

綜 述

## 丁二烯的順-1,4 聚合

謝 洪 泉

(中国科学院应用化学研究所)

丁二烯可通过 1,4 加成或 1,2 加成进行聚合。1,4 加成可能生成順-1,4 鏈节,也可能生成反-1,4 鏈节; 1,2 加成則可能形成全同立构或間同立构的聚合物。一般游离基或离子型聚合的产物多半为包含各种鏈节的无規聚合物(見表 1)。例如用鈉或鉀聚合的含 1,2 鏈节較多<sup>[1]</sup>, 乳液聚合的含反-1,4 鏈节較多<sup>[1]</sup>, 用鋰或烷基鋰聚合的含有大致相等的順-1,4 及反-1,4 鏈节以及 10% 的 1,2 鏈节<sup>[2]</sup>, 阳离子型聚合的則不飽和度显著降低,

表 1 一般游离基或离子型聚合丁二烯所得产物的结构

催 化 剂	順-1,4	反-1,4	1,2
Na <sup>[1]</sup>	10	25	65
K <sup>[1]</sup>	15	40	45
Li(LiR) <sup>[2]</sup>	42	48	10
游离基 <sup>[1]</sup> (乳液)	13	70	17
SnCl <sub>4</sub> <sup>[3]</sup>	—	28	8
AlCl <sub>3</sub> <sup>[3]</sup>	—	22	7

表 2 四种立体规整结构的聚丁二烯的性质<sup>[4]</sup>

立 体 结 构	熔 点, °C	密 度	恆等周期, 埃
反-1,4 (99—100%)	145	{ 0.97 (型 1) 0.93 (型 2)	4.85 4.65
順-1,4 (98—99%)	2	1.01	8.6
1,2 (99% 全同立构)	126	0.96	6.5
1,2 (98% 間同立构)	156	0.96	5.14

表 3 合成四种立体规整结构的聚丁二烯的定向聚合催化剂

順-1,4 聚合物	反-1,4 聚合物	全同-1,2 聚合物	間同-1,2 聚合物
R <sub>3</sub> Al-TiI <sub>4</sub> <sup>[5]</sup>	R <sub>3</sub> Al-VCl <sub>4</sub> <sup>[9]</sup>	R <sub>3</sub> Al-Cr(AcAc) <sub>3</sub> <sup>*[10]</sup> (Al/Cr = 10)	R <sub>3</sub> Al-V(AcAc) <sub>3</sub> <sup>*[9]</sup>
RLi-TiBr <sub>4</sub> <sup>[6]</sup>	R <sub>3</sub> Al-VOC <sub>13</sub> <sup>[9]</sup>	R <sub>3</sub> Al-Cr(CNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> <sup>[10]</sup>	R <sub>3</sub> Al-MoO <sub>2</sub> (OR) <sub>2</sub>
R <sub>2</sub> AlCl-C <sub>6</sub> O 化合物 <sup>[7]</sup>	R <sub>3</sub> Al-VCl <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>		R <sub>3</sub> Al-Cr(AcAc) <sub>3</sub> <sup>*[10]</sup> (Al/Cr = 2)
R <sub>3</sub> Al-BF <sub>3</sub> -环烷酸鋰 <sup>[11]</sup> CoCl <sub>2</sub> -AlCl <sub>3</sub> -噻吩 <sup>[12]</sup> 等			R <sub>3</sub> Al-Co 化合物 <sup>[11]</sup>

\* AcAc 代表乙酰基丙酮。

余下的主要为反-1,4 及 1,2 鏈节<sup>[3]</sup>。自从应用了定向聚合方法以来,基本上属于单纯一种结构的聚丁二烯已成功地得到了合成。用不同的定向聚合催化剂可以得到四种不同立体規整结构的聚合物。它们的性质及所用的一些催化剂列于表 2 及表 3 中。反-1,4、全同-1,2 及間同-1,2 聚丁二烯的熔点较高<sup>[4]</sup>,在一般温度下不具有弹性。順-1,4 聚丁二烯則相反,它的熔点稍高于 0°C,是很好的弹性体,具有良好的动态性质。用順-1,4 聚丁二烯制得的硫化橡皮具有耐磨、耐低温、高回弹性、低累积热等优异的物理机械性能<sup>[13]</sup>,特别适合于制造輪胎等用途。近年来,世界各国在合成順-1,4 聚丁二烯的工业化方面发展得很快<sup>[4]</sup>,与此同时,丁二烯順-1,4 聚合的研究工作也蓬勃地开展起来。

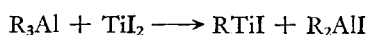
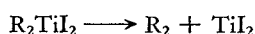
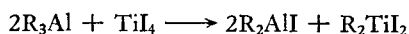
现将近年来有关丁二烯順-1,4 聚合的研究工作按催化剂的性质不同总结如下。

## 一、非均相 Ziegler 型催化剂

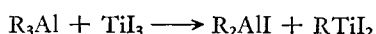
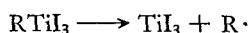
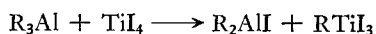
### 1. 以钛化合物为基础的催化剂

(a)  $TiI_4-i-Bu_3Al$  催化体系: 最早报导能使丁二烯进行順-1,4 聚合的催化剂是四碘化钛-三异丁基铝<sup>[5]</sup>。美国 Phillips 石油公司已利用这种催化剂进行工业生产。Franke<sup>[15]</sup>曾簡略地提到过这一体系的几个聚合条件,而有关这方面的較詳細的内容則很少报导。任守經及李斌才<sup>[16]</sup>报导了这一体系的聚合条件,指出聚合活性取决于铝钛克分子比及聚合温度。随四碘化钛用量的不同,活性的铝钛克分子比范围也随着改变。产物分子量取决于四碘化钛用量及聚合温度。增加四碘化钛用量及提高聚合温度都使分子量降低。

本文作者与李平生等<sup>[17]</sup>研究了該体系的钛的活性价态,指出铝钛克分子比接近于 5 时,已有二价钛存在,而在最适合于丁二烯聚合的条件下即铝钛克分子比在 7—8 左右时,二价钛达 80% 左右,其余则为三价钛。二价钛生成的速度极快,1,2 分钟內即生成。聚合活性最高的条件是二价钛含量占相当部分时的条件。在无二价钛的情况下不发生聚合。推測在聚合条件下催化剂的反应主要如下:



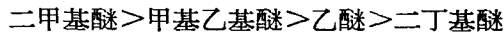
而在铝钛克分子比較小时催化剂的反应主要为:



鉴于各种杂质及外加物对 Ziegler 催化剂的聚合有很大的影响,作者等<sup>[18]</sup>对这一体系的杂质影响进行了研究。結果指出,水以 1:1 的克分子比消耗三异丁基铝,用量小于系統中过量的三异丁基铝时不影响聚合,大于該量时則抑制聚合。这与均相催化剂  $CoCl_2 \cdot 4C_2H_5N-Et_2AlCl$  聚合丁二烯的情况大不相同(見后)。乙醛、丙酮、乙酸乙酯、硫醇及乙腈的影响与水类似,而硝基苯則較上述物质的影响大一倍。以結晶紫作为指示剂用烷基铝滴定上述化合物的結果<sup>[19]</sup>指出,硝基苯以 2:1 克分子比与烷基铝作用,而其他化合物則以 1:1 克分子比作用。上述这些化合物对聚合的影响可能是出于与烷基铝作用的同一原因。研究几种給电子化合物的影响<sup>[20]</sup>指出,吡啶或三乙胺在用量小于三异丁基铝克分子数时

对聚合轉化率影响不大,超过該量时則不能聚合。四氫呋喃的影响較严重,用量接近三异丁基鋁的1/5(四碘化鈦克分子数的一倍)时即抑制聚合。乙醚能改变聚合物的鏈結構,随其用量增加,产物中反-1,4 含量增加,順-1,4 含量减少,而 1,2 含量保持不变。苯甲醚对聚合的影响很小。这些結果說明,随給电子化合物的給电子能力強弱不同及其与二种催化剂組分的絡合能力不同,而呈現不同的影响。有趣的是噻吩或呋喃对这一体系的影响很小<sup>[21]</sup>。这可能是由于其上的独对电子与双鍵发生共軛,因此其作用如同溶剂苯一般。然而二硫化碳的影响却十分严重。在催化剂組分混合后立即加入少量氧或二氧化碳<sup>[19]</sup>,能使产物分子量提高,但用量超过体系中过剩的三异丁基鋁克分子数时即抑制聚合,抑制聚合的氧限量仅为二氧化碳限量的一半。这是由于 1 克分子氧能与 2 克分子烷基鋁反应,而 1 克分子二氧化碳只与 1 克分子烷基鋁反应的緣故。

关于乙醚对产物結構的影响后来 Туров 及 Долгоплоск 等<sup>[22]</sup>也发表了类似的結果。他們还指出,随醚类的碳原子数增加,对聚合物結構的影响逐步減弱,即:



这一次序与它們的絡合能力的次序相符。之后他們还报导乙硫醚也具有降低产物中順-1,4 含量的作用<sup>[23]</sup>。

此外,作者与李平生<sup>[24]</sup>及楊希林<sup>[25]</sup>等还研究了含氯、溴或碘的化合物对四碘化鈦-三异丁基鋁催化聚合丁二烯的作用。得到的結果可总结成表 4。可見随卤素的不同及拉电子基团或推电子基团数的多寡对聚合有不同的作用。通过测定这些化合物与三异丁基鋁的反应,解释了其中某些作用的原因。值得指出的是,那些引起凝胶生成的化合物与烷基鋁反应时先經一誘导期然后爆发反应生成三氯化鋁或三溴化鋁,这些阳离子聚合催化剂引起了聚合物的交联。

表 4 各种卤素化合物对丁二烯用  $\text{TiI}_4-i\text{-Bu}_3\text{Al}$  催化聚合的影响<sup>[25]</sup>

对聚合的作用	消耗 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$	产生凝胶	无影响	降低分子量	抑制聚合
含氯化合物	$t\text{-BuCl}$	$i\text{-PrCl}$ , $n\text{-BuCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$	
含溴化合物	$t\text{-BuBr}$	$i\text{-PrBr}$	$n\text{-BuBr}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CBr}_4$
含碘化合物	$t\text{-BuI}$		$i\text{-PrI}$ , $\text{EtI}$	$\text{CH}_2\text{I}_2$	$\text{CHI}_3$
卤素化合物结构	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <span>← 推电子基团数</span> <span>拉电子基团数 →</span> </div>				

这一催化体系必須在芳香烴如苯等的存在下才能使丁二烯聚合成为順-1,4 产物。如溶剂改为脂肪族烷烴,則产物順-1,4 結構降低至 65% 左右,同时分子量及轉化率均降低,活性鋁鈦克分子比亦变小。

关于这一体系的聚合动力学,作者与金鷹泰用膨胀計的方法进行了研究<sup>[26]</sup>。得到聚合速度对单体浓度为一级关系。当鋁鈦克分子比固定为 6.6 时,聚合速度对四碘化鈦浓度亦为一级关系。如固定四碘化鈦浓度,改变鋁鈦克分子比,則聚合速度先随鋁鈦克分子比增加,而后降低(见图 1),或表示为:

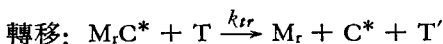
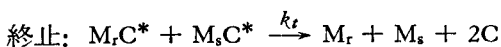
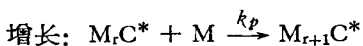
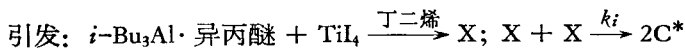
$$-\frac{dM}{dt} = \frac{B[M][Al][Ti]}{(1 + B'[Al])^2}$$

