

# 以可溶性催化剂—氯二乙基铝—氯化钴吡啶聚合丁二烯时有关分子量的一些规律\*

謝洪泉 單新忠 曾樹清\*\*

(中国科学院应用化学研究所)

用一氯二乙基铝—氯化钴吡啶作为催化剂,可使丁二烯聚合成为顺式-1,4含量高达97%左右的产物<sup>[1]</sup>。这一催化剂的特点是可溶性的,钴的用量很少,仅占单体重量的百分之一0~100,而效率很高,因此比较经济。改变各种聚合条件可使产物分子量控制在一定的范围内。由于以往报导的研究工作往往在单体浓度较大的条件下进行聚合,聚合系统发热很快,且易产生凝胶。所得产物的分子量往往不能完全反映原定的聚合条件,难以深入研究其规律。在本工作中我们研究了单体浓度较小及恒温的条件下各种聚合条件如单体浓度、一氯二乙基铝浓度、氯化钴浓度、聚合温度对产物分子量的影响,并研究了一些给电子化合物及溶剂对产物分子量的影响,得到了一些定量的规律。为进一步研究该体系的链转移机理积累了素材。

Згонник 等<sup>[2]</sup>曾指出,用  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  催化剂聚合丁二烯所得产物的分子量与氯化钴浓度的依赖关系为:  $M = K[\text{Co}]^{-1/2}$ , 而一氯二乙基铝浓度对分子量则很少影响。在我们工作将结束时, Диаконеску 及 Медведев<sup>[3]</sup> 发表了用  $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}-\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  催化剂聚合丁二烯有关分子量的一些结果。他们指出,分子量的对数与氯化钴浓度的对数成直线关系,与一氯二异丁基铝浓度的对数也成直线关系,斜率均接近于  $-1/2$ 。

## 实 验 部 分

聚合实验在纯氮保护下于干燥的膨胀计中进行,聚合液升温不超过  $0.1^\circ\text{C}$ 。详细步骤见前报<sup>[4]</sup>。聚合3小时转化率达90%左右后,用含有0.1%N-苯基-β-萘胺的甲醇溶液终止,所得产物经甲醇洗涤三次,并在真空烘箱中  $50^\circ\text{C}$  干燥后,测定其分子量。用 Ubbelohde 粘度计及稀释法测定其甲苯溶液的特性粘数,按照顺式-1,4-聚丁二烯的粘均分子量公式<sup>[5]</sup>:  $[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} M^{0.725}$ , 换算成分子量。

## 结 果 和 讨 论

有关聚合条件对分子量影响的实验结果列于图1, 2, 3及4中。自图1可见,在其他条件固定下聚合物分子量随聚合时起始单体浓度增加而增加,但不是直线关系。这与 Тилякова 等<sup>[6]</sup>的结果不同,他们认为分子量与单体浓度成正比。我们将聚合度的倒数与

\* 1964年11月23日收到。

\*\* 西北工业大学1964年应届毕业生。

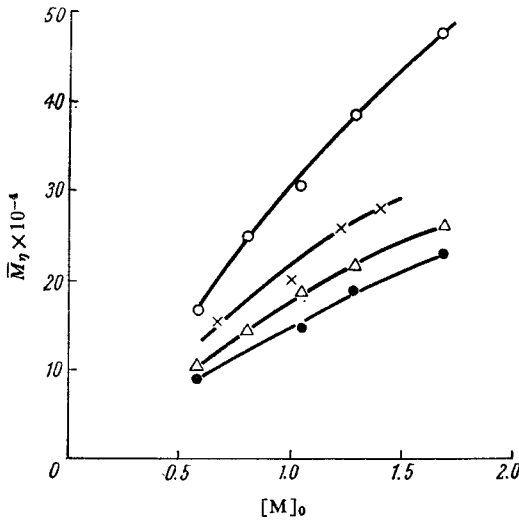


图1 起始单体浓度对聚合物分子量的影响(聚合条件: ○—10°C, [Al] = 7.25 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [Co] = 3.71 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.00 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升; △—20°C; ●—30°C; ×—15°C, [Al] = 7.25 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [Co] = 4.45 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.25 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升)

