

以氯化鈷四吡啶及一氯二乙基鋁組成的 可溶性催化劑聚合丁二烯的動力學研究*

謝洪泉 單新忠

(中國科學院應用化學研究所)

丁二烯可用氯化鈷吡啶絡合物及一氯二乙基鋁組成的可溶性催化劑聚合成為順式-1,4含量高達97%以上的聚合物,有關這方面的聚合動力學研究得不多,最早 Gippin^[1]曾提及聚合速度對单体濃度為一級關係, Згонник 等^[2]則進一步指出聚合速度對氯化鈷濃度也為一級關係,聚合活化能為 8.2 千卡/克分子,但他們未提到聚合速度與一氯二乙基鋁的關係,也未說明系用何種方法研究的結果,以後 van de Kamp^[3]曾簡短地報導了用絕熱量熱計研究三乙酰基丙酮鈷與乙基鋁倍半氯化物組成的催化劑聚合丁二烯的動力學,指出聚合速度可用下式表示:

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

其中[V]代表給 π 電子化合物的濃度, K為各種給 π 電子化合物的特性常數,本工作用膨脹計的方法對氯化鈷四吡啶及一氯二乙基鋁催化聚合丁二烯的動力學進行了研究,結果指出,在苯溶劑中聚合速度可表示為:

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

在苯及庚烷的混合溶劑中可表示為:

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

其中V代表庚烷在混合溶劑中的體積百分數, β 及 δ 均為常數,在聚合體系中加入少量給電子化合物或水時,聚合速度隨它們的性質及用量的不同,而呈現不同的改變,其中某些給電子化合物所引起聚合速度的改變可表示為:

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

其中[D]代表給電子化合物的濃度, α 為各該給電子化合物所特有的常數。

實 驗 部 分

為了得到重復及可靠的結果,實驗需在嚴格保持純度的條件下進行,全部聚合操作在純氮保護下于充分干燥的儀器中進行,溶劑苯系分析純產品經鈉鉀合金迴流 2—3 小

* 1964年5月15日收到。

時後蒸餾而得。庚烷亦用同法精制。丁二烯自蘭州化工廠購得，用氯化亞銅精制二次，純度達 99% 以上，使用前再經氫氧化鉀柱、氧化鋁柱及烷基鋁溶液提純。在 Schlenk 管中配成的丁二烯苯溶液用 Karl-Fisher 法測得水分在 20—30 ppm 之間。氮氣經活性銅、氫氧化鉀及五氧化二磷柱精制。一氯二乙基鋁自鋁片及氯乙烷反應製成乙基鋁倍半氯化物，再用氯化鈉除去二氯一乙基鋁並蒸餾得到^[4]。經氣體分析及氯、鋁含量分析，純度在 97% 左右。氯化鈷四吡啶按 Katzin 等^[5]的方法製得。二催化劑組份在使用時均配成苯溶液。氯化鈷四吡啶溶液的濃度通過紫外光譜分析加以確定。給電子化合物均經純製及乾燥。四氫呋喃系 E. Merck 化學純產品經氧化鋁柱乾燥及精制。乙醚為 E. Merck 分析純商品，同樣經氧化鋁柱乾燥及除去過氧化物。苯甲醚系國產化學純商品，經氫氧化鈉溶液洗，氧化鋁柱乾燥，再經真空蒸餾而得。三乙胺為 BDH 製品，用氫氧化鉀乾燥，氧化鋁柱脫色，再經真空蒸餾而得。吡啶系國產分析純產品，用氧化鈣迴流 6 小時後蒸餾而得。N-苯基-β-萘胺用乙醇及活性炭再結晶二次。乙硫醚系 BDH 商品經氧化鋁柱精制。上述給電子化合物均先在 Schlenk 管中配成一定濃度的苯溶液，然後在聚合時按所需量加至膨脹計中。在水對聚合速度影響的試驗中，不同的水量系用不同量被水飽和並經水分測定的苯加至丁二烯苯溶液中。

