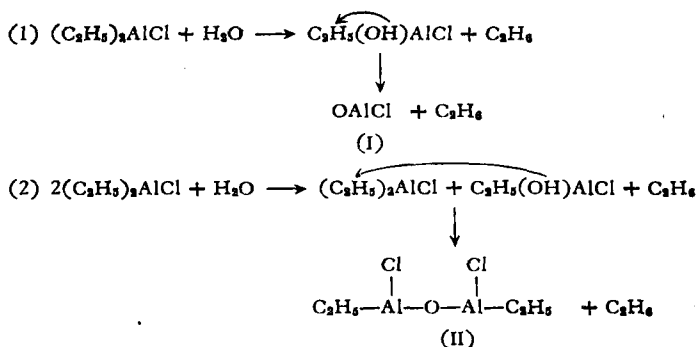
表 5 H<sub>2</sub>O 量对聚合的影响

$\frac{\text{H}_2\text{O}}{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}}$	轉 化 率 %	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-4}$
0.03	65	2.04	19
0.10	95	3.67	48
0.25	90	3.98	55
0.41	90	4.37	64
0.50	85	4.87	76
0.75	70	5.05	81
1.00	55	2.85	32
1.20	少量	—	—

由表 5 可以很明显地看出；高聚物的平均分子量随着 H<sub>2</sub>O 量增加而迅速地提高。影响非常灵敏。由这些試驗結果指出；可以用調节体系中 H<sub>2</sub>O 的含量来控制高聚物的平均分子量。

值得研究的是：H<sub>2</sub>O 怎样起作用。謝洪泉等<sup>[4]</sup>研究了 H<sub>2</sub>O 对 TiI<sub>4</sub>-(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al 体系聚合丁二烯的影响。由他們試驗結果指出：H<sub>2</sub>O 仅仅起破坏 (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al 作用的效果。而对这个催化体系則大不相同了。在 H<sub>2</sub>O 量較低的情况下，轉化率与高聚物平均分子量都比較低。若由 H<sub>2</sub>O 量与高聚物平均分子量的关系外推。当 H<sub>2</sub>O 量等于零时，高聚物的平均分子量极小。再从最近 Gippin<sup>[4]</sup>所发表的数据来看。这个催化剂若无 H<sub>2</sub>O 存在的条件下，轉化率等于零。由这些实验事实，有理由可以认为 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl 不能与 CoCl<sub>2</sub> · 4C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 形成活性中心。

关于 H<sub>2</sub>O 在这个催化体系中所起的作用，我們认为可能是通过与 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl 按下式反应后的产物。



由表 5 的試驗数据来看; 活性比較高的  $\text{H}_2\text{O}:\text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{AlCl}$  是在 0.1 到 0.5 之間。其水解产物应是 (II)。那么活性中心是否由 (II) 与  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  形成的。我們认为数据尚不够充分。要明确这个問題, 尚須进一步加以研究。

綜观上面試驗結果: 我們成功地利用了混合溶剂和添加常用于聚丁二烯的防老剂等方法。控制聚合速度和調节高聚物的平均分子量。值得注意的是: 这些試剂, 特别是含有氮的胺类, 对高聚物鏈結構有否影响。經我們研究結果(參看表 6) 得知: 上述各种脂肪烴

表 6 溶剂和添加剂对聚丁二烯鏈結構的影响

溶 剂	添 加 剂	鏈 結 构 %		
		順-1, 4-	反-1, 4-	1, 2-
苯	0	97	2	1
甲 苯	0	97	2	1
二 甲 苯	0	96	2	2
三 甲 苯	0	96	3	1
苯	苯基-β-萘胺	97	2	1
苯	N, N'二苯基对苯二胺	96	2	2
庚 烷	0	97	2	1
庚 烷	苯	97	2	1
庚 烷	甲 苯	97	2	1
庚 烷	二 甲 苯	97	2	1
庚 烷	三 甲 苯	98	1	1
庚 烷	萘	97	2	1
庚 烷	蒽	97	2	1

和芳香烴等溶剂对高聚物的鏈結構沒有影响。胺类在适当的用量范围内也沒有多大的影响。順-1, 4-式含量均在 95% 以上。

## 总 結

(1) 研究了在可溶性  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  催化体系中丁二烯的聚合条件, 发现在  $20^\circ\text{C}$  水浴中聚合三小时的情况下, Co 用量为 20 ppm, Al:Co 克分子比为 500 时, 其轉化率就达 90%, 当 Co 的用量降低时, Al:Co 克分子比应随着增加。高聚物的順-1, 4 結構含量一般在 95% 左右。

