

烷基硼——不飽和化合物聚合反應的催化劑*

Г. С. Колесников

Ziegler 用三乙基鋁為催化劑使乙烯聚合的工作是衆所周知的，這樣，乙烯就可以不用壓力而進行聚合。還在 Ziegler 工作以前，人們認為乙烯是屬於不容易聚合的不飽和化合物之類，因此新的催化劑既然可以使乙烯進行聚合，那麼似乎也可以用來引發其他易於聚合的單體。但是像丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯這類單體在有三乙基鋁存在時並不聚合，在苯乙烯的情況下雖有聚合反應發生，但究竟是三乙基鋁的作用呢？還是四氯化鈦的作用還弄不清，因為苯乙烯在只有四氯化鈦存在時也很容易進行聚合。

三乙基鋁對於丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯為什麼沒有催化聚合作用，這可能是由於三乙基鋁與丙烯腈(或甲基丙烯酸甲酯)形成了絡合物，丙烯腈分子中氮原子的一對電子(或甲基丙烯酸甲酯分子中氧原子的一對電子)與鋁原子形成配價鍵。

這類絡合物可能是穩定的，甚至在有活化劑(四氯化鈦)存在時也不能再起聚合的催化作用。

可以假設其他具有與鋁原子相同的外殼電子結構的元素即 S^2 , P^1 (鋁原子為 $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^1$)，結構的元素，也應該具有與鋁相同的催化作用。作者曾試採用烷基硼為不飽和化合物聚合反應的催化劑。大家知道氟化硼可用來做為以醇類使芳香族化合物烷基化作用的催化劑，可以假設含氧化合物與硼，生成絡合物(氮原子也相同)的趨勢不大，因此含硼化合物的催化劑的活性不會失掉，或者也只能失去很小一部活性。

作者曾證明下列烷基硼如三乙基硼，三丁基硼，三異丁基硼，三己基硼，三辛基硼等是甲基丙烯酸甲酯的聚合催化劑。曾經仔細地研究了三丁基硼及三異丁基硼的催化作用。證明除甲基丙烯酸甲酯以外，三丁基硼可以使苯乙烯，苯乙烯的烷氧基衍生物，氯乙烯及乙烯進行聚合；丙烯腈聚合的收率不高，不超過 6%。

在乙烯的情況下聚合反應必需在 50 大氣壓以上進行，在 50 大氣壓以下聚合反應不進行。三異丁基硼的催化作用與三丁基硼相似，但是有它存在時聚乙烯的收率較低，而聚丙烯腈的收率却較高(~20%)。

作者們曾確定三丁基硼可以做為苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯在本體中或溶液中聚合的催化劑。為了確定甲基丙烯酸甲酯在三丁基硼存在下的本體聚合的主要規律，曾研究了各種因素對聚合過程的影響。聚合反應在膨脹計中進行，根據反應物體積的收縮做為反應進度的指標。為了計算聚合物的收率，作者們採用了 Schulz 及 Harborth 的數據，Schulz 及 Harborth 在各種不同溫度下測定了甲基丙烯酸甲酯在全部轉化為聚合體時體積的變化，並證明聚合體的生成量與甲基丙烯酸甲酯單體體積的收縮成直線關係。反應完畢後打破膨脹計，取出聚合體，溶於二氯乙烷並用甲醇重沉澱，重新沉澱的聚合物用來在 20° 時於二氯甲烷中測其特性粘數。

根據上述實驗結果，計算了甲基丙烯酸甲酯做為一級反應的聚合速度常數。

第一組實驗，研究了溫度對聚合反應速度的影響，催化劑用量恆定為單體的 0.10 克分子%。這組實驗數據見表 1—5 及圖 1。

30° , 40° , 50° , 60° , 70° ，時反應速度常數的平均值為 1.14×10^{-5} , 3.63×10^{-5} , 5.82×10^{-5} , 14.8×10^{-5} , 23.1×10^{-5} 秒 $^{-1}$ 。根據上面實驗計算的反應活化能為 15500 ± 500 卡/克分子，方