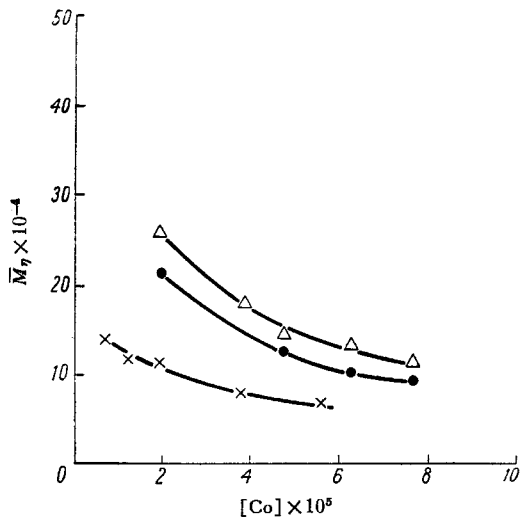


图2 氯化钴吡啶浓度对聚合物分子量的影响(聚合条件: △—20°C, [Al] = 9.27 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [M]₀ = 1.046 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.00 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升; ●—30°C; ×—15°C, [Al] = 1.08 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [M]₀ = 0.67 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.25 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升)

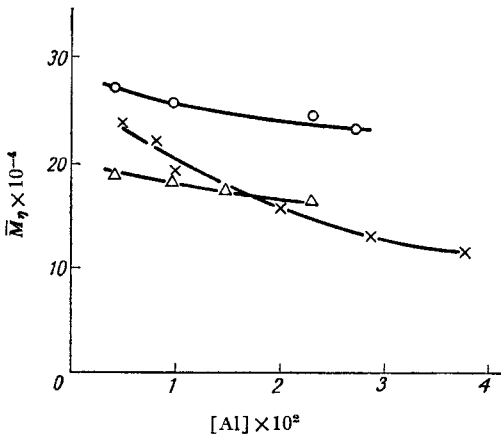


图3 一氯二乙基铝浓度对聚合物分子量的影响(聚合条件: ○—10°C, [Co] = 3.83 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [M]₀ = 1.046 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.00 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升; △—20°C; ×—15°C; [Co] = 4.95 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [M]₀ = 0.851 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.25 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升)

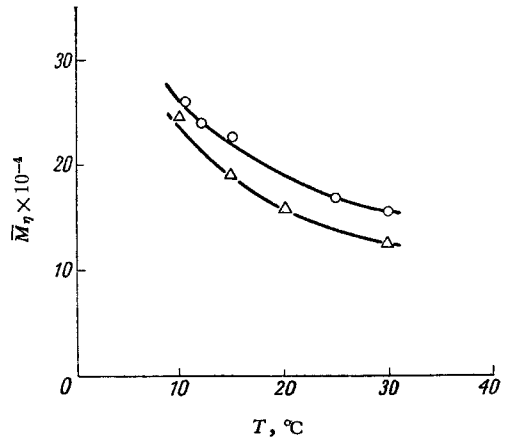


图4 聚合温度对聚合物分子量的影响(聚合条件: △—[M]₀ = 0.809 克分子/升, [Al] = 7.25 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [Co] = 3.71 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.00 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升; ○—[M]₀ = 0.851 克分子/升, [Al] = 9.18 × 10<sup>-8</sup> 克分子/升, [Co] = 4.22 × 10<sup>-5</sup> 克分子/升, [H<sub>2</sub>O] = 1.25 × 10<sup>-3</sup> 克分子/升)

起始单体浓度作图, 则得到很好的线性关系(见图5), 即:  $\frac{1}{DP} = A + B \frac{1}{[M]_0}$ . 随聚合条件不同, 则斜率及截距有所不同. 在其他条件相同的情况下, 聚合温度愈高, 斜率及截距也愈大.