聚合在圖 1 所示的膨脹計中進行。膨脹計下部體積為 60 毫升左右，細管內徑為 5 毫米左右，最小刻度為 0.05 毫升，讀數可估計到 0.01 毫升。膨脹計內放一鉄心玻璃棒，可用電磁鉄攪拌，用 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恆溫水浴保持恆溫。如单体濃度不大於 1.3 克分子/升，聚合時膨脹計內溫升不超過 0.1°C 。聚合時先將配好的丁二烯苯溶液以及一氯二乙基鋁在純氮保護下加至膨脹計中，在恆溫水浴中恆溫一定時間，然後加入氯化鈷吡啶溶液，加畢立即封住，並將膨脹計傾斜使溶液流至細管上凸出部分充分混合，然後垂直放置，記下時間並讀數，以後每隔 2—3 分鐘讀數一次。每一時間的轉化率可根據下式算得： $c = \frac{K \cdot \Delta V}{W}$ ，其中 c 代表



某一時間的轉化率， ΔV 代表膨脹計中體積的收縮， W 表示单体重量， K 圖 1 聚合用膨脹計在一定溫度下為一常數，可自多次實際轉化率求得。用此式算得的轉化率與稱量實際聚合物得到的轉化率一般誤差在 $\pm 3\%$ 以內。

結果及討論

將起始单体濃度與根據不同時間體積收縮算得的剩餘单体濃度之比的對數與時間作圖。在相當長的聚合時間內呈一直線關係（見圖 2）。這說明聚合速度對单体濃度為一級關係。有很短的誘導期（一般為 1 分鐘左右），可能是催化劑生成所需的時間，也可能是聚合系統中尚存在的極微量雜質引起抑制作用的結果。聚合後期與一級關係有偏差，可能是聚合物濃度增大，降低了单体與活性中心接觸的機率。多次重複試驗所得一級速度常數的誤差不超過 $\pm 5\%$ 。如將不同的起始单体濃度條件下求得的一級反應常數與起始濃度作圖，則可得一與橫軸平行的直線。波動在試驗誤差範圍內（圖 3）。這進一步證明了聚合速度對单体是一級關係。在其他條件固定下，一級反應速度常數與催化劑氯化鈷四吡

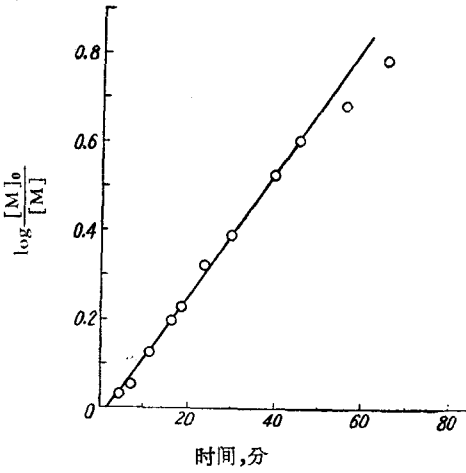


图 2 聚合速度为单体浓度的一级关系
 $[M]_0 = 0.67$ 克分子/升,
 $[Et_2AlCl] = 7.25 \times 10^{-8}$ 克分子/升,
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 4.45 \times 10^{-8}$ 克分子/升, $15^\circ C$.

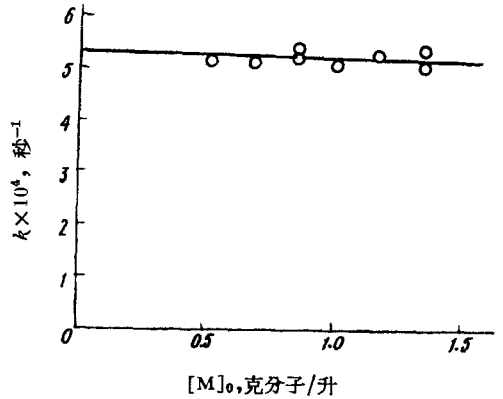


图 3 聚合速度常数与起始单体浓度的关系
 $[Et_2AlCl] = 7.25 \times 10^{-8}$ 克分子/升,
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 4.45 \times 10^{-8}$ 克分子/升, $15^\circ C$.

