

高分子化学工业译丛

GAOFENZI HUAXUE GONGYE
YICONG

第 六 辑

合 成 橡 胶 专 集

化 学 工 业 出 版 社

8595

598.6

12-6

高分子化学工业译丛

第 六 辑

合成橡胶专集

張 德 餘 焦 书 科 译
吳 人 洁 周 彦 豪

化 学 工 业 出 版 社

本輯各篇論文的原文分別登載于“Rubber and Plastics Age”杂志 41 卷、42 卷各期，現按“The Rubber & Technical Press Ltd.”出版社汇集的专冊譯出。各篇論文，系 1960 年 10 月在英国倫敦召开的“第二届国际合成橡胶會議”上的报告，共十九篇。其中第十三篇即“乙炔-丙烯共聚物的硫化及其彈性性能”已經譯載在本譯丛的第四輯 143~162 頁，故本輯只包括二烯烴定向聚合机理等其余十八篇。由于各篇內容对我国合成橡胶工业的发展都具有一定的参考价值，特为譯出。

本书可供从事合成橡胶工业和橡胶制品工业的科研、生产人員閱讀。也可供高等学校有关专业的教师及高年級学生参考。

高分子化学工业译丛

第 六 輯

合 成 橡 胶 专 集

張德蘇 焦书科 譯
吳人浩 周彥豪

化学工业出版社出版（北京安定門外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第 120 号

一二零一工厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本：850×1168 毫米 $\frac{1}{32}$

印張：11 $\frac{1}{4}$

字数：296,000

定价：（科六）1.70 元

1966 年 6 月北京第 1 版

1966 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

印数：1—1,943

书号：15063·1049

目 录

二烯炔定向聚合机理	1
结构不完整性对定向橡胶某些性能的影响	18
阴离子聚合的进展	32
加填料的硫化胶的动态力学性质	48
规整结构的新型聚丁二烯	63
聚异戊二烯橡胶	85
顺式聚丁二烯的流变性质	107
聚丁二烯橡胶	132
顺式聚丁二烯的物理和工艺性能	147
用不同严格程度的道路试验测量各种合成弹性体的胎面磨损指数	166
低温丁苯橡胶的特性粘度对于特性胶乳(Vistex)	
粘度与可塑性间的关系	179
在合成橡胶中的炭黑结构效应	195
氯化丁基橡胶的制备和性能	219
现代腈橡胶工艺学	258
用化学药剂促进的附聚作用制取高固量体丁苯(SBR)胶乳	290
用于现代设计飞行器上的弹性体	305
“维通(Viton)” A 氟碳弹性体后熟化的机理	322
硅橡胶的配炼	338

二烯烴定向聚合机理

C. E. H. Bawn

本文将对二烯烴聚合方法方面所取得的显著进展进行簡要的評論，用这些方法可以控制生成产物的精細分子結構。定向催化剂的两个主要类型是：(a) 碱金屬和烷基碱金屬化合物；(b) 齐格勒 (Ziegler) 型催化剂。二者所起的作用是相似的，它們在性质上都是离子型，而且聚合物的增长是在金屬烷基鍵間逐步插入的。在正文中将要討論定向聚合的机理和聚合条件对聚合物結構的影响。

近几年来，烯烴和二烯烴的聚合获得了突出与大踏步的进展，最重要的发展或許就是使增长反应被导向到能控制住产物的精細分子結構这样一个領域。多种能导致聚合物鏈的立体規整性的机理已被提出，本文将討論在二烯烴特别是关于丁二烯和异戊二烯聚合中所用的催化剂以及这些过程的性质。

增长反应的立体化学

以下的反应式，表示丁二烯在游离基引发聚合中的典型增长阶段(反应A)。

在 1, 2 加成中，因为分子鏈中的每个交替碳原子是一个不对称中心，所形成的聚合物可以是(a)全同聚合物，即在聚合物鏈中所有带乙烯側基的碳原子，其空間构型相同(全为 d 或全为 l)；或者是(b)間同聚合物，即每个帶有乙烯側基的交替碳原子构型相反(d 或 l 是交替的)；或者是(c)无規立构聚合物，即 d 和 l 基团沿聚合物鏈的排列是无規的。