考虑到  $\frac{1}{DP} = \frac{\sum \nu_i}{\nu_p} = \frac{k_{tm}[M][C^*] + \sum_i k_{ti}[I_i]^a [C^*]}{k_p[M][C^*]}$  及  $[M] = [M]_0 e^{-k_p t}$ , 则上

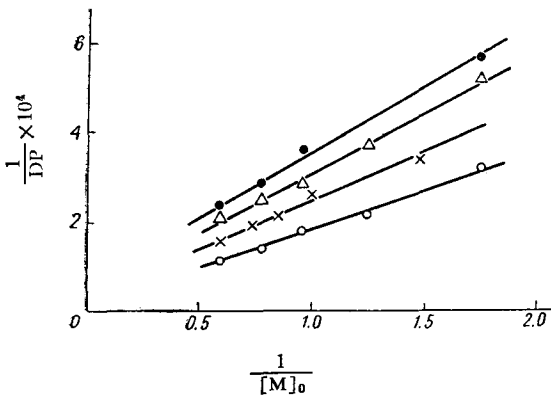


图 5 聚合度的倒数与起始单体浓度倒数的直线关系 (聚合条件同图 1)

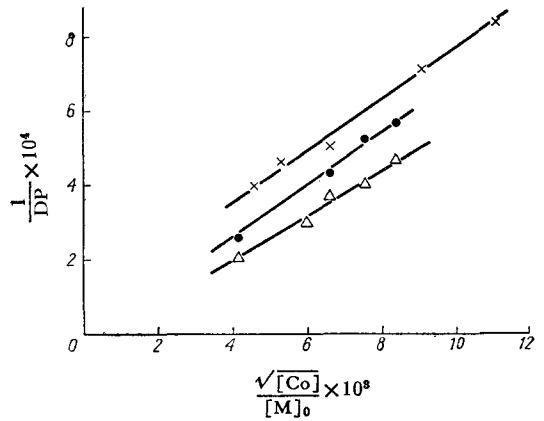


图 6 聚合度的倒数与氯化钴浓度平方根的直线关系 (聚合条件同图 2)

述截距相当于  $\frac{k_{t,m}}{k_p}$ ，即单体鏈轉移的系数，其值在  $10^{-4}$  的数量級 (方程式中  $[C^*]$  代表活性中心浓度， $[I_i]$  代表其他鏈轉移剂浓度， $k_{t,m}$ ， $k_{t,i}$ ， $k_p$  分别为单体鏈轉移速度常数，其他鏈轉移速度常数及鏈增长速度常数)。

图 2 指出，分子量随催化剂组分氯化钴浓度的增加而降低，也不是直线关系。鉴于 Згонник 等<sup>[2]</sup>曾指出分子量与氯化钴浓度的平方根呈直线关系以及 Дяконеску 等<sup>[3]</sup>以分子量的对数与氯化钴浓度的对数画成直线的斜率为  $-1/2$  左右，我们将聚合度的倒数与氯化钴浓度的平方根作图，也得到一些直线关系 (见图 6)，但直线并不很好地通过零点，即  $\frac{1}{DP} = c + D\sqrt{[Co]}$ 。随聚合温度、一氯二乙基铝浓度、聚合体系中水分的不同，斜率及截距也有所不同。其他条件相同下，聚合温度高则斜率增加。上述关系反映聚合体系中有双基鏈轉移的可能性。如以直线斜率代表钴鏈轉移的系数，则此值在  $10^{-2}$  的数量級。

图 3 表明一氯二乙基铝有降低产物分子量的作用。增加一氯二乙基铝浓度，则分子量下降。这与 Згонник 等<sup>[2]</sup>发表的结果不同，他们认为铝浓度对分子量很少影响。按照我们的结果，尽管聚合条件不同，分子量总是随铝浓度增加而下降。以聚合度的倒数与铝浓度的平方根作图，可得到较好的直线关系 (图 7)，即  $\frac{1}{DP} = F + G\sqrt{[Al]}$ 。随聚合条件不同， $F$  及  $G$  值有所不同。由于一氯二乙基铝在苯中以二聚体形式存在，上述关系表明可能单分子一氯二乙基铝参与了鏈轉移作用。如以直线斜率代表一氯二乙基铝的鏈轉移系数，则其值在  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  的数量級，较氯化钴的为小。