* 本文係 Колесников 教授於 1958 年 10 月在中國科學院化學研究所所做學術報告。

表 1. 30° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.10 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
2400	2.83	1.19	16200	15.79	1.06
3600	4.25	1.20	17700	17.00	1.05
4500	5.67	1.29	19800	18.41	1.03
5700	7.21	1.32	21300	19.83	1.04
8100	8.50	1.10	22500	21.24	1.06
9300	10.04	1.14	23700	22.66	1.08
10800	11.33	1.12	24900	24.08	1.11
12660	12.75	1.08	26700	26.91	1.17
13800	14.16	1.11	33900	35.45	1.29

表 2. 40° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.10 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
2400	7.86	3.40	6000	20.22	3.76
3600	11.90	3.52	7200	23.12	3.65
4800	16.81	3.83			

表 3. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.10 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
900	5.20	5.96	3900	19.69	5.62
1500	8.79	6.11	4500	23.08	5.83
2100	11.64	5.91	5100	25.43	5.75
2700	14.49	5.78	5700	28.45	5.88
3600	17.88	5.48	6300	31.09	5.91

表 4. 60° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.10 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
600	7.70	13.3	1800	24.59	15.7
900	12.84	15.2	2100	26.30	14.6
1200	17.10	15.6	2400	29.50	14.6
1500	19.25	14.2	2700	33.79	15.3

表 5. 70° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應
(三丁基硼用量為 0.10 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
600	12.62	22.4	1500	30.27	24.0
900	19.16	23.7	1800	32.35	21.7
1200	24.69	23.6			

程式的係數*為 1.96×10^6 。在 30° 到 70° 之間的溫度係數為 2.1。

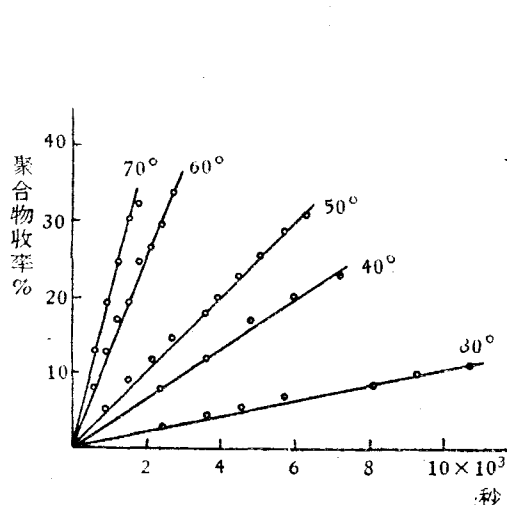


圖 1.

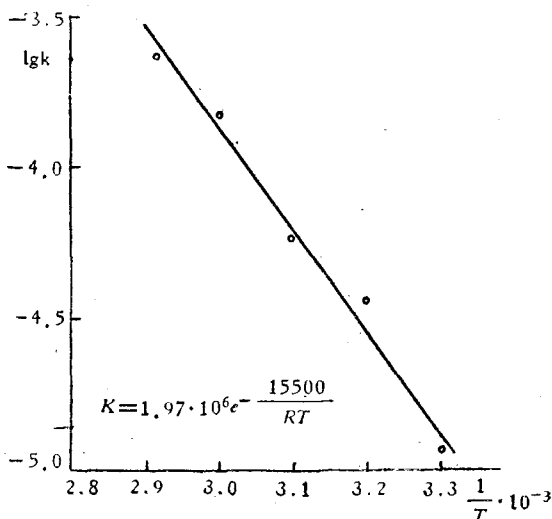


圖 2.

