

高分子化学和工艺 的研究

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

科学出版社

高分子化学和工艺的研究

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

施良和 赵瑞年 习 复 译

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

本书为罗马尼亚社会主义共和国科学院院士埃列娜·齐奥塞斯库博士等在1981—1983年间所写的论文,计47篇。是已译成中文出版的《高分子领域中的近期研究》的续编。这些论文反映了作者当前在高分子合成和表征方面所做的工作,研究工作着重在弹性体方面。主要针对在国民经济中越来越重要的新的聚合物的合成、成品的改性以及用现代分析技术对聚合物进行表征。这些工作在以前的研究基础上有了新的重要的进展。

本书对了解和学习罗马尼亚在分子研究方面特别是弹性体方面的工作和经验将有很大帮助,适于从事这方面科学技术的化学和工艺人员参阅。

Acad. dr. ing. Elena Ceaușescu

CERCETĂRI ÎN CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA POLIMERILOR

Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1983

高分子化学和工艺的研究

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

施良和 赵瑞年 习 复 译

责任编辑 杨淑兰 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第一版

开本:850×1168 1/32

1986年12月第一次印刷

印张:15 1/4 插页:3

印数:0001—2,200

字数:402,000

统一书号:13031·3426

本社书号:5430·13—4

定 价: 8.40 元

前 言

得悉本书中文版问世,我们感到无比高兴。人民的朋友、罗马尼亚杰出的化学家埃列娜·齐奥塞斯库院士几年来致力于作为现代工业的基础材料的聚合物的研制工作。她与罗马尼亚党和国家卓越的领袖尼古拉·齐奥塞斯库同志一起在国内视察时要求罗马尼亚科学家们为了相互间和科学发展的利益加强科学家之间的交流和合作。实践证明这项指示是无比正确的。

埃列娜·齐奥塞斯库院士编写的《异戊二烯定向聚合》和《高分子领域中的近期研究》两书中文版已在1984年出版。这两本书和本书一样是我国专家经常参阅和使用的基本参考书。它们从生产实际和新材料的综合发展的角度,讨论了聚合物化学基础研究的中心课题。显而易见,罗马尼亚化学界积极响应党和国家提出的有关经济现代化、提高劳动生产率和进一步开发原料和能源以制成高质量有竞争力产品的号召。

在先前的书籍中已经提到,埃列娜·齐奥塞斯库院士长期以来一直负责全罗马尼亚的科学和技术的组织工作,使科学能成为罗马尼亚的重要生产力和国家繁荣富强的源泉。1970年建立的中央化学研究所使罗马尼亚出色的科学家能将基础和应用研究和谐地结合起来,能将自己的工作与国家化学工业发展规划紧密结合起来,并使科学为解决目前和今后生产中提出的问题服务。中央化学研究所目前包括研究、技术工程、设计单位以及均匀分布于全国各联合企业和大学中的研究室。研究所从事广泛的科研工作,例如石油加工、基本石油化工材料的合成、甲烷气加工、基础有机化学和有机中间体、聚合物和共聚物、人造和合成纤维、染料、药品、化妆品、表面活性剂、化学防护材料、杀虫剂、化学肥料、活性材料、无机化合物、超纯物质和半导体材料、催化剂、有色金属化学、

废水处理和环境污染控制等。

科学研究和技术发展的效率从原来计划每年增长 15% 这一点可以看到。1970—1975 年期间共增长了 30%，1975—1980 年期间提高到 80%，而 1981—1985 年根据国家技术研究和发计划增长到 90%。罗马尼亚化学研究着眼于解决实际问题。1985 年取得了 4600 项专利，这个数目比 1965 年增加了三倍。中央化学研究所在 1981—1985 年期间取得了 1200 项专利，其中 900 多项专利已被应用在工业上。

中央化学研究所 1986—1990 直到 2000 年的规划包括：引入新的和更有效的技术，改进装置设计和更新现有设备；特别注意化学加工水平的提高以及石油和天然气的开发，也注意改进现有催化过程以减少能量消耗，扩大使用均相催化剂和酶催化剂；不同工业过程中二氧化碳和焦炭生产中副产品的化学加工；煤的化学加工；生物物质的化学开发；新的高质量聚合物和共聚物特别是工程塑料和替代金属的塑料的发展；发展精细化工以便提供新材料、有机中间体、染料、药品、生物刺激素、香料、工业中辅助产品；生产新的复合肥料；提供微电子和光学高技术中应用的超纯和半导化学物质。