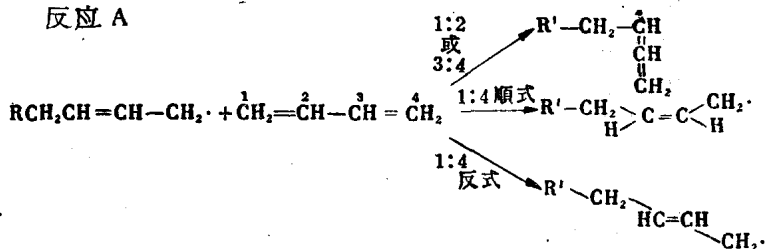
而在 1, 4 加成中会出现几何异构化的新的可能性，两种可能的結構是順式 1, 4 和反式 1, 4。当取代的二烯烴聚合时，結構上还会出现更多的构型。例如，对丁二烯來說，如图所示有 1, 2

加成、順式 1, 4 和反式 1, 4, 而对异戊二烯來說除了上述加成之外, 还会有 3, 4 加成的可能性(反应 B)。正如我們在下面所要看到的那样, 尽管在自由基型聚合和离子型聚合之間存在着重要的差别, 但是, 离子型过程也能导致与上述比較简单的自由基增长过程相同的聚合物鏈的立体化学构型。

自由基型聚合

如果我們只考虑 1, 2 和 1, 4 加成的可能性, 那么, 对于像丁二烯这样简单的二烯烃來說, 从电子云来考虑将会选择 1, 4 加成。这一点是和丁二烯进行自由基型乳液聚合所得到的結果相一致⁽¹⁾(表 I)。1, 2 加成与 1, 4 加成的比例随温度的降低而稍有减小。但是, 反式 1, 4 和順式 1, 4 的比例却大大依赖于温度。将该比例用阿累尼烏斯公式画图表明, 順式 1, 4 和反式 1, 4 活化能之差值为 3.2 仟卡。

反应 A



反应 B

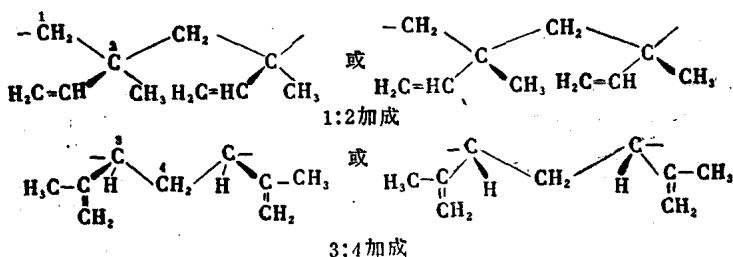
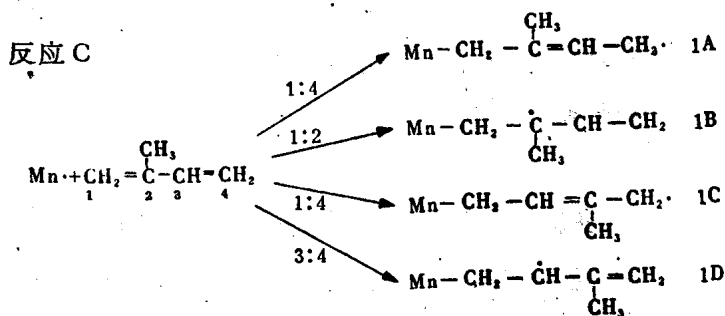


表 I 聚合温度对由乳液聚合制得的丁二烯聚合物链结构的影响

聚合温度	%1:2	%1:4	反式 1:4 %	反式 1:4 占节的 %
97	24.8	75.2	51.4	68.3
65	23.8	76.2	56.6	74.3
50	23.2	76.8	62.0	80.6
5	20.8	79.2	71.5	90.2
-10	20.6	79.4	76.3	96.1
-19	19.6	80.4	79.6	99.1

