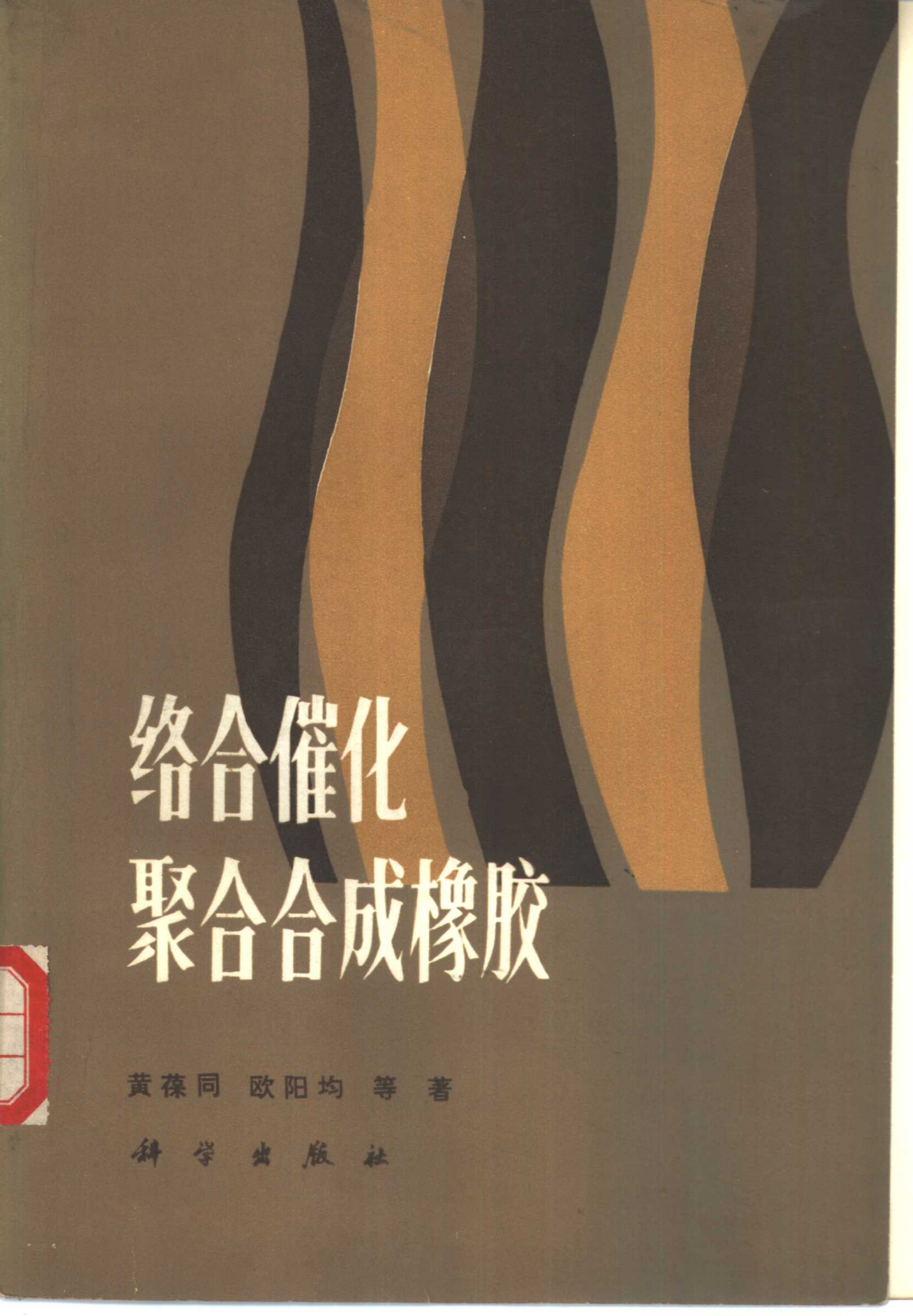




络合催化 聚合合成橡胶

黄葆同 欧阳均 等 著

科学出版社

络合催化聚合合成橡胶

黄葆同 欧阳均 等著

科学出版社

内 容 简 介

本书为中国科学院长春应用化学研究所关于络催化聚合合成橡胶的一部专著。书中介绍了国外络催化合成橡胶的科研情况及发展趋势,也介绍了该所从事络催化合成橡胶的科研工作,包括应用稀土络合催化剂的科研成果。