$\text{TiCl}_4-i\text{-Bu}_3\text{Al}$  催化聚合异戊二烯时根据 Langmuir-Hinshelwood 表面反应机构导出的速率

公式类似。从 Langmuir-Hinshelwood 机构出发(即假定鏈引发及增长发生在吸附于固体表面的单体及烷基鋁絡合物之間),可以导得:  $-\frac{dM}{dt} = \frac{kKK'[M][Al][S]}{(1 + K[M] + K'[Al])^2}$ , 如[S]

(活性固体表面的总量)与  $TiI_4$  浓度成正比,  $K[M]$  較小, 則  $-\frac{dM}{dt} = \frac{kKK'[M][Al][Ti]}{(1 + K'[Al])^2}$ .  $TiI_4-i-Bu_3Al$  体系的聚合活化能为  $11.2 \pm 0.5$  千卡/克分子。

Henderson<sup>[28]</sup> 发表了以三异丁基鋁-异丙醚絡合物与四碘化鈦組成的催化剂聚合丁二烯的結果。这一催化体系也是順-1,4 聚合的性质。他研究了聚合轉化率及产物分子量与聚合時間、四碘化鈦浓度、单体浓度等的关系。根据理論推导与实验測得的分子量結果比較,他认为聚合过程可由以下几个步骤来描述:



他还认为引发过程較增长过程为快,終止为活性鏈的双分子終止,鏈轉移速度与三异丁基鋁异丙醚浓度的平方根成正比。此外他还指出,产物中順-1,4 含量随四碘化鈦浓度的增加及起始单体浓度的減少而減少。分子量分布不寬,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$  左右。这一工作的理論推导中首先假定催化剂是可溶性的(因为他认为在单体存在下聚合时用肉眼看不出沉淀),因此完全忽略了固相表面的作用,这是值得討論的。除了由于异丙醚的参与使系統轉变成均相系統的可能性外,  $TiI_4-i-Bu_3Al$  催化体系根据一系列的事实,可以认为是属于非均相的。

催化体系属于均相或非均相的差别主要在于前者溶于聚合介质中,不需要固体表面存在,因此主催化剂用量很少;而非均相催化剂不溶于聚合介质中,固相表面起相当大的作用;有的活性中心由固相及液相共同組成,缺一不可;有些催化剂固相粒子很小,近乎胶体,用肉眼看来似乎是溶解的,但經超速离心或細菌漏斗过滤仍可分出固相。因此,光靠肉眼来判断不一定可靠。对于  $TiI_4-i-Bu_3Al$  除了 Natta<sup>[29]</sup> 等认为是非均相催化剂外,我們研究动力学的結果<sup>[26]</sup>也指出这一体系的聚合动力学行为与典型的  $TiCl_4-i-Bu_3Al$  非均相催化体系相仿,而且催化剂經老化后聚合速度显著降低,同时产物分子量增加,这說明由于催化剂組分反应生成的固体起初顆粒較小,表面較大,由于沒有单体存在,凝聚而形成表面較小的大顆粒,导致活性中心的減少,使聚合速度降低,产物分子量增大。作者和汪月生研究用  $TiI_4-i-Bu_3Al$  聚合丁二烯所得到产物的分子量分布結果指出,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$  左右,較  $CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N-Et_2AlCl$  均相体系的分布为窄;而且分子量分布随 Al/Ti 比減小而变窄,随聚合温度增加而变寬。分布曲線的高峯偏于高分子量部分。这些都說明这一催化

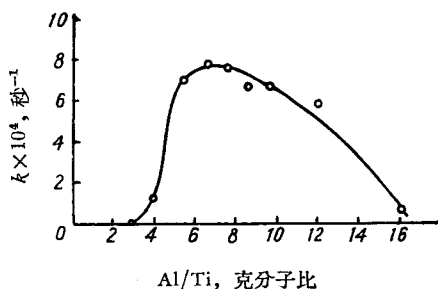


图1  $TiI_4-i-Bu_3Al$  催化聚合丁二烯时 Al/Ti 克分子比对聚合速度的影响

聚合体系服从 Бреслер 及史观一等<sup>[30]</sup>所提出的非均相聚合的特殊机理,即鏈终止速度随鏈长而改变的机理。此外,作者与李亮本在研究  $TiI_4-i-Bu_3Al$  的催化剂組成时指出,在聚合用苯溶剂中可将催化剂分离为固相及液相,在活性鋁鈦克分子比范围内經 EDTA 滴定分析 Al, Ti 及气体分析測定烷基,确定固相主要为碘化低价鈦(二价至三价)及一部分鈦烷基化合物所組成的,并吸附一部分烷基鋁;液相主要为三异丁基鋁及一碘二异丁基鋁。根据在該催化体系中加入  $Et_2AlI$  会使聚合物順-1,4 結構降低的實驗事实而认为催化剂的活性中心可能是碘化低价鈦固体表面上的鈦金属有机物与三异丁基鋁所組成的。不久前見到 Saltman 及 Link<sup>[31]</sup> 也报导了研究該催化剂本质的結果,他們认为催化剂实际上由含等量  $TiI_3$  及  $i-BuTiI_2$  的固相与液相中的烷基鋁所組成,单独固相或液相对聚合均无活性,只有結合起来才有活性。他們的結果与作者的虽有一定的差别,但基本上是类似的。根据这一系列結果可以认为  $TiI_4-i-Bu_3Al$  催化剂是非均相催化剂。

(b) 其他鈦化合物作为催化剂:除了  $TiI_4-i-Bu_3Al$  可作为丁二烯順-1,4 聚合的催化剂外, Franke<sup>[32]</sup> 曾指出,四溴化鈦与三异丁基鋁組合,在  $5^\circ C$  及鋁鈦克分子比等于 1.2 时,可得到順-1,4 含量达 85% 的产物。Engel<sup>[32]</sup> 亦曾提到这一組合可用于順-1,4 聚合,但认为并不很好。我們研究的結果<sup>[33]</sup> 指出,不論用三异丁基鋁-四溴化鈦或三乙基鋁-四溴化鈦聚合所得的聚丁二烯中凝胶含量較多,可溶部分順-1,4 含量不到 70%。此外,却找到了丁基鋁-四溴化鈦可用于順-1,4 聚合。这一催化体系的特点是活性鋁鈦克分子比較三异丁基鋁-四碘化鈦的活性鋁鈦克分子比为狹。鋁鈦克分子比在 1.5—2.5 附近活性較高。順-1,4 含量随鋁鈦克分子比增加而略有減少,分子量及凝胶当 Li/Ti 比在 2 左右时为最小。这一体系的缺点是产物分子量較低,有 10—20% 的凝胶。加入一定量給电子化合物如三乙胺、乙醚或乙硫醚可使凝胶降低<sup>[6]</sup>。加入量过多,則轉化率、順-1,4 結構及分子量均下降。如以四碘化鈦代替四溴化鈦与丁基鋁組合作为催化剂,也能使丁二烯聚合成为順-1,4 的产物<sup>[6]</sup>。活性 Li/Ti 比的范围在 2—3 左右。产物中凝胶很少。如以四氯化鈦与丁基鋁組合作为催化剂,則得到产物的順-1,4 含量不超过 80%,且凝胶很多。在丁基鋁与四碘化鈦、四溴化鈦或四氯化鈦組成的催化体系中鈦的价态与三异丁基鋁-四碘化鈦中的不同。前者活性价态为三价,而后者主要为二价<sup>[17]</sup>。較特殊的是随 Li/Ti 比增大,  $Ti^{+++}$  由小增大,經一最大值后又复降低(見图 2)。这与一般的鈦催化体系不同。

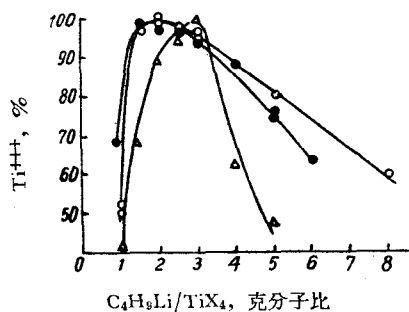


图 2  $C_4H_9Li-TiX_4$  催化体系中鋁鈦比与三价鈦的关系

○ —  $TiCl_4$ ; ● —  $TiBr_4$ ;  
△ —  $TiI_4$ .

除四碘化鈦及四溴化鈦可作为催化剂組成外, Latham 及 Drago<sup>[34]</sup> 还报导了以四氟化鈦-三异丁基鋁組成的催化剂聚合丁二烯的結果。他們指出,当鋁鈦克分子比小于 1 时,轉化率較高,但产物中交联較多,約占 40—90%。在 Al/Ti 克分子比等于 1/8 时,所得产物中順-1,4 与反-1,4 含量的比例接近于 40:1。由于所用 Al/Ti 比小于 1,看来这种聚合具有阳离子性質。

1963 年 Marconi, Araldi, Beranger 及 Malde 等<sup>[35]</sup>指出,一碘二乙基鋁与四氯化鈦或

四溴化鈦以及还原剂一起組成的三元催化劑可将丁二烯聚合成为順-1,4 含量很高的产物。还原剂采用三乙基鋁、氫化鋰、氫化鈉、氫化鈣或氫化鋰鋁，他們認為这些还原剂能将  $(C_2H_5)_2AlI$  轉化为  $(C_2H_5)_2AlH$ ，后者使四卤化鈦还原为三卤化鈦。在芳香族溶剂中可获得最好的产率。用鋁还原的三氯化鈦(即  $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ ) 与  $(C_2H_5)_2AlI$  組成的催化劑亦具有良好的活性。

作者与聞久綿<sup>[36]</sup>曾試驗过三异丁基鋁与四氯化鈦組成的催化劑加入少量碘后也能使丁二烯聚合成为順-1,4 含量在 90% 左右的高聚物。根据分析結果認為，碘的作用是使部分三异丁基鋁轉变为—碘二异丁基鋁。如用—碘二乙基鋁代替碘，也可得到同样的結果。通过鈦价的分析，确定一定量三异丁基鋁的存在是使鈦由四价还原到二价。由此認為，这一体系中順-1,4 聚合的活性与二价鈦及碘离子有关。这与上述 Marconi 等<sup>[35]</sup>的看法有所不同。作者認為还原剂如烷基鋁等已有不少証明可直接使四价鈦还原，不必經過  $(C_2H_5)_2AlH$  的阶段；二价鈦与三价鈦的差别可能是由于分析方法的控制条件不同，二价鈦必須在特定条件下才能測得。如用二乙基鋅或丁基鋰代替三异丁基鋁作为还原剂或用四溴化鈦代替四氯化鈦与—碘二乙基鋁組合，均能形成丁二烯順-1,4 聚合的活性中心。但在烷基鋁的情况下如不用—碘二乙基鋁而用碘代替，則无聚合活性，可見以卤化鈦为基础的催化劑中离子半径較小的金属如鋁或鋰的存在似乎是必要的。

作者等曾分析了  $TiCl_4-I_2-i-Bu_3Al$  三元催化体系的組成，发现活性 Al/Ti 比范围内固相的主要組成与  $TiI_4-i-Bu_3Al$  的很类似，也包括碘化低价鈦(鈦价在 2—3 之間)及鈦金属有机化合物，有趣的是氯化鈦不多(Cl/I = 0.3 左右)。Saltman 及 Link<sup>[31]</sup> 不久前也报导了  $i-Bu_3Al-I_2-TiCl_4$  的催化聚合及催化劑的分析。他們用三角形坐标图表示了三元組成对聚合轉化率、产物稀溶液粘度及順-1,4 結構的影响(見图 3a, 3b, 3c)，其中催化劑总量保