在 $-20-120^{\circ}\text{C}$ 由自由基型聚合⁽²⁾制得的聚异戊二烯, 1, 2 和 3, 4 链节各含 5—6%。在 0°C 顺式 1, 4 含量不多于总量的 10%。但是在 100°C , 顺式 1, 4 增加到 30%。如果我们现在不考虑立体化学因素, 那么, 异戊二烯的自由基型聚合可用反应 C 来表示, 其中 1A 是最可能的。反应 1B 和 1D 会形成 1, 2 和 3, 4 链节。



聚氯丁二烯的红外光谱表明⁽³⁾: 根据聚合温度的不同, 1, 4 加成可占聚合物的 84—99%, 而且, 该 1, 4 含量中只有 5—13% 是顺式 1, 4, 当采用 2, 3-二甲基丁二烯时, 所得聚合物至少含有 90% 的 1, 4 链节⁽⁴⁾。

一般说来, 在游离基型聚合中, 总是按照增长链游离基的共振稳定性和接近反应中心时相关的空间因素来选择位置的。

在典型乙烯类化合物的自由基聚合反应中, 由于自由基碳原

子是平面結構如 $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}$ ，所以加到增長鏈上去的最后一个鏈

節沒有先決性的取向作用。當再一個單體鏈節加到增長鏈上去時，上一個取向才確定下來。構型決定於兩種可能的位置（全同或間同）之間活化能的差值，而與引發游離基的性質無關。

從兩種反應過渡狀態的形成能差值很小這方面看來，這兩種位置的比例將與溫度有關，可以預料，當低溫聚合時分子鏈才會有較大的規整性。這一結論，在簡單的乙烯類化合物如甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯聚合反應中，已經得到了很好的証實。在二烯烴聚合中，可能的位置就更多，而且從統計的觀點看來，形成只有一種位置的長鏈區的可能性是減少了。

產物的性質取決於空間因素以及競爭位置間很小的活化能差值。聚合反應朝那一種立體形式進行方向問題，是該反應過渡狀態的電子構型的內在性質，而且，其大小只能由溫度來影響。這一點已從實驗證據獲得了有力的支持（見表 I），用共軛二烯進行均相游離基聚合，要想得到單一的特定立體異構體，看來是靠不住的。

在鹼金屬及其烷基化合物存在下的聚合

雖然老早就知道鹼金屬及其烷基化合物能使二烯烴聚合，但只是在最近才對聚合的詳細立體化學作出解釋。最重要的新發現是：在烴類介質中用烷基鋰催化聚合異戊二烯，制得了可與天然橡膠相比擬的順式 1,4 聚異戊二烯。表 II 和表 III 匯集了用各種鹼金屬制得的聚異戊二烯的立體結構⁽⁵⁾。從表可以看出，金屬鋰在產生高順式 1,4 聚異戊二烯方面是唯一的。活潑的溶劑如醚類，即使濃度很低也能強烈的改變聚合物的結構。例如：每 100 份丁二烯加入 0.5 份的四縮乙二醇二甲醚就能使聚合物的 1,2 含量從 12% 改變到 78%⁽⁶⁾。下表（表 IV）摘自 Tobolsky 及其同事們的工作⁽⁷⁾。該結果說明了加入四氫呋喃對用鋰作催化劑時異戊二烯定

向聚合的影响。

有机锂化合物在促使二烯烃的规整聚合方面比金属锂更为有效，而且表明，它同样也强烈地依赖于溶剂的性质。用金属锂分散体或有机锂化合物所得聚合物结构的极为相似一节，使我们可

表 II 用碱金属和烷基锂催化的聚丁二烯的微观结构

催 化 剂	顺式 1,4%	反式 1,4%	1,2%
锂	35	52	13
钠	10	25	65
钾	15	40	45
铷	7	31	62
铯	6	35	59
异丁基锂:			
在庚烷中 4°C	44	47	9
在庚烷中 39°C	45	47	8
在庚烷中 80°C	42	11	47
在乙醚中	33	38	29
在四氢呋喃中	25	24	51