本书主要供合成橡胶科研工作者及生产战线的技术人员参考,也可作为高等院校高分子专业师生的参考书。

络催化聚合合成橡胶

黄葆同 欧阳均 等著

责任编辑 杨淑兰

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

*

1981年9月第一版	开本 850×1168 1/32
1981年9月第一次印刷	印张24.6 插页·1
印数·0001—3,170	字数422,000

统一书号 13031·1580

本丛书号·2178·13—4

定价: 3.00 元

勘 误 表

(1) 218 页第一、二行:

变了 $\text{Li}-\text{C}$ 键的极性,使聚合催化体系由配位阴离子机理变为典型的阴离子聚合,最终改变所得聚合物的结构^[154,204,230]。另一部分应移至 220 页末。

(2) 220 页第一、二行:

分子链中的 Li^+ 和异戊二烯进行顺 1,4-配位^[231],得到顺 1,4-构型产物:

应移至 221 页末。

(3) 221 页第一、二行:

二烯而言, $\text{C}_3=\text{C}_4$ 双键的 π 电子给予能力要大一些,于是发生如下过程:

应移至 222 页正文之末。

(4) 222 页第一、二行:

这一结论的根据是图 3-18 的核磁共振图谱中存在两个等价的 α -质子,没有 β -质子及 γ -质子的干扰,而后者是代表 π -烯丙基结

应移至 223 页末。

(5) 223 页第一、二行:

验条件下测不出的非定域 (π -键合)的末端,它与 σ -键合的链端存在如下的平衡:

应移至 224 页正文之末。

(6) 224 页第一、二、三行:

存在上述平衡就可以解释聚合物中形成 3,4-(1,2-) 结构的结果。虽然在烃类溶剂中无法测出 π -键合的聚双烯烃链端,但在极性溶剂(如四氢呋喃)中,从聚丁二烯锂核磁共振波谱的结果(图应移至 225 页首。

序 言

橡胶是国防和国民经济中不可缺少的物资，在国防和工农业现代化中需要量与日俱增。由于天然橡胶的资源有限，人们创造了各种合成橡胶，其中多是在某些性能上有其独到之处，适合于不同用途的。合成橡胶在第二次大战期间及其后获得了较大发展，目前全世界橡胶总产量已超过 1200 万吨，其中合成橡胶占 70%，合成橡胶的发展基础是科学研究工作不断提出优良的新品种，石油化学工业的发展为其提供了丰富的原料。

对现代合成橡胶发展的贡献莫过于西德 K. Ziegler 教授和意大利 G. Natta 教授在五十年代中期所发现的络合催化剂。用这种由过渡金属化合物和有机铝化合物组成的络合催化剂，可以使过去不能聚合的单体或只是在高温高压下才能聚合的单体很容易地在常温常压下进行聚合，使过去无规聚合的单体按立体规整的方式进行聚合，由此得到各种具有优异性能的橡胶和塑料。顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶便是在五十年代末出现的几种用络合催化剂聚合制得的合成橡胶，都已成为大宗生产的通用橡胶。在六十年代相继出现的环戊烯开环聚合橡胶，和日本古川教授发现的几种交替共聚橡胶等，都在发展过程中。此外，不同双烯烃共聚的橡胶也颇有发展前途。所有这些成就，使合成橡胶工业出现了革命性的变化。塑料方面，络合催化剂生产的聚乙烯、聚丙烯也是如此。

络合催化剂的出现首先在分子化学和分子物理学方面引起了蓬勃发展的繁荣景象。追求对新事物的认识，激励着世界各国高分子科学家在催化剂结构和催化机理、络合催化聚合的各种新聚合物和聚合过程和机理、聚合物立体规整结构的表征、聚合物性能特性的鉴定等方面进行了大量研究工作，据估计到 1969 年所