(2) 明确了添加芳香烴,  $\text{H}_2\text{O}$  和一些胺类化合物可控制这一催化剂的活性和聚合速

度。

(3) 利用混合溶剂和添加第三组分(如胺类等)等方法,在适当的用量范围内,既不改变高聚物的鏈结构和轉化率,又能調节高聚物的平均分子量。

## 摘 要

本文研究了催化剂的用量、单体的浓度、聚合温度等聚合条件对聚丁二烯的轉化率、分子量以及鏈结构的影响。試驗結果表明:这个催化剂的特点是催化剂用量极少,1,4-順式含量高而且稳定,聚合速度太快,高聚物的分子量过大,因此进一步研究了聚合速度的控制和高聚物分子量的調节。已得到的結果是:(1)在不同溶剂中聚合的速度相差甚大。其快慢的順序是,苯>甲苯>二甲苯>三甲苯。(2)添加一些如苯基- $\beta$ -萘胺、N,N'-二苯基对苯二胺等胺类,既可減慢聚合速度,又能降低高聚物的分子量。(3)調节体系中水分的含量,控制高聚物的分子量。(4)利用二种溶剂混合的不同比例,調节高聚物的分子量。(5)加入少量的萘、蒽等稠环芳烴于庚烷溶剂中,則大大提高高聚物的分子量。对上述結果进行了討論。

**致謝:** 在研究过程中承欧阳均先生提出許多寶貴意見,特在此致謝。

## 参 考 文 献

- [1] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Crose, *Chim. Ind.* **43**, 625 (1961).
- [2] C. Longiave, R. Castelli, M. Ferrarise, *Chim. Ind.* **44**, 725 (1962).
- [3] M. Gippin, *Can. Chem. Processing*, **46**, (4) 46 (1962).
- [4] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1**, March 32 (1962).
- [5] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, *Высокомол. Соед.* **4**, 1000 (1962).
- [6] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *Д.А.Н. СССР* **145**, 1285 (1962).
- [7] В. А. Гречамовский, Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, Д. Е. Стерезнат, Б. К. Хренникова, *Д.А.Н. СССР* **144**, 792 (1962).
- [8] F. Reizenstein, *Z. Anorg. Chem.* **11**, 254 (1895).
- [9] 席时权等, 尙未发表的工作。
- [10] A. V. Grosse, *J. Org. Chem.* **5**, 106 (1940).
- [11] A. Weissberger, E. S. Proskauer, "*Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*", Interscience, New York, 1955.
- [12] 謝洪泉等, *化学通报*, **7**, 430 (1962).
- [13] G. Natta, *Rubber Abstr.* **39**, (6) 295 (1961).
- [14] 謝洪泉等, 尙未发表的工作。

## 报告会上的討論

林尙安: 1. 对催化机理中間絡合物會有几种設想?

2. 水的存在对催化剂作用有什么影响? 在无鈷化合物存在时, 水对有机鋁化合物能否也可組成催化聚合的体系?

3.  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}$  中吡啶的穩定性对催化作用如何估計?

唐学明: 1. 會有 2—3 种設想, 由于数据有些互相矛盾, 尙須进一步加以研究。

2. 水的存在对催化剂活性影响甚大, 参看表 5。 在无鈷化合物存在下, 水对有机鋁化合物不能組成定向催化聚合的体系。如果有  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  存在, 可以組成无規聚合催化剂, 但凝膠非常多。

3. 吡啶等絡合剂对催化影响很大, 可詳細参看第 II 报。

## SYNTHESIS OF *CIS*-1,4-POLYBUTADIENE WITH SOLUBLE CATALYSTS

### I. $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ CATALYST

TONG HSÜEN-MING, YANG CHAO-HSIUNG AND CHAO SHAN-KONG

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

#### ABSTRACT

The effects of the catalyst concentration, the monomer concentration and the polymerization temperature on the conversion, average molecular weight and microstructure of the polybutadienes obtained have been studied. Results showed that the characteristics of this catalyst system are the extremely low requirement of catalyst and the high and rather constant *cis*-1,4-content of the polymer. The rate of polymerization is, however, too fast and the molecular weight of the polymer too high. Further studies aimed at controlling the polymerization rate and regulating the molecular weight of the polymers showed: (1) The rate of polymerization varies greatly with the solvents, the order of which being benzene > toluene > xylene > mesitylene. (2) Addition of phenyl- $\beta$ -naphthylamine or *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylene diamine lowers both the rate of polymerisation and the molecular weight of the polymer. (3) The molecular weight of the polymer can be regulated by controlling the water content in the system. (4) The molecular weight of the polymer can also be regulated by varying the ratio of the two components of a mixed solvent. (5) Addition of small amount of polynuclear hydrocarbons, such as naphthalene or anthracene to the heptane polymerization solution raised the molecular weight of the polymer to a considerable extent. The above results were discussed.