表 III 用碱金属和碱金属衍生物催化的聚异戊二烯的微观结构

溶剂	催 化 剂	红 外 分 析				总含量%(b)** (实验值)
		顺式 1,4 %(a)*	反式 1,4 %	1,2%	3,4%	
戊烷	锂	94.4	0.0	0.0	5.6	91.7
戊烷	丁基锂	92.6	0.0	0.0	7.4	88.9
戊烷	钠	0	43	6.0	51	—
戊烷	丁基钠	4.1	34.9	6.7	54.4	100.7
戊烷	钾	0	52	8	40	—
戊烷	丁基钾	19.6	40.8	6.2	33.5	94.2
戊烷	烯醇(钠)	27	52	5	16	—
乙醚	乙基锂	6.0	29.1	5.3	59.6	95.2
	乙基钠	0.0	14.3	10.2	75.6	98.9
	锂	4.0	26.7	5.7	63.5	100.4

* 顺式% = $100(\text{顺式}1,4) / (\text{顺式}1,4 + \text{反式}1,4 + 1,2 + 3,4)$ 。

** 总含量%(实验值) = $100(\text{顺式}1,4 + \text{反式}1,4 + 1,2 + 3,4) / \text{总固体}$ 。

表IV 四氫呋喃对烴类溶剂中的鋰催化劑定向性的影响

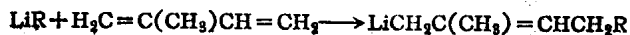
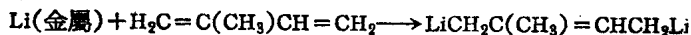
丁基鋰/四氫呋喃	聚异戊二烯結構%		
	1,2	3,4	1,4
0	0	7	93
0.25	1	13	86
0.50	1	20	79
1	0	40	67

以假定：由金屬鋰分散体所引发的聚合反应是通过形成烷基金屬或烯基金屬中間体而进行的。显然，第二个相例如固体表面不是必需的，而且，通过完全靠 C-Li 鍵与二烯分子相互作用的均相催化机理，能进行立体規整聚合。

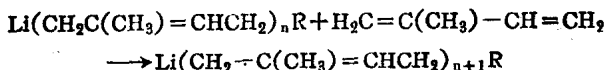
聚合反应的引发可由反应 D 来表示；而增长阶段可由反应 E 来代表。虽然，已很清楚，鏈增长是通过单体在碳-金屬鍵間連續插入的，但是，对于增长反应的立体規整性的整个机理以及聚合物結構随不同碱金屬和具有显著影响的溶剂而改变的事实也必须加以說明。

順式 1, 4 聚异戊二烯的产率很高，使我們想到在聚合反应中会有一个环状的过渡状态，Stearns 和 Forman⁽⁸⁾ 曾得出結論：由于光譜数据指明，通常异戊二烯在 50°C 含有 85% 的順式异构体，所以烷基鋰是和順式异戊二烯发生加成。过渡絡合物可用六元环来代表，它是由順式异戊二烯和碳-鋰鍵发生反应而形成的。首先烷基上的鋰原子与单体烯烴的 π 电子系統絡合或配位，从而提供了促使增长反应进行的力。这种配位是烯烴的 π 电子与鋰中空的 S 和 P 軌道发生交盖。因此单体必然按图 1 所示接近鋰原子。烯烴配位后負碳离子 R⁻轉移到不飽和分子的亲电子性最大的原子上发生分子內重排。反应产物将是另一个烷基分子，該过程繼續重复直到单体用完或烷基金屬鍵以某些状态鈍化为止。这类聚合反应和烷基鋁同乙烯的逐步增长反应是相似的。

