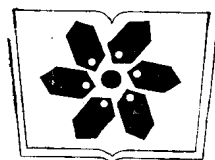


张庆余 韩孝族 纪奎江 著

低聚物

科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

低 聚 物

张庆余 韩孝族 纪奎江 著

科 学 出 版 社

1 9 9 4

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

低聚物是一类重要的工业原料,广泛地用于制造胶粘剂、涂料、灌封材料、吸振材料、增塑剂、表面活性剂、塑料及橡胶的改性等等。近 20 年来,尖端技术的发展促使低聚物的研制和生产迅速发展。在火箭、飞机、船舶、潜艇、火车、汽车等国防工业部门和建筑、化学、石油开采、机械、水利等工业部门都需要性能各异的低聚物材料。

本书是我国低聚物领域的第一部专著,也是国际上仅有的几本论著之一。本书全面系统地叙述了低聚物的合成、性质和应用,并包括作者从事多年工作的成果及国内外最新动态。

全书共分十一章。第一章绪论,第二至六章叙述碳链低聚物,包括烯类、二烯类、酚醛、酮醛、芳烃醛、含氟、石油树脂等低聚物。第七至十一章叙述杂链低聚物,包括聚醚、聚酯、硅氧烷、胺醛、酰胺、亚胺、含硫等低聚物。

低 聚 物

张庆余 韩孝族 纪奎江 著

责任编辑 杨淑兰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

*

1994 年 4 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1994 年 4 月第一次印刷 印张:14

印数:1—1 150

字数:365 000

ISBN 7-03-003713-8/O · 658

定价:16.00 元

前 言

低聚物是高分子学科的一个重要组成部分，也是当前研究工作比较活跃的方面。它的应用已深入许多工业领域。有关低聚物研究的新进展，如低聚反应中的基团转移聚合，阳离子聚合反应中的可控引发系统，烯烃配位低聚中的高选择性催化系统，遥爪低聚物的合成反应、端基转化和固化反应方面的进展，以及功能低聚物的研制等等，都是当前引起人们重视的研究课题。关于低聚物在应用上的重要事例，更是不胜枚举，如二烯类低聚物在固体火箭推进剂上的应用是非常成功的，低聚物作为灌封材料用于飞机、火箭、潜艇等的电子设备系统中是不可缺少的。再如泡沫材料、层压材料、涂料、胶粘剂、表面活性剂、增塑剂、增韧剂及塑料和橡胶的改性剂等方面的研制和生产中，低聚物的应用非常普遍，也非常成功。总之，它的应用已深入许多工业领域。它的应用之所以如此广泛，主要是由于它的形态结构及官能团的反应可以灵活多变，能适应各种材料的性能要求。

全书共分十一章，第一章为绪论，叙述低聚物的发展概况。第二章至第六章叙述碳链低聚物，包括烯类、二烯类、酚醛、酮醛、芳烃醛、含氟、石油树脂等低聚物。第七章至第十一章叙述杂链低聚物，包括聚醚、聚酯、硅氧烷、胺醛、酰胺、亚胺、含硫等低聚物。每章中所列的低聚物都是选择具有重要工业意义的品种，着重叙述它们的合成、性质和应用。目的在于希望这些材料便于为低聚物的科研和生产工作所参考利用。

书中第三章由韩孝族执笔；第五、六、九章由纪奎江执笔；其余各章由张庆余执笔。由于我们的水平所限，书中难免有不妥或错误之处，衷心地希望广大读者给予指正。

著者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 低聚物的定义.....	1
第二节 低聚物的发展.....	2
一、线形低聚物.....	5
二、环状低聚物.....	6
三、反应性低聚物.....	7
第三节 低聚物的合成方法.....	8
一、自由基低聚.....	8
二、阳离子低聚.....	9
三、阴离子低聚.....	11
四、配位低聚.....	11
五、开环低聚.....	11
六、基团转移低聚.....	12
七、低缩聚及低聚加成.....	12
八、分子量均一的低聚物的合成.....	13
九、高聚物的降解.....	14
十、低聚物的化学转化.....	14
第四节 低聚物的特点和用途.....	14
结语.....	16
参考文献.....	17
第二章 烯类低聚物	20
第一节 低聚乙烯.....	20
一、低聚乙烯的合成.....	20
(一) 乙烯的自由基调聚反应.....	20
(二) α -烯烃的合成.....	25
(三) α -烯烃的低聚与端基转化.....	30
二、低聚乙烯的性质和应用.....	36