在埃列娜·齐奥塞斯库院士领导下的中央化学研究所所作出的贡献是一个榜样。1985 年底又成立了国家科学和教育委员会。这是一个党和国家指导科学的新的机构。国家科学和教育委员会的第一次会议上选举了埃列娜·齐奥塞斯库院士为委员会主席。

本书与《异戊二烯定向聚合》和《高分子领域中的近期研究》两书一样着重讨论了在聚合物化学基础研究方面的中心课题。读者如已阅读过前两本书将会发现本书又提供了一些课题的新进展，例如汽油裂解馏分中 C_5 的进一步开发和利用所取得的进展。

本书第一章讨论了环戊烯开环聚合的一些结果以及由此生产具有广阔前途的一种新材料——反式聚戊烯聚合物。对丁二烯橡胶研究着重在通过新的途径生产丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物热塑弹性体。第二章更深入地研究了阴离子聚合机理的一些基础方面

的问题，并介绍了它们在合成均聚物和嵌段共聚物中的应用。第三章涉及了聚氨酯和聚氨酯泡沫制备中所需要的聚酯的合成的一些近代处理方法；这里原料的质量、过程的参数以及制得材料的加工条件等都变成一些模型输入数据，据此可以对产品进行随意的设计。第四章证实了近来形成的概念；根据这些概念有控制地引入一些成分来改变合成聚合物，改善它们的应用特性以及收到一定的经济效益；书中所提出的解决方法在这两方面是卓有成效的。第五章除了讨论合成材料中的结构与性能间的关系中一些基础方面的问题外，同时也讨论了一些实际应用方面的研究，例如影响乙丙三元橡胶的物理和机械性能的因素以及填充油和炭黑的增强效应。第六章着眼于最新成就，讨论了提高聚合物对降解因素的抵抗，从而延长保持聚合物特征的方法和途径；这方面在书中建议了几种从分子设计角度出发的先进的解决办法，例如直接在聚合物分子链上接枝功能基以提供抗氧化性。

出版埃列娜·齐奥塞斯库院士科研工作的中文版有两个目的。第一是提供一个综合的资料，第二是便于罗马尼亚和中国专家之间加强在聚合物化学研究中的合作。为此我们以崇敬的心情将本书加入到先前的两本早已在图书馆中享有盛名的书中去。我们相信读者将会由于书的精辟内容而感到饶有趣味。

(罗马尼亚社会主义共和国

国家科学和教育委员会供稿)

目 录

第一章 用络合催化剂引发 溶液聚合方法合成的聚合物

1 环烯烃开环聚合的新进展·····	2
2 顺式 1,4-聚丁二烯制造及改性的进展 ·····	27
3 用三氯化铝络合物引发不饱和 C ₃ 碳氢化合物聚合 ·····	35
参考文献·····	47

第二章 用锂基催化剂引发溶液聚合方法 合成的聚合物

1 用负离子聚合方法合成聚合物和共聚物·····	52
2 用负离子聚合方法合成高苯乙烯含量的丁二烯-苯乙烯二 嵌段共聚物·····	66
3 苯乙烯负离子聚合引发反应和分子量分布研究的一些进展 ·····	81
4 用正丁基锂引发苯乙烯聚合的动力学图式·····	98
5 苯乙烯按负离子机理聚合的数学模拟·····	102
6 正丁基锂碳氢化合物溶液浓度的测定·····	107
参考文献·····	118

第三章 缩聚高分子

1 用于聚氨酯类的聚酯——线形聚酯的裁制 (I) ·····	122
2 用于聚氨酯类的聚酯——线形聚酯的裁制 (II) ·····	127
3 有关用于聚氨酯类的聚酯的性质控制的某些问题·····	134
4 使用二丙氧基双酚 A 制备聚酯基聚氨酯硬泡沫·····	149
参考文献·····	157