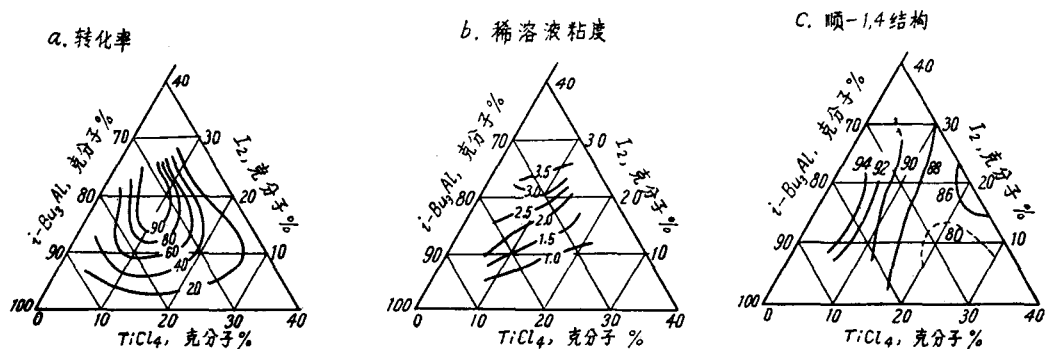


图 3  $i-Bu_3Al-I_2-TiCl_4$  三元催化劑的組成与聚丁二烯的轉化率，稀溶液粘度及順-1,4 結構的关系

持不变。图 3a 指出聚合轉化率  $>90\%$  的催化劑組成范围为：70—75% 克分子  $i-Bu_3Al$ ，15—25%  $I_2$ ，5—12%  $TiCl_4$ 。图 3b 表示分子量主要依赖于  $I_2/TiCl_4$  克分子比，与  $i-Bu_3Al$  无关。图 3c 指出，为了获得最高順-1,4 含量， $TiCl_4$  用量必須占催化劑总量的 7% 克分子以下。他們对这三元催化劑的固液相組成分析的结果<sup>[31]</sup> 也指出(图 4)，固相中氯較少而碘較多，在活性大的 Al/Ti 比范围内鈦价在 3 附近，同时也存在烷基，而 Al/Ti 比太大时，則鈦价下降，烷基減少。他們認為催化劑反应可能按下式式子进行：

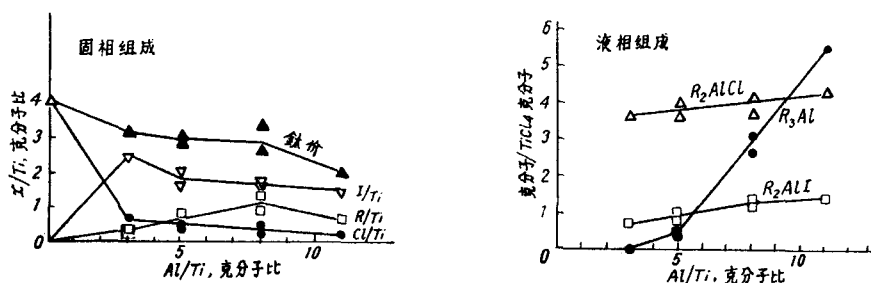
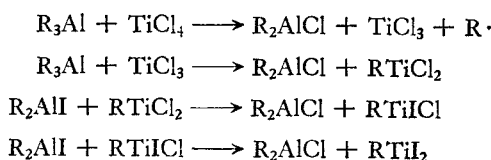
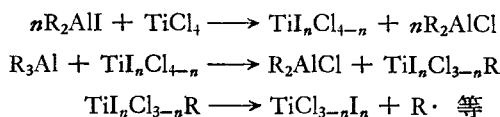


图4  $i\text{-Bu}_3\text{Al-I}_2\text{-TiCl}_4$  三元催化体系中 Al/Ti 克分子比与固相及液相组成的关系 ( $I_2/\text{Ti} = 1.5$ )

但上述反应似乎已在固相表面上进行, 数量不可能很多, 难以说明固相中 I 大于 Cl 一倍以上的情况, 我们认为可能碘与三异丁基铝反应生成的一碘二异丁基铝首先与  $\text{TiCl}_4$  发生交换, 然后还原如下:



作者与金鹰泰研究该三元催化剂的聚合动力学行为时发现, 它与  $\text{TiI}_4\text{-}i\text{-Bu}_3\text{Al}$  的很类似, 聚合速度与  $I_2$  浓度的关系也存在着与 Al/Ti 比类似的高峯。

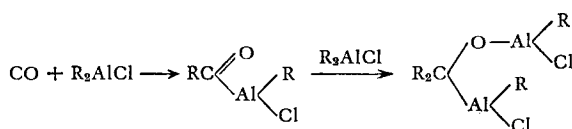
## 2. 以 VIII 族化合物为基础的催化剂

除了钛化合物组成的非均相催化剂外, 人们<sup>[29]</sup>往往将钴的卤化物及其他盐类与一氯二乙基铝组成的催化剂也划分为顺-1,4 聚合的非均相催化剂。Longiave 等<sup>[37]</sup>曾指出, 氯化钴、溴化钴、碘化钴、磷酸钴、硫酸钴、碳酸钴、氧化钴、硫化钴、对苯二甲酸钴、醋酸钴、氯化镍、硫酸镍、硝酸镍、氯化钨、氯化钼等与一氯二乙基铝或氯化钴与三乙基铝组成的催化剂在一定条件下均能引起丁二烯的顺-1,4 聚合。值得注意的是这类催化剂不象以上那些系统那样是真正的非均相催化剂, 实际起作用的活性中心是钴化合物与一氯二乙基铝作用生成的少量可溶性络合物。

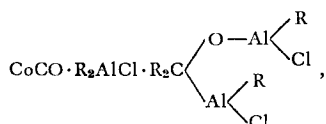
Ковалевская 等<sup>[38]</sup>研究了一氯二乙基铝与  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$  或  $\text{CoCl}_2$  的反应, 指出反应时并无气体发生, 因此不存在氧化或还原反应。如将催化剂水解, 测得的乙基数保持不变。他们认为引发丁二烯聚合的络合物具有  $\text{CoCl}_2 \cdot R_2AlCl$  或  $\text{CoO} \cdot R_2AlCl$  的组成。在无氯化物存在下不生成活性络合物。三乙基铝只有与氯化钴共存时才有活性。这是由于二者先反应生成一氯二乙基铝, 后者与氯化钴组成的络合物具有聚合活性。

Тинякова 及 Долгопоск 等<sup>[39]</sup>报导了一氯二乙基铝与四羰基钴组成的非均相催化剂也能聚合丁二烯。所得产物的顺-1,4 含量达 85%。但在二催化剂组分反应产生固体络合物之前加入单体, 则不能引起聚合。他们还研究了这一固体络合物的组成。分析的结果指出,  $\text{Al}/\text{Co} = 2.5\text{--}3$ ,  $\text{Al}/\text{Cl} = 1$ ,  $\text{CO}/\text{Co} = 1$ ,  $\text{Et}/\text{Al} = 1$ 。他们认为络合物的生成

先通过  $\text{Co}(\text{CO})_4$  分解产生  $\text{CO}$ ，后者与  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  反应如下：



这一反应通过水解液中存在 70% 叔戊醇而得到证实。絡合物的組成爲



如用三乙基鋁代替一氯二乙基鋁，則不能使丁二烯聚合。可見活性中心中氯的存在是必要的。

以鎳化合物作为催化剂也能引起丁二烯順-1,4 聚合。植田等<sup>[40]</sup>发现載在硅藻土或硅石-矾土上的鎳能引起丁二烯的順-1,4 聚合。无載体的鎳或載在氧化鋁或活性炭上的鎳均不能引起聚合。这可能是由于前后二种載体的酸性不同。如加入胺类則抑制聚合，加入 Lewis 酸可增加聚合速度。鈷、鉄、鉑虽同样在載体上还原，但却不能使丁二烯聚合。Lewis 酸如  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ， $\text{TiCl}_4$ ， $\text{SiCl}_4$  等可增加 Raney 鎳的活性。如同时加入烷基鋁，則大大增加活性。他們認为鎳在鏈增长过程中起作用，酸在聚合开始阶段起主要作用。金属有机化合物的作用是与鎳生成稳定的活性中心。

### 3. 以希土金属化合物为基础的催化剂

最近沈之荃及欧阳均等<sup>[41]</sup>报导了希土金属化合物在丁二烯順-1,4 聚合中的催化活性。指出三氯化鈷与三乙基鋁結合呈現一定的活性。产物中順-1,4 結構大于 94%，分子量在 30—60 万，凝胶占 20% 左右。聚合速度較慢。氯化鈷較氧化鈷的活性为大。如以一氯二乙基鋁或二氯一乙基鋁代替三乙基鋁，則无聚合活性。自这一报导可見，除过渡金属化合物外希土金属化合物也有可能作为丁二烯順-1,4 聚合的 Ziegler 催化剂組分之一。

綜上所述，可見順-1,4 聚合的非均相催化剂可以有 IV 族鈷、VIII 族鈷、鎳等过渡金属化合物或鈷等希土金属化合物与烷基金属化合物組成的 Ziegler 型催化剂。有的类似于  $\alpha$ -烯烴聚合时的  $\text{TiCl}_4$  类型，即催化剂二組元通过烷基化及还原反应而生成固相，例如以各种鈷化合物为基础的催化体系；有的类似于  $\text{TiCl}_3$  的类型，即催化剂的一組元即为固相，如上述鈷、鎳等催化体系。

## 二、均相 Ziegler 型催化剂

### 1. 以鈷化合物为基础的可溶性催化剂

(a) 聚合条件：最早意大利专利<sup>[7]</sup>曾指出，用鈷的絡合物及一氯二乙基鋁組成的可溶性催化剂可使丁二烯聚合成为順-1,4 含量高达 98% 的产物。之后 Долгоплекс 等<sup>[42]</sup>发表了氯化鈷的吡啶絡合物或乙醇絡合物与一氯二乙基鋁組成的催化剂可以十分有效地使丁二烯进行順-1,4 聚合。他們指出，在 0°C 氯化鈷的浓度为单体重量的 0.005% 时，聚合进行得很完全。比較一氯二异丁基鋁及一氯二乙基鋁作为催化剂組分的結果指出，聚

合速度以一氯二异丁基铝为较快,产物分子量也较高。用氯化钴乙醇络合物作为催化剂较氯化钴吡啶所得产物的分子量为高。此外,他们还指出环烷酸钴与一氯二乙基铝组合,也能引起丁二烯的顺-1,4聚合,而苯甲酸钴或硬脂酸钴作为催化剂的效果要差些,所得产物的顺-1,4含量不太高。事实上,硬脂酸钴在苯中的溶解度很小,如以它作为催化剂组分,有相当一部分是不溶解的。

Longiave 等<sup>[37]</sup>除了报导上一节中所提到的钴盐与一氯二乙基铝组成的催化剂外,还报导了氯化钴吡啶络合物、硬脂酸钴吡啶络合物或二乙酰基丙酮钴与一氯二乙基铝组成的均相催化剂聚合丁二烯的一些结果。

对氯化钴-一氯二乙基铝的体系进行相当详尽研究的是 Gippin<sup>[43]</sup>。他指出,一氯二乙基铝与氯化钴或氯化钴吡啶组合作为催化剂需要一定量的水或氧活化。如无水存在,则不能聚合。三氯化铝亦有同样的活化作用,但不能用其他含羟基化合物如醇、酚或其他含活性氢化合物如硫醇、二乙胺等代替水作为活化剂。他认为,水的作用可能是与一氯二乙基铝生成水解产物  $(EtAlCl)_2O$  或  $EtAl(OH)Cl$ , 后者对活性中心起作用。他还指出,聚合物中顺-1,4结构随聚合温度升高、铝钴比减少、钴用量增加而有所降低。氯化钴与吡啶络合的量愈大,则聚合物分子量亦愈低。最好的溶剂是苯,如苯中加入不同量的己烷,可降低产物的分子量。聚合速度对单体浓度为一级关系。如用三异丁基铝代替一氯二乙基铝,也能引起聚合,但聚合范围较窄。用三异丁基铝-氯化钴吡啶络合物组成的催化剂在水与三异丁基铝的克分子比等于1时活性最高。

