

丁二烯在乙酰基丙酮镍和一氯二烷基铝均相催化体系中的定向聚合*

沈之荃 姜連昇 李兴亞** 仲崇祺 歐陽均

(中国科学院应用化学研究所)

镍盐和钴盐都能与一氯二烷基铝组成均相体系,对丁二烯的顺式-1,4聚合具有高度的催化活性。对“钴”体系的研究已有大量工作发表^[1-6],但关于“镍”体系在文献上发表的很少,除专利外,只有一些简略的报导^[1,2,7]。从文献数据和我们的实验结果来看,用镍盐和一氯二烷基铝组成的催化体系,所得聚丁二烯的分子量一般都很低,这是和“钴”体系的最大差别,但是在催化活性和定向效应两方面,它们的差异并不显著。为了查明丁二烯在镍催化体系中的反应特点,本工作选择了乙酰基丙酮镍—一氯二烷基铝均相催化体系,研究丁二烯聚合的一般规律和动力学,并研究丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二乙基铝体系聚合过程中的链转移,以找出在这一体系中的主要链转移剂。

实 驗 部 分

试剂

丁二烯系兰州橡胶厂出品,经水洗、碱洗,再经氯化亚铜吸收精制,纯度99%(克分子)以上。使用时再使通过氯化钙、固体氢氧化钾及活性氧化铝柱干燥,然后通入干燥苯中。苯系北京化工厂二级品,经钠钾合金回馏四小时以上或流经活性氧化铝柱精制到水分含量为 3×10^{-3} 克/毫升以下。纯氮气经活性铜脱氧及分子筛脱水。乙酰基丙酮镍^[8]纯度为93%***;一氯二异丁基铝^[9]纯度为95%***;一氯二乙基铝^[10]纯度为95%,均按文献方法制备。

聚合

聚合用的玻璃聚合瓶(容积约80毫升)及膨胀计(图1)在使用前均经过在120℃以上的温度下烘烤,重复抽空充氮的干燥处理。加料和聚合均在氮气保护下进行,每次聚合丁二烯用量为2—4克,丁二烯浓度为0.87—3.38克分子/升;乙酰基丙酮镍浓度为 $0.34—2.51 \times 10^{-4}$ 克分子/升;烷基铝浓度为 $0.55—4.40 \times 10^{-2}$ 克分子/升;温度0—35℃。聚合在恒温水浴中进行,温度波动范围为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。聚合反应结束时使用含有苯基-β-萘胺的乙醇终止并凝结,聚合物再用乙醇洗涤2—3次,然后放真空干燥箱干燥至恒重。膨胀计中聚合速率系由聚合液的体积收缩,从不同温度下聚丁二烯和丁二烯的密度计算得到。

* 1965年3月23日收到。

** 长春化学学院1964年毕业实习生。

*** 承唐学明同志组供给,作者深表感谢。

分析

聚丁二烯的链结构系用 Zeiss UR-10 型双光束红外分光光度计测定其在二硫化碳中的红外吸收光谱, 再按 Silas 等^[11]方法计算各结构的含量。聚丁二烯的平均分子量系在 30℃, 测定聚合物的甲苯溶液的粘度, 按 $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} M^{0.725}$ ^[12] 式求出, 在有些情况下测定一个浓度的溶液粘度, 再按下式^[13]计算出聚合物的 $[\eta]$:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

这样测得的 $[\eta]$ 值与外推值的偏差不得超过 2%。试剂中微量水分的测定系采用 K. Fischer 法。

结 果

丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二异丁基铝催化体系中的聚合

1. 催化组份克分子比与催化活性

当催化剂浓度固定时, 反应体系的催化活性与主助催化组份的克分子比有一定关系。图 2 表示用乙酰基丙酮镍—一氯二异丁基铝催化体系聚合丁二烯时, 催化活性与 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}/\text{NiA}_2^*$ 克分子比 (简称 Al/Ni 比) 的关系。当所用催化剂 (NiA_2) 与丁二烯 (M) 的克分子比 (简称 Ni/M 比) 为 3.2×10^{-5} 时, Al/Ni 比在 120 左右催化活性最大, 转化率出现最大值; Al/Ni 比小于 120 时, 对转化率的影响很大, 小于或等于 12 时不聚合, 等于 18 时有少量粉状聚合物生成; 大于 120 时, 随 Al/Ni 比的增大转化率逐渐降低。这一现象和 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系^[5]有类似处, 而和典型的 Ziegler 催化剂 $\text{TiCl}_4-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 体系^[14]有所不同, 在后一体系中催化活性随烷基铝化合物的继续增加而迅速降低, Al/Ti 克分子比的活性范围很窄。可能在本体系中烷基铝化合物对生长的聚合链的终止作用

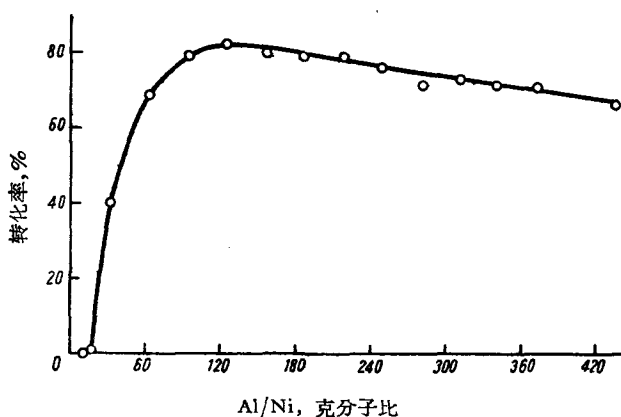


图 2 丁二烯- $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系聚合转化率与 Al/Ni 克分子比的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 2.4$ 克分子/升; $\text{Ni}/\text{M} = 3.2 \times 10^{-5}$; 20℃; 4 小时。

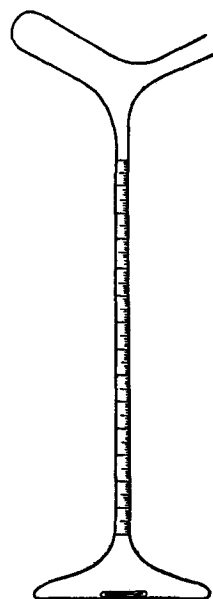


图 1 膨胀计
容积约 60 毫升, 玻璃管内径
6 毫米, 每一刻度约
0.03 毫升

表 1 聚丁二烯的链结构与 Al/Ni 比的关系

Al/Ni (克分子比)	聚丁二烯的链结构(%)		
	顺式-1,4	1,2	反式-1,4
31	93	5	2
124	92	5	3
372	93	5	2

聚合条件: $[\text{M}] = 2.4$ 克分子/升; $\text{Ni}/\text{M} = 3.2 \times 10^{-5}$; 20℃, 4 小时。