為了明確在三丁基硼存在下催化劑濃度對甲基丙烯酸甲酯聚合速度的影響，進行了二組實驗，一組在 30°，另一組在 50°。實驗結果見表 1, 3, 6—11。

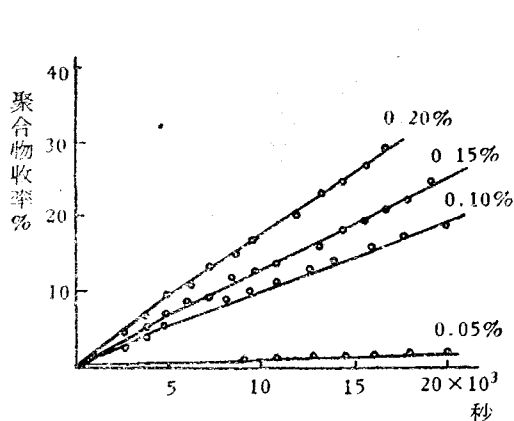


圖 3.

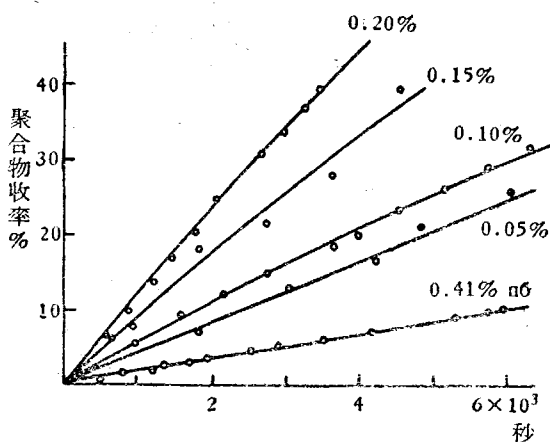


圖 4.

在 30° 時及三丁基硼的濃度為 0.05, 0.10, 0.15 及 0.2 克分子 % 時的速度常數平均值為 $0.11 \cdot 10^{-5}$, $1.14 \cdot 10^{-5}$, $1.41 \cdot 10^{-5}$ 及 $1.96 \cdot 10^{-5} \text{ 秒}^{-1}$ 。50° 時的相應數據為 $4.82 \cdot 10^{-5}$, $5.82 \cdot 10^{-5}$,

* $K = AZe^{-\frac{E}{RT}}$ ，此處係數係指 AZ 而言(譯者註)。

$9.30 \cdot 10^{-5}$ 及 $12.3 \cdot 10^{-5}$ 秒 $^{-1}$ 。結果證明聚合反應速度常數與催化劑濃度成正比。

從實驗證明,可能與催化反應同時進行的甲基丙烯酸甲酯的熱聚合反應是可以忽略不計的,因為在 50° 時純粹的熱聚合反應經過 5 小時 40 分鐘只進行了 0.84%。

爲了比較三丁基硼與其他引發劑如過氧化苯甲酰的催化活性,可以引用 Schulz 及 Harborth 關於甲基丙烯酸甲酯在 50° 時,有 0.41 克分子%(1 重量%)過氧化苯甲酰存在時聚合反應的數據,這個實驗是在膨脹計中進行的。根據 Schulz 及 Harborth 的數據我們按一級反應計算了反應速度常數。反應速度的平均值爲 1.87×10^{-5} 秒 $^{-1}$ 。

從比較在 50° 時用三丁基硼和用過氧化苯甲酰作爲催化劑時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應速度常數可以看出,當三丁基硼的濃度爲 0.05 克分子%時反應速度常數比用過氧化苯甲酰的濃度爲 0.41 克分子%時的反應速度常數大 2.5 倍,此時過氧化苯甲酰的濃度 8 倍於三丁基硼。可以認爲,作爲甲基丙烯酸甲酯聚合催化劑的三丁基硼的活性比過氧化苯甲酰大 20 倍。