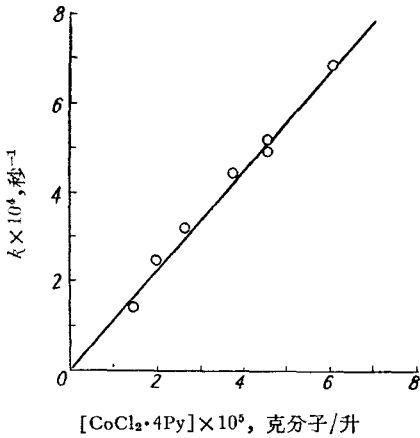


图 4 聚合速度与氯化钴吡啶络合物浓度的关系
 $[Et_2AlCl] = 7.25 \times 10^{-8}$ 克分子/升,
 $[M]_0 = 0.67$ 克分子/升, $15^\circ C$.

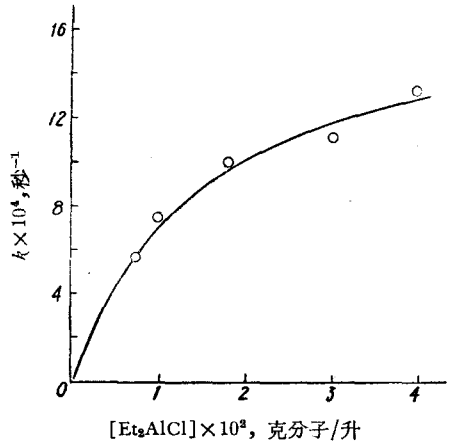


图 5 聚合速度与一氯二乙基铝浓度的关系
 $[M]_0 = 0.851$ 克分子/升,
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 0.95 \times 10^{-8}$ 克分子/升, $15^\circ C$.

吡啶的浓度呈直线关系(见图 4), 可见聚合速度对钴浓度也是一级关系。Згонник 及 Долгопловск 等^[2] 也得到同样的结果, 但他们未提及聚合速度与一氯二乙基铝浓度的关系。van de Kamp^[3] 则认为聚合速度与乙基铝倍半氯化物无关。我们研究的结果指出, 聚合速度与一氯二乙基铝浓度有一定的依赖关系, 但非简单的一级关系(如图 5 所示)。如将聚合速度常数的对数与一氯二乙基铝的对数作图, 则得到斜率为 1/2 的直线(图 6)。可见聚合速度对一氯二乙基铝浓度为 1/2 级关系。Hoffmann^[6] 曾指出, 一氯二乙基铝在苯中主要以二聚体的形式存在。上述结果意味着参与活性中心的是解离的一氯二乙基铝形式。总结以上所有的结果, 聚合速度可表示为:

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

其中 β 为常数。由此可见，链增长时单体、一氯二乙基铝及氯化钴吡啶三个分子参与了作用，也由此可推测活性中心与一氯二乙基铝及氯化钴生成的络合物或离子对有关。

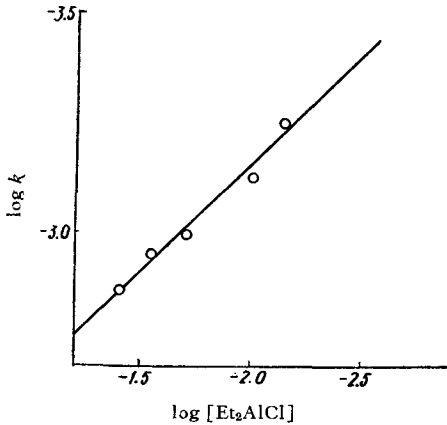


图6 聚合速度为一氯二乙基铝的半级关系

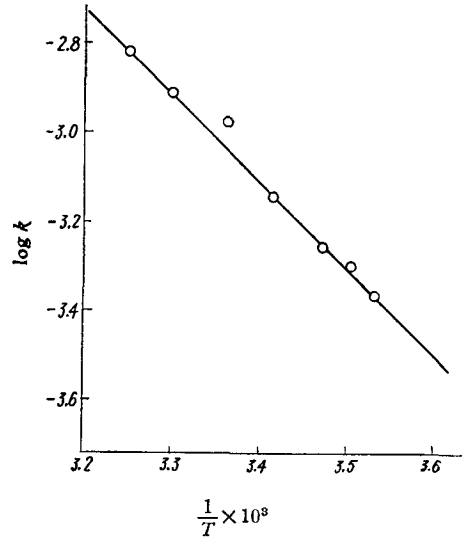


图7 Arrhenius 关系

$[M]_0 = 0.851$ 克分子/升,
 $[Et_2AlCl] = 9.18 \times 10^{-8}$ 克分子/升,
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 4.22 \times 10^{-5}$ 克分子/升.