* $\text{A} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$

并不显著。实验结果(表 1)说明聚合物链结构并不随 Al/Ni 比的改变而变化,这和 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系^[15]及 $\text{TiI}_4-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 体系^[14]相似。

2. 乙酰基丙酮镍浓度的影响

固定丁二烯和烷基铝的浓度,改变镍组份浓度时,所得聚合结果列于表 2。将镍组份浓度与聚合速率各取对数作图(图 3)得到的直线斜率为 0.99,因此聚合反应速率对镍组份浓度呈一级关系。

表 2 乙酰基丙酮镍浓度对丁二烯聚合速率的影响

$[\text{Ni}] \times 10^4$ (克分子/升)	$k' \times 10^5$ (秒 ⁻¹)
0.34	4.0
0.86	9.0
1.25	12.6
2.54	25.0

聚合条件: $[\text{M}] = 1.75$ 克分子/升;
 $[\text{Al}] = 1.95 \times 10^{-2}$ 克分子/升; 20°C 。

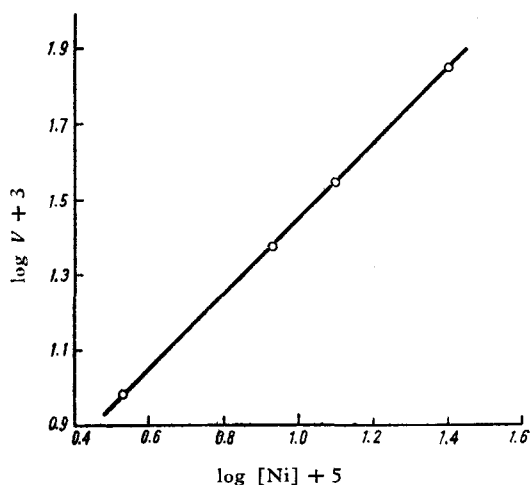


图 3 丁二烯- $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与 NiA_2 浓度的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 1.75$; $[\text{Al}] = 1.95 \times 10^{-2}$ 克分子/升; 20°C 。

3. 一氯二异丁基铝浓度的影响

固定丁二烯和镍盐浓度,改变一氯二异丁基铝浓度时,将所得聚合速率与一氯二异丁基铝浓度的各对数值作图也得到直线。图 4 表示几次实验的结果,图中直线的斜率分别为 2.0, 2.1,因此可以确定:在 $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系中丁二烯聚合速率与一氯二异丁基铝浓度呈二级关系。这一关系颇为特殊,不仅在一般 Ziegler-Natta 型催化体系中少有见到,而且和 $\text{NiA}_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 体系也有差别,关于这一点将在下面再讨论。

4. 单体浓度的影响

当催化剂浓度固定时,聚合速率与聚合物的特性粘数随单体浓度的增加而上升(图

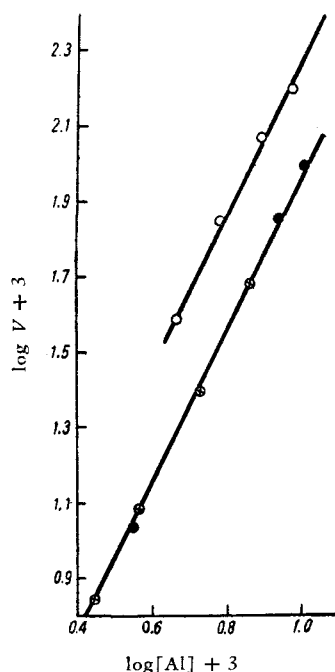


图 4 丁二烯- $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与一氯二异丁基铝浓度的关系

聚合条件: 20°C , $\otimes$ — $[\text{M}] = 1.82$; $[\text{Ni}] = 5.9 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-8}$ 克分子/升;
 $\bullet$ — $[\text{M}] = 1.85$; $[\text{Ni}] = 5.9 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.2 \times 10^{-8}$ 克分子/升;
 $\circ$ — $[\text{M}] = 1.80$; $[\text{Ni}] = 5.9 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2.2 \times 10^{-8}$ 克分子/升。

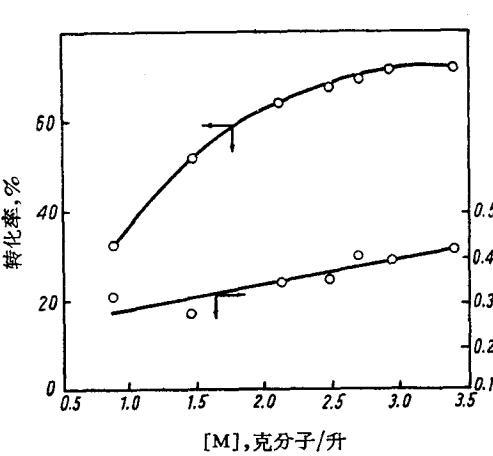


图5 丁二烯-NiA₂-Al(i-C₄H₉)₂Cl 体系 转化率与特性粘数对单体浓度的关系
聚合条件: Ni/M = 3.2×10⁻⁵; Al/Ni = 188; 20°C; 5 小时。

5), 但特性粘数不随转化率而加大(图6)。设每一镍化合物分子只引发并形成一个高分子, 则从转化率与催化剂浓度的计算, 生成的聚合物应有很高的分子量(10⁶ 数量级), 但事实上分子量很低(10⁴ 数量级), 并不随转化率而增加, 说明在这一体系中有活性中心的再生, 即存在链转移过程。

动力学研究证明, 在不同温度条件下, 聚合速率对单体浓度均呈一级关系(图7), 并且不存在诱导期。

5. 聚合温度的影响

在本体系中, 温度对聚合过程的影响示于表3。温度对聚合速率的影响符合 Arrhenius 公式(图8)。自图中直线斜率求得丁二烯在 NiA₂-Al(i-C₄H₉)₂Cl 体系中聚合的活化能为 8.0 ± 0.5 千卡/克分子, 这与