第二节 低聚丙烯·····	41
一、低聚丙烯的合成·····	41
二、低聚丙烯的性质和应用·····	42
第三节 低聚丁烯·····	45
一、低聚丁烯的合成·····	45
二、低聚丁烯的性质和应用·····	47
第四节 低聚异丁烯·····	50
一、低聚异丁烯的合成·····	50
二、低聚异丁烯的性质和应用·····	57
第五节 低聚苯乙烯·····	58
一、低聚苯乙烯的合成·····	58
(一) 苯乙烯的自由基低聚·····	58
(二) 苯乙烯的离子低聚·····	60
二、低聚苯乙烯的性质和应用·····	66
参考文献·····	70
第三章 二烯类低聚物·····	74
第一节 遥爪型丁二烯低聚物·····	75
一、遥爪聚丁二烯的合成·····	75
(一) 自由基聚合·····	75
(二) 阴离子聚合·····	86
(三) 聚丁二烯降解·····	91
二、遥爪聚丁二烯的性质·····	91
(一) 分子量和分子量分布·····	92
(二) 官能度和官能度分布·····	93
(三) 本体粘度·····	96
(四) 微观结构·····	98
(五) 老化和热分解·····	99
三、遥爪聚丁二烯的固化·····	100
(一) 固化剂与固化反应·····	100
(二) 固化基础研究·····	107
四、遥爪聚丁二烯的应用·····	111
(一) 复合固体推进剂的粘合剂·····	113
(二) 浇注弹性体·····	114
(三) 增韧热固性树脂·····	116

(四) 胶粘剂和密封剂	126
(五) 涂料	127
(六) 其它应用	128
五、遥爪聚丁二烯的改性	129
(一) 环氧化	129
(二) 马来酸酐化	130
(三) 卤化	130
(四) 加氢	131
(五) 嵌段、接枝、IPN、AB 交联聚合物	131
(六) 共混	132
第二节 无官能团液体聚丁二烯 (LPB)	133
一、LPB 的合成	133
(一) 阴离子聚合	133
(二) 络合催化聚合	135
(三) 阳离子聚合	135
(四) 解聚方法	136
二、LPB 的化学改性	136
(一) 马来酸酐化	137
(二) 环氧化	137
(三) 氯化	140
(四) 其它化学改性	140
三、LPB 的一般性质和应用	141
(一) 水基涂料	142
(二) 非水涂料	144
(三) 热固性树脂	146
(四) 橡胶和树脂添加剂	148
(五) 其它用途	149
第三节 液体聚氯丁二烯 (LCR)	150
一、LCR 的合成	150
(一) 端黄原酸酯和端巯基 LCR	150
(二) 端羧基 LCR	153
(三) 端羟基 LCR	154
二、LCR 的性质	154
三、LCR 的固化	154
四、LCR 的应用	157
(一) 固体橡胶活性软化剂	158