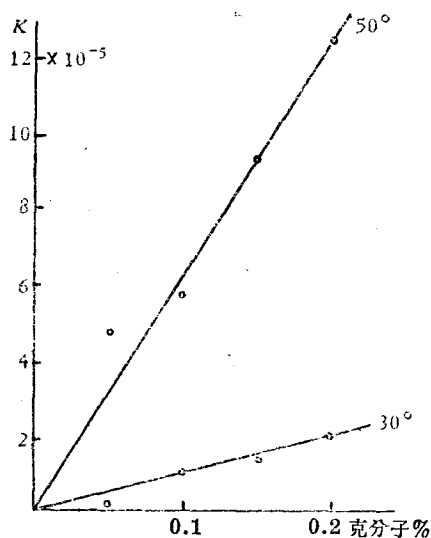


圖 5.

用三丁基硼爲催化劑所得到的聚甲基丙烯酸甲酯在 20° 時溶於二氯乙烷中並測量了特性粘

表 6. 30° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量爲 0.05 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5$ 秒 $^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5$ 秒 $^{-1}$
9000	1.30	0.14	19800	1.84	0.10
10800	1.44	0.14	21600	1.96	0.09
12600	1.57	0.13	23400	2.09	0.09
14400	1.57	0.11	25200	2.22	0.09
16200	1.62	0.10	32400	2.88	0.09
18000	1.70	0.09	36000	3.40	0.09

表 7. 30° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量爲 0.15 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5$ 秒 $^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5$ 秒 $^{-1}$
2400	3.32	1.38	13200	16.14	1.33
3600	4.74	1.36	14400	17.81	1.36
4800	6.78	1.47	15600	19.23	1.37
6000	8.54	1.48	16800	20.64	1.38
7200	9.10	1.32	18000	22.53	1.42
8400	11.80	1.50	19200	24.72	1.48
9600	12.27	1.37	20400	27.04	1.55
10800	13.39	1.33			

表 8. 30° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.2 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
1200	2.25	1.90	9600	16.87	1.93
2400	4.51	1.92	12000	20.06	1.92
3600	6.74	1.93	13200	22.96	1.98
4800	9.44	2.06	14400	24.68	1.97
6000	10.82	1.90	15600	26.44	1.97
7200	13.48	2.02	16800	29.27	2.06
8400	14.64	1.89			

表 9. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.05 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
1800	7.23	4.17	4800	21.64	5.08
3000	13.38	4.78	6000	25.76	4.97
4200	16.47	4.28	7200	32.99	5.56

表 10. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.15 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
900	7.14	8.24	3600	26.88	8.71
1800	16.89	10.27	4500	38.65	10.86
2700	20.36	8.44			

表 11. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應

(三丁基硼用量為 0.20 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
600	6.03	10.32	2100	23.91	13.01
900	9.83	11.49	2700	30.22	13.32
1200	13.38	11.94	3000	32.74	13.23
1500	16.18	11.76	3300	35.84	13.46
1800	19.69	12.18	3480	38.65	14.04

度。利用特性粘度的數據，計算了聚甲基丙烯酸甲酯的分子量。數據見表 13。

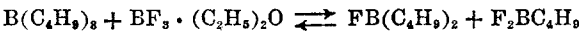
從表 13 可以看出，當增加催化劑的濃度時，聚甲基丙烯酸甲酯的特性粘度及分子量都減小。溫度升高時分子量也減小（當催化劑濃度不變時）。以三丁基硼為催化劑所得到的聚甲基丙烯酸甲酯的分子量可達 7,000,000。

前面曾經指出，在三丁基硼存在時丙烯腈不易聚合，其產率不超過 6%。但是在丙烯腈中加入三丁基硼與三氟化硼-乙醚的混合物時，聚合反應可達 82%。由於三丁基硼與三氟化硼-乙醚