• • •

发表的有关论文即已达万篇,并有同样数量的专利,这就极大地提高了高分子化学与物理的科学研究水平,推动了化学工业的发展,丰富了人们的社会物质生活。

为适应我国国民经济的发展,中国科学院长春应用化学研究所自六十年代初就开始了络合催化合成橡胶的研究工作,先后在顺丁、异戊、乙丙、双烯烃共聚和开环等方面做了一些工作。但在“四人帮”干扰破坏的十年里,工作受到很大的影响。现在在党中央的领导下,在努力实现四个现代化的新长征中,我国合成橡胶的科研和生产必将出现一个新的局面。

在这本书里,我们主要就络合催化合成橡胶的国外科研概况作一扼要介绍,同时反映中国科学院长春应用化学研究所中从事络合催化合成橡胶科研工作的许多同志的部分研究成果。其中结合我国资源情况所发展的稀土络合催化剂扩大了 Ziegler-Natta 催化剂的范围到 III B 族镧系元素,部分研究工作成果包括在本书有关章节里,较详细的介绍另见文集汇编¹⁾。

本书注重在分子化学方面,关于橡胶生产工艺中的问题和国外专利报道将不在本书范围之内。对国内兄弟单位的丰富科研成果和生产中的宝贵经验也未作介绍。

顺丁、异戊等橡胶都贵在链结构中的立体规整性,但乙丙橡胶恰要求分子链中单体单元的不规整性以取得优异的弹性体性能。为此我们才没有把本书称为“立体规整橡胶”。

书中各章系分头编写,第一章由欧阳均执笔,第二章由王德华执笔,第三章由王佛松执笔,第四章由黄葆同执笔,第五章由沈之荃执笔,全稿最后由黄葆同定稿。各作者所考虑的内容面和侧重点不尽相同,笔调文风也不拘一格,定稿时仍予以保留。

本书主要供合成橡胶科研工作者和生产战线的技术人员参考之用,也可作为高等院校高分子专业师生的阅读材料。

限于业务水平和编写时间,书中不足之处和缺点、错误在所难

1) 《稀土催化合成橡胶文集》,中国科学院长春应用化学研究所第四研究室,科学出版社,1980年。

免,甚盼读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到所党委和研究室党支部的鼓励 and 大力支持并承孙玉芳同志绘制全书的插图,特此一并致谢。

作者

1978年9月,长春

目 录

序言	v
第一章 绪论	欧阳均 1
一、引言	1
二、过渡金属络合催化剂	3
(一) Ziegler-Natta 催化体系	3
(二) π -烯丙基过渡金属催化剂	8
(三) 聚合机理	9
(四) Ziegler-Natta 催化剂的发展	16
三、立体规整聚合物的结构	18
(一) 高聚物的几种结构	18
(二) 立体规整类型和程度的鉴定	23
(三) 高聚物的分子量	24
(四) 立体规整性对聚合物性质的影响	25
四、立体规整合成橡胶	27
(一) 合成橡胶的发展简史	27
(二) 立体规整合成橡胶的产生和现状	29
(三) 立体规整合成橡胶的展望	31
参考文献	34
第二章 聚丁二烯橡胶	王德华 37
一、概述	37
(一) 历史概况	37
(二) 硫化胶的性能和用途	45
(三) 聚丁二烯橡胶的生产方法	47
二、单体	49
(一) 制备方法概述	49
(二) 性质	50

(三) 聚合级丁二烯的规格	52
(四) 结构	52
三、镍催化体系合成的丁二烯聚合物	58
(一) 聚合催化剂	58
(二) 聚合特征	61
(三) 聚合动力学	63
(四) 跃升反应	64
(五) 活性中心结构	68
四、稀土催化体系合成的丁二烯聚合物	72
(一) 聚合催化剂	73
(二) 聚合物合成	79
(三) 聚合物	85
五、其他催化体系合成的丁二烯聚合物	87
(一) 烷基锂和其他碱金属催化体系	88
(二) 钛催化体系	95
(三) 钴催化体系	98
(四) 铈催化体系	101
(五) π -烯丙基型催化剂	106
(六) 反式 1,4-聚丁二烯和 1,2-聚丁二烯	113
六、丁二烯定向聚合机理	115
(一) 活性中心结构	115
(二) 引发和链增长机理	117
(三) 控制立体有规的机制	120
七、聚丁二烯的结构与性能	131
(一) 微观结构与性能的关系	132
(二) 单个分子结构与性能的关系	139
参考文献	157
第三章 聚顺 1,4-异戊二烯橡胶	王佛松 165
一、发展和生产概况	165
(一) 发展概况	165
(二) 聚异戊二烯橡胶的生产工艺	168
二、异戊二烯的合成及其性质	172