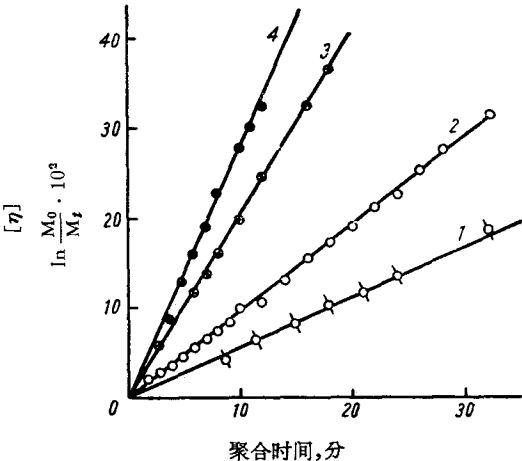


图7 丁二烯-NiA₂-Al(i-C₄H₉)₂Cl 体系在不同温度下的反应速率
1—0°; 2—10°; 3—25°; 4—35°。

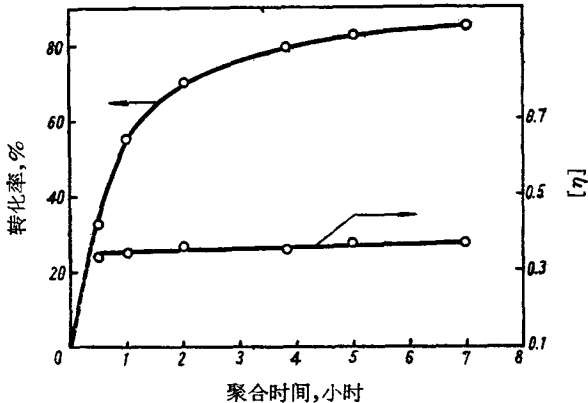


图6 丁二烯-NiA₂-Al(i-C₄H₉)₂Cl 体系 转化率与特性粘数对聚合时间的关系
聚合条件: [M] = 2.4; [Ni] = 7.5×10⁻⁵; [Al] = 2.3×10⁻³ 克分子/升; 20°C。

表3 温度对聚合过程的影响

温 度 (°C)	k'×10 ⁴ (秒 ⁻¹)	聚 合 物 的 性 质			
		[η]	链 结 构 (%)		
			顺式-1,4	1,2	反式-1,4
0	0.93	0.64	94	3	3
10	1.61	0.65	—	—	—
25	3.34	0.52	—	—	—
35	4.80	0.51	93	4	3

聚合条件: [M] = 2.24; [Ni] = 7.25×10⁻⁵; [Al] = 1.34×10⁻³ 克分子/升。

Згонник 等^[16]应用 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系聚合丁二烯所得结果相近 (8.2 千卡/克分子)。由表 3 可见在 0—35°C 范围内温度对聚合物的链结构及 $[\eta]$ 影响不大。

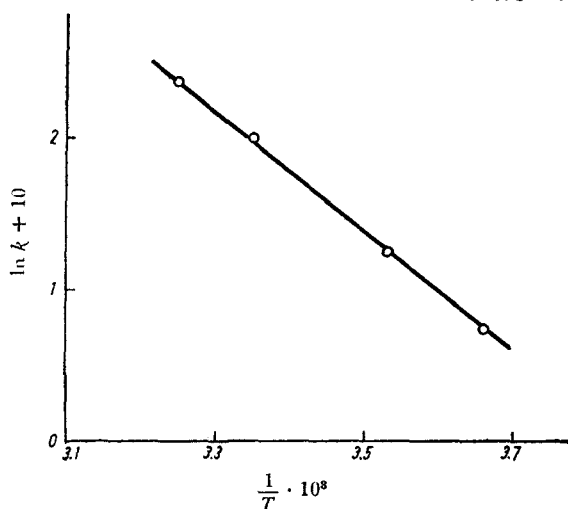


图 8 丁二烯- $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与温度的关系

丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二乙基铝催化体系中的聚合

以一氯二乙基铝替换一氯二异丁基铝时, 丁二烯聚合速率对单体浓度和镍组份浓度也各呈一级关系如图 10, 11 (斜率 = 0.99 ± 0.01) 所示。但聚合速率对烷基铝浓度呈 $1/2$ 级关系 (图 12, 斜率 = 0.51 ± 0.01)。这与在均相钴体系中的情况相似^[17]。丁二烯在 $\text{NiA}_2-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系中聚合过程的活化能为 8.9 ± 0.5 千卡/克分子 (图 13), 与 $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系的相近。

由于镍盐与一氯二烷基铝组成的催化体系的特点是聚合物的分子量低, 我们选择了乙酰基丙酮镍—一氯二乙基铝均相催化体系作代表, 研究丁二烯聚合时各种因素对聚合物分子量的影响, 得到下述结果。

1. 单体起始浓度的影响

当固定其它聚合条件而改变单体浓度时, 在所研究的范围内, 聚合物的分子量随着单体浓度的增加而增高, 与 $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系相似。

2. 乙酰基丙酮镍浓度的影响

在一定的单体浓度, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度及 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 克分子比的条件下, 聚合物的分子量随乙酰基丙酮镍浓度的增大而降低, 如图 14 所示。

3. 一氯二乙基铝浓度的影响

已知 α -烯烃在 $\text{TiCl}_3-\text{AlR}_3$ 体系中聚合时, 烷基铝是链转移剂^[18]。对于丁二烯在钴体系中曾有不少文章谈到这个问题^[4,17], 但不同作者所得结果不尽相同。对于乙酰基丙酮

水分的影响

在均相钴催化体系中适量的水能提高聚合速率及聚合物的分子量^[3,17]。 $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系添加水分也有类似的结果。图 9 表示聚合物的分子量随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 克分子比的增大而增高, 转化率则开始上升而后下降, 同时凝胶含量增大, 因此在研究其它条件时, 均须固定体系中水分含量。