第四章 改性高分子

1 聚异戊二烯改性——改善化合物性质的一个途径·····	160
2 对亚硝基二苯胺改性聚异戊二烯的研究与实验设计·····	166
3 对亚硝基二苯胺对改性的顺式 1,4-聚异戊二烯物理-化学性质的影响·····	173
4 用对亚硝基二苯胺进行聚异戊二烯化学改性的光谱研究·····	179
5 用对亚硝基二苯胺进行聚异戊二烯改性的 EPR 和 UV 光谱研究·····	188
6 用对亚硝基二苯胺进行聚异戊二烯改性的机理·····	194
7 亚硝基衍生物改性的顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶混料的表征·····	204
8 在轮胎混料中增加用对亚硝基二苯胺改性的聚异戊二烯取代天然橡胶·····	209
9 亚硝基衍生物改性橡胶对混料的增强作用·····	214
10 采用硫醇衍生物进行二烯类橡胶改性·····	222
11 聚丁二烯改性——含卤聚丁二烯与有机锂化合物的反应·····	235
参考文献·····	249

第五章 结构与性能的关系

1 稀释嵌段共聚体系:充油丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的性能·····	256
2 稀释嵌段共聚体系:充油丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物在大形变下的抗张模量·····	280
3 稀释嵌段共聚体系:充油丁二烯-苯乙烯嵌段共聚体系的硬度·····	306
4 充油嵌段共聚物的流变行为·····	314
5 稀释嵌段共聚体系:丁二烯-苯乙烯二嵌段共聚物对丁二烯-苯乙烯三嵌段(S-B-S)共聚物性能的影响·····	321

6 稀释嵌段共聚体系: 油和二嵌段共聚物对热塑弹性体性能的综合影响·····	345
7 稀释嵌段共聚体系: 高苯乙烯二嵌段共聚物对热塑弹性体性能的影响·····	350
8 稀释嵌段共聚体系: 回收橡胶对热塑弹性体性能的影响··	355
9 稀释嵌段共聚体系: 大形变下的行为·····	360
10 稀释嵌段共聚体系: 充油星形嵌段共聚物 ·····	370
11 用X射线法研究反式聚戊烯结晶动力学 ·····	377
12 油和炭黑对乙丙双烯三元共聚物性能的影响 ·····	383
13 以聚酯为基材的硬聚亚胺酯-聚异氰酸酯泡沫的结构-性能关系·····	391
14 以聚酯作聚氯乙烯的增塑剂 ·····	400
15 测定弹性体分子量分布和多分散指数的意义 ·····	404
16 超离心沉降数据处理的进展 ·····	410
17 丁苯热塑橡胶与沥青的共混物 ·····	419
参考文献·····	425

第六章 聚合物的稳定性

1 以亚硝基衍生物改性的聚异戊二烯橡胶的热氧化稳定性··	434
2 双烯橡胶的稳定化·····	439
3 以 Vixid 354 抗氧剂稳定聚丁二烯和聚异戊二烯的等温氧化的动力学模型·····	447
4 改性聚丁二烯的热氧化行为·····	460
5 失活聚异戊二烯及其洗涤溶液在贮存中物理-力学性能的稳定性·····	465
6 热塑弹性体的稳定化·····	468
参考文献·····	478

第 一 章

用络合催化剂引发溶液聚合方法 合成的聚合物

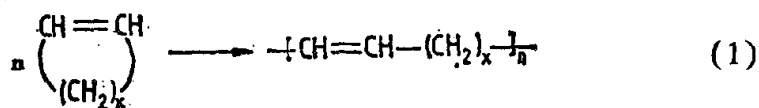
1 环烯烃开环聚合的新进展*

Elena Ceașescu, M. Dimonie, Anneliese Cornil-
lescu, M. Chipară, M. Gheorghiu, Elena Nico-
lescu, Maria Popescu, S. Coca, C. Belloiu,
C. Opreșcu, Gh. Hubcă 和 V. Drăgășan

自 1957 年 Eleuterio^[1] 发现环烯烃开环聚合以来,这方面的研究一直很活跃。从 1962 年开始, Natta 和他的同事^[2,3]开发了一系列以过渡金属 W, Mo, Ta, Nb, Re, Os, Ir, Ru 等的化合物(通常是卤化物)为基础的双组分催化剂。催化剂体系的另一组分是 Al, Sn, Zn, Li 或 Si 的金属有机化合物。随后其他研究队伍也在这方面进行了研究和开发。