表 12. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應
(三丁基硼用量為 0.41 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
240	0.54	2.11	2520	4.75	1.94
480	0.77	1.58	2880	5.20	1.86
780	1.49	1.92	3480	6.27	1.87
1200	2.17	1.82	4080	7.27	1.84
1320	2.58	1.94	5280	9.33	1.86
1680	3.03	1.81	5700	10.24	1.89
1920	3.50	1.83	5880	10.38	1.89

混合時不出現混濁及其他顏色，同時三氟化硼對丙烯腈並不是聚合催化劑，因此可以推測當三丁基硼與三氟化硼-乙醚混合時發生如下反應：



反應產物具有催化聚合的作用。

為了驗證這個推測，作者們曾經合成了二氟丁基硼，並在後者存在下進行了丙烯腈的聚合。發現在 70°C 時催化劑濃度為 0.20 克分子%，在二甲苯中進行丙烯腈的聚合時，反應進行 2 小時後，產率已達 31.2%，而使用三丁基硼為催化劑時，在同樣時間內產率却不超過 5.3%。如此，可以認為二氟丁基硼是丙烯腈聚合反應的催化劑。而當三丁基硼與氟化硼-乙醚相互作用時是否能生成二氟丁基硼，這是個未解決的問題，一氟二丁基硼是否具有催化作用，也還不清楚。

二氟丁基硼也是苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯，丁二烯的聚合催化劑。

為了明瞭烷基硼化合物結構和烷基的大小對催化活性的影響，作者們合成了三正己基硼，三

表 13. 聚甲基丙烯酸甲酯的特性粘度及分子量

聚 合 條 件		[η]	聚甲基丙烯酸 甲酯的分子量
溫 度 °C	催化劑濃度 克分子%		
30	0.05	14.5	7000000
	0.10	7.80	3200000
	0.15	5.15	1900000
	0.20	1.90	560000
50	0.05	1.50	400000
	0.10	1.10	280000
	0.15	0.80	190000
30	0.10	7.80	3200000
40		3.12	1000000
50		1.10	280000
70		0.50	104000

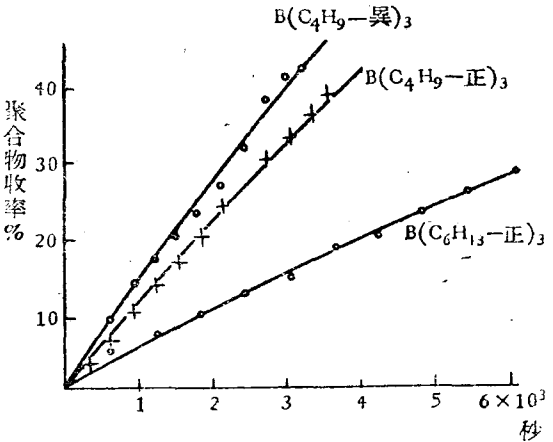


圖 6.

正辛基硼，三異丁基硼及三叔丁基硼，同時進行了有這些催化劑存在時，甲基丙烯酸甲酯及丙烯腈的聚合反應。

甲基丙烯酸甲酯在有 0.20 克分子% 三正己基硼，三正辛基硼及三異丁基硼存在時的本體聚合反應的結果列於表 14, 15, 16 中。

在 50°C 時有 0.20 克分子% 三烷基硼存在下，甲基丙烯酸甲酯聚合反應速度常數的平均值

表 14. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應
(三己基硼用量為 0.20 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
900	7.27	8.34	3600	22.79	7.18
1800	12.97	7.71	4500	27.75	7.23
2700	17.75	7.24	5400	35.26	8.06

表 15. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應
(三辛基硼用量為 0.20 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
900	7.27	8.34	4500	27.70	7.21
1800	14.16	8.48	5400	35.47	8.12
3600	23.00	7.27			

表 16. 50° 時甲基丙烯酸甲酯的聚合反應
(三異丁基硼用量為 0.20 克分子%)