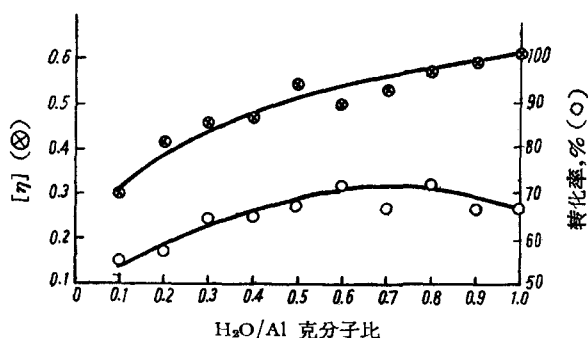


图 9 丁二烯- $\text{NiA}_2-\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 体系 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 克分子比对转化率及特性粘数的影响

聚合条件: $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Al}] = 1.86 \times 10^{-3}$; $[\text{Ni}] = 8.9 \times 10^{-5}$ 克分子/升; 20°C; 5 小时。

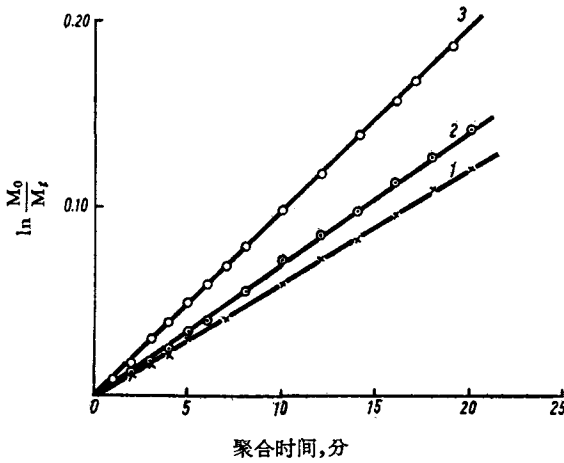


图 10 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系不同 $[\text{Al}]$ 下的聚合速率
聚合条件: $[\text{M}] = 1.82$; $[\text{Ni}] = 5.9 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.5 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C . 1—— $[\text{Al}] = 3.84 \times 10^{-8}$; 2—— $[\text{Al}] = 5.54 \times 10^{-8}$; 3—— $[\text{Al}] = 9.28 \times 10^{-8}$ 克分子/升。

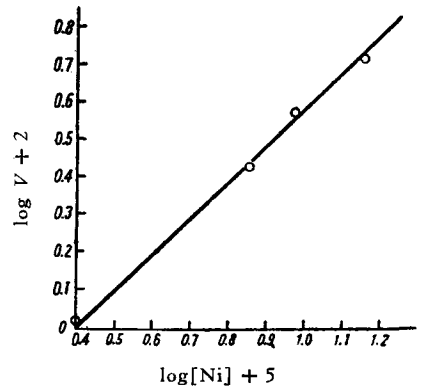


图 11 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与 NiA_2 浓度的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 1.47$; $[\text{Al}] = 1.47 \times 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 2.7 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C .

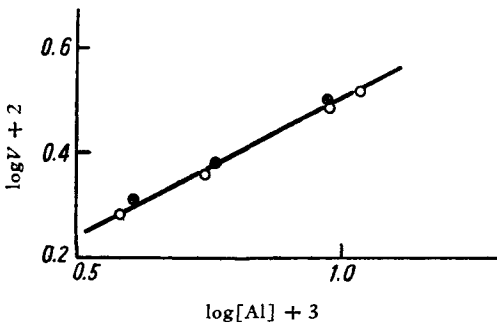


图 12 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 1.82$; $[\text{Ni}] = 5.9 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.44 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C .

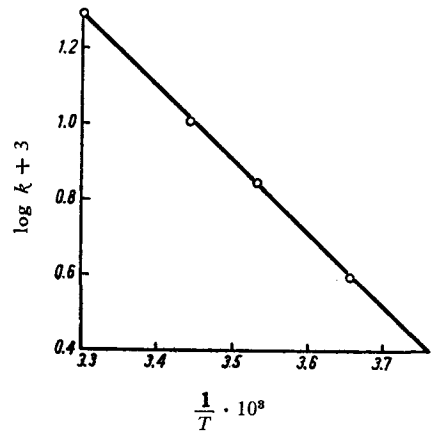


图 13 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合速率与温度的关系

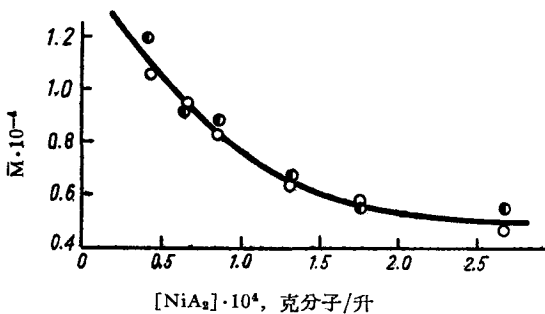


图 14 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合物的分子量与 NiA_2 浓度的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Al}] = 3.31 \times 10^{-2}$ (○), 1.65×10^{-2} (●); $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C , 转化率 35% 左右。

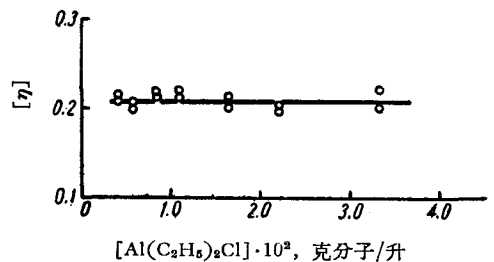


图 15 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合物的 $[\eta]$ 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C , 转化率 40% 左右。

镍—氯二乙基铝体系,从多次的实验结果看来,当体系中水分含量较低时(小于 2×10^{-3} 克分子/升),一氯二乙基铝浓度在相当大的范围内变化对聚合物分子量基本上没有影响(图 15);当体系中水分含量较高时,从初步的实验结果看, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度的增大引起聚合物分子量的降低(表 4)。

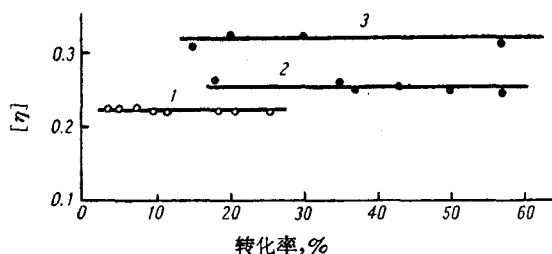


图 16 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合物的 $[\eta]$ 与转化率的关系

- 1—— $[\text{M}] = 3.25$; $[\text{Ni}] = 6.71 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.62 \times 10^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 9 \times 10^{-4}$ 克分子/升;
 2—— $[\text{M}] = 3.05$; $[\text{Ni}] = 7.43 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.14 \times 10^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \times 10^{-3}$ 克分子/升;
 3—— $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.88 \times 10^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.9 \times 10^{-3}$ 克分子/升。