(一) 异戊二烯的合成方法	172
(二) 各种方法的比较	180
(三) 异戊二烯的性质	181
(四) 异戊二烯及其主要杂质的分析	184
三、异戊二烯顺 1,4-聚合催化体系	185
(一) 异戊二烯在 Ziegler-Natta 催化剂作用下顺 1,4-定向聚合	185
(二) 锂有机化合物引发的异戊二烯顺 1,4-定向聚合	209
(三) 用稀土化合物为催化剂的异戊二烯顺 1,4-定向聚合	226
四、聚异戊二烯的结构及其与性能的关系	253
(一) 微观结构	253
(二) 分子结构	256
(三) 微观结构与性能的关系	259
(四) 分子结构与性能的关系	266
五、合成异戊橡胶和天然橡胶的差异及其改性	276
(一) 混炼胶的格林强度与天然橡胶中的极性基团	276
(二) 天然橡胶中不溶物质(变性蛋白)的作用	280
(三) 合成异戊橡胶的改性	282
参考文献	287
第四章 乙丙橡胶	黄葆同 299
一、前言	299
二、单体和第三单体	302
(一) 乙烯、丙烯	302
(二) 第三单体	308
三、催化体系	318
(一) 乙丙共聚的催化体系	318
(二) 催化剂作用机理	319
(三) 聚合机理	321
(四) 活化剂体系	322
四、聚合过程	325
(一) 聚合方法	325
(二) 影响聚合过程的因素	329

(三) 竞聚率	341
(四) 分子量调节	342
(五) 三元共聚中的凝胶生成	344
五、乙丙共聚物的分析	346
(一) 组成分析	346
(二) 不饱和度分析	351
(三) 分子量测定	354
六、乙丙共聚物的结构和性能	359
(一) 结构上的变化因素	359
(二) 乙烯、丙烯总组成	360
(三) 组成的不均匀性	360
(四) 链中的单体序列分布	362
(五) 链中特殊结构	374
(六) 第三单体在聚合物中的分布	376
(七) 分子量分布	379
(八) 转变温度	389
(九) 晶性	394
参考文献	400
第五章 其他络合催化合成橡胶	沈之荃 408
一、交替共聚橡胶	408
(一) 前言	408
(二) 丁二烯-丙烯腈(丁腈)交替共聚橡胶	410
(三) 丁二烯-丙烯(丁丙)交替共聚橡胶	426
(四) 其他交替共聚橡胶	439
二、聚戊二烯橡胶	444
(一) 前言	444
(二) 戊二烯-1,3 的均聚	446
(三) 戊二烯-1,3 的共聚	459
三、聚环戊烯橡胶	464
(一) 前言	464
(二) 环戊烯的来源和制备	466
(三) 环戊烯的开环聚合	467
(四) 聚环戊烯的结构和性能	489
参考文献	498