自图 4 可见，随聚合温度升高，分子量的下降也非直线形式。以 Arrhenius 公式  $\log \frac{1}{DP}$  与  $\frac{1}{T}$  作图，可近似得到直线关系。考虑到  $\frac{1}{DP}$  可代表总的鏈终止速度与鏈增长速度之比，则自直线斜率可求得  $\Delta E = E_t - E_p$  (即鏈终止活化能与鏈增长活化能之差)。自图 8 中二直线的斜率求得的  $\Delta E$  分别为 4.8 及 5.7 千卡/克分子。差别可能主要由于聚合系统中水分的差别所致，二者平均为  $5.3 \pm 0.5$  千卡/克分子。根据我们以前所报导

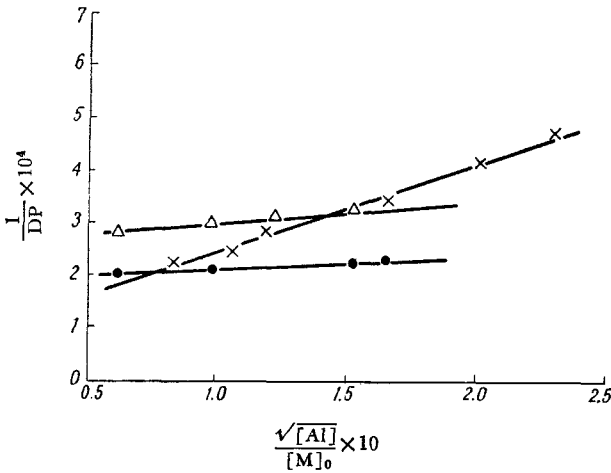


图 7 聚合度的倒数与一氯二乙基铝浓度平方根的关系(聚合条件同图 3)

图, 均能得到直线关系(图 11 及 10)。直线的斜率则决定于给电子化合物的性质。设斜率为链转移系数  $t_r$ , 则对三乙胺、四氢呋喃、吡啶、乙硫醚分别为 1.87, 0.36, 0.19, 0.14。给电子化合物引起链转移的原因, 可能是给电子化合物与活性中心络合, 导致活性中心键的稳定性降低, 使键易于发生转移。给电子化合物的给电子能力愈强, 则作用愈显著。

以庚烷代替部分苯作为溶剂时, 产物分子量随庚烷用量增加而降低, 见图 12。其中  $[H_p]$  代表庚烷的克分子浓度。以庚烷浓度与起始单体浓度之比对聚合度的倒数作图, 也能近似得到直线关系。设直线斜率为链转移系数, 则等于  $1.2 \times 10^{-3}$ , 较上述给电子化合物的要小得多。庚烷促使链转移的事实说明: 比较稳定的活性中心可能与苯配位有关; 苯量减少则活性中心键的稳定性减弱。

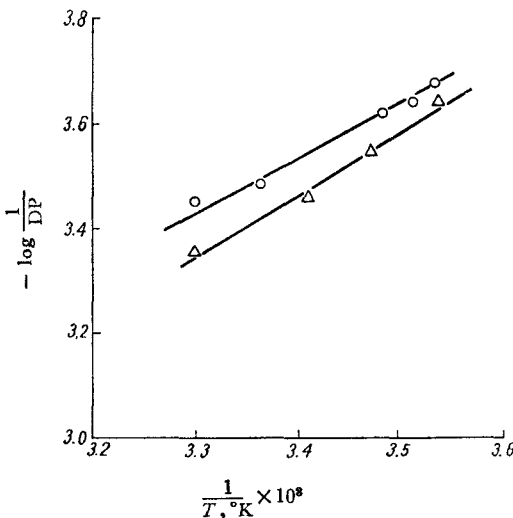


图 8 聚合度倒数的对数与绝对温度倒数的关系(聚合条件同图 4)