(二) 树脂和沥青改性剂	158
(三) 胶粘剂方面的应用	159
(四) 其它应用	160
第四节 其它二烯低聚物	160
一、液体聚异戊二烯橡胶 (LIR)	161
(一) 合成	161
(二) 性质	163
(三) 应用	163
二、液体聚戊二烯	167
(一) 合成	167
(二) 性质	168
(三) 应用	168
三、环状二烯低聚物	170
(一) 环戊二烯低聚物	170
(二) 环十二碳三烯	172
四、萜类	174
(一) 单萜与多萜	175
(二) 萜烯树脂	178
(三) 鲨角烷	183
参考文献	184
第四章 酚醛、酮醛、芳炔醛及糖醇低聚物	190
第一节 酚醛低聚物	190
一、苯酚与甲醛的加成缩聚反应	190
二、酚醛低聚物的合成	195
(一) 醚化	199
(二) 酯化	199
(三) 重金属改性酚醛树脂	201
(四) 芳烷基醚改性酚醛树脂	201
三、酚醛低聚物的性质与应用	203
(一) 酚醛低聚物的性质	203
(二) 酚醛低聚物的应用	205
第二节 酮醛低聚物	209
一、酮醛低聚物的合成	209
二、酮醛低聚物的性质和应用	212
第三节 芳炔醛低聚物	214

一、芳烃醛低聚物的合成	214
二、芳烃醛低聚物的性质和应用	218
第四节 糠醇低聚物	223
一、糠醇低聚物的合成	223
二、糠醇低聚物的性质和应用	225
参考文献	227
第五章 含氟低聚物	230
第一节 含氟低聚物的合成	230
一、氟烯烃的调节聚合	230
(一) 三氟氯乙烯调聚物	236
(二) 四氟乙烯蜡	238
(三) 全氟烷基碘化物	238
(四) 含氟醇	239
二、全氟烯烃低聚物	239
三、全氟聚醚	242
第二节 含氟低聚物的性质和用途	244
一、三氟氯乙烯调聚物	244
二、四氟乙烯蜡	244
三、含氟醇和全氟烷基碘化物	245
四、全氟烯烃	247
五、全氟聚醚	248
参考文献	249
第六章 石油树脂	252
第一节 石油树脂的原料	252
第二节 石油树脂的合成	254
一、C ₉ 石油树脂	254
二、C ₁₀ 石油树脂	257
三、双环戊二烯石油树脂	259
第三节 石油树脂的合成机理与结构	260
一、引发反应	260
二、链增长反应	260
三、链转移反应	261

四、链终止反应	262
第四节 石油树脂的性质	263
一、软化点及分子量	263
二、色相	266
三、溴值及碘值	266
四、熔融粘度	267
五、溶解性及相容性	268
六、耐酸碱性	269
第五节 石油树脂的应用	269
一、涂料	270
二、胶粘剂	270
(一) 压敏性胶粘剂	270
(二) 热熔性胶粘剂	272
三、橡胶助剂	272
四、交通标志漆	273
五、印刷油墨	273
六、纸张上胶剂	274
七、其他应用	275
参考文献	275
第七章 聚醚低聚物	277
第一节 低聚环氧乙烷	277
一、低聚环氧乙烷的合成	277
二、低聚环氧乙烷的性质	280
三、低聚环氧乙烷的应用	282
第二节 低聚环氧丙烷	283
一、低聚环氧丙烷的合成	283
(一) 含有活泼氢的化合物引发的环氧丙烷低聚反应	283
(二) 环氧丙烷与环氧乙烷的共低聚物	284
(三) 环氧丙烷阴离子开环聚合机理	285
二、低聚环氧丙烷的性质	287
三、低聚环氧丙烷的应用	289
第三节 四氢呋喃低聚物	291
一、四氢呋喃低聚物的合成	291