第一章 绪 论

一、引 言

1977 年世界橡胶的总产量约为 1200 万吨, 其中合成橡胶占 842 万吨^[1], 为橡胶总产量的 70%, 大于天然橡胶的二倍(图 1-1)。

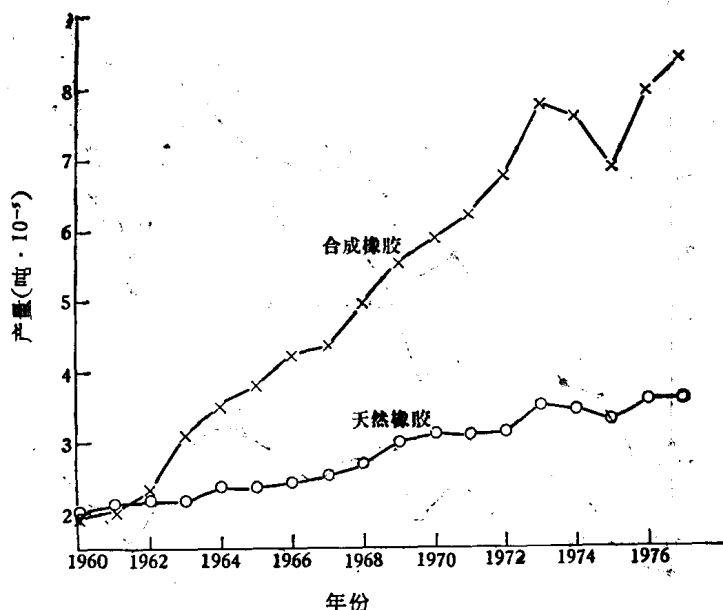


图 1-1 世界天然橡胶与合成橡胶的产量^[1]。

但是在本世纪二十年代, 当聚合物科学的基础正在建立时, 天然橡胶在工业上具有压倒的优势, 它的应用增长很快。在第一次世界大战前, 合成橡胶是没有正式生产的。第二次世界大战前不久, 丁钠、丁苯橡胶已开始小规模生产。以后由于战争的需要, 生产发展很快。从 1962 年起, 合成橡胶的产量即超过天然橡胶。天然橡

胶工业的发展是依靠长期逐渐积累起来的实践经验，达到较高的技术水平。和天然橡胶不同，合成橡胶工业的发展几乎从一开始就借助于聚合反应和聚合物结构的基础科学知识，所以发展虽较晚，但进展较快。从五十年代中期开始，由于过渡金属络合催化剂的发现和烯烃聚合中的应用，在聚合物科学和工艺学中发生了惊人的变革。许多过去认为不能合成出高分子量的聚合物、难于