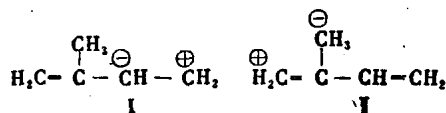
反应 D



反应 E



结构 F



反应 G

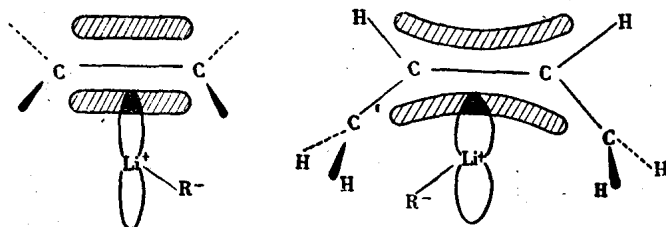
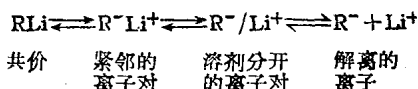


图 1 单体接近锂原子的情况

图 2 所示的环状中间体可以看作是锂分子内的溶剂化。反应过程可按如下程序进行。当单体接近 C-Li 键时，碳原子 B 和锂原子轨道的交盖使 C-Li 键拉开，最后发生断裂，同时形成 C-C 共价键，并且再生出一个新的极性的锂-碳键。由于锂原子的一边有分子内的屏蔽作用，单体分子的下一一次进攻只能发生在另一边，形成类似于图 2 的过渡态。

百分数很小的 3, 4 和 1, 2 可以用异戊二烯的共振结构 I 和 II (结构 F) 来解释。

I 的稳定性较大，因此 3, 4 加成较 1, 2 加成有利。

虽然拉曼光谱证明，丁二烯大部分以反式形式存在，并且在 25°C 的平衡混合物中顺式构型的含量小于 4%，但是，它在烃类溶剂中却不发生选择性的聚合从而形成反式 1, 4 聚合物。聚合

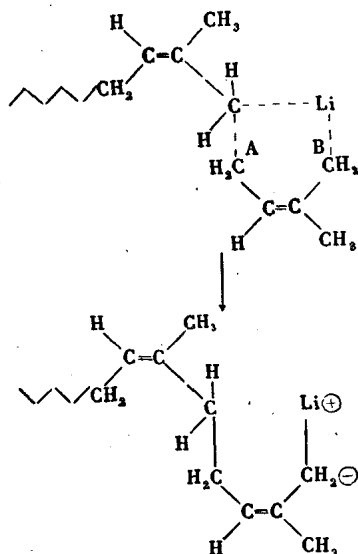


图2 环状中间体

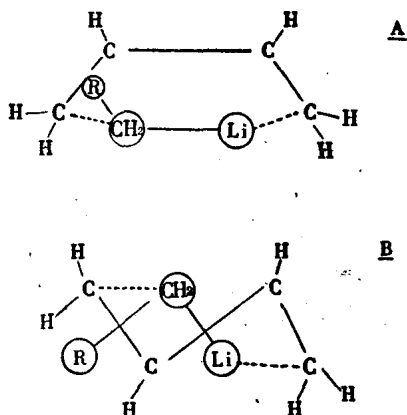


图3 丁二烯的顺式(A)和反式(B)配位络合物的图解模型

物的结构与聚合温度无关,这就意味着丁二烯的顺式和反式构型的配位络合物二者的稳定性没有显著差别⁽⁸⁾(图3)。实验结果表明,异戊二烯的情况则与此不同,这可能是由于异戊二烯1,4反式络合物的稳定性低得多,或者是由于甲基空间位阻的影响,甚至使其难以形成的缘故。

金属和溶剂的影响 有机碱金属化合物的性质是与典型的金属-碳键相一致的,该键介于共价键和高度极化的 $\delta^+ \delta^-$ $M \rightarrow R$ 键之间,它在一定程度上与有机基和碱金属的电负性及极化能力有关。这类化合物中的某些甚至可以看作是完全离子化的 M^+R^- 。锂离子的体积小,并且具有高度极化能力,所以通常锂化合物比其他碱金属有更强的共价特性。与不溶于烃类溶剂的烷基钠相比,烷基锂在烃类溶剂中的溶解度较大而活性较差,都可以说明Li-C键的极性较低(共价性较强)。正丁基锂具有强的极性结构

