

丁二烯在乙基倍半卤化铝—过渡金属化合物催化剂中的定向聚合*

廖玉珍 吕春荣 赵洪任 王佛松

(中国科学院应用化学研究所)

用 $(C_2H_5)_2AlCl-CoX_2^{[1-4]}$ 或给电子试剂 (D) + $C_2H_5AlCl_2-CoCl_2 \cdot 4Py^{[5]}$ 为催化剂, 可使丁二烯聚合生成高顺式含量的聚丁二烯。但以乙基倍半卤化铝和钴化合物或其他过渡金属化合物为催化剂的丁二烯顺式定向聚合, 文献尚未见报导**。本工作证明, 上述催化体系与文献 [1—5] 所记载的催化剂类似, 也是丁二烯顺式定向聚合的良好催化剂, 而且具有它自己的特性。

作为倍半卤化铝使用了 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Br_3$ 及 $(C_2H_5)_3Al_2I_3$, 它们是通过相应的卤代乙烷和铝片直接反应制得, 并经减压蒸馏。过渡金属 (Co、Ni 及 Fe) 化合物用的是其盐类或螯合物。原料处理及聚合方法参见文献 [5]。聚合物的特性粘数于 30°C 在甲苯中测定, 按文献所提出的方程式计算分子量^[6]。聚合物的链结构用红外光谱测定。主要聚合结果列于表 1 中。

从表 1 的结果可以清楚看出, 对于同一倍半卤化铝 [$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$] 而言, 改变钴化合物的性质, 不只转化率没有什么可见的影响, 而且几乎不改变所得聚合物的链结构; 在研究的条件下, 90 分钟的转化率高达 90 %

以上, 1,4-顺式链节含量约 94%。与此相反, 若用同一 $CoCl_2 \cdot 4Py$, 而使用不同乙基倍半卤化铝时, 此时不论催化活性, 还是聚合物的链结构, 都与倍半卤化物的性质有关。按其催化活性及聚合物中 1,4-顺式链节含量有如下的顺序: $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3 > (C_2H_5)_3Al_2Br_3 > (C_2H_5)_3Al_2I_3$, 其中乙基倍半碘化铝与 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 组成的体系, 17 小时的转化率只有 10%, 而所得的聚合物只含 72% 的 1,4-顺式链节结构, 1,2-链结构含量则高达 19%。显然, 这已不是丁二烯顺式定向聚合催化剂了。

采用乙基倍半卤化铝和钴化合物作丁二烯定向聚合催化剂的另一特点, 是所得聚合物含有大量凝胶 (表 1)。推想, 不溶聚合物的生成, 与催化剂组分中含有可作为阳离子型催化剂的 $C_2H_5AlX_2$ 有关。如所周知, 它是一些不饱和化合物阳离子聚合的良好催化剂^[7]。如果这一推论正确, 那么加入一些可以抑制阳离子过程的给电子试剂至催化体系

* 参加本工作的尚有杨国洁同志。

** 在本工作完成约一年之后, 才见到 M. Gippin 有关类似催化体系的简短报导^[8]。

表1 丁二烯在 $(C_2H_5)_3Al_2X_3$ —钴化合物催化剂中的聚合
(聚合条件: $Co/丁=2 \times 10^{-5}$, 温度=25°C, 溶剂: 苯)

$(C_2H_5)_3Al_2X_3$	钴化合物 (Co)	Al/Co (克分子比)	聚合 时间 (分)	转化率 (%)	聚合物性质				
					凝胶 含量 (%)	$\bar{M} \times 10^{-4}$ *	聚合物链结构(%)		
							1,4-顺式	1,4-反式	1,2-
$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	$CoCl_2 \cdot 4Py$	50	90	69	79	84.3	—	—	—
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	100	90	93	74	118.4	—	—	—
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	300	90	94	24	45.9	94	3	3
	$CoBr_2 \cdot 4Py$	300	90	98	46	29.6	93	4	3
	$CoI_2 \cdot 6Py$	500	90	95	40	43.4	94	4	2
	硬脂酸钴	300	90	97	61	13.6	94	3	3
	环烷酸钴	300	90	91	72	46.0	94	3	3
	三乙酰丙酮钴	300	90	98	20	13.1	—	—	—
	三乙酰丙酮钴	500	90	98	64	66.8	94	3	3
$(C_2H_5)_3Al_2Br_3$	$CoCl_2 \cdot 4Py$	100	90	0	—	—	—	—	—
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	200	90	98	74	25.8	—	—	—
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	300	92	99	—	—	91	3	6
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	500	90	98	20	6.2	—	—	—
$(C_2H_5)_3Al_2I_3$	$CoCl_2 \cdot 4Py$	300	17小时	10	—	—	—	—	—
	$CoCl_2 \cdot 4Py$	500	17小时	10	—	—	72	9	19

* 指可溶部分的分子量。

中,将会大大地降低聚合物中凝胶含量。诚然,当加入二乙胺和吡啶于 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ — $CoCl_2 \cdot 4Py$ 中时,凝胶含量急剧降低,并且其降低的程度与给电子试剂的给电子能力有关,即二乙胺降低凝胶量的能力大于吡啶(图1)。给电子试剂对转化率的影响也与其性质有关(图2),但加入给电子试剂,并不改变聚合物中1,4-顺式的含量(图2中曲线所标明的数字)。