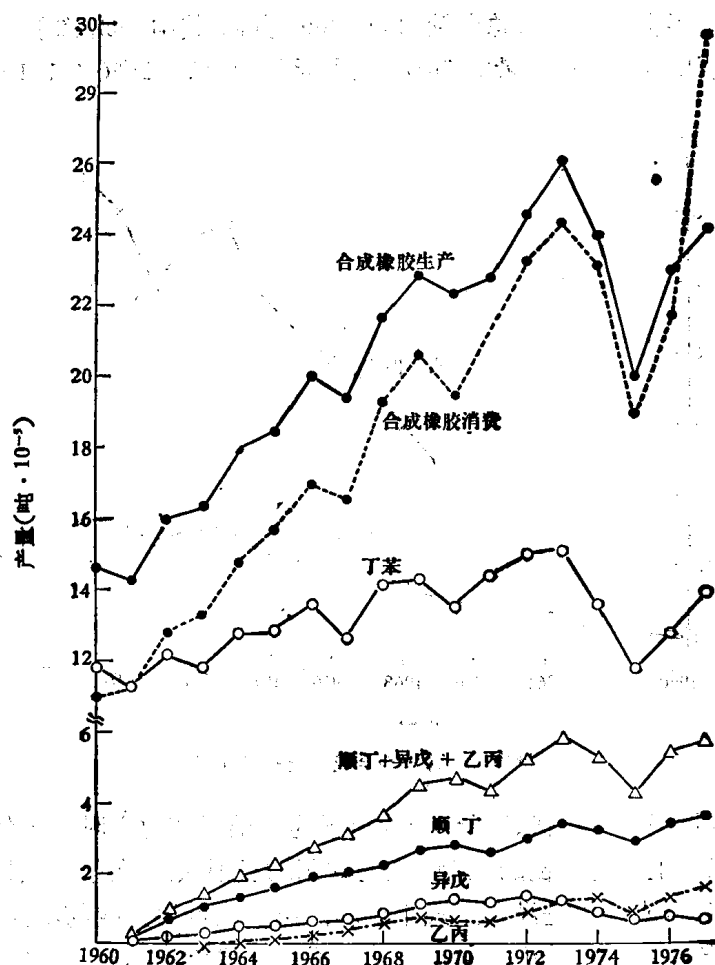


图 1-2 美国合成橡胶的生产与消费。

聚合的单体和无法控制的聚合物结构，都由于利用络合催化聚合能够一一加以解决，聚合物的性能也大为改进。这种催化剂的应用使聚合物科学与工艺开辟了一个完全新的领域，新的塑料、新的纤维、新的合成橡胶等新型材料相继涌现出来，科研和生产都以空前的规模在这个领域内迅速向前发展，立体规整的合成橡胶正是在这种条件下产生和迅速发展起来的。立体规整合成橡胶的出现，使合成橡胶工业的面貌焕然一新。今天，丁苯橡胶虽然还能借战争历史造成的有利条件继续大量生产，在绝对增长数量上仍占优势，但是，就是在美国，用络合催化剂生产的合成橡胶总产量在1962—1973年期间每年的增长速率已超过了丁苯橡胶（图1-2）。科学技术的知识来源于实践，科学研究又必须走在生产发展的前面，从天然橡胶和立体规整合成橡胶工业的发展事实得到了很好的说明。在这一章中，我们将就过渡金属络合催化剂、立体规整聚合物和立体规整合成橡胶的发展作一概括的综合介绍，更详细的叙述将在以后各章中见到。

二、过渡金属络合催化剂

（一）Ziegler-Natta 催化体系

1954年，K. Ziegler 在研究有机金属化合物时，发现用 R_3Al 和 $TiCl_4$ 二元体系的催化剂在常压下可使乙烯聚合成线型高分子量的聚合物。这个受到全世界瞩目的 Ziegler 催化剂立即在各地开始了研究。G. Natta 用这种催化剂（以 $TiCl_3$ 代替 $TiCl_4$ ）聚合丙烯，发现聚合物的分子结构具有立体规整性，便在1955年发表了立体规整聚合方法^[1]。于是这一催化剂很快地被应用在共轭双烯的聚合，随后立体规整的聚丁二烯与聚异戊二烯以及利用这种催化剂制备的乙丙共聚橡胶相继出现。

现在通称的 Ziegler-Natta 催化剂（有称 $TiCl_4-R_3Al$ 作 Ziegler 催化剂，称 $TiCl_3-R_3Al$ 或 R_2AlCl 作 Natta 催化剂，为简便起见，现统一叫做 Ziegler-Natta 催化剂），按定义是指由元素周期表中 IV

到 VIII 族¹⁾的过渡金属盐和 I 到 III 族的金属烷基化合物或氢化物合并组成的催化体系。实际上，这类催化剂是这两种不同类型金属化合物的反应产物。Ziegler-Natta 催化剂的典型例子是 TiCl_4 或 TiCl_3 与 Et_3Al ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) 的组合。过渡金属盐叫催化剂，烷基金属叫助催化剂。最重要的过渡金属盐是 Ti, V, Zr, Cr, Co, Ni 的卤化物，低价卤化物和氧卤化物，卤化物是最常用的化合物，但其它基团如羧酸基、烷氧基、乙酰基丙酮基和环戊二烯基也可结合在过渡金属上。烷基金属最常用的是烷基铝、卤化烷基铝，但芳基或氢化物也可用。Ziegler-Natta 催化剂出现后不久，即有很多变型陆续产生，原来的二元体系发展到三元体系、多元体系。在不同的体系中还加入各种类型的添加剂以提高催化活性和定向效应。

在上述定义下，不是任一金属化合物的组合都对烯烃聚合具有催化活性。有些只对特定的单体和只有在某种聚合条件下才有活性。即催化体系和单体要有特定的配合，并且在适当的条件下，才能发生聚合反应，否则活性很低或者根本不聚合。例如， Et_3AlCl 加 CoCl_2 或 NiCl_2 容易使丁二烯聚合，但不能使乙烯或 α -烯烃聚合。对 α -烯烃聚合有活性的，对乙烯聚合也有活性，但对乙烯有活性的，不一定对 α -烯烃也有活性，如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ -烷基铝催化剂。一般，Ziegler-Natta 催化剂对烯烃、双烯，特别是乙烯、丙烯、共轭双烯的聚合是最有效的催化剂。丙二烯、乙炔和许多乙烯基(极性)单体也能聚合。

Ziegler-Natta 催化剂的特点是生成的聚合物具有立体规整的结构。用这种催化剂进行的聚合常称立体规整聚合或定向聚合。影响催化剂的活性和定向效应的有下列一些因素。