4. 聚合转化率的影响

聚合物分子量与转化率的关系示于图 16。图中曲线 1 系测定同一聚合瓶中不同时间取出样品的转化率及分子量得到的;而曲线 2, 3 则系测定不同时间终止的各聚合瓶中样品的转化率及分子量得出。试验结果说明在通常的催化剂浓度及 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 比小于 0.1 时,在 5—60% 转化率范围内,聚合物的分子量基本上不随转化率的增大而改变。

5. 溶剂的影响

表 5 以庚烷为溶剂的聚合结果

$[\text{M}]$ (克分子/升)	转 化 率 (%)	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$
4.14	57	0.80
	46	0.80
2.75	31	0.53
	30	0.54
2.06	34	0.48
	21	0.48
1.38	6	0.44
	9	0.54
0.93	少量	—
	少量	—
2.75*	56	1.12
	59	1.05

聚合条件: $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.88 \times 10^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 20°C , 2.5 小时。

* 溶剂为苯,以与庚烷作比较。

表 4 一氯二乙基铝浓度对聚丁二烯分子量的影响

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}] \cdot 10^3$ (克分子/升)	转 化 率 (%)	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$
0.55	0	—
0.83	0	—
1.10	41	2.72
1.65	67	1.86
2.75	67	1.68
4.40	61	1.41

聚合条件: $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-5}$;
 $[\text{H}_2\text{O}] = 3.3 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 20°C , 2 小时。

在相同的聚合条件下,以庚烷代替苯时,所得聚合物的分子量比在苯中的小很多(表 5),这与均相钴体系的情况相似^[3,4]。在庚烷中聚合时,聚合物分子量仍随着单体浓度的增大而增大。

6. 添加剂的影响

研究了作为给电子试剂的吡啶、具有共轭体系的葱、属于 Lewis 酸的三溴化铝、具有叔碳氢原子的甲基环己烷以及作为阴离子试剂的三乙基铝等对聚合物分子量的影响,结果列于表 6。从这些结果看来,添加吡啶使转化率大为降低,但对分子量的影响不十分显著,仅略有降低;添加 AlBr_3 对转化率影响不大,少量添加时可使分子量略有提高,而较多时则使分子量显著降低;葱在试验条件范围内对转化率及聚合物特

性粘数基本上没有影响;甲基环己烷的影响与庚烷相似;三乙基铝添加到 $\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}}=0.4$ 时对聚合有抑制作用,但对聚合物分子量没有明显影响。总之,这些添加剂都不能显著提高聚合物的分子量,反之在大多数情况下导致聚合物分子量的降低。

表 6 几种添加剂对聚丁二烯特性粘数的影响

添 加 剂	添 加 剂 Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	转 化 率 (%)	[η]	添 加 剂	添 加 剂 Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	转 化 率 (%)	[η]
吡 啶 (克分子比)	0	72	0.32	Al(C ₂ H ₅) ₃ (克分子比)	0	79	0.42
	0.06	26	0.25		0.10	57	0.41
	0.10	26	0.26		0.20	26	0.44
	0.20	10	0.28		0.40	少量	—
	0.30	13	0.28		0.50	0*	—
	0.40	5.5	0.25		1.0	0**	—
	0.60	少量	—	甲基环己烷 (体积%)	0	70	0.32
AlBr ₃ (克分子比)	0	81	0.43		2.2	59	0.33
	0.016	66	0.47		4.1	70	0.32
	0.032	63	0.48		8.3	70	0.33
	0.061	59	0.47		14	66	0.28
	0.11	66	0.41		25	67	0.27
	0.24	66	0.33	萘 (重量/体积)	~0.1%	76	0.41
	0.40	61	0.24		~1%	81	0.40
						79	0.41

聚合条件: $[\text{M}] = 2.75$; $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-3}$; $[\text{Al}] = 1.88 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 20°C , 2 小时,

* 聚合 8 小时; ** 聚合 28 小时。

讨 论

丁二烯-乙酰基丙酮镍-一氯二乙基铝体系中的链转移

在离子聚合体系中,聚合度的倒数一般可表示为:

$$\frac{1}{D.P.} = \frac{\sum R_t}{R_p} = \frac{k_{trm}[\text{M}][\text{CM}_n^*] + \sum_i k_{tri}[\text{Ti}]^a[\text{CM}_n^*] + k_t[\text{CM}_n^*]}{k_p[\text{M}][\text{CM}_n^*]} = c_m + \sum c_i \frac{[\text{Ti}]^a}{[\text{M}]} + c_t \frac{1}{[\text{M}]} \quad (1)$$

式中 k_{trm} 、 k_{tri} 分别为对单体与对链转移剂的链转移速率常数; k_t 、 k_p 分别为自动终止与链增长速率常数; $[\text{M}]$ 为单体浓度; $[\text{CM}_n^*]$ 为活性聚合链浓度; $[\text{Ti}]$ 为链转移剂浓度;

$c_m = \frac{k_{trm}}{k_p}$ 、 $c_i = \frac{k_{tri}}{k_p}$ 各表示对单体和链转移剂的链转移常数; $c_t = \frac{k_t}{k_p}$ 是自动终止常数。

当反应体系中 $[\text{Ni}]$ 、 $[\text{Al}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}]$ 固定,改变 $[\text{M}]$ 时,将聚合度的倒数与起始单体浓度的倒数作图,得到很好的线性关系(图 17)。由图 17 $\frac{1}{D.P.}$ 与 $\frac{1}{[\text{M}]}$ 成直线且有截距的实验事实,说明本体系中存在着对单体的链转移。由直线截距得出 $c_m = 1.9 \times 10^{-3}$ 。

当 $[\text{M}]$ 、 $[\text{Al}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}]$ 固定,改变 $[\text{Ni}]$ 时,将聚合度的倒数对 $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{M}]}$ 作图,也得到直