还应指出,少量水在 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ — $CoAc_3$ (Ac表示乙酰基丙酮基)及 $(C_2H_5)_2AlCl$ — $CoAc_3$ 中的作用是完全不同的。我们发现,在绝对无水无氧的条件下,丁二烯可在第一个催化剂中发生爆炸性的聚合,聚合速度几乎无法测量,但在第二催化剂中,则得不到任何固体产物。由此可见,这两个体系的活性中心并不完全一样。

与此同时,为了比较,对由 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 与 $FeAc_3$ 或 $NiAc_2$ 及 $Ni(Ha_\varphi)_2$ (Ha_φ 表示

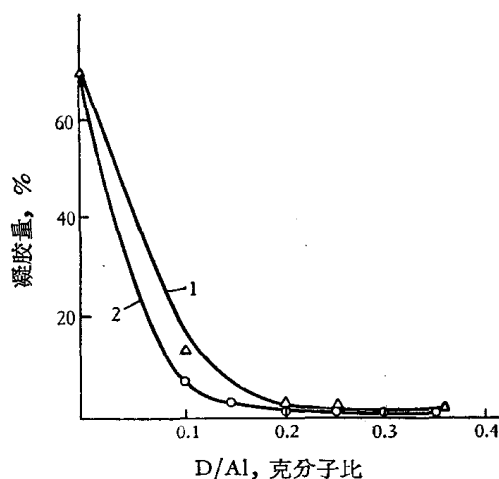


图1 胺类(D)对凝胶量的影响

1.吡啶; 2.二乙胺

聚合条件:

$Co/丁 = 2 \times 10^{-5}$; $Al/Co = 250$;

$[丁] = 120$ 克/升; 温度=25°C;

时间=90分

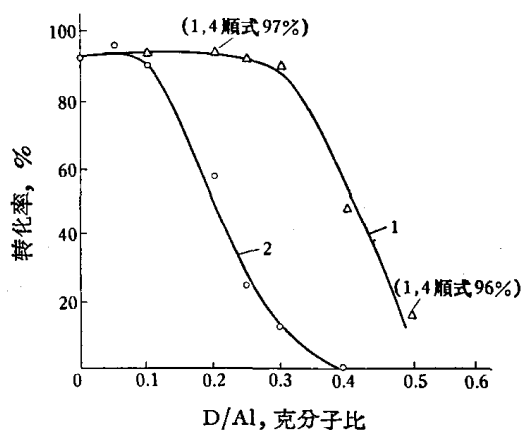


图2 胺类对转化率的影响
1.吡啶; 2.二乙胺
聚合条件与图1同

表2 丁二烯在 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ -镍化合物
体系中的聚合

(聚合条件: $Ni/丁=2 \times 10^{-3}$,
温度 = 25°C, 时间 = 5 小时, 溶剂: 苯)

镍化合物 (Ni)	Al/Ni (克分子比)	转化率 (%)	聚合物链结构(%)		
			1,4-顺式	1,4-反式	1,2-
$Ni(Ha\Phi)_2$	200	48	93	5	2
	400	54			
	500	54			
	600	60			
$NiAc_2$	200	57	94	4	2
	400	54			
	650	57			

环烷酸基)组成的催化剂也作了研究。在用 $FeAc_3$ 时,几乎不发生聚合,只生成少量油状产物。用镍的化合物时,有较大的催化活性,但比以钴化合物为主的活性小得多(表2),而且也只能得到低分子量树脂状产物,但其1,4-顺式含量仍在93%以上。

有关丁二烯在这类体系中聚合的详细研究结果,将另文报导。

志谢: 本工作所用的过渡金属盐类均由唐学明同志提供,红外结构由朱晋锡先生领导的小组协助测定,作者谨致谢忱; 承黄葆同先生审阅本文并提出宝贵意见,作者深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Долгоплюск Б. А., Кропачева Е. Н., Хренникова Е. К., Кузницова Е. И., Голодова К. Г., ДАН СССР, **135**, 847 (1960).
- [2] Longiave, C., Castelli, R., Croce, G. F., *Chim. e ind.*, **43**, 625 (1961).
- [3] Gippin, M., *Ind. Eng. Chem., Product Research & Development*, **1**, 32 (1962).
- [4] 唐学明、杨超雄、赵善康, 高分子通讯, **5**, 49 (1963).
- [5] 王佛松、廖玉珍, 科学通报, [9], 50 (1962).
- [6] Danusso, F., Moraglio, G., Gianotti, G., *J. Polymer Sci.*, **51**, 475 (1961).
- [7] Тинякова Е. И., Журавлева Т. Г., Куреньгина Т. Н., Кирикова Н. С., Долгоплюск Б. А., ДАН СССР, **144**, 592 (1962).
- [8] Gippin, M., *Ind. Eng. Chem., Product Research & Development*, **4**, 160 (1965).