在不同聚合温度下测得的聚合速度按 Arrhenius 公式作图 (见图 7), 求得活化能为 8.7 ± 0.5 千卡/克分子。这与 Згонник 等^[2]得到的数值相近, 较丁二烯用丁基锂在四氢呋喃中进行阴离子聚合的活化能(6.2 千卡/克分子^[7])为高, 而较丁二烯用非均相 Ziegler 催化剂(三异丁基铝及四碘化钛)聚合的活化能(11.2 千卡/克分子)为低^[8]。包括温度的因素在内, 聚合速度可具体表示为:

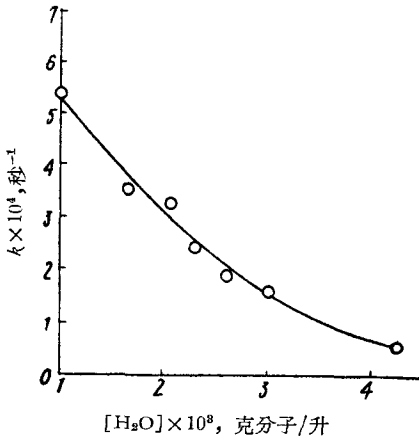


图8 单体溶液中的水分对聚合速度的影响
 $[M]_0 = 0.67$ 克分子/升,
 $[Et_2AlCl] = 7.25 \times 10^{-8}$ 克分子/升,
 $[CoCl_2 \cdot 4Py] = 4.45 \times 10^{-5}$ 克分子/升, $15^\circ C$.

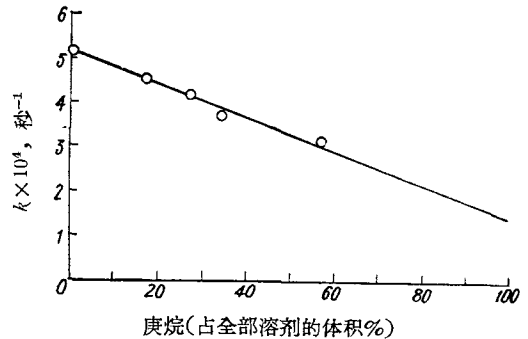


图9 溶剂中庚烷含量对聚合速度的影响
(条件同图 8)

$$-\frac{dM}{dt} = 134[\text{Co}][\text{Al}]^{1/2}[\text{M}]e^{4730\left(\frac{1}{288}-\frac{1}{T}\right)}, \text{克分子/升} \cdot \text{秒}$$

聚合体系中的水分对聚合速度有很大的影响。Gippin^[1]曾指出,无水不能引起聚合,但水分超过一氯二乙基铝的克分子数时也不能聚合。我们的结果是:丁二烯苯溶液中水分超过 20 ppm 后,聚合速度逐步降低。图 8 表示溶液中水分在 20—90 ppm 的结果。可见水分超过一定量后聚合活性反而减小。这也说明单独一氯二乙基铝的水解产物与氯化钴所组成的催化剂活性不高。

上述聚合试验均系在苯溶剂中进行。如溶剂部分为庚烷所取代,则聚合速度随庚烷用量增加而直线下降(见图 9)。可见直链烷烃有调节聚合速度的作用。在庚烷及苯同时存在下聚合速度可表示为:

$$-\frac{dM}{dt} = \{134[\text{Co}][\text{Al}]^{1/2} - 3.73 \times 10^{-6}V\}[\text{M}], \text{克分子/升} \cdot \text{秒}(15^\circ\text{C})$$