当今,环烯烃开环聚合最常采用的催化剂是三组分体系^[4-9]。在这种催化体系中,除了过渡金属化合物和金属有机化合物以外,还含有第三组分,它们通常是在分子中带有一个或更多个杂原子(例如氧,卤素,氮或磷)的化合物。第三组分能使聚合物收率显著增加,同时对催化剂活性和选择性具有强烈影响,并且使反应结果的重复性提高。用作第三组分的化合物包括氢过氧化物,醇,环氧化物,硝基衍生物,氯代醛,胺,膦,酰胺,醌和氯醌等。

开环聚合的通式可表示如下:



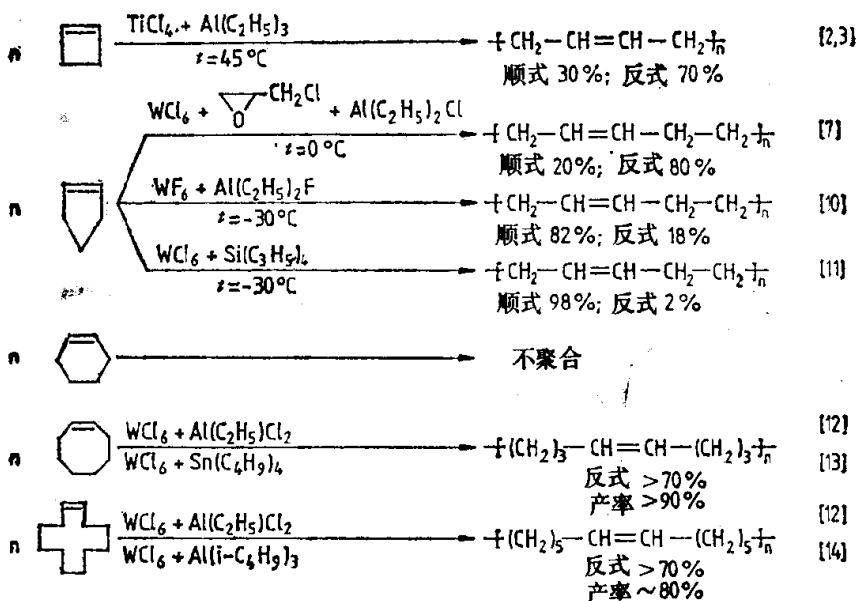
这个反应具有一些显著特点:即开环反应过程中双键保持不

* 本文曾于 1983 年 9 月 11—15 日在布加勒斯特举行的罗-美新型改性聚合物论文报告会上宣读。

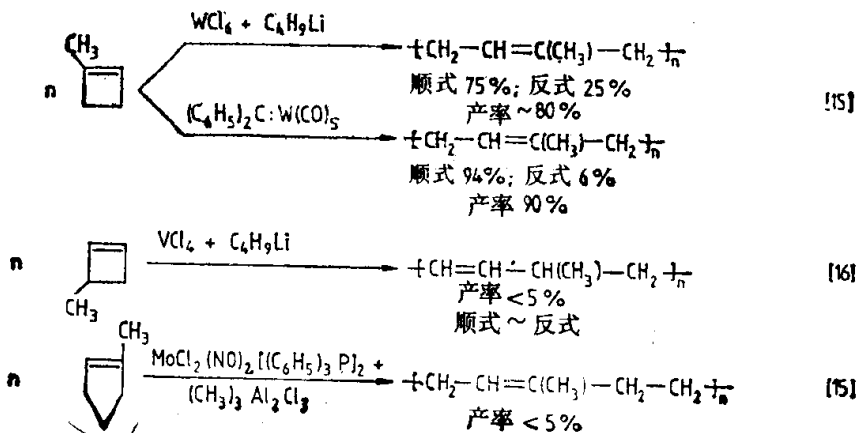
变;在温和条件下可获得高聚物,并且有时反应速度很快。

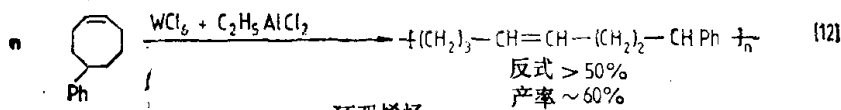
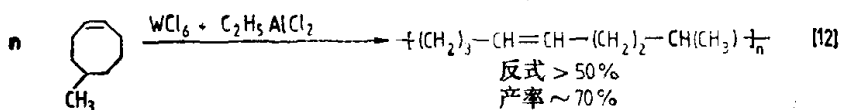