二、四氢呋喃低聚物的性质	295
三、四氢呋喃低聚物的应用	298
(一) 端异氰酸基聚四氢呋喃的生成	299
(二) 二醇所进行的链延伸	300
(三) 二胺所进行的链延伸	300
(四) 脲基甲酸酯的生成	300
(五) 缩二脲的生成	300
第四节 冠醚	302
一、冠醚的合成	302
二、冠醚的特性	305
(一) 捕集阳离子	305
(二) 活性“裸”阴离子的形成	307
(三) 使碱金属和有机碱金属化合物溶于有机溶剂	307
三、冠醚的应用	307
(一) 在有机合成方面的应用	307
(二) 金属离子的捕集和分离	308
(三) 离子选择输送	308
(四) 光学异构物的分离	309
(五) 冠醚的固定化	309
第五节 低聚环氧氯丙烷	309
一、低聚环氧氯丙烷的合成	309
二、低聚环氧氯丙烷的性质和用途	313
参考文献	315
第八章 聚酯低聚物	318
第一节 醇酸树脂	318
一、醇酸树脂的原料	319
(一) 多元醇类	319
(二) 多元酸类	319
(三) 脂肪酸类	321
二、醇酸缩聚中应注意的问题	321
三、邻苯二甲酸丙三醇树脂的合成	325
四、邻苯二甲酸丙三醇树脂的改性	327
五、间苯二甲酸用于醇酸树脂的合成	332
六、邻苯二甲酸季戊四醇树脂	333
七、无油醇酸树脂	334

八、醇酸树脂的性质和应用	339
(一) 脂肪酸含量对醇酸树脂性能的影响	336
(二) 用其它聚合物使醇酸树脂改性	338
(三) 无油醇酸树脂的应用	340
(四) 醇酸树脂涂料中溶剂散发引起环境污染问题	341
第二节 不饱和聚酯树脂	342
一、不饱和聚酯树脂的原料	343
(一) 不饱和酸	343
(二) 二元酸	343
(三) 二元醇	343
(四) 烯类单体	343
(五) 引发剂	344
(六) 促进剂	344
(七) 抑制剂	344
二、不饱和聚酯的合成方法	345
三、不饱和聚酯树脂的固化	349
四、不饱和聚酯树脂的性质和用途	352
(一) 铸塑树脂	352
(二) 涂料	353
(三) 压塑塑料	354
(四) 层压塑料	355
第三节 丙烯酸化聚酯树脂及聚酯增塑剂	356
一、丙烯酸化聚酯树脂的合成	356
二、丙烯酸化聚酯树脂的性质和用途	357
(一) 印刷油墨	358
(二) 涂料	358
(三) 胶粘剂和灌封剂	359
(四) 用作光敏树脂	359
(五) 用作塑料和橡胶的改性剂	359
第四节 聚酯增塑剂	359
一、聚酯增塑剂的合成	359
二、聚酯增塑剂的性质	361
三、聚酯增塑剂的应用	362
参考文献	363
第九章 硅氧烷低聚物	366

第一节 硅氧烷低聚物的合成	366
一、环状硅氧烷低聚物	367
二、链状硅氧烷低聚物	368
三、含有官能团的硅氧烷低聚物	368
(一) 二官能度链状硅氧烷低聚物	369
(二) 多官能度硅氧烷低聚物	369
第二节 硅氧烷低聚物的性质	369
第三节 硅氧烷低聚物的应用	372
一、室温硫化硅橡胶	373
(一) 在建筑工业方面的应用	374
(二) 在电气、电子工业上的应用	375
(三) 在医学上的应用	378
(四) 在其他方面的应用	378
二、硅油	379
(一) 润滑油	380
(二) 脱模剂	381
(三) 消泡剂	382
(四) 表面处理剂	382
三、硅树脂	383
参考文献	385
第十章 胺醛、酰胺及亚胺低聚物	386
第一节 胺醛树脂	386
一、脲甲醛树脂	386
(一) 脲与甲醛的加成缩聚反应	386
(二) 脲甲醛树脂的应用	390
二、三聚氰胺甲醛树脂	397
(一) 三聚氰胺与甲醛的加成缩聚	397
(二) 三聚氰胺甲醛树脂的应用	398
三、其它胺醛低聚物	402
第二节 聚酰胺树脂	404
一、聚酰胺树脂的合成和性质	404
(一) 热聚合	405
(二) 催化聚合	405
二、聚酰胺树脂的应用	409