其中 V 代表庚烷在全部溶剂中的体积百分数。在苯中聚合速度较庚烷中为大的原因可能

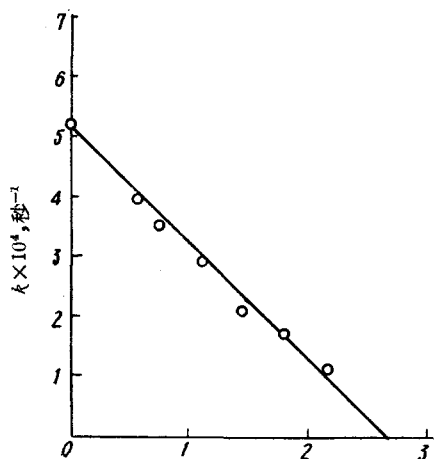


图 10 四氢呋喃对聚合速度的影响
(条件同图 8)

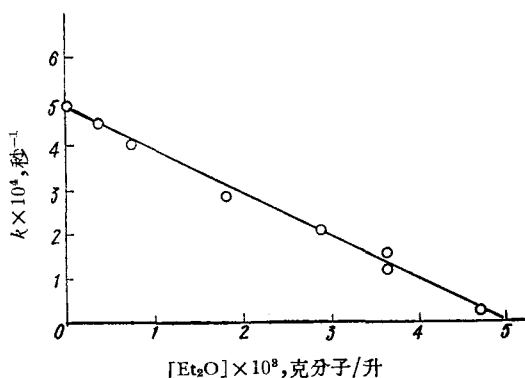


图 11 乙醚对聚合速度的影响
(条件同图 8)

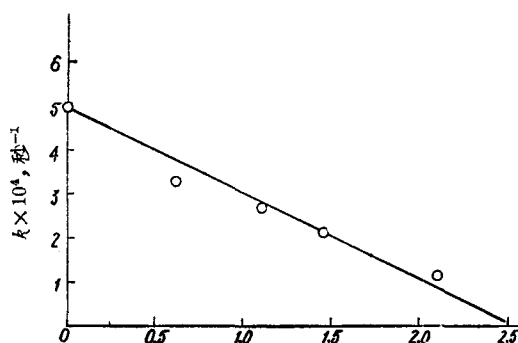


图 12 苯甲醚对聚合速度的影响
(条件同图 8)

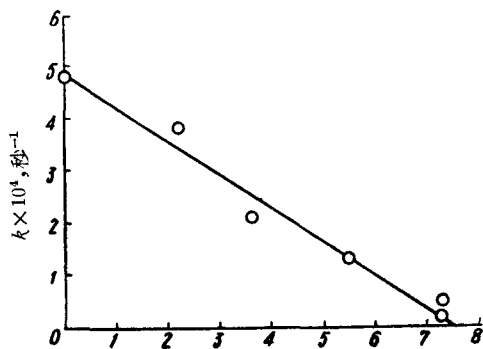


图 13 三乙胺对聚合速度的影响
(条件同图 8)

是由于活性中心鍵受苯的 π 电子云影响, 鍵的极性或离子化程度适当增大, 有利于单体的插入, 也可能苯参与活性中心的結構^[9], 导致活性增大。

在苯溶剂中加入少量四氫呋喃、乙醚、苯甲醚等含氧給电子化合物, 也使聚合速度降低。图 10、11、12 分别表示聚合速度随这些化合物的用量增加而直綫下降。在这些場合下, 聚合速度可用下式表示:

$$-\frac{dM}{dt} = \{134[\text{Co}][\text{Al}]^{1/2} - \alpha[\text{D}]\}[\text{M}], \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒}(15^\circ\text{C})$$

其中 $[\text{D}]$ 代表給电子化合物的浓度, α 表示每种給电子化合物的特性常数, 对四氫呋喃、乙醚、苯甲醚而言分别为 0.193、0.098、0.019。 α 值愈大, 則降低聚合速度的能力愈大。

在少量含氮給电子化合物的存在下, 三乙胺的影响与上述含氧化合物类似 (见图 13)。 α 值为 0.652。 N-苯基- β -萘胺則不同。自图 14 可見, 随其用量的增大, 聚合速度并不呈直綫下降; 起始降低較大, 随后減慢。吡啶的情况更特殊, 聚合速度先随吡啶用量增加而增加, 而后則直綫下降 (见图 15)。