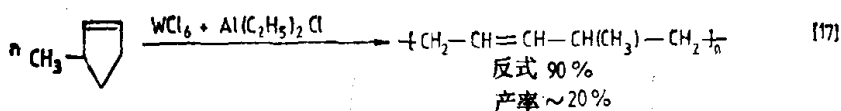
至今,开环聚合已经应用于一系列单环的和双环的、取代的或未被取代的环烯烃和环双烯烃的聚合。除了环己烯等少数例外,开环聚合一般都生成聚烯 (polyalkenamers)。⁶ 其中一些,例如聚戊烯和聚辛烯是具有优良特性的橡胶;而其它聚烯,例如从降冰片烯制得的聚合物却是塑性材料。下面给出环烯烃开环聚合的一些例子。

环烯烃

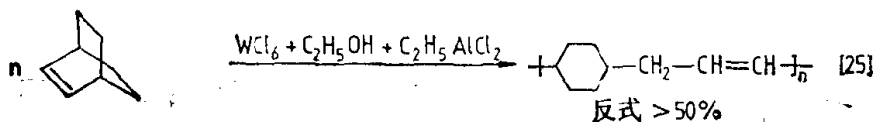
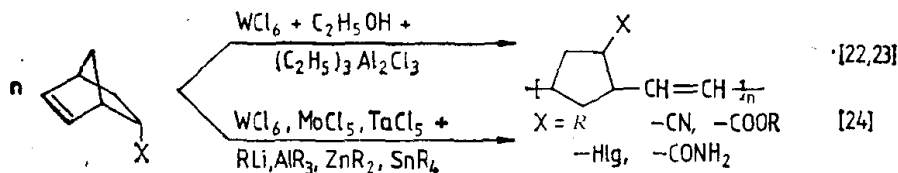
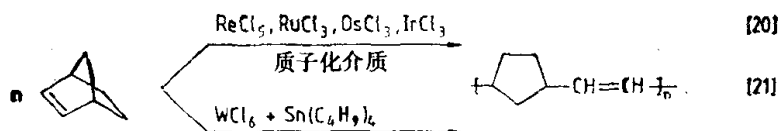
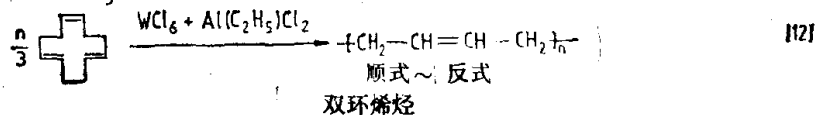
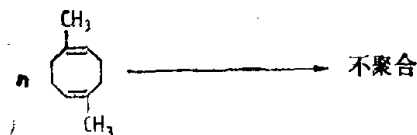
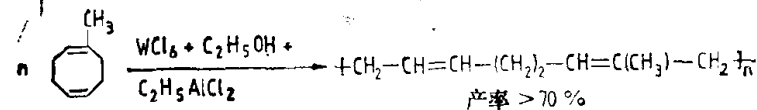
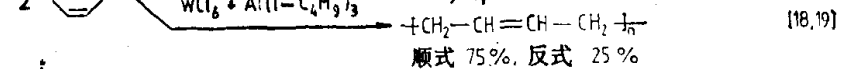
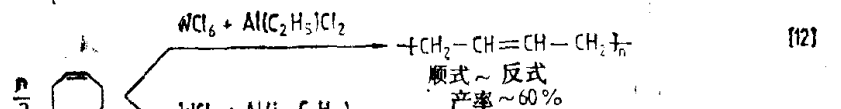