至于水存在的必要性 Sinn 等<sup>[44]</sup>早在1961年就指出过。他们研究的体系之一是二氯一乙基铝-氯化钴聚合丁二烯的体系。在无水的情况下不发生聚合。

Guyot 等<sup>[45]</sup>也发表了一氯二乙基铝-氯化钴吡啶聚合丁二烯的结果。他们指出,转化率自1.1%升至5.5%时,产物顺-1,4含量自78%升至93.5%,  $[\eta]$ 自0.1升至1.04,凝胶自86%降至39.7%,而当转化率自35.3%升至99.5%时,顺-1,4含量及分子量保持不变,凝胶自14.1%降至7.9%,外推至转化率为零时凝胶达100%。最大反应速度是当一氯二乙基铝的浓度大于使二氯化钴还原为一氯化钴时的浓度。这一工作中有关凝胶的结果是令人怀疑的,因为其他研究者及我们的工作中未发现过类似的现象。

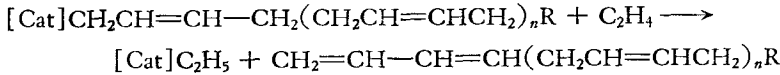
在这一体系的聚合条件方面唐学明及赵善康等<sup>[46]</sup>也进行了较详细的研究,他们指出,在不同溶剂中聚合速度依下列次序降低:苯>甲苯>二甲苯>三甲苯。聚合系统中添加N-苯基- $\beta$ -萘胺可使聚合速度及产物分子量降低。利用不同比例的庚烷及苯混合作为溶剂可调节聚合速度及分子量。加入少量萘或蒽可提高产物分子量。此外,他们还报导了钴的外轨型络合物及内轨型络合物<sup>[47]</sup>与一氯二乙基铝、一溴二乙基铝、一碘二乙基铝、一氯二异丁基铝及一氯二甲基铝<sup>[48]</sup>组成的可溶性催化体系聚合丁二烯的结果。指出不论外轨型络合物或内轨型络合物均能引起顺-1,4聚合,但前者的活性高,后者的活性低。助催化剂中以一碘二乙基铝的效果最差。而主催化剂中碘离子对活性的影响不大。

鉴于水在这一催化体系中的重要性,莫志琛等<sup>[49]</sup>研究了水与烷基铝的反应,指出  $H_2O/Et_2AlCl \leq 0.5$  时水分子上二个氢都与一氯二烷基铝的烷基起了反应,证实了 Gippin<sup>[43]</sup>所指出的水解产物可能为

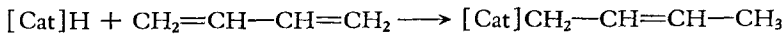
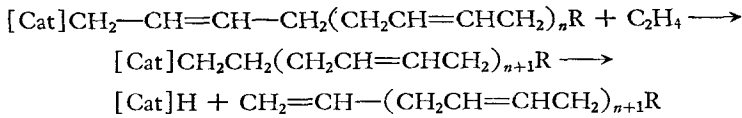


烷基鋁不同而不同。要求水量多少的順序是:  $(C_2H_5)_3Al > (C_2H_5)_2AlCl > C_2H_5AlCl_2$ 。

(b) 雜質對聚合的影響: Longiave 等<sup>[50]</sup>曾研究了鈷化合物-鹵化烷基鋁催化聚合丁二烯的過程中氫、乙烯、 $\alpha$ -烯烴及具有密集雙鍵的二烯的影響, 指出這些物質通過鏈轉移使分子量大大降低。他們假設鏈轉移機構如下:

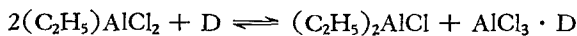


也可能通過下列步驟:



不久 Dubini 及 Longiave 等<sup>[51]</sup>又報導了在  $C^{14}$  標志的乙烯存在下丁二烯聚合的結果, 指出聚合物鏈中引入了  $C_2H_4$ 。臭氧化的結果表明, 鏈中存在自乙烯得到的端基。如無烯烴存在, 而用  $C^{14}$  標記的一氯二乙基鋁催化劑, 則在聚合物中也存在某些放射活性。這一結果說明上述 Longiave 等<sup>[50]</sup>假設的鏈轉移機構是正確的。

王佛松等<sup>[52]</sup>研究了某些雜質及外加物對這一聚合體系的影響, 指出乙醛、乙醚、吡啶、苯胺、三乙胺等都使轉化率、凝膠及分子量降低, 對順-1,4 含量則無影響。當這些物質與一氯二乙基鋁的克分子比達 0.5—1 時, 則不能聚合。噻吩不影響轉化率, 但改變產物分子量。他們根據聚丁二烯苯溶液與二氯一乙基鋁、一氯二乙基鋁-水或一氯二乙基鋁-氯化氫作用產生凝膠的結果, 認為這一聚合體系中凝膠的生成, 可能是由  $[(C_2H_5)_2AlClOH]^-H^+$  或二氯一乙基鋁引起的陽離子聚合所致, 加入給電子試劑抑制了陽離子聚合, 抑制了凝膠的生成。此外, 他們<sup>[53]</sup>還發表了二氯一乙基鋁與氯化鈷吡啶絡合物組成的催化體系聚合丁二烯的結果, 指出  $EtAlCl_2-CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N$  不是很好的定向聚合催化劑, 生成聚合物的順-1,4 及反-1,4 結構各半。加入一定量給電子化合物如吡啶、苯胺、二苯胺、三乙胺、乙醚、四甲基溴化銨等則形成順-1,4 聚合催化劑。當給電子化合物與一氯二乙基鋁的克分子比為 0.5 左右時, 聚合活性最大。根據 Zambelli 等<sup>[54]</sup>的結果看來, 這可能是由於 2 克分子二氯一乙基鋁與 1 克分子給電子化合物 (D) 作用生成一氯二乙基鋁如下:



然後一氯二乙基鋁與鈷化合物生成活性中心。

最近 Туров 等<sup>[55]</sup>報導在氯化鈷乙醇-一氯二異丁基鋁聚合體系中加入硫醚可使產物聚丁二烯的順-1,4 結構減少, 同時相應地增加了 1,2 結構。上一節中曾提到過硫醚還能使  $TiCl_4-i-Bu_3Al$  催化聚合丁二烯的產物中順-1,4 結構降低, 看來硫醚對丁二烯順-1,4 聚合的定向性影響很大。

Guyot 等<sup>[45]</sup>則指出, 聚合體系中加入非極性雜質(如苯乙烯)不影響順-1,4 結構, 但降低分子量, 而極性雜質如丙烯腈及乙腈的加入則大大抑制聚合, 並降低產物中順-1,4 含量。

(c) 聚合動力學: 有關這一體系的聚合動力學方面 Згонник 及 Долгопоск 等<sup>[56]</sup>曾指出聚合速度對单体濃度為一級關係, 對氯化鈷吡啶也為一級關係。聚合活化能為 8.2

千卡/克分子, 但他们未说明系用何种方法研究的結果, 亦未指出聚合速度与一氯二乙基鋁浓度的关系。

Van de Kamp<sup>[57]</sup> 簡短地报导了用絕热量热計研究三乙酰基丙酮鋁-乙基鋁倍半氯化物聚合丁二烯的动力学的一些結果, 提出聚合速度可用下式表示:

$$-\frac{dM}{dt} = k'[M][Co] \frac{[M]}{K[V] + [M]}$$

乙基鋁倍半氯化物的浓度不参与反应速度方程式。分母是考虑到芳香族化合物对催化剂的部分滅活作用, [V] 代表芳香族化合物的浓度, K 为不同芳香族化合物的常数。例如苯为 0.0067, 甲苯为 0.412, 对二甲苯为 2.27, 三甲苯为 12.18, 六甲苯为 2798。他还指出, 催化剂生成的速度为:

$$\frac{d[Co_K]}{dt} = k_f([Co] - [Co_K])[Al]$$

丁二烯浓度不参与催化剂生成的反应方程式。决定速度的是鋁自二价还原到一价。

作者与单新忠<sup>[58]</sup> 用膨胀計的方法研究了一氯二乙基鋁及氯化鋁四吡啶絡合物聚合丁二烯的动力学。結果指出, 聚合速度对单体浓度为一级, 对鋁浓度也为一级, 对一氯二乙基鋁为 1/2 級。由于一氯二乙基鋁在苯中以二聚体形式存在, 这一結果說明活性中心由氯化鋁及单分子的一氯二乙基鋁所組成, 在苯中聚合活化能約为 8.7 千卡/克分子。

如以庚烷代替部分苯作为溶剂, 聚合速度可表示为:

$$-\frac{dM}{dt} = \{\beta[Co][Al]^{\frac{1}{2}} - \delta V\}[M]$$

其中  $\beta$ 、 $\delta$  均为常数, V 代表庚烷占总溶剂的体积%。如在苯中加入少量給电子化合物如四氢呋喃、三乙胺、乙醚、苯甲醚等, 則聚合速度随給电子化合物的用量增加而降低(图 5), 或用下式表示:

$$-\frac{dM}{dt} = \{\beta[Co][Al]^{\frac{1}{2}} - \alpha[D]\}[M]$$

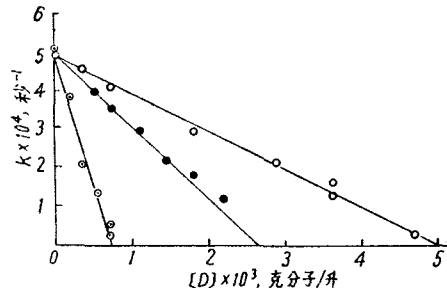


图 5 給电子化合物对  $CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N - Et_2AlCl$  催化聚合丁二烯速度的影响

○ —  $Et_2O$ ; ● —  $THF$ ; ⊙ —  $Et_3N$ 。

其中 [D] 代表給电子化合物的浓度,  $\beta$  及  $\alpha$  均为常数。  $\alpha$  随給电子化合物的不同而不同。

Диаконеску 及 Медведев<sup>[59]</sup> 发表了氯化鋁乙醇絡合物—一氯二异丁基鋁催化聚合丁二烯的一些規律, 其中指出, 聚合速度与鋁浓度也成 1/2 級关系。最近作者与龔志等<sup>[60]</sup> 研究了乙酰基丙酮鋁—一氯二乙基鋁催化体系聚合丁二烯的动力学, 发现在二乙酰基丙酮鋁的情况下聚合速度对鋁浓度为 1/2 級关系; 在三乙酰基丙酮鋁的情况下聚合速度对鋁浓度为零級关系。可見不同价态的鋁化合物在形成增长的活性中心方面有所不同。

(d) 分子量及分子量分布: Згонник 等<sup>[61]</sup> 曾指出分子量与单体浓度成正比, 与鋁浓度的平方根成反比。由此认为, 鏈終止是双基歧化的机构。他们还认为, 鋁鋁克分子比对分子量影响很小。这与我們得到的結果有不同之处, 我們的結果<sup>[62]</sup> 是一氯二乙基鋁参与鏈轉移作用, 随一氯二乙基鋁浓度增加, 产物分子量降低。