第三节 亚胺低聚物·····	412
一、聚乙烯亚胺的合成及性质·····	412
二、聚乙烯亚胺的应用·····	414
(一) 造纸方面·····	414
(二) 胶粘剂方面·····	414
(三) 纺织方面·····	415
参考文献·····	415
第十一章 聚硫低聚物 ·····	418
第一节 液体聚硫橡胶的合成·····	418
一、单体·····	418
二、缩聚反应·····	420
三、聚硫聚合物的降解·····	421
第二节 液体聚硫橡胶的反应·····	422
一、主链的交换反应·····	422
二、缩醛键与水的反应·····	422
三、巯基的氧化反应·····	422
四、巯基与醛的反应·····	423
五、巯基与酚醛树脂的反应·····	423
六、巯基与异氰酸酯的反应·····	424
七、巯基与环氧树脂的反应·····	424
第三节 液体聚硫橡胶的性质·····	426
一、某些性质·····	426
二、分子量与粘度·····	426
三、分子量及交联对固化物力学性能的影响·····	426
四、耐溶剂性能·····	428
五、低温性质·····	429
六、高温性质·····	430
七、粘弹性·····	431
第四节 液体聚硫橡胶的应用·····	432
参考文献·····	433

第一章 绪 论

第一节 低聚物的定义

低聚物 (oligomer) 来源于希腊语 $ολιγος$ (少的意思) 和 $μερος$ (部分的意思) 所形成的复合词。最早是 van der Want 和 Stavermann 仿照天然产物中的低聚糖 (oligosaccharide) 和低聚肽 (oligopeptide) 构成这个词^[1]。低聚物与高聚物当时是根据聚合物中同系物的分子量大小与 X 射线衍射长周期的关系加以区别的。它们的关系是, X 射线衍射的长周期随同系物的分子量的增加而增加, 但分子量增加到一定程度时, X 射线衍射的长周期就不再增加, 变得与同系物分子量的增加无关。同系物的分子量继续增加约达 10^4 时, 将呈现矢量性质 (vectorial properties), 如具有成膜和形成纤维的性能, 这就是高聚物的特征了。因此, 认为在出现 X 射线衍射长周期与分子量无关时, 此时的分子量以下的同系物称为低聚物。此时的分子量以上, 到出现矢量性质以下的同系物称为准低聚物 (pleionomer)。相应地形成低聚物的反应叫低聚反应 (oligomerization); 形成准低聚物的反应叫准低聚反应 (pleionomerization)。

随着低聚物研究的深入和应用上的要求, 低聚物的分子量范围已经扩展了。通常认为二聚以上, 10^4 以下都叫低聚物。可见准低聚物已经合并到低聚物里去了。因此, 现在准低聚物和准低聚反应二词已经不用了。

聚合物的性质与分子量有关。例如, 熔融粘度随聚合物分子量增大而增大的过程中有突跃现象^[2], 这是由于分子量增大到一定程度后, 分子链产生缠结所致。此时的分子量为一临界值 M_{cr} 。分子量小于此临界值时, 牛顿粘度 η_0 与重均分子量 $\bar{M}_w$ 的关系

为:

$$\lg \eta_0 = n \lg \bar{M}_w + B$$

其中 $n=1$, B 为常数. 当分子量大于 M_{cr} 时, 牛顿粘度与重均分子量的关系为:

$$\lg \eta_0 = 3.4 \lg \bar{M}_w + A$$

其中 A 为常数. 根据上述情况, 有人提出, 分子量大于 M_{cr} 的叫聚合物; 分子量小于 M_{cr} 直到二聚物的叫低聚物. M_{cr} 的大小因聚合物的不同而异, 但多数在 10^4 以下.

另外, 从低聚物的应用来说, 低聚物的分子量多是在 10^4 以下. 因此, 无论从聚合物中矢量性质的出现, 或分子量达临界值时的粘度突跃, 还是从低聚物在实际应用中的分子量范围考虑, 一般来说, 称二聚以上到分子量达 10^4 以下为低聚物是适当的.