取代的环烯烃





环双烯烃

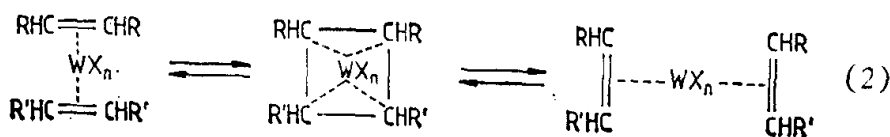


从已知的环烯烃开环聚合的实验数据,我们可以得出下列一般性结论:环烯烃的结构对聚合反应具有决定性的影响;同时随着单体结构的改变,需要选用范围广泛的催化剂。不存在普遍适用的“万能”催化体系,能使任何单体的聚合都得到最佳结果。与此相反,对于每一个特定的单体,需要选用适宜的催化体系,才能制得具有所期望的分子量、结构和分子量分布的聚合物。

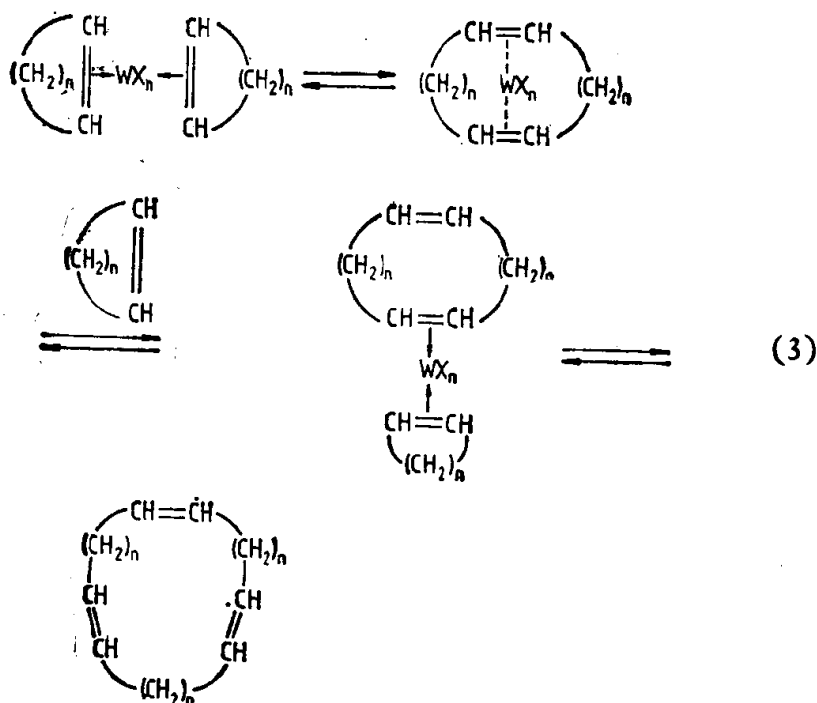
聚烯的结构取决于催化剂和环烯烃的性质,催化体系中各组分之间的比例^[9]和反应温度。通常增高反应温度导致聚合物顺式结构单元含量降低。环烯烃分子中存在取代基,使其开环聚合活性降低。在大多数情况下,取代环烯烃的聚合收率,比相应的未取代环烯烃的聚合收率显著降低。环的张力越小和取代基越接近双键,则聚合收率下降越多^[26]。

环烯烃开环聚合的另一个显著的特征是,在制得的产物中伴随着高分子量聚合物,通常总是有环状齐聚物存在。Calderon 和 Scott^[12,27]首先对齐聚物进行了鉴定,Höcker^[28-31]做了定量研究。这些研究对增进反应机理的了解是很重要的。此后环烯烃开环聚合发展成为高分子化学中的一个独立领域。用这种方法可以合成具有新型的,或用别种方法难于合成的,特殊结构的大分子化合物。

与反应机理有关的首要问题,是关于开环的方法和开环的位置。Dall'Asta 和他的同事们^[32-34]研究了环辛烯-环戊烯共聚物(后者的双键用放射性同位素示踪)的臭氧分解产物,实验结果支持聚合时在双键处开环的假定。这与以前认为开环反应涉及双键的 α ^[35]或 β 位置上的一个 σ 键的观点相反。实验证明双键参加开环,构成一个非常强有力的理由,支持 Bradshaw^[37]提出的烯烃复分解反应机理。它假定由于两个烯烃分子同时与过渡金属配位络合,从而在过渡金属配位体上,形成一个类似环丁烷的中间体的过渡态。