线关系(图 18), 实验结果还说明 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度在 $1.70\text{--}3.31 \times 10^{-2}$ 克分子/升范围内变化时, 并不影响这个关系, 这表明体系中存在对含镍组份的链转移。自图中直线斜率求得 $c_{\text{Ni}} = 84$ (用最小二乘法)。

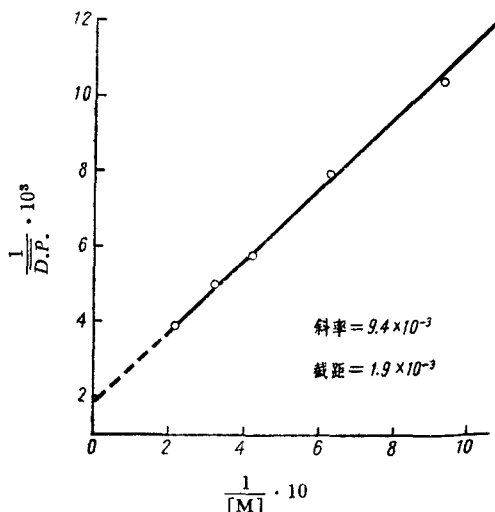


图 17 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系单体起始浓度对聚合度的影响

聚合条件: $[\text{Ni}] = 8.8 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.88 \times 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C , 2 小时。

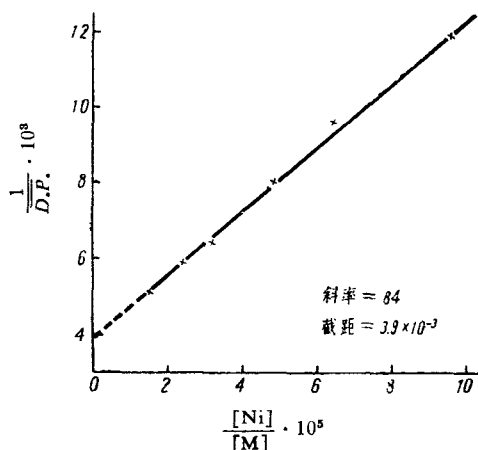


图 18 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系聚合度与 $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{M}]}$ 比的关系

聚合条件: $[\text{M}] = 2.8$; $[\text{Al}] = 1.65\text{--}3.31 \times 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C 。

若体系中仅存在对单体与含镍组份的链转移, 则当固定 $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{M}]}$ 、改变 $[\text{M}]$ 时, 聚合物的聚合度应该保持不变。实验结果表明聚合物的分子量随着单体浓度的改变而变化(图 19), 这说明体系中还存在着其它链终止过程。

如前所述, 在水分含量较低时, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 浓度在相当宽的范围内变化也不影响聚合物的分子量(图 15), 因而可以认为本体系中对一氯二乙基铝的链转移是可以忽略的。

其次对于溶剂的链转移在本体系中也是不大可能存在的。Natta 等^[19]已经证明 TiCl_3 - AlR_3 - α 烯烃体系中不存在对溶剂的链转移, 这与含叔碳氢原子的甲基环己烷并没有显示具有比庚烷更强烈降低分子量的作用的实验结果相符。

因此, 体系中只可能存在自动终止反应, 于是(1)式可简化为:

$$\frac{1}{D.P.} = c_m + c_{\text{Ni}} \frac{[\text{Ni}]}{[\text{M}]} + c_t \frac{1}{[\text{M}]} \quad (2)$$

这样即可从固定 $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{M}]}$ 、改变单体浓度时得到

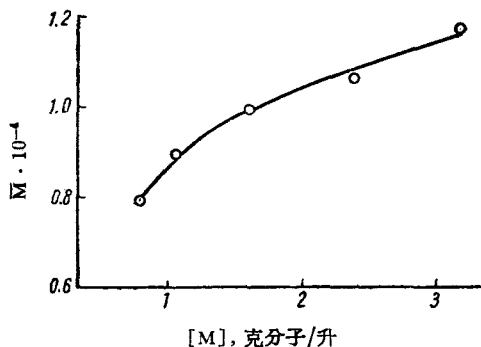


图 19 丁二烯- NiA_2 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系在 $\frac{\text{Ni}}{\text{M}}$

比固定下聚合物的分子量与单体浓度的关系

聚合条件: $\frac{\text{Ni}}{\text{M}} = 3.2 \times 10^{-5}$; $[\text{Al}] = 1.65 \times 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-8}$ 克分子/升; 20°C , 2 小时。

的 $\frac{1}{D.P.}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 直线(图 20)的斜率求得 $c_i = 2.3 \times 10^{-3}$ (用最小二乘法)。

为了确证(2)式的成立,作了如下的验证:

(1) 将由图 20 所得的 $c_i = 2.3 \times 10^{-3}$ 与由图 18 所得的 $c_{Ni} = 84$ 代入图 17 的斜率 $c_i + c_{Ni}[Ni]$, 与其实验斜率值作比较, 分别为 9.7×10^{-3} 与 9.4×10^{-3} ;

(2) 将由图 17 所得的 $c_m = 1.9 \times 10^{-3}$ 与由图 18 所得的 $c_{Ni} = 84$ 代入图 20 的截距 $c_m + c_{Ni} \frac{[Ni]}{[M]}$, 与其实验截距值作比较, 分别为 4.6×10^{-3} 与 4.0×10^{-3} ;

(3) 将由图 17 所得的 $c_m = 1.9 \times 10^{-3}$ 与由图 20 所得的 $c_i = 2.3 \times 10^{-3}$ 代入图 18 的截距 $c_m + \frac{c_i}{[M]}$, 与其实验截距值作比较, 分别为 2.8×10^{-3} 与 3.9×10^{-3} 。

由上可见采用各不同实验数据得到的计算结果彼此很好符合, 这就证明了这些链转移常数的可靠性。

因此丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二烷基铝体系中聚合时, 在所研究的条件下, 聚合度与单体和镍组份浓度的关系(20°C)可表示为:

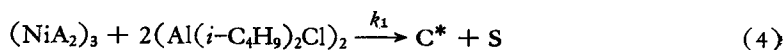
$$\frac{1}{D.P.} = 1.9 \times 10^{-3} + 2.3 \times 10^{-3} \frac{1}{[M]} + 84 \frac{[Ni]}{[M]} \quad (3)$$