有趣的是乙硫醚的情况与吡啶有类似之处, 图 16 指出, 在用量相当一氯二乙基鋁克分子数的 1/10 时, 聚合速度有显著的升高, 繼續增加用量, 則聚合速度呈曲綫下降。

就給电子化合物最大允許量而言: N-苯基- β -萘胺 > 苯甲醚、乙硫醚 > 乙醚、吡啶 > 四氫呋喃 > 三乙胺。

这种情况与过去我們研究的以乙基鋁为催化劑聚合丁二烯^[10]的情况相反, 后一体系中加入給电子化合物可使聚合速度提高; 提高的次序为: 四氫呋喃 > 三乙胺、乙醚 > 乙硫醚、苯甲醚。 这說明二种催化劑的聚合机理有显著的不同。

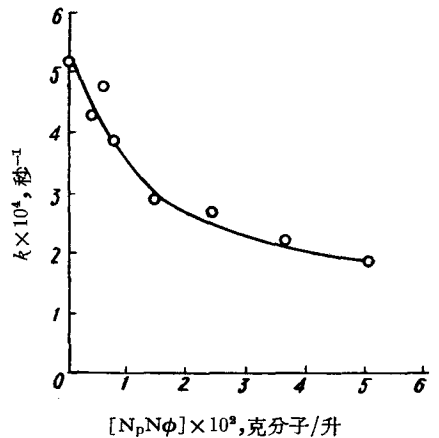


图 14 N-苯基- β -萘胺对聚合速度的影响 (条件同图 8)

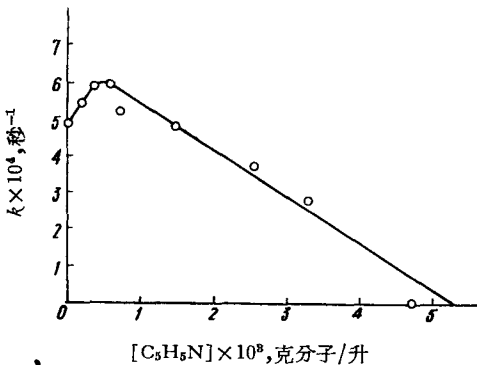


图 15 吡啶对聚合速度的影响 (条件同图 8)

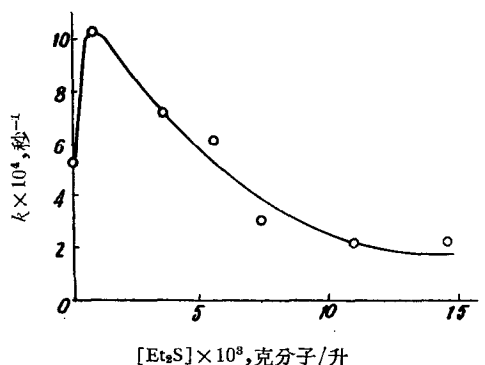


图 16 乙硫醚对聚合速度的影响 (条件同图 8)

上述各种給电子化合物对聚合速度影响的大小与烷基鋁絡合給电子化合物的強弱也有不同之处。 Bonitz^[11] 根据三乙基鋁与給电子化合物生成絡合物的生成热大小, 指出絡

合能力的強弱为：吡啶>二甲基环己胺>四氢呋喃>乙醚>苯甲醚。Pasquon 等^[12]根据不同催化剂聚合丙烯酸的能力大小，指出給电子化合物与三乙基鋁絡合时絡合能力为：吡啶>三乙胺>乙醚，与一氯二乙基鋁絡合时：含氮化合物>含氧化合物>含硫化合物。