第二节 低聚物的发展

事实上, 低聚物的研究和使用很早就开始了. 酚醛树脂的 A 阶树脂就是低聚物. 这种低聚物在 1930 年以前已经应用于制模塑粉、铸塑塑料及涂料等^[3]. 又如氨基树脂的使用过程中, 也要经过低聚物阶段, 在 30 年代已应用于制胶粘剂和涂料^[4]. 不饱和聚酯树脂的研究始自 1937 年^[5,6], 到 40 年代初已经达到工业生产^[7]. 不饱和聚酯树脂的主要组分是低聚的不饱和聚酯, 它的分子量约在 2000—3000 之间. 液体聚硫橡胶是 1943 年问世的, 是美国 Thiokol 公司首先研制成功的, 分子量大致在 300—7000^[8]. 它是由聚硫橡胶的降解得到的. 在 50 年代发展起来的聚氨基甲酸酯泡沫材料, 就是由端羟基聚酯低聚物或端羟基聚醚低聚物与二异氰酸酯或多异氰酸酯反应制得的. 所用的聚酯低聚物和聚醚低聚物的分子量范围大致是 1000—10000^[9].

火箭技术的发展极大地促进了低聚物研究的发展. 固体火箭推进剂需要用胶粘剂将氧化剂粘合起来制成药柱, 这种胶粘剂不仅起到胶粘剂的作用, 还要起到火箭燃料的作用, 它要为固体火箭

提供能量。在 50 年代曾用液体聚硫橡胶作为胶粘剂制造固体火箭药柱。可是，在药柱的能量和力学性能上尚不能满足火箭药柱的性能要求。后来，改用丁二烯和丙烯酸的液体共聚物或丁二烯、丙烯腈与丙烯酸的液体共聚物，前者分子量为 2500—4000，后者的分子量为 3000—4500^[10]。药柱的能量有了提高，但力学性能尚存在一定问题。到 60 年代，为了进一步提高药柱的力学性能，遥爪低聚物 (telechelic oligomer) 作为药柱胶粘剂被研制出来了。

所谓遥爪低聚物是指官能团在分子链末端，这种低聚物在用固化剂使它固化后，能减少固化物网络结构中的端链 (terminal chain)，有利于提高固化物的力学性能。遥爪低聚物首先使用于火箭药柱，当时作为胶粘剂的遥爪低聚物是端羧基聚丁二烯 (carboxyl-terminated polybutadiene)。到 60 年代末，又研制了端羟基聚丁二烯 (hydroxyl-terminated polybutadiene) 作为火箭药柱的胶粘剂。对这些遥爪低聚物的合成、固化和性质等方面，国内外都曾进行许多研究工作。到 70 年代，这些遥爪低聚物已成功地应用于药柱的制造，成为国际上固体火箭药柱胶粘剂的主要类型。

可以这样说，到 70 年代，固体火箭推进剂的性能问题，已经基本解决了。固体火箭技术的发展，带动了对各种低聚物的研究，由于低聚物的固化物具有橡胶的性质，它们都已成为液体橡胶 (liquid rubber) 的重要品种。这些品种是：端羧基液体聚丁二烯 (简称丁羧)；端羟基液体聚丁二烯 (简称丁羟)；端羧基丁二烯-丙烯腈液体共聚物 (简称丁腈羧)；端羟基丁二烯-丙烯腈液体共聚物 (简称丁腈羟)；以及带其它端基的二烯类低聚物。

上述这些遥爪低聚物的应用逐渐扩展到其它方面。如用于研制浇注轮胎 (cast tire) 就是一个典型的例子^[11]。这是因为橡胶工业是一种能量和人力耗费很大的工业。浇注轮胎的研制，其目的在于改革橡胶加工工艺。丁腈羧在 60 年代中期以后，即已用于增韧环氧树脂^[12]。这是因为环氧树脂的主要缺点是脆性。关于环氧树脂的增韧研究，曾有很多报道^[13-16]。

大家都知道，从 50 年代末，耐高温高分子材料的研制就已经