可见镍化合物以某种形式参加的链转移是本体系统中主要的链转移过程, 至于它的确切形式尚待进一步研究。

又在 0—35°C 范围内, 聚合温度对聚合物的分子量基本上无影响, 这表明在本体系中链转移活化能与链增长活化能接近。

丁二烯在 NiA_2-AlR_2Cl 均相催化体系中聚合的可能机理

从聚合动力学的研究, 业已明确, 丁二烯的聚合速率在 $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ 体系中对有机铝的浓度呈二级关系, 而在 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 体系中则呈 1/2 级关系。这种差异可能由于在活性络合催化剂的形成阶段, 镍化合物分别与一氯二烷基铝的二聚物和单分子反应所引起。已经肯定, AlR_2Cl 在溶液中以二聚物的形式存在^[20], 而 NiA_2 则形成三聚物^[21]。对 $NiA_2-Al(i-C_4H_9)_2Cl$ 体系, 根据动力学的结果, 可以假定活性络合催化剂(C^*)的形成按下列方式



S 代表反应生成的 NiA_2 或 AlR_2Cl , 以在 C^* 中 Al 与 Ni 的原子比而定。同时,

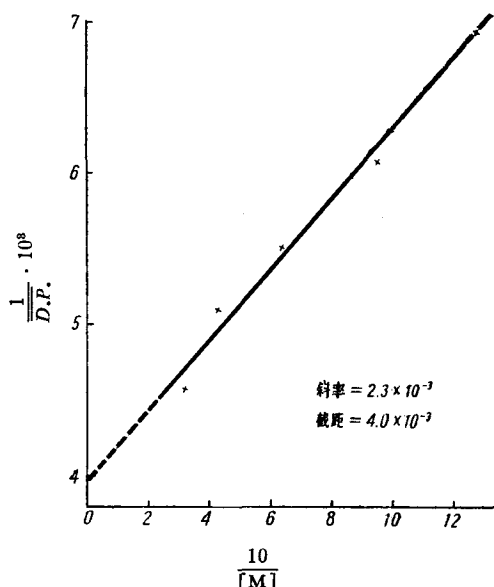
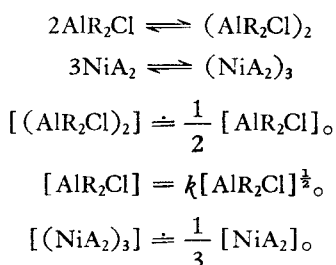
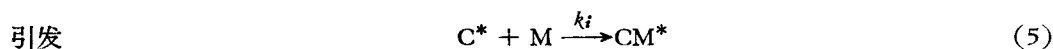


图 20 丁二烯- $NiA_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ 体系在固定 $\frac{Ni}{M}$ 比条件下聚合度的倒数与单体浓度倒数的关系

聚合条件: 同图 19。



[]。代表加入试剂的总浓度。

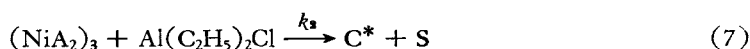


由于在这类催化体系中,聚合的发生几乎是瞬间的,而且催化剂的活性比较稳定,故可应用稳态处理,在稳态时,

$$\frac{d\text{C}^*}{dt} = k_1[(\text{NiA}_2)_3][(\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl})_2] - k_i[\text{C}^*][\text{M}] = 0$$

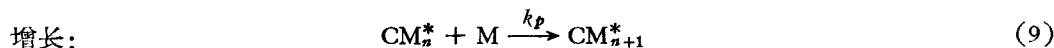
故 $[\text{C}^*] = k' \frac{[\text{NiA}_2]_0 [\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_0^2}{[\text{M}]}$ (6)

对 $\text{NiA}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 体系,可以认为活性络合催化剂的形成按下列方式

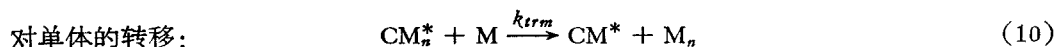


在稳态时, $\frac{d\text{C}^*}{dt} = k_2[(\text{NiA}_2)_3][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}] - k_i[\text{C}^*][\text{M}] = 0$

故 $[\text{C}^*] = k'' \frac{[\text{NiA}_2]_0 [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_0^{1/2}}{[\text{M}]}$ (8)



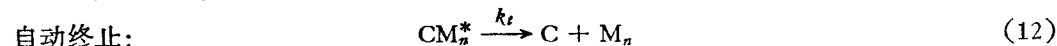
结合前节对链转移的研究结果,则有:



M_n 代表终止的聚合物。



I 代表含镍组份,其浓度与 $[\text{NiA}_2]$ 成比例。



C 代表失去活性的催化剂。于是可得下列各速率方程式:

$$R_i = k_i[\text{C}^*][\text{M}] \quad (13)$$

$$R_p = k_p[\text{CM}_n^*][\text{M}] \quad (14)$$

$$R_{trm} = k_{trm}[\text{CM}_n^*][\text{M}] \quad (15)$$

$$R_{trn} = k_{trn}[\text{CM}_n^*][\text{NiA}_2] \quad (16)$$

$$R_t = k_t[\text{CM}_n^*] \quad (17)$$

在稳态时, $\frac{d[\text{CM}_n^*]}{dt} = k_i[\text{C}^*][\text{M}] - k_t[\text{CM}_n^*] = 0$

$$[\text{CM}_n^*] = \frac{k_i[\text{C}^*][\text{M}]}{k_t} \quad (18)$$

$$\text{于是} \quad R_p = \frac{k_p k_i [C^*][M]^2}{k_t} \quad (19)$$

单体的消耗速率为:

$$-\frac{dM}{dt} = k_i [C^*][M] + k_p [CM_n^*][M] + k_{trm} [CM_n^*][M]$$

在有单体存在的情况下, 游离的活性络合催化剂的浓度 $[C^*]$ 是很小的, 与生长聚合链的浓度 $[CM_n^*]$ 比较可以忽略。又从链转移的数据证明 $k_{trm} \ll k_p$, 故

$$-\frac{dM}{dt} = k_p [CM_n^*][M] = R_p = \frac{k_p k_i}{k_t} [C^*][M]^2 \quad (20)$$