反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$	反應時間 秒	聚 合 物 產 率 %	反 應 速 度 常 數 $K_1 \cdot 10^5 \text{ 秒}^{-1}$
600	8.96	15.6	2100	26.51	14.7
900	14.37	17.3	2400	31.42	15.7
1200	16.93	15.5	2700	37.70	17.5
1500	20.19	15.0	3000	41.16	17.7
1800	22.75	14.3	3180	42.36	17.3

分別為：三正己基硼—— $7.63 \cdot 10^{-5}$ /秒，三正辛基硼—— $7.88 \cdot 10^{-5}$ /秒，三異丁基硼 $16.1 \cdot 10^{-5}$ /秒。在相同情況下用三正丁基硼為催化劑時，聚合反應速度常數為 $12.5 \cdot 10^{-5}$ /秒。

比較上述結果可以看出在甲基丙烯酸甲酯的本體聚合時，烷基硼催化劑的烷基越大時催化活性越小。烷基的支鏈却相反地增加三烷基硼的催化活性，三異丁基硼比三正丁基硼的聚合催化活性大。

烷基支鏈對於三烷基硼的催化活性在丙烯腈於 70° 在甲苯中的聚合反應情況中有與上面所述相同的影響。經過 2 小時以後聚丙烯腈的收率在三正丁基硼的情況下為 5—6%，在三異丁基硼的情況下為 22.7%，在三叔丁基硼的情況下為 41.0%。

根據上述結果，作者們使用三丁基硼為聚合催化劑，進行了製取乙烯與其他不飽和化合物的共聚物的試探。按照這一目的，作者們按下列方法進行了一些實驗。在 0.5 升不銹鋼的旋轉式高壓釜中加入 100 毫升乾燥甲苯，1.72 克三丁基硼和 0.164 克分子液體單體，此後用壓縮機將乙烯壓入高壓釜到 100 氣壓時為止。在室溫下攪拌 3 小時。壓力在 10—15 分鐘內降到 40—50 大氣壓；以後溫度升到 50°C，在此溫度下保持 2 小時，於是停止加熱，過夜。將高壓釜內物質用甲醇稀釋，用水洗滌，用蒸氣蒸餾，趕掉溶劑及未反應的單體，在 50° 時將共聚物乾燥並進行重沉澱。在乙烯與甲基丙烯酸甲酯，苯乙烯及醋酸乙烯的情況下共聚物在二氯乙烷中用甲醇重沉澱，在與丙烯腈的共聚情況下，共聚物在二甲基甲酰胺的溶液中進行重沉澱。結果列於表 17 中：

表 17. 乙烯的共聚合體

單 體	共聚物的元素組成			共聚物的組成		玻璃化溫度 °C
	C	H	N	乙 烯	第二單體	
甲基丙烯酸甲酯.....	64.25	8.75		41.5	58.5	20
	64.23	8.79				
苯乙烯.....	91.62	8.11				
	91.18	8.50		29.0	71.0	75—78
丙烯腈.....			20.53	35.0	65.0	100—105
			20.43			
醋酸乙烯.....	80.24	10.68		93.2	6.8	—
	81.21	10.77				

作者們曾經確定三丁基硼可以作為不飽和化合物乳液聚合的催化劑。並發現在 40°C 時，有 0.86 克分子 % 三丁基硼存在下，苯乙烯聚合反應進行 3 小時後產率可達 92—94%。在 40°C，0.49 克分子 % 催化劑存在時，甲基丙烯酸甲酯在 1—2 小時內聚合反應進行了 78—81%。在 50°C，催化劑為 1.6 克分子 % 時聚丙烯腈的收率比聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯為低，反應經過 9 小時僅收率僅為 35—37%。乳液聚合反應仍在繼續進行中。

因而可以指出，硼的烷基化合物為各種不飽和化合物的聚合催化劑，同時可用來在較低壓力下製備乙烯與其他單體的共聚物。

[胡亞東譯]