(1) 过渡金属的性质 无论就 Ziegler-Natta 催化剂的活性或定向效应来看，过渡金属的性质都是起决定作用的。对一指定的单体，有的过渡金属活性很高，有的活性低，有的无活性。对共

1) 由于对 IIIB 族金属，特别是镧系稀土金属的大量研究工作^[3]，现在已将 Ziegler 催化剂中的过渡金属扩大到 IIIB 族元素。

双烯,一般说来,用烷基铝作助催化剂时,用周期表中 III 和 VIII 族过渡金属卤化物大多得顺 1,4 结构,用 V 族金属卤化物主要得反 1,4 结构,用 IV 族金属卤化物可得顺或反 1,4 结构,而 VI 族金属则利于乙烯 1,2-聚合^[4]。但 Co 在适当条件下也可得到完全的 1,2-结构^[5]。过渡金属的价态影响活性中心的结构,对催化活性有密切关系。对 Ti 体系的价态过去讨论颇多,但在用稀土催化剂聚合共轭双烯时,一般不发生价态的变化。三价金属具有活性,而二价金属没有催化活性^[6]。过渡金属的结晶形状对聚合活性和定向效应都有影响,在 $TiCl_3$ 的例子中表现最为明显。已知 $TiCl_3$ 有四种结晶变体: α , γ 和 δ 型具层状结构, β 型具纤维结构,它们在催化行为上很不相同。前三种利于形成反 1,4 聚双烯,而最

表 1-1 双烯聚合中催化剂的定向效应^[7]

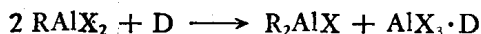
双 烯	催 化 剂	聚 合 物 结 构 (%)			
		顺 1,4-	反 1,4-	1,2-	3,4-
丁二烯	$TiCl_4-R_3Al$ $Al/Ti < 1$	6	91	3	
	$Al/Ti > 1$	21—57	36—69	2—11	
	$\alpha-TiCl_3-Et_3Al$	5	87	8	
	$\beta-TiCl_3-Et_3Al$	37	60	3	
	$TiBr_4-i-Bu_3Al$	88	3	9	
	TiI_4-Et_3Al	95	2	3	
	$CoCl_2-Et_2AlCl$	98	1	1	
	$VOCl_3-Et_2AlCl$	0	95—97	3—5	
	VCl_4-Et_3Al	0	95	5	
	VCl_3-Et_3Al	0	99	1	
	$Ti(OBu)_4-Et_3Al$	0	0—10	90—100	
	$VO(acac)_3-Et_3Al^{(a)}$	9—11	12—13	78—86	
异戊二烯	$TiCl_4-R_3Al$ $Al/Ti > 1$	96	—	—	4
	$Al/Ti < 1$	—	95	—	5
	$\alpha-TiCl_3-Et_3Al$	—	91	—	9
	$\beta-TiCl_3-Et_3Al$	85	—	—	15
	VCl_3-Et_3Al	—	99—100	—	—
	$VO(acac)_3-Et_3Al$	—	—	—	90

(a) $acac$ = 乙酰基丙酮基。

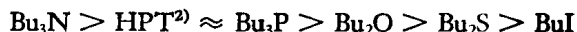
后一种则利于形成顺 1, 4 结构(表1-1)^[7].

(2) 阴离子的影响 与过渡金属结合的阴离子的类型不仅在催化剂的类型上起决定作用,如生成均相或非均相体系,而且对生成聚合物的结构也起决定作用. 卤化物倾向于引向 1, 4-聚合,而用极性取代基如醇化物(RO—)、酰胺或乙酰基丙酮基则导致乙烯基聚合(1, 2-聚丁二烯和 3, 4-聚异戊二烯). 在 TiX_3 的情况下, 卤素的性质影响聚合物的结构和聚合活性. 对丁二烯聚合, 聚合物的顺 1, 4 结构含量随 $F < Cl < Br < I$ 的顺序而增高^[9], 但在稀土催化体系中则卤素的变化没有影响, 而对异戊二烯情况又不一样^[9]. 用稀土催化剂进行丁二烯与异戊二烯共聚时, 发现 NdP_{204}^{10} 与 $Nd(acac)_3$ 的聚合速率常数比为 70:1, 而聚合物的微观结构没有变化^[10].

(3) 络合剂的存在 