Диаконеску 及 Медведев<sup>[59]</sup> 的工作中还报导了产物分子量的对数与一氯二异丁基鋁

浓度的对数及氯化鈷乙醇絡合物浓度的对数成直綫关系,直綫斜率接近于  $-1/2$ , 并且还指出,分子量随聚合体系中水分增大而直綫上升。作者和单新忠、曾树清最近研究的結果<sup>[62]</sup>是分子量的倒数与鋁浓度的平方根及鈷浓度的平方根均成直綫关系,与起始单体的浓度的倒数亦成直綫关系。这些关系較 Дняконеску 等<sup>[59]</sup>的关系适合的范围更广,看来一氯二乙基鋁、氯化鈷及单体均能引起鏈轉移。聚合体系中添加給电子化合物如三乙胺、吡啶、四氫呋喃等則产物分子量下降。分子量的倒数与給电子化合物的用量成直綫关系。这說明給电子化合物也能引起鏈轉移反应,推測这是由于給电子化合物的存在使活性中心鍵的稳定性減弱,鍵易于断裂,导致鏈轉移。

Гречановский 等<sup>[63]</sup>根据分子量、轉化率及鈷浓度的結果指出,每一鈷分子可生成 5 个左右的聚合物分子,說明活性中心有再生的性質。他們还用分批加单体的办法証明活性中心寿命較长。根据这些結果看来这一催化剂聚合的情况有一点与烷基鋁或鈉萘等阴离子聚合的活性高分子情况类似,但不同的是前者存在鏈轉移,后者无鏈轉移。

在分子量分布方面 Згонник 等<sup>[56]</sup>指出,鈷浓度較小时分子量分布較窄;轉化率較低时分子量分布也較窄。

作者与汪月生的研究結果指出,一氯二乙基鋁-氯化鈷吡啶催化聚合体系的分子量分布与四碘化鈷-三异丁基鋁非均相体系的截然不同,分布較寬,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$  左右,分布曲綫的高峯偏于低分子量部分(图 6, 图中曲綫 1 代表  $\text{TiI}_4-i\text{-Bu}_3\text{Al}$  聚合体系的,曲綫 2 代表  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Et}_2\text{AlCl}$  体系的)。增加聚合温度、降低单体浓度、添加鏈轉移剂(如給电子化合物及庚烷),減少鈷浓度及增加 Al/Co 比均能使聚合物的分子量分布变窄。

最近, Згонник 等<sup>[64]</sup>則报导聚合体系中水分較大时所得产物的分子量分布較窄。

(c) 催化剂的本質: 关于这类可溶性催化剂的本質至今尚未研究清楚。Natta 及 Porri 等<sup>[65]</sup>合成了具有催化活性的鋁鈷双金属絡合物。他們将氯化鈷、三氯化鋁及鋁金属在沸苯中反应,得到的黄色結晶产物含鈷、鋁、氯及苯基。在碳氢化合物中溶解度很小。如按每克分子三氯化鋁加入 1.15 克分子三苯基鋁,則可分离得到綠色的能溶于苯中的結晶。元素分析指出,其組成为  $[\text{CoAl}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 1/2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ 。苯分子以  $\pi$  鍵結合。用 X 射綫的方法測得該絡合物的分子量为 480—960。紅外光譜証明有苯及苯基存在。將該絡合物与四氫呋喃反应,則产生  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  及金属鈷,二价鈷与金属鈷的克分子比为 1:1,說明原絡合物中存在一价鈷。由此得出絡合物的結構公式为:

$[\text{CoCl} \cdot 2\text{AlCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 。这种絡合物的苯溶液可使丁二烯聚合成为順-1,4 含量达 97% 的高聚物。

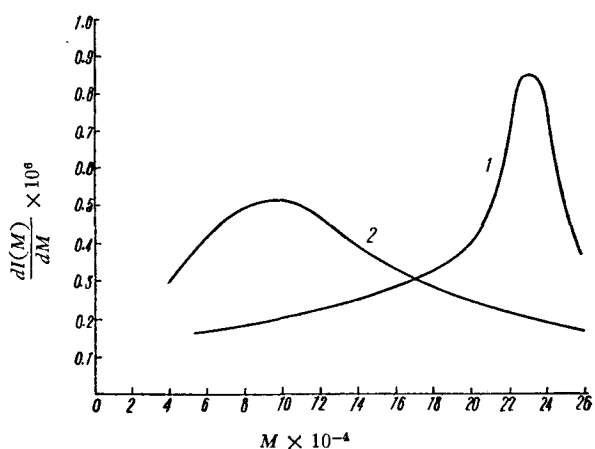
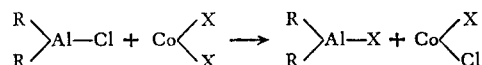


图 6  $\text{TiI}_4-i\text{-Bu}_3\text{Al}$  (1) 及  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Et}_2\text{AlCl}$  (2) 二体系的分子量分布比较

不久前, McIntosh, Stephens 及 Taylor<sup>[63]</sup> 指出, 由等克分子氯化鋁、三氯化鋁及三乙基鋁在苯中制得的催化剂可用于丁二烯的聚合(这一组合实际相当于乙基鋁倍半氯化物与氯化鋁组成的体系)。但这种催化剂开始是黑色固体上的黄色溶液, 老化时分成二层, 直至全部固体溶解, 用上层清液在头一天制得的聚合物其顺-1,4 含量为 97%, 经老化 347 天后则制得的产物顺-1,4 键节降至 70%。老化 1—2 年后制得的产物结构仍为此值。用黑色下层则始终能产生 >95% 顺-1,4 结构的聚合物, 其定向度不随老化时间而改变。研究催化剂的本质指出, 在黑色固体消失的同时产生了下层液体, 前者主要是氯化鋁, 后者是含苯的络合物。老化时上层液体中鋁及鋁逐步减少, 而下层液体中的鋁含量保持不变。如果上层液体一开始即与固体分离, 则老化后它的聚合定向性不变。

Porri 及 Carbonaro<sup>[67]</sup> 研究了氯化烷基(或芳基)鋁与鋁化合物的反应, 证明反应时有烷基化作用发生。在乙基鋁倍半氯化物与氯化鋁吡啶络合物反应生成的催化剂中加入四氢呋喃则同时产生金属鋁及氯化鋁。这可以假设在催化剂反应时生成一氯化鋁, 后者与鋁化合物络合, 四氢呋喃的加入使此络合物破坏, 而一氯化鋁歧化成为二价鋁及金属鋁:  $2\text{CoCl} \longrightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Co}$ 。

在一氯二乙基鋁与其他除氯化鋁以外的鋁化合物反应时, 实验证明第一阶段为鋁上的氯与鋁上的基团发生交换:



这说明烷基鋁氯化物与所有鋁化合物生成的催化络合物包含同一种一氯化鋁, 不管起始的鋁化合物的组成为何。

在巴黎国际高分子报告会上 Longiave 及 Castelli<sup>[68]</sup> 报告了用含氧或氮的烷基鋁与鋁化合物组成的催化剂聚合丁二烯的结果, 指出  $(\text{RAlCl})_2\text{O}$  及  $(\text{RAlCl})_2\text{NR}$  具有顺-1,4 聚合的活性。  $(\text{R}_2\text{Al})_2\text{O}$  及  $(\text{R}_2\text{Al})_2\text{NR}$  能使丁二烯聚合成为间同-1,2 的产物, 而  $\text{R}_2\text{AlOR}$  或  $\text{R}(\text{OR})\text{AlCl}$  则无活性。

在同一会上 Susa<sup>[11]</sup> 报导了鋁鋁催化剂不仅是丁二烯顺-1,4 聚合的催化剂, 也可能是间同-1,2 聚合的催化剂, 主要取决于鋁化合物的性质。如鋁化合物为三烷基鋁, 鋁化合物中不含卤素, 则聚合得到的产物为间同-1,2 立构。如鋁化合物为氯化鋁, 则催化剂经老化的可得顺-1,4 聚合物, 未经老化的可得间同-1,2 聚合物。如将三烷基鋁、一氯二烷基鋁与鋁化合物一起组合作为催化剂, 当三烷基鋁与一氯二烷基鋁的克分子比小于 1 时, 产物的结构主要为顺-1,4; 当三烷基鋁与一氯二烷基鋁的克分子比大于 1 时, 产物的结构主要为间同-1,2。

综合以上的一些结果看来, 一氯二烷基鋁与鋁化合物组成的顺-1,4 聚合催化剂的活性中心可能是一氯二烷基鋁与一氯化鋁形成的含桥键的络合物或离子对。一氯化鋁是由催化剂的二组分通过烷基化(如鋁化合物不是氯化鋁, 则先交换基团)及还原而生成的。催化剂需要一定量的水或三氯化鋁存在下才有活性, 说明水或三氯化鋁与一氯二烷基鋁的反应产物—— $(\text{RAlCl})_2\text{O}$  或  $\text{RAlCl}_2$  与一氯化鋁及一氯二乙基鋁进一步组成  $\text{Al}\cdots\text{Co}\cdots\text{Al}$  三元桥键络合物; 而鋁原子上还可能配位着一定量的苯分子。

## 2. 以鎳化合物為基礎的可溶性催化劑

除鎳的絡合物可組成均相催化劑外，Долгопловск 等<sup>[42]</sup>指出環烷酸鎳、硬脂酸鎳等與一氯二烷基鋁組成的可溶性催化劑也能引起丁二烯的順-1,4 聚合，但所得產物的分子量較低。

植田等<sup>[40]</sup>曾報導用烷基鋁、烷基鋰、烷基鋅等烷基金屬還原鎳的有機化合物（如環烷酸鎳）所生成的溶液無聚合活性，但如加入 Lewis 酸則呈現順-1,4 聚合的活性。採用還原能力較弱的烷基硼或烷基錫，則聚合效果很小。這類催化劑中較典型的是三乙基鋁-三氟化硼·乙醚-鎳化合物。其中三乙基鋁對三氟化硼的克分子比以 0.7—1.2 為最合適。這一工作中值得注意的是，用這種鎳催化體系可得到分子量較高及順-1,4 結構很高的產物。

## 3. 其他可溶性催化劑

以上二種過渡元素化合物組成的可溶性催化劑受到較普遍的注意。此外，尚有鎢及鈦化合物與烷基鋁組合也能成為丁二烯順-1,4 聚合的可溶性催化劑。Гинякова 及 Долгопловск<sup>[39]</sup>報導了六羧基鎢及一氯二乙基鋁生成的可溶性絡合物可以使丁二烯聚合成為順-1,4 含量達 85% 的產物。Marconi, Santostasi 及 Malde 等<sup>[69]</sup>合成了二萘基二鹵化鈦，並研究了這些化合物與烷基鋁、格氏試劑等組成的催化劑聚合丁二烯的結果。指出這些催化劑是均相的。隨所用鋁及鈦化合物中鹵素的不同，可合成不同順-1,4 含量的聚丁二烯。例如，以  $(C_9H_7)_2TiI_2$  與  $Et_2AlCl$  組合，當鋁鈦克分子比等於 3—6 時，可制得順-1,4 含量達 75% 左右的產物；而以  $(C_9H_7)_2TiI_2$  與  $Et_2AlI$  組合，當鋁鈦克分子比為 5 時，則產物中順-1,4 鏈節占 72%。可惜的是，不論何種組合，產物中順-1,4 含量均不高于 80%。

作者與聞久綿曾找到一碘二乙基鋁或一溴二乙基鋁與鈦酸正丁酯組成的催化劑也能引發丁二烯的順-1,4 聚合。前一體系中 Al/Ti 克分子比對產物結構幾無影響，順-1,4 含量均在 95% 左右；後一體系中隨 Al/Ti 克分子比增大，順-1,4 含量降低，分子量則較前一體系為低。考慮到三烷基鋁與鈦酸正丁酯組成的催化劑是均相的<sup>[70]</sup>，推測這二個體系也是可溶性的。這點還有待今後進一步的研究。

由此可見，可溶性催化劑中以鎢或鎳化合物為基礎的定向度最高，活性也最大。由於其可溶性的本質，主催化劑的一般用量只占單體的  $10^{-5}$ ，較之上一節中非均相催化劑的用量要省得多，因此在工業化方面前途很大。