的增长活化能为 8.7 千卡/克分子, 则总的链终止活化能约为 14 千卡/克分子。

在聚合系统中加入少量给电子化合物可使产物分子量降低, 如图 9 所示, 其中  $[D]$  代表给电子化合物的浓度。随给电子化合物的种类及用量不同, 分子量下降的情况也不相同。自图 9 可见, 三乙胺降低分子量的能力最大, 四氢呋喃次之, 吡啶第三, 乙硫醚最小(参看图 10)。如以聚合度的倒数对所加给电子化合物的浓度与起始单体浓度之比作

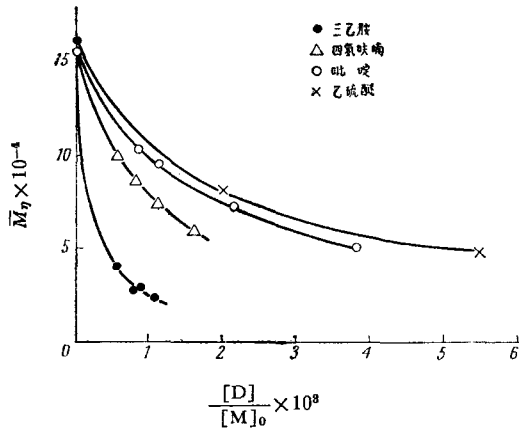


图 9 几种给电子化合物对聚合物分子量的影响(聚合条件:  $[Al] = 7.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[Co] = 4.45 \times 10^{-5}$  克分子/升,  $[H_2O] = 1.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[M]_0 = 0.67$  克分子/升,  $15^\circ C$ )

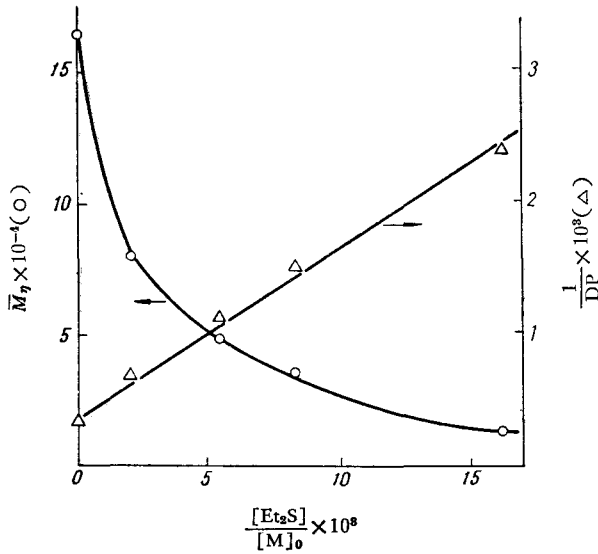


图 10 乙硫醚对聚合物分子量的影响及其用量与聚合度倒数的关系(聚合条件:  $[Al] = 7.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[Co] = 4.45 \times 10^{-5}$  克分子/升,  $[H_2O] = 1.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[M]_0 = 0.67$  克分子/升,  $15^\circ C$ )

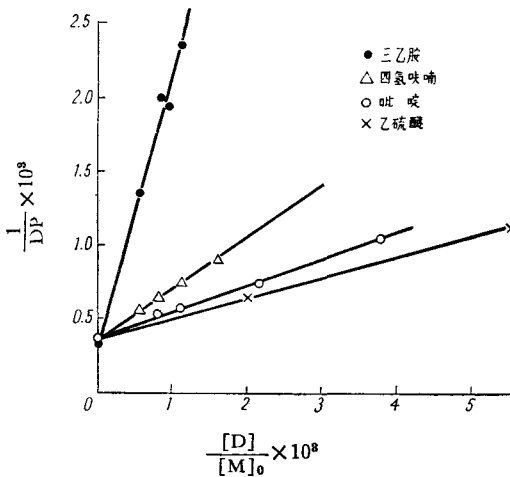


图 11 几种给电子化合物的浓度与产物聚合度倒数的直线关系(聚合条件同图 9)