上述結果可初步解释如下：在聚合系統中存在給电子化合物时，后者一方面可能与过剩的一氯二乙基鋁絡合，另一方面可能与活性中心中的鋁絡合。如主要与一氯二乙基鋁絡合，則二聚体解离，增加了一氯二乙基鋁的单分子，使聚合速度增加。如主要与活性中心中的鋁絡合，将減少丁二烯的 π 电子与鋁的配位，导致聚合速度的降低。上述大部分給电子化合物的影响可能属于后一情况。如給电子化合物与鋁的絡合能力愈強，則与鋁絡合的平衡常数愈大，丁二烯与鋁配位聚合的机会愈少，聚合速度愈慢。吡啶及乙硫醚的情况較特殊，可能是由于吡啶与一氯二乙基鋁的絡合能力很強^[11]，使部分一氯二乙基鋁二聚体解离，增加生成活性中心的单分子一氯二乙基鋁，导致聚合速度增加。但吡啶量多时，它与活性中心中的鋁絡合的量也增大，妨碍了单体与鋁配位聚合，因此总的結果是聚合速度降低。在乙硫醚的情况下，由于乙硫醚与一氯二乙基鋁絡合的能力很差^[12]，与鋁絡合的平衡常数也可能較小，因此在用量少时，它的作用可能是使活性中心鍵的极性或离子化程度有适当的增大，致使聚合速度增快。但在用量多时，由于与鋁絡合的量增多，导致聚合速度的降低。以上仅是一些初步的推測，确切的机理尚待进一步研究。

摘 要

1. 丁二烯以氯化鋁四吡啶及一氯二乙基鋁組成的可溶性催化剂聚合时，聚合速度对单体浓度为一级关系，对氯化鋁四吡啶为一级，对一氯二乙基鋁为 1/2 级。聚合活化能为 8.7 ± 0.5 千卡/克分子。

2. 在苯中或苯及庚烷的混合溶剂中的聚合速度均能以簡單的方程式表示之。

3. 聚合系統中加入給电子化合物多半能使聚合速度降低。降低的能力依次为：三乙胺>四氢呋喃>乙醚>苯甲醚>N-苯基- β -萘胺。吡啶及乙硫醚較特殊，在用量較小时能提高聚合速度，較大时亦降低聚合速度。在三乙胺、四氢呋喃、乙醚、苯甲醚等情况下聚合速度与給电子化合物浓度的关系可用方程式表示之。

参 考 文 献

- [1] M. Gippin, Ind. Eng. Chem. Product Research and Development 1, 32 (1962).
- [2] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН СССР, 145, 1285 (1962).
- [3] F. P. van de Kamp, Angew. Chem. 74, 661 (1962).
- [4] K. Ziegler, H. Martin, Makromol. Chem. 18/19, 186 (1956).
- [5] L. I. Katzin, J. R. Ferraro, E. Gebert, J. Am. Chem. Soc. 72, 5471 (1950).
- [6] E. G. Hoffmann, Ann. 629, 104 (1960).
- [7] M. Morton, E. E. Bostick, R. A. Livigni, L. J. Fetters, J. Polymer Sci. A 1, 1735 (1963).
- [8] 谢洪泉、金鷹泰，中国科学院应用化学研究所集刊，第十二集，62 (1964).
- [9] L. Porri, A. Carbonaro, Makromol. Chem. 60, 236 (1963).
- [10] 谢洪泉、金炳兴、单新忠，高分子通讯 6, 312 (1964).
- [11] E. Bonitz, Ber. 88, 742 (1955).
- [12] I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, Makromol. Chem. 61, 116 (1963).

KINETIC STUDIES OF CIS-1,4-POLYMERIZATION OF BUTADIENE WITH HOMOGENEOUS CATALYST COMPOSED OF COBALT CHLORIDE PYRIDENE COMPLEX AND DIETHYL ALUMINIUM CHLORIDE

SHIEH HONG-CHUAN AND SHEN SHIN-CHUNG

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Kinetics of polymerization of butadiene with soluble Ziegler-type catalyst $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ have been studied by means of dilatometer. The results indicate that the polymerization rate in benzene is first order with respect to both monomer and cobalt chloride concentration, and is one-half order with respect to diethyl aluminium chloride concentration. The activation energy of polymerization has been determined to be 8.7 ± 0.5 kcal/mole.

When the solvent benzene is partly substituted by heptane, the polymerization rate is decreased and can be represented as:

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

where V represents the volume percentage of heptane in solvent, β and δ are constants. If small amount of certain electron donors is added to the polymerization system, the rate equation may be represented as:

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

where $[\text{D}]$ is the concentration of electron donor and α represents the characteristic constant of the electron donor. The value of α for different electron donors decreases in the following order:

triethylamine > tetrahydrofuran > ethyl ether > anisole.