## 三、乳液聚合

1961 年 Rinehart 及 Smith 等<sup>[71]</sup>首先報導了鎘鹽的水溶液或醇溶液能使丁二烯定向聚合成為反-1,4 的高聚物。如加入硫酸十二酯鈉鹽作為乳化劑，可使聚合速度大大加快。空氣或氫醌都不降低聚合速度。Canale 等<sup>[72]</sup>也有類似的報導，並且指出，用  $CoSiF_6$  可制得順-1,4 結構達 88% 的聚丁二烯。這一結果似乎為丁二烯順-1,4 聚合開辟了一個新的方向。

但最近 Giannini, Ciampelli 及 Bruckner<sup>[73]</sup>指出，以  $CoSiF_6$  作為催化劑使丁二烯進行乳液聚合所得的產物並不是順-1,4 結構的產物，而是由於  $SiF_6^{2-}$  雜質的存在加強了紅外光譜上 13.5—14 毫微米處的順-1,4 譜峯。如果將聚合產物反復萃取精制，則產物的結構

实际包含 78% 的反-1,4 及 22% 的 1,2-鏈节。

因此目前看来,用乳液聚合制得順-1,4 聚丁二烯的前途还是渺茫的。

#### 四、无机絡合物催化剂

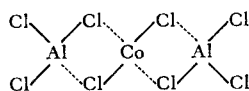
以上二节所提到的催化剂都是含有烷基金属作为一个組分的。烷基金属容易燃烧,不安全。因此,寻找不会燃烧的无机催化剂是很有意义的。

不久前, Marconi 等<sup>[74]</sup>报导了用氢化鋁的衍生物如  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{AlHX}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  或  $\text{I}$ ) 或  $\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  与鈦的卤化物如  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2$  組成的催化剂使丁二烯进行順-1,4 聚合。为了获得高順-1,4 含量的聚合物,催化体系中必須同时存在游离碘或碘化物。添加醚或用庚烷代替苯作为溶剂均导致产物中順-1,4 含量的降低。这一体系表明,以氢化物代替烷基金属与卤化鈦結合也能使丁二烯进行順-1,4 聚合。

本文作者与李平生、金鷹素<sup>[89]</sup>找到以  $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  与  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  及  $\text{AlBr}_3$  組成的三元催化剂可以作为丁二烯順-1,4 聚合的可溶性催化剂。单独以  $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  与  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  組成的催化剂活性很低,只有加入亲电子化合物  $\text{AlBr}_3$  占  $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  的 2/5 克分子以上时,聚合活性才显著提高。聚合物的順-1,4 結構可达 96% 左右。当  $\text{AlBr}_3/\text{AlHCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  的克分子比超过 0.6 时聚合物中生成大量的凝胶,  $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  的活性克分子比范围較  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  体系的为狭。加入 N-苯基-β-萘胺可抑制凝胶的产生,同时使产物分子量下降,以庚烷代替部分苯作为溶剂时轉化率及分子量均有所下降。

不久前, Otsuka 及 Kawakami<sup>[75]</sup> 发现用四羧基鎳及五氯化鋁在苯中的悬浮液聚合丁二烯可得到順-1,4 含量达 85% 的产物。这是一种新的类型的催化剂,离开了 Ziegler 型催化剂的范围,很值得注意。

接着 Scott 等<sup>[12]</sup>描述了用  $\text{CoCl}_2-\text{AlCl}_3$  組成的无机絡合物催化剂聚合丁二烯的結果,指出  $\text{CoCl}_2$  与  $\text{AlCl}_3$  的蓝色固体反应产物(其中 Co 以八面构型进行配位)不能作为定向聚合的催化剂。但如用芳烴处理它們,則得到綠色  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  絡合物与  $\text{AlCl}_3$  的混合物溶液 [ $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  中 Co 的配位为正方平面构型]。当  $\text{CoCl}_2$  与  $\text{AlCl}_3$  在芳烴中反应时也生成类似的溶液。他們<sup>[76]</sup>用核磁共振、順磁共振、光譜及 X 射綫衍射的方法确定了这种絡合物的組成:



如不添加其他物质时,  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  的苯溶液催化定向聚合及非定向聚合各一半。当加入噻吩时,則定向聚合变成优势,聚合結果可得到順-1,4 含量占 94—99% 的聚丁二烯。所得聚合物的含硫量相当于每一聚合物分子包含一个噻吩端基。当噻吩的用量占  $\text{AlCl}_3$  的 3 倍克分子比时轉化率及产物順-1,4 含量达到最大值。在噻吩量較低时轉化率有一最小值。如不加噻吩而在少量 Al, Mg 或 Zn 粉存在于甲苯中制备的催化剂也能使丁二烯进行順-1,4 聚合。催化剂的定向度与溶液中的 Al/Co 比无关。

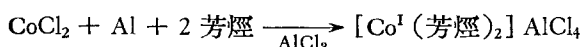
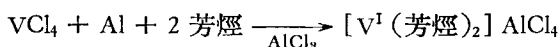
最近 Бабицкий 等<sup>[77]</sup>报导了一系列过渡金属化合物与 Lewis 酸及芳烴 (arene) 生成

的絡合物可作为丁二烯定向聚合催化剂, 如表 5 所示。他們指出在还原剂鋁存在下生成

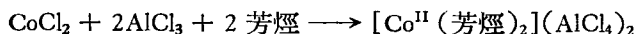
表 5 丁二烯順-1,4 聚合的无机絡合物催化剂

催 化 剂 系 统	聚 合 物 中 链 节 含 量		
	順-1,4	反-1,4	1,2
CoCl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	70	27	3
CoCl <sub>2</sub> + WCl <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	16	4
NiCl <sub>2</sub> + WCl <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	79	17	4
CoCl <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub> + Al + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	>90	—	—
VCl <sub>4</sub> + AlCl <sub>3</sub> + Al + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89	8	3
Ni(CO) <sub>4</sub> + AlCl <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89	8	3
Ni(CO) <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	87	10	3
Ni(CO) <sub>4</sub> + MoCl <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	>85	—	—

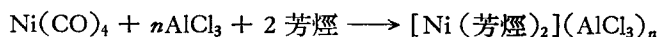
的催化剂是一价金属与芳烃的絡合物:



无还原剂存在下氯化鈷或氯化鎳与 Lewis 酸作用得到的催化剂属于二价金属的芳烃絡合物:



自羰基金属生成的絡合物則包含零价金属:



他們认为, 这些催化体系的定向作用主要取决于芳烃絡合物中的过渡金属, 而与 Lewis 酸中的金属性质无关。并且认为, 催化剂的活性与它们的  $\pi$  絡合物本质有关, 而且决定于金属与配位体間鍵的强度; 强度愈大, 則聚合活性降低。由于丁二烯与某些过渡金属(如 Ni, Co, Pd 等)的絡合物具有  $\pi$ -烯丙基的结构, 他們假定引发阶段是生成  $\pi$ -烯丙基絡合物, 增长的聚合物鏈可能通过  $\pi$ -烯丙基与过渡金属結合。

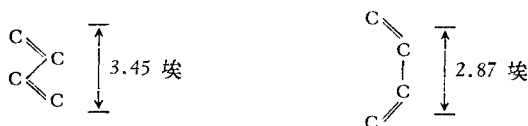
由以上的这些报导看来, 不用烷基金属而用无机絡合物作为定向聚合催化剂正在提到日程上来。

## 五、丁二烯順-1,4 聚合的机理

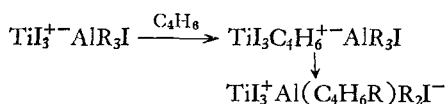
关于丁二烯順-1,4 聚合的机理至今仍未很好确定。然而已先后有一些人討論或研究过。

### 1. 非均相聚合的机理

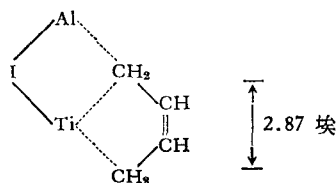
Cooper<sup>[78]</sup> 认为, 丁二烯聚合的第一步是过渡元素与烯烃  $\pi$  电子生成絡合物。聚合物的立体结构决定于单体在絡合物中的构象。用  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> 聚合丁二烯时得到的产物多半为反-1,4 结构, 用  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> 聚合时, 产物中順-1,4 结构較多。他认为这可能与二个过渡元素在絡合单体时起的作用有关。  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> 中二鈦原子距离为 3.54 埃,  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> 中为 2.91 埃, 分别相当于丁二烯亚甲基在反-1,4 及順-1,4 构型时的距离:



第二步是单体在活性中心上的增长。他认为,  $TiI_4-R_3Al$  的活性中心为离子对, 其增长如下:



古川<sup>[79]</sup>则提出了多中心配位的聚合机理。他认为, 在  $TiI_4-i-Bu_3Al$  的情况下可能以下述模型进行聚合:



根据前节中叙述的  $TiI_4-i-Bu_3Al$  的催化剂分析、聚合动力学及分子量分布, 本文作者认为, 活性中心是由碘化低价钛固体表面上的钛金属有机化合物与吸附的烷基铝络合组成的。链引发及增长是由吸附于固体表面上的单体与活性中心反应引起的。反应的第一步是丁二烯的  $\pi$  电子与络合物的钛原子络合; 聚合物的顺-1,4 结构决定于单体在络合物中的环状构型。链增长到一定长度后自固体表面脱离, 发生链转移或终止。

至于以  $TiI_4-i-Bu_3Al$  催化剂聚合丁二烯是阳离子聚合机理或阴离子聚合机理过去一直没有人用实验明确过。按照与  $TiCl_4-i-Bu_3Al$  催化剂聚合  $\alpha$ -烯烃的类似性以及水不是助催化剂的事实似乎应属于配位阴离子机理。最近 Бреслер 等<sup>[80]</sup>用具有放射活性的醇处理该催化体系的聚合溶液, 发现用  $C_2H_5OH^3$  处理得到的聚合物有活性, 而用  $CH_3C^{14}H_2OH$  处理得到的聚合物活性很小, 而且他们进一步用  $C^{14}O_2$  处理聚合溶液时得到放射活性很大的聚合物。这说明该催化体系的聚合机理是属于阴离子型的。

## 2. 均相聚合机理

Natta 及 Porri 等<sup>[65]</sup>在研究用  $[CoCl \cdot 2AlCl_2(C_6H_5)]_2 \cdot C_6H_6$  络合物聚合丁二烯时曾指出, 由于聚合产物中缺少原先连在铝上的基团, 聚合机理可能是聚合物链生长在钴上, 并假定在一价钴氧化为二价钴的同时生成  $Co-C$  键。这种键的作用与  $Na-C$  键或  $Li-C$  键的作用类似。但本文作者等在研究给电子化合物对  $BuLi$ <sup>[81]</sup> 及  $CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N-Et_2AlCl$ <sup>[58]</sup> 二种催化体系的影响的结果指出, 在  $BuLi$  的体系中加入给电子化合物可使聚合速度提高, 次序如下:

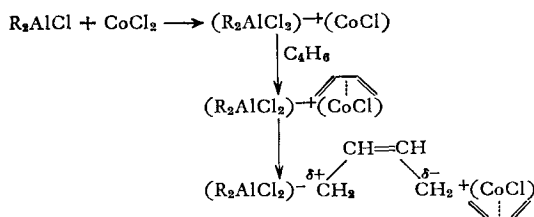
四氢呋喃 > 三乙胺、乙醚 > 乙硫醚、苯甲醚;

但在  $CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N-Et_2AlCl$  体系中聚合速度随给电子化合物的加入而降低, 降低能力依次为:

三乙胺 > 四氢呋喃 > 吡啶、乙醚 > 乙硫醚、苯甲醚

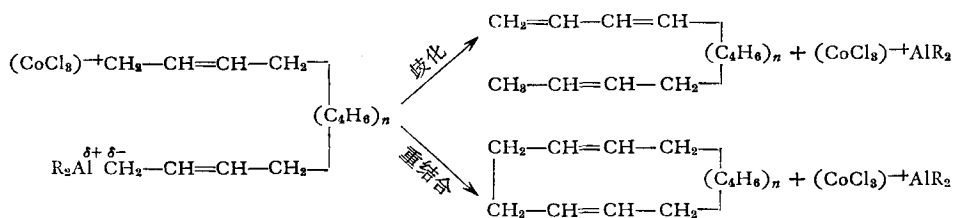
这些结果以二种体系中活性中心  $Li-C$  键与  $Co-C$  键类似的说法来解释似有困难。

1962 年 Duck<sup>[83]</sup> 曾假設了如下的机构：催化剂的二组分先形成 Lewis 絡合物，含有过渡金属的阳离子与单体以順-1,4 的构型配位。然后通过阴离子机构增长，而聚合物的生长鏈端与过渡金属阳离子相連。原来 Lewis 絡合物的阴离子使聚合物的另一端稳定下来。或用图式表示如下：



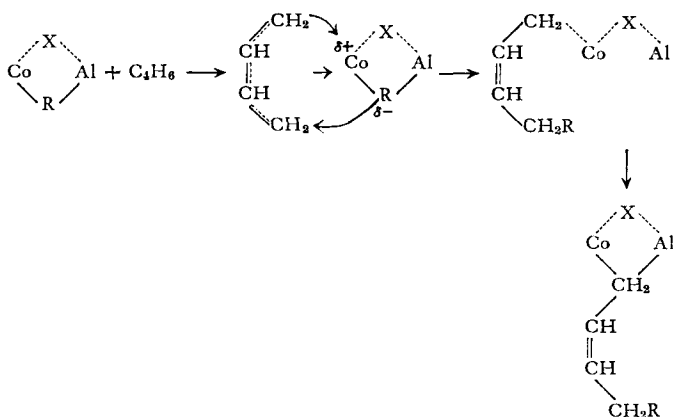
Долгопоск 及 Тинякова<sup>[84]</sup> 也討論了 Co 化合物-Et<sub>2</sub>AlCl 体系的聚合机理。他們假定一氯二乙基鋁与二氯化鈷先生成离子对，而后在抗衡离子直接参与下按照阳离子机理聚合，即：

$(CoCl_3)^- + AlR_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow (CoCl_3)^- + CH-CH=CH-CH_2AlR_2$ ，  
自动鏈轉移或环化作用可以通过以下方式发生：



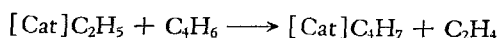
后来他們<sup>[85]</sup> 发现上述可溶性催化剂组分之一 CoCl<sub>2</sub> · 4BuOH 絡合物是乙烯基丁醚的阳离子聚合催化剂。考虑到一氯二乙基鋁也是阳离子聚合催化剂，他們认为一氯二乙基鋁及氯化鈷組成的催化剂很可能是配位阳离子聚合的型式。这支持了他們原先提出的看法。

Cooper<sup>[78]</sup> 认为这一催化体系的活性中心为具有缺电子桥鍵的双金属絡合物，鏈增长如下：



由于上述可溶性催化剂在无单体时不稳定，并析出沉淀。他认为活性中心可能与鈷及丁

二烯生成的金属有机物有关,而且由于聚合物中不存在  $C_2H_5$  端基,说明丁二烯的金属有机物比较稳定:



后者作为活性中心与单体发生增长反应。

古川<sup>[79]</sup>认为丁二烯的顺-1,4 聚合与过渡金属的情况有关。按他的计算,不同过渡金属与二个碳原子相连时碳原子的间距如表 6 所示,其中钴、镍及铁可形成适合于丁二烯顺-1,4 配位的二碳原子间距:

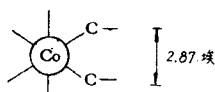


表 6 各种过渡金属的原子半径及与碳原子连接时的键长<sup>[79]</sup>

金 属	金属原子半径, 埃	金属-碳键长, 埃	与金属连接的二碳原子间距, 埃
Cu	1.28	2.05	2.90
Zn	1.38	2.15	3.04
Ti	1.45	2.22	3.15
V	1.36	2.13	3.01
Cr	1.28	2.05	2.90
Mn	1.31	2.08	2.94
Fe	1.27	2.04	2.88
Co	1.26	2.03	2.87
Ni	1.24	2.01	2.84

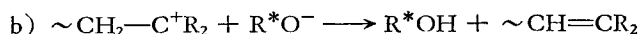
王佛松等<sup>[82]</sup>指出了  $CoCl_2 \cdot 4C_2H_5N-Et_2AlCl$  催化体系具有较明显的离子特性。他们研究了该催化剂的苯溶液的比电导与催化活性间的关系,指出催化剂溶液的活性与比电导均随  $CoCl_2 \cdot 4C_2H_5N$  的浓度增大而增大,随体系中  $H_2O/Et_2AlCl$  的克分子比增加而先增加后降低。

Childers<sup>[80]</sup>用同位素终止剂的方法确定辛酸钴与乙基铝倍半氯化物组成的可溶性催化体系的生长机理属于阳离子型。他分别用  $C^{14}H_3OH$  及  $C_4H_9OH^3$  终止聚合液,发现产物中存在  $C^{14}$  的放射性,而不存在氚的活性。这说明生长的聚合物离子是阳离子而非阴离子。他认为这是为什么用  $(C_2^{14}H_5)_2AlCl$  及二乙酰基丙酮钴聚合得到的产物中没有放射性的原因。

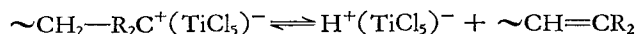
但不久 Cooper 等<sup>[87]</sup>却指出,用一氯二乙基铝及环烷酸钴聚合丁二烯的体系用  $CH_3OH^3$  终止得到的产物具有相当高的放射性,而用  $C^{14}H_3OH$  终止得到的产物,其放射性与背景相等。这正好说明聚合物的增长是阴离子型的。从这二个正好矛盾的结果看来,聚合机理究竟是阴离子或阳离子型的,尚需进一步通过实验加以澄清。后来 Natta 等<sup>[88]</sup>报导用二乙酰基丙酮钴-一氯二乙基铝催化剂引发丁二烯聚合并用  $C^{14}$  标记的醇终止的产物中不具有放射性,而用  $CH_3OH^3$  终止的聚丁二烯中有氚存在,这证明 Cooper 的结果是正确的,也即聚合是阴离子的。但他们进一步指出,用氚醇终止的步骤不能作为定量

測定活性中心的方法。这是由于一方面聚合物中有氚沾污, 另一方面  $\text{CH}_3\text{OH}^3$  与活性鏈  $\text{C}-\text{Me}$  鍵作用时  $\text{H}^3$  并不定量地与鏈結合。因为金属与丁二烯单体相連的鍵是烯丙基的型式, 比較穩定, 在催化剂被破坏时, 可能发生均裂。这使深入研究聚合机理带来了困难。

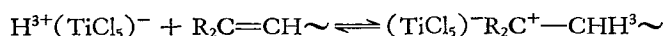
但最近 Бреслер 等<sup>[80]</sup>发表的結果指出, 这一聚合是属于阳离子型的。他們用  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^3$  及  $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{OH}$  分別終止了苯乙烯、异戊二烯及丁二烯三种单体的各种类型的聚合, 发现在典型的阳离子催化剂存在下聚合上述单体时聚合物鏈既能与  $\text{H}^3$  相連, 也能与  $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{O}$  相接。他們认为, 这是由于聚合物阳离子与  $\text{R}^*\text{O}^-$  可以发生二种反应:



而第二种反应的可能性很大。类似于第二种的反应可以发生在聚合物阳离子与抗离子之間, 如:



在阳离子催化剂存在下用  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^3$  終止所得的聚合物呈現放射活性的原因是由于:



他們认为, 上述二个反应可以說明 Natta 等<sup>[88]</sup>先用  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  处理聚合物然后用  $\text{CH}_3\text{OH}$  終止而发现放射性沾污的原因, 并且指出, 用放射性同位素終止的方法以判断聚合为阳离子或阴离子机理时应遵循表 7 的規則。自表 7 可見, 如果用  $\text{ROH}^3$  終止时聚合物具有放射活性, 而用  $\text{R}^*\text{OH}$  終止时沒有活性, 則还不能說明聚合机理是属于阴离子的。如果聚合物鏈与  $\text{R}^*\text{O}$  結合, 則不論与  $\text{H}^3$  結合与否均属于阳离子聚合机理。他們的数据表明一氯二乙基鋁-鈷化合物的催化聚合即属于后一种情况。Бреслер 等还认为, Natta 或 Cooper 所用的  $\text{R}^*\text{OH}$  的活性剂量可能太小, 而所用的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^3$  可能含有一定量的  $\text{H}_2\text{O}$ , 因此得出相反的結論。然而 Natta 等<sup>[88]</sup>的工作究竟是否确实象 Бреслер 等所指出那样的两种可能还是值得进一步研究的。

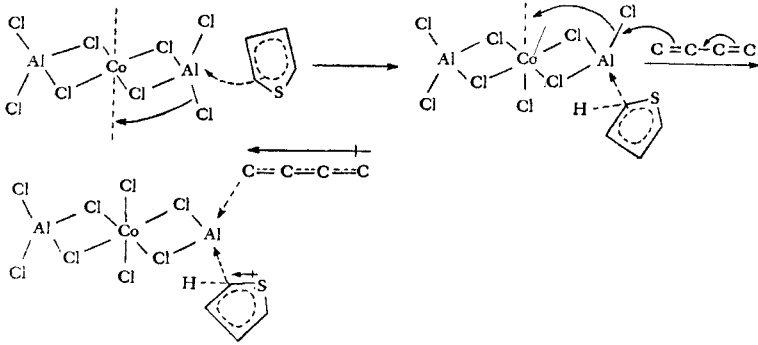
表 7 用标记醇終止聚合物鏈以判断聚合机理的規則

标 记 醇	放 射 活 性	聚 合 机 理
$\text{R}^*\text{OH}$	+	阳离子型
$\text{R}^*\text{OH}$	-	阴离子或阳离子型
$\text{ROH}^3$	+	阴离子或阳离子型
$\text{ROH}^3$	-	非阴离子型

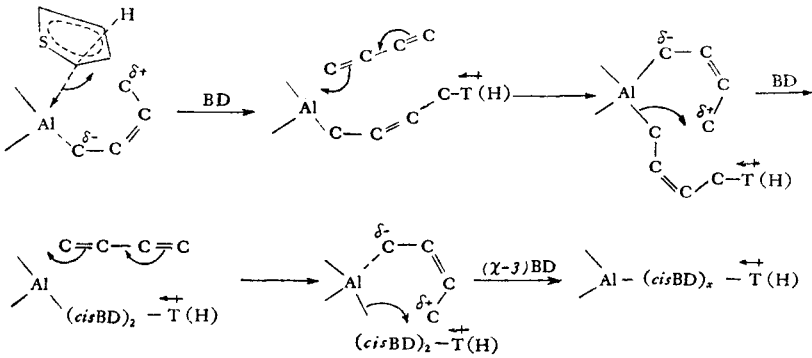
### 3. 无机络合物催化剂的聚合机理

Scott 等<sup>[12]</sup>对于用  $\text{CoCl}_2-\text{AlCl}_3$  組成的无机絡合物催化剂聚合丁二烯的机理提出了以下的看法: 先是噻吩及丁二烯連接到  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  絡合物的一个鋁原子上(其中 Co 以正方形平面构型配位), 与此同时該鋁原子上的氯离子移至鈷原子的空配位位置, 并产生鈷的八面体构型, 然后在配位的噻吩及丁二烯間发生环烷基化反应。通过一系列类似的烷基化反应丁二烯連續插入入聚合物鏈, 或以图式表示为:

1) 引发

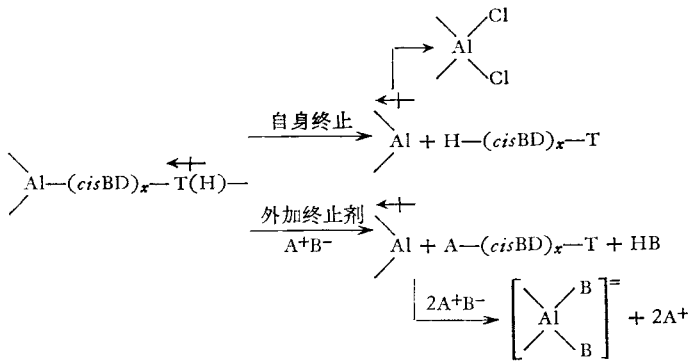


2) 增长



(其中 BD 代表了二烯, T 代表噻吩, cis 代表顺式构型)

3) 终止



结 束 语

綜上所述,丁二烯的順-1,4 聚合的研究工作正在蓬勃發展,尚有不少問題有待解決。目前雖然已找到了相當數目的催化劑,但有的效能較差,有的較不經濟,有的產物性能不好,還有共同的弊病是需用易燃易爆的金屬有機物,因此開展可溶性催化劑和避免使用金屬有機物方面的研究,已為人們所注意到。一些無機絡合物催化劑的應用已有報導,但看

来还可能发现其他更为优越的催化剂。除了寻找新的催化剂外,对已有的催化剂还需要就其本质方面进行深入研究,借以找出顺-1,4 聚合催化剂的共同规律。在聚合方面,目前正在较深入地研究几个较好的催化体系的聚合过程,借以控制聚合速度及产物性质,为工业化提供条件,并同时为阐明聚合机理提供素材。为了解决目前尚未完全明确的聚合机理问题,配合使用新的研究方法和工具(如同位素、磁共振、光谱等)看来是必不可少的。

### 参 考 文 献

- [1] 吉田从教、笹田照夫,石油と石油化学(日本) **7**, No. 5, 37 (1963).
- [2] I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci. **42**, 299 (1960).
- [3] W. S. Richardson, J. Polymer Sci. **13**, 325 (1954).
- [4] G. Natta, Rev. gén. caoutchouc **40**, 783 (1963).
- [5] Phillips Petroleum Co., Belg. P. 551,851 (1957).
- [6] 謝洪泉、秦建国、李平生,科学通报 No. 3, 246 (1964); Scientia Sinica **13**, 1329 (1964).
- [7] Montecatini Soc. Gen. per l'Ind. Min. e Chim., Ital. P. 594,618 (1958).
- [8] G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, Chim. e Ind. **41**, 116 (1959).
- [9] G. Natta, L. Porri, G. Zanino, L. Fiore, Chim. e Ind. **41**, 526 (1959).
- [10] G. Natta, L. Porri, G. Zanino, A. Palvarini, Chim. e Ind. **41**, 1163 (1959).
- [11] E. Susa, Хим. и техн. полимеров № 2, 74 (1964).
- [12] H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, J. Polymer Sci. Pt. A, **2**, 3233 (1964).
- [13] G. Kraus, J. N. Short, Kautschuk u Gummi **13**, WT 198 (1960).
- [14] H. W. Haines, Ind. Eng. Chem. **54**, No. 11, 16 (1962).
- [15] W. Franke, Kautschuk u Gummi **11**, WT 254 (1958).
- [16] 任守经、李斌才,高分子通讯 **5**, 65 (1963).
- [17] 謝洪泉、李平生,科学通报 No. 4, 36 (1962).
- [18] 謝洪泉、李平生, Scientia Sinica **12**, 1073 (1963).
- [19] 謝洪泉、李平生、秦建国、孟繁影,中国科学院应用化学研究所集刊第九集, 59 (1963).
- [20] 謝洪泉、李平生,全国第三次高分子报告会报告(1961); 化学学报 **29**, 348 (1963).
- [21] 謝洪泉、李平生,中国科学院应用化学研究所集刊第六集, 60 (1962).
- [22] Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгопосок, Е. Н. Хранина, С. И. Костина, ДАН СССР **146**, 1141 (1962).
- [23] Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгопосок, ДАН СССР **151**, 1118 (1963).
- [24] 謝洪泉、李平生,高分子通讯 **5**, 11 (1963).
- [25] 謝洪泉、杨希林,中国科学院应用化学研究所集刊第十一集, 55 (1964).
- [26] 謝洪泉、金壽泰,中国科学院应用化学研究所集刊第十二集, 62 (1964).
- [27] W. M. Saltman, W. E. Gibbs, L. Lal, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5615 (1958).
- [28] J. F. Henderson, J. Polymer Sci. Pt. C, No. 4, 233 (1963).
- [29] G. Natta, Хим. и техн. полимеров № 7—8, 112 (1960).
- [30] С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, 史观一, ДАН СССР **134**, 117 (1960); Высокомол. соед. **3**, 820 (1961).
- [31] W. M. Saltman, T. H. Link, Ind. Eng. Chem. Product Research and Development **3**, 199 (1964).
- [32] F. Engel, Kautschuk u. Gummi **14**, WT 261 (1961).
- [33] 謝洪泉、李平生,高分子通讯 **6**, 48 (1964).
- [34] R. Latham, R. S. Drago, J. Polymer Sci. **56**, 267 (1962).
- [35] W. Marconi, M. Araldi, A. Beranger, M. De Malde, Chim. e Ind. **45**, 522 (1963).
- [36] 謝洪泉、闻久绵,高分子通讯 **6**, 377 (1964).
- [37] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, Chim. e Ind. **43**, 625 (1961).
- [38] Р. Н. Ковалевская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, Высокомол. соед. **4**, 1338 (1962).
- [39] Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, Т. Н. Куреньгина, Высокомол. соед. **4**, 828 (1962).
- [40] 植田賢一、大西章、吉本敏雄、佃野纯一、前田彦彦、松本毅,日本工业化学杂志 **66**, 1103 (1963).
- [41] 沈之荃、龔仲元、仲崇祺、欧阳均,科学通报 No. 4, 335 (1964); Scientia Sinica **13**, 1339 (1964).
- [42] Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР **135**, 847 (1960).

- [43] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. Product Research and Development* **1**, 32 (1962).
- [44] H. Sinn, H. Winter, W. V. Tirpitz, *Makromol. Chem.* **48**, 59 (1961).
- [45] A. Guyot, M. Rochina, Y. Transbouze, *Bull. soc. chim. France* 1893 (1962).
- [46] 唐学明、赵善康、杨超雄, *高分子通讯* **5**, 49 (1963).
- [47] 赵善康、唐学明、杨超雄, *高分子通讯* **6**, 87 (1964).
- [48] 唐学明、莫志琛、赵善康、彭洪兴, *中国科学院应用化学研究所集刊第十二集*, 74 (1964).
- [49] 莫志琛、赵善康、彭洪兴、唐学明, *中国科学院应用化学研究所集刊第十二集*, 55 (1964).
- [50] C. Longiave, R. Castelli, M. Ferraris, *Chim. e Ind.* **44**, 725 (1962).
- [51] M. Dubini, C. Longiave, R. Castelli, *Chim. e Ind.* **45**, 923 (1963).
- [52] 王佛松、廖玉珍, *高分子通讯* **6**, 55 (1964).
- [53] 王佛松、廖玉珍, *科学通报* No. 9, 52 (1962).
- [54] A. Zambelli, J. D. Pietro, G. Gatti, *Chim. e Ind.* **44**, 529 (1962).
- [55] Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгопосок, С. И. Костина, Л. П. Касторский, *ДАН СССР* **155**, 874 (1964).
- [56] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопосок, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *ДАН СССР* **145**, 1285 (1962).
- [57] F. P. van de Kamp, *Angew. Chem.* **74**, 661 (1962).
- [58] 谢洪泉、单新忠, *高分子通讯* **7**, 18 (1965); 谢洪泉、单新忠、金鑫泰, *Scientia Sinica* **14**, 485 (1965).
- [59] И. Диаконеску, С. С. Медведев, *ДАН СССР* **153**, 890 (1964).
- [60] 谢洪泉、龔志、李平生, *中国科学院应用化学研究所集刊第十四集*, (1965).
- [61] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопосок, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, *Высокомолекуляр. соед.* **4**, 1000 (1962).
- [62] 谢洪泉、单新忠、曾树清, *高分子通讯* **7**, 201 (1965).
- [63] В. А. Гречановский, Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, Д. Е. Стерензат, Е. К. Хренникова, *ДАН СССР* **144**, 792 (1962).
- [64] Б. Н. Згонник, Б. А. Долгопосок, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, *Высокомолекуляр. соед.* **7**, 308 (1965).
- [65] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Atti, accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fiz. mat. e nat.* **29**(8), 491 (1960); *Resins, Rubber and Plastics* **1**, 2579 (1961).
- [66] C. R. McIntosh, W. D. Stephens, C. O. Taylor, *J. Polymer Sci. Pt. A*, **1**, 2003 (1963).
- [67] L. Porri, A. Carbonaro, *Makromol. Chem.* **60**, 236 (1963).
- [68] C. Longiave, R. Castelli, *J. Polymer Sci. pt. C*, **4**, 387 (1963).
- [69] W. Marconi, M. L. Santostasi, M. De Malde, *Chim. e Ind.* **44**, 235 (1962).
- [70] C. E. H. Bawn, R. Symcox, *J. Polymer Sci.* **34**, 139 (1959).
- [71] R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. S. Witt, H. Romeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4864 (1961).
- [72] A. J. Canale, W. A. Hewett, T. M. Shryne, E. A. Youngman, *Chem. & Ind.* 1054 (1962).
- [73] H. Giannini, E. Ciampelli, G. Bruckner, *Makromol. Chem.* **66**, 209 (1963).
- [74] W. Marconi, A. Mazzei, M. Araldi, M. De Malde, *Chim. e Ind.* **46**, 245 (1964).
- [75] S. Otsuka, M. Kawakami, *Angew. Chem.* **75**, 858 (1963).
- [76] D. E. O'Reilly, C. P. Poole, R. F. Belt, H. Scott, *J. Polymer Sci. Pt. A* **2**, 3257 (1964).
- [77] Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, *ДАН СССР* **160**, 591 (1965).
- [78] W. Cooper, *Rubber and Plastics Age* **44**, 44 (1963).
- [79] 古川淳二, *Хим. и техн. полимеров*, No. 5, 83 (1963).
- [80] Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, *ДАН СССР* **159**, 365 (1964).
- [81] 谢洪泉、金炳兴、单新忠, *高分子通讯* **6**, 312 (1964).
- [82] 王佛松、廖玉珍、曹月明, *高分子通讯* **6**, 373 (1964).
- [83] E. W. Duck, *Rubber and Plastics Weekly* **143**, 246 (1962).
- [84] Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова, *ДАН СССР* **146**, 856 (1962).
- [85] Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок, Т. К. Выдрина, А. В. Алферов, *ДАН СССР* **152**, 1376 (1963).
- [86] C. W. Childers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 229 (1963).
- [87] W. Cooper, D. E. Eaves, *Makromol. Chem.* **47**, 229 (1963).
- [88] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, A. Greco, *Makromol. Chem.* **71**, 207 (1964).
- [89] 谢洪泉、李平生、金鑫泰, *科学通报* No. 6 (1965).