$\delta^- \quad \delta^+$
 $C_3H_7CH_2-Li$; 而其相应钠化合物的极性是如此之强, 以至于有理由把它看作盐, 如 $C_3H_7CH_2-Na^+$, 它的活性较大是由于电荷分开的缘故⁽⁹⁾。

假定单个的烷基化合物和其缔合形式之间呈平衡, 那么, 在适宜的溶剂中 $C-X$, C^+X^- 与 $C^+ + X^-$ 之间会进一步建立平衡。该离子化过程可由反应 G 来代表。正如 Winstein 和 Robinson⁽¹⁰⁾ 所指出的那样, 紧邻离子对 II 应当具有一些共价特性, 由此, 锂离子在某些方向上将屏蔽住开头的阴碳离子不被进攻, 并且也会使反应速度比溶剂分开的离子对 III 或解离离子 IV 的低得多。此外, 紧邻离子对和被溶剂分开的离子对之间有一定的能垒。因此, 可以预期, 烷基锂在烃类溶剂中是以结构 I 和 II 存在, 且其引发聚合的速度较低, 而且它比结构 III 和 IV 的空间要求更加严格, 在溶剂化能力较高的溶剂中如醚类和胺类, 似乎是结构 III 和 IV 占优势。结构 II 和 III 之间的平衡也会受温度的影响。

首先考虑所有有利于结构 III 和 IV 的反应条件的应用, 也就是烷基锂在极性或非极性的溶剂中。立刻可以看出, 这样的系统可以代表真正的阴离子聚合系统, 该系统与 Szwarc⁽¹¹⁾ 所发现的用萘钠络合物作引发剂时的系统相似。在这样的条件下, 可以设想增长的聚合物阴离子几乎是一种自由增长的类型。

只有当反应条件有利于不对称碳原子的形成时 (此时分子链中的不对称碳原子上的取代基与倒数第二个单体链节以及进攻的单体分子之间的非键因素相互作用最小), 才能实现定向聚合。这样的要求对于那些按游离基机理进行的定向聚合来说, 当然也是相同的, 后者一般是在很低的温度下实现。

当异戊二烯在醚存在下聚合时, 锂丧失了定向性, 而且由所有烷基金属化合物催化反应中所获得的聚异戊二烯的微观结构或多或少总有些相似。催化剂与醚的配位, 阻碍了环状活性络合物的形成。

锂原子在混合溶剂中进行有选择的配位的最明显实例是由 Lopatin 的实验结果所提供的, 在他的实验室里用正丁基锂作引发

剂进行异戊二烯和苯乙烯共聚合的实验。聚合对时间的曲线(图4)表明,在A和B范围内,聚合速度急剧增加;与此同时,几乎无色的溶液变成鲜红色。鲜红色是由苯乙烯阴离子呈现出来的,A点刚好相应于异戊二烯全部消耗。

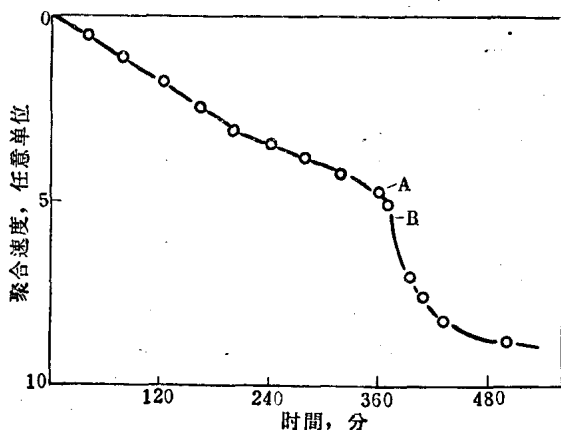
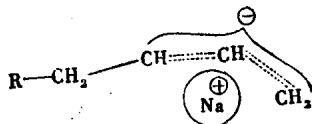