这个由 Calderon 和 Scott^[27] 提出的,适合于环烯烃开环聚合的反应机理,包含连续复分解反应的链增长步骤,它的每一步反应都是可逆的。于是聚合反应就按逐步扩环的方法进行。



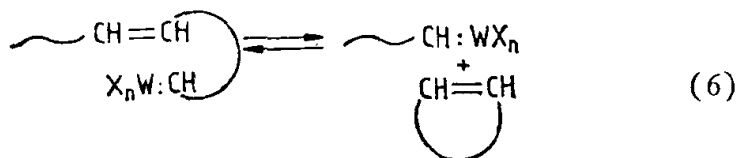
上述反应机理未经实验数据证实。如果逐步反应机构是正确的,则总是伴随着高分子量聚合物同时生成的环状齐聚物中,碳原子数目应该是单体分子碳原子数的整数倍。但是环辛二烯开环聚合所生成环状齐聚物的质谱分析结果表明,它的碳原子数是四的倍数(即 C_{16} , C_{20} , C_{24} , C_{28} , C_{32})^[38]。这是一个不可辩驳的证据,表明生成齐聚物的反应机构与式(3)所表示者不同。

对于开环聚合包括形成环丁烷中间体的反应机理的进一步反驳是, Dolgoplosk^[39] 观察到在聚合的起始阶段就生成了高分子量的聚合物。这是所有环烯烃开环聚合普遍存在的现象,它表明聚合是按链式反应机理进行的。如果按式(3)所示的逐步反应机理聚合,那么聚合度应随着转化率的上升而逐渐增大。

Hérisson 和 Chauvin^[40], Dolgoplosk^[39,41] 分别根据大量的实

$$\sim\text{CH}:\text{WX}_n + \text{CH}=\text{CH} \rightleftharpoons \sim\text{CH}:\text{WX}_n \rightleftharpoons \sim\text{CH}=\text{CH}$$
$$\left[\begin{array}{cc} \text{CH} & \cdots \text{WX}_n \\ | & | \\ \text{CH} & \cdots \text{CH} \end{array} \right] \longrightarrow \sim \text{CH}=\text{CH} \text{ CH}:\text{WX}_n$$
$$\sim\text{CH:WX}_n + \text{CH=CH} \rightarrow \sim\text{CH:WX}_n \rightarrow \sim\text{CH=CH} \text{CH:WX}_n$$

按照这种机理,活性中心不仅能与单体的双键反应,并且能够与体系中任何其它双键反应。伴随着高分子量聚合物存在齐聚物的现象,可用反应活性中心与聚合链中双键的分子内平衡反应来解释。


$$[M_r] \sim \bar{x}^{-2.5}$$

• 7 •

的实验结果所证实^[29-31]。

由张力较弱的环烯烃制得的聚合物(例如聚戊烯),活性中心在很大程度上可能进攻最邻近的双键。这种情况与环中碳原子数大于六的环烯烃聚合相反。在后者的聚合过程中,链增长反应伴随着发生解聚合反应。因此单体转化,实际上只能使体系中的单体浓度,至多降低到平衡值 $[M]_e$ 。 $[M]_e$ 的数值是由反应过程的热力学参数所决定的。

$$\ln [M]_e = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad (7)$$

环戊烯聚合时,单体-聚合物之间的平衡,基本上取决于聚合物和催化剂的结构。在产生顺式聚合物的催化体系中,平衡实际上向单体方面移动^[43]。平衡单体浓度的增大,清楚地说明这个事实(表1)。可能由于位阻的关系,而使顺式单元的断链占优势。至于这些因素是否与聚合物、催化剂或聚合物-催化剂配对有关,迄今尚难于做出判断。

表 1

催化体系	$[M]_0$	温度 °C	反式单元 %	$[M]_e$	参考文献
$C_2H_5AlCl_2-WCl_6-C_2H_5OH$	2.2	30	70-90	1.19	[26]
		20		0.88	
		10		0.70	
		0		0.51	
$(CD_2=CH-CH_2)_4Si-WCl_6$	2.3	-20	1-6	2.2	[43]
		-30		1.61	
		-40		1.16	
		-50		0.83	
		-60		0.55	

活性中心与聚合物双键的分子间相互反应,导致分子量的再分布。因此,分子量分布不再由动力学所决定,而依赖于分子间相互反应的程度。

• • •