从式(6)与(20), 得

$$-\frac{dM}{dt} = k[M][NiA_2]_0[Al(i-C_4H_9)_2Cl]^2 \quad (21)$$

此即丁二烯在 $NiA_2-Al(i-C_4H_9)_2Cl$ 体系中的聚合动力学方程式。

从式(8)与(20), 得

$$-\frac{dM}{dt} = k'[M][NiA_2]_0[Al(C_2H_5)_2Cl]^{1/2} \quad (22)$$

此即丁二烯在 $NiA_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ 体系中的聚合动力学方程式。

摘 要

本工作研究了丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二烷基铝体系中聚合的一般规律、聚合动力学及链转移过程。实验结果表明: 聚合速率对单体浓度、主催化剂(镍络盐)浓度均呈一级关系, 而对一氯二异丁基铝浓度呈二级关系, 即

$$-\frac{dM}{dt} = k[M][NiA_2][Al(i-C_4H_9)_2Cl]^2$$

对一氯二乙基铝浓度则呈 1/2 级关系, 即

$$-\frac{dM}{dt} = k[M][NiA_2][Al(C_2H_5)_2Cl]^{1/2}$$

对这二种体系反应级数的不同作了解释。

实验测得丁二烯在乙酰基丙酮镍—一氯二异丁基铝体系中聚合的总活化能为 8.0 ± 0.5 千卡/克分子, 而在一氯二乙基铝体系中为 8.9 ± 0.5 千卡/克分子。

研究了丁二烯在本体系中聚合时单体浓度、主助催化剂浓度、聚合转化率、溶剂以及某些添加剂等因素对聚合物分子量的影响。结果表明: 聚合物的分子量随单体浓度的增大而增大; 随镍组份浓度的增大而减小; 当体系中水分含量很低时, 一氯二乙基铝浓度的改变对聚合物分子量基本无影响; 在 5—60% 转化率及 0—35°C 范围内聚合物分子量变化不明显; 庚烷中所得聚合物的分子量比苯中所得者低; 添加水、吡啶、三溴化铝、三乙基铝、甲基环己烷及葱等都不能显著提高聚合物的分子量。

计算链转移常数, 得到对含镍组份为 84, 对单体为 1.9×10^{-3} , 终止常数为 2.3×10^{-3} 。因而得知本体系中主要的链转移过程是通过含镍组份进行的。

致谢 本文原稿承钱保功、黄葆同两位先生提出许多宝贵意见, 朱晋锡先生小组代为测定聚合物的红外光谱, 酃正清同志代为制图, 作者深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хреничкова, Б. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР **135**, 847 (1960).
- [2] C. Longiave, R. Castell, G. F. Crose, Chim. Ind. (Milan) **43**, 625 (1961).
- [3] M. Gippin, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **1**, 32 (1962).
- [4] В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Высокомол. соедин. **4**, 1000 (1962).
- [5] 唐学明、杨超雄、赵善康, 高分子通讯 **5**, 49 (1963).
- [6] 赵善康、唐学明、杨超雄, 高分子通讯 **6**, 87 (1964).
- [7] G. Natta, Chim. Ind. (Milan) **42**, 1207 (1960).
- [8] R. G. Charles, M. Arlene, Pawlikowsk, J. Phys. Chem. **62**, 440 (1958).
- [9] M. Roha, B. C. Kreider, M. L. Beeers, J. Polymer Sci. **38**, 51 (1959).
- [10] A. v. Grosse, J. Org. Chem. **5**, 106 (1940).
- [11] R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, Anal. Chem. **31**, 529 (1959).
- [12] F. Danusso, G. Moragio, G. Gianotti, J. Polymer Sci. **51**, 475 (1961).
- [13] 程鎔时, 高分子通讯 **4**, 159 (1960).
- [14] 任守经、李斌才, 高分子通讯 **5**, 65 (1963).
- [15] 陈启儒、欧阳均, 中国科学院应用化学研究所集刊 第十一集, 38 页 (1964).
- [16] В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН СССР **145**, 1285 (1962).
- [17] И. Дяконеску, С. С. Медведев, ДАН СССР **155**, 890 (1964); 谢洪泉、单新忠, 高分子通讯 **7**, 18 (1965).
- [18] G. Natta, I. Pasquon, "Advances in Catalysis and Related Subjects", Academic Press, New York, 1959, Vol. XI, p. 1.
- [19] G. Natta, J. Inorg. Nuclear. Chem. **8**, 589 (1958).
- [20] H. Zeiss, "Organometallic Chemistry", Reinhold, New York, 1960, p. 209.
- [21] 徐光宪, 化学通报 **1964**, 第 10 期, 1 页.

STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH HOMOGENEOUS SYSTEMS COMPOSED OF NICKEL ACETYLACETONATE AND DIALKYL- ALUMINIUM CHLORIDE

SHENG TSE-CHUAN, CHIANG LIEN-SHIN, LI SHING-YA,
CHUNG CHUNG-CHI AND OUYANG CHÜN
(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The kinetic aspects and chain transfer processes of the stereospecific polymerization of butadiene initiated by catalyst systems consisting of nickel acetylacetonate and dialkyl aluminium chloride have been studied. It has been shown that the rate of polymerization is first order with respect to both monomer and nickel acetylacetonate concentrations, but second order with respect to the diisobutylaluminium chloride concentration. Thus the polymerization rate with diisobutylaluminium chloride system is expressed as

$$-\frac{dM}{dt} = k[M][NiA_2][Al(i-C_4H_9)_2Cl]^2$$

When diethylaluminium chloride instead of diisobutylaluminium chloride is used, the rate of polymerization is 1/2 order in diethylaluminium chloride concentration, that is,

$$-\frac{dM}{dt} = k[M][NiA_2][Al(C_2H_5)_2Cl]^{1/2}$$

On the basis of these results, a possible polymerization mechanism of these two systems is proposed. The overall activation energy of polymerization has been determined to be 8.0 ± 0.5 kcal/mole for the $NiA_2-Al(i-C_4H_9)_2Cl$ system, and 8.9 ± 0.5 kcal/mole for the $NiA_2-Al(C_2H_5)_2Cl$ system. Effects of monomer concentration, catalyst concentration, conversion, solvent, and additive compounds on the polymer molecular weight were also studied. Variation of temperature from 0–35° has no significant effect on the molecular weight of polybutadiene obtained, indicating that the difference in activation energy, $E_p - E_t$, is small. Values of chain transfer and termination constants are also presented. It appears that transfer to nickel-containing compound is the main chain transfer reaction in this system.