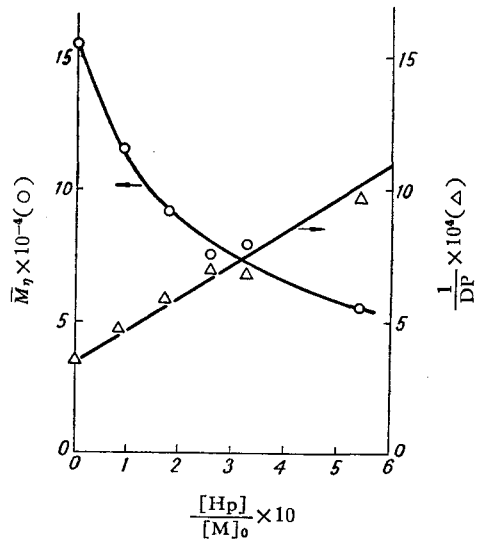


图 12 庚烷对聚合物分子量的影响及其用量与聚合度倒数的直线关系(聚合条件:  $[Al] = 7.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[Co] = 4.45 \times 10^{-5}$  克分子/升,  $[H_2O] = 1.25 \times 10^{-3}$  克分子/升,  $[M]_0 = 0.67$  克分子/升,  $15^\circ C$ )

## 摘 要

1. 研究了聚合时起始单体浓度、催化剂组分浓度以及聚合温度对产物分子量的影响, 找到聚合度的倒数分别与起始单体浓度的倒数、氯化钴浓度的平方根、一氯二乙基铝浓度

的平方根呈直綫关系。根据聚合温度与产物聚合度的关系，求得总的鏈終止活化能約在 14 千卡/克分子左右。

2. 研究了聚合时几种給电子化合物及庚烷的加入对产物分子量的影响。发现聚合度的倒数与給电子化合物的浓度或庚烷浓度成直綫关系，設直綫斜率为鏈轉移系数，則对三乙胺、四氫呋喃、吡啶、乙硫醚、庚烷分別为 1.87, 0.36, 0.19, 0.14, 0.0012。

### 参 考 文 献

- [1] M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. Product Research and Development* **1**, 32 (1962); Б. А. Долгопlock, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, *ДАН СССР* **135**, 847 (1960); 唐学明、杨超雄、赵善康, *高分子通讯* **5**, 49 (1963).
- [2] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопlock, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, *Высокомолекулярное соединение* **4**, 1000 (1962).
- [3] И. Диаконеску, С. С. Медведев, *ДАН СССР* **155**, 890 (1964).
- [4] 谢洪泉、单新忠, *高分子通讯* **7**, 18 (1965).
- [5] F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, *J. Polymer Sci.* **51**, 475 (1961).
- [6] Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопlock, Т. К. Выдрина, А. В. Алферов, *ДАН СССР* **152**, 1376 (1963).

## SOME REGULARITIES ABOUT THE MOLECULAR WEIGHT OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE POLYMERIZED WITH THE HOMOGENEOUS CATALYST SYSTEM COBALT CHLORIDE PYRIDINE COMPLEX-DIETHYL ALUMINIUM CHLORIDE

SHIEH HONG-CHUAN, SHEN SHIN-CHUNG AND TSUN SHU-CHING

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The influences of the initial monomer concentration, catalyst concentration and polymerization temperature on the molecular weight of polybutadiene have been studied. It was found that the reciprocal of degree of polymerization (DP) gave linear relationships with  $[\text{monomer}]^{-1}$ ,  $[\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4]^{\frac{1}{2}}$  and  $[\text{Et}_2\text{AlCl}]^{\frac{1}{2}}$ . From the temperature dependence of DP an activation energy for the chain termination of ca. 14 kcal/mole was obtained.

From the studies of the effect of adding some electron-donor compounds and heptane during polymerization on the molecular weight of polymer, linear relations between  $\text{DP}^{-1}$  and [electron-donor] or [heptane] were obtained. If the slope of these straight lines could be regarded as chain transfer coefficient, then the values obtained are 1.87, 0.36, 0.19, 0.14 and 0.0012 for triethylamine, tetrahydrofuran, pyridine, ethylthioether and heptane respectively.