图4 异戊二烯与苯乙烯的共聚合

很明显,锂首先被异戊二烯溶剂化,而且只有当所有的异戊二烯反应后苯乙烯才参与聚合。将产物分级后证明,所得到的是嵌段共聚物。Korotkov⁽¹²⁾用苯乙烯和丁二烯进行共聚合也报导了相似的结果。在上述两种聚合反应中加入少量的醚则形成无规共聚物。

当用钠或钾代替锂时,更可能形成离子对,如前所述,事实上可以认为烷基钠具有更大的离解性。在这种情况下,碱金属正离子是与烷基负离子缔合着的。二烯-钠络合物的结构可用结构H来描述,

结构 H



碱金属正离子与烷基负离子缔合,且位于1和3碳原子之间。由于它同醚的溶剂化此时阻碍了六元环中间体的形成。接近的二烯

烃分子将与碳原子 1 或 3 发生反应。

齐格勒(Ziegler)催化剂

在二烯烃的定向聚合中，最有成效的是采用齐格勒催化剂。Natta 曾用这些催化剂合成了 1, 4 顺式, 1, 4 反式, 1, 2 全同和 1, 2 间同的聚丁二烯(也就是所有可能的立体异构体)。Ziegler 催化剂是由两种组份形成的：一种是周期表中 I—III 族中的主族元素组成的带有金属碳键的氢化物或有机衍生物，另一种是周期表中 IV—VIII 族中的副族元素化合物。混合的 Ziegler 催化剂有几千种组合方式，但是，科学和技术的研究却大都集中在用碱金属和烷基铝作为一个组份，而用钛、钒，有时也用铬、锰、钴的衍生物作另一组份。已经发表的几百篇专利，阐述了这类聚合的研究。

反式 1, 4 结构占优势的异戊二烯和丁二烯的结晶性聚合物，是通过周期表中第二族和第三族的有机金属化合物与第四、五、六族的过渡金属的结晶氯化物反应制得的⁽¹³⁾。例如，由三烷基铝- VCl_3 催化剂可以制得反式含量为 97—100% 的产物，该产物实际上没有无定形物质⁽¹⁴⁾。三乙基铝- TiCl_4 催化剂，当其克分子比为 0.5:1 时，产物主要是反式 1, 4；而当克分子比为 1:1 到 2:1 时可得混合的顺式 1, 4 和反式 1, 4⁽¹⁵⁾。当催化剂不是在其最大活性时，可以形成基本上完全是反式 1, 4 的聚丁二烯。 TiI_4 - AlR_3 系统比 TiCl_4 - AlR_3 系统更活泼，而且可以得到顺式 1, 4 聚合物。采用可溶性的氯化钒 VCl_4 和 VOCl_3 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 曾制得了同样定向的反式 1, 4 聚合物⁽¹⁵⁾。用可溶性的三乙基铝-三乙酰丙酮钒催化剂制得的 1, 2 聚丁二烯具有间同结构⁽¹⁶⁾，然而，采用烷基铝及乙酰乙腈铬和其他能形成可溶性催化剂的铬化物则形成全同 1, 2 聚合物⁽¹⁷⁾。

催化剂的性质

Natta 曾假定：活性催化剂是低于最高价态的过渡金属卤化物(如 TiCl_3 或 VCl_3)与烷基金属或烷基衍生物的络合物。络合物中的

烷基金屬鍵可以向陰碳離子的方向高度極化，Natta曾提出，单体分子是在這種金屬-陰碳離子間插入從而發生離子型聚合，此時增長的陰離子與金屬配位。該機理與 Ziegler 原來所提出的解釋乙炔被烷基鋁烷基化的說法相類似，而且在性質上也與上節所討論的烷基鋰的增長反應很相似。

較普遍使用的基於 TiCl_3 或 VCl_3 的催化劑，在反應介質中是不溶解的，因此其作用是非均相的，最近發現了能使二烯烴聚合的均相系統（見引用文獻）。現在看來，進行定向聚合的必要條件既不是異相的結晶表面，也不是不溶性的分子聚集体。均相催化劑如環戊二烯基烷基鋁絡合物是目前已知的乙炔聚合催化劑，我們有理由假定：在可溶性催化劑中所發現的兩個金屬原子間的橋鍵，在含有鈦和鋁的異相催化劑中是以表面相而存在。

對 α -烯烴的聚合來說，看來最公認的機理是：烯烴與金屬配位，這是金屬原子的缺電子性和烯烴的高電子雲密度所導致的必然結果。它可按圖式 I（圖 5）發生聚合；也可按圖式 II（圖 6）進行聚合。在兩種機理中，烯烴的 π 電子與鈦的電子締合，其結果使烯烴的部分雙鍵性質得以保留，並且妨礙了它的自由旋轉，按照這種方式，如果烯烴總是在相同的方向接近鈦中心時，就能對立體規整全同聚烯烴的合成加以理解。如果鈦是連接在結晶格子中，那麼在上述類型的結構中這樣的空間要求是存在的，因為只有它從上面所述去接近，才能形成 烯烴-鈦鍵。

用這些概念來解釋各種立體結構二烯烴合成的實驗結果不是很容易的。一般的圖式非常相似，通過配位插入的機理發生增長，引發是在過渡金屬絡合物和二烯烴的 π 電子系統之間形成配位。上述丙烯定向聚合的圖式可以很容易的用來解釋丁二烯的 1, 2 全同聚合。

如果二烯烴和同鋰離子配位（圖 2 和圖 3）一樣能與 $\text{M}^+ \rightarrow \text{C}^-$ 配位，而且如果二烯烴保留一些雙鍵特性的話，那麼將不會發生順式-反式的異構化，同時合成聚合物的結構也就會保持開始絡合時的結構（不論是順式還是反式）。起始的配位是 1, 2，還是

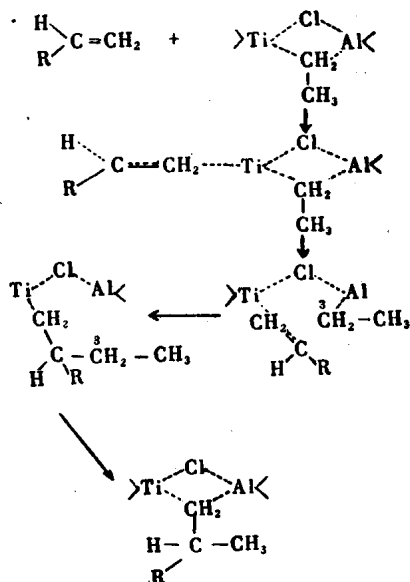


图 5 聚合图式 I

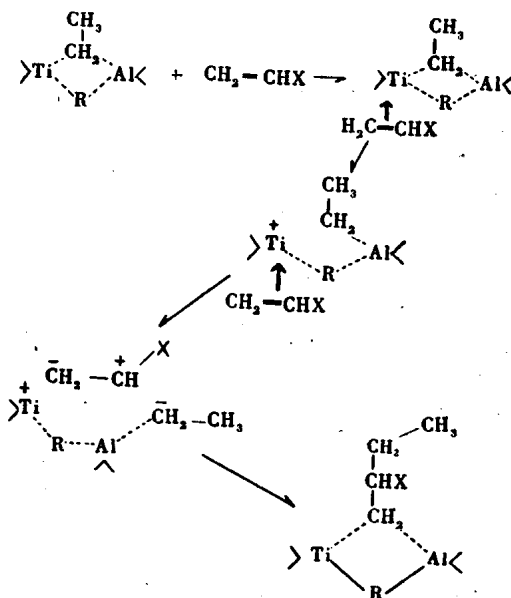


图 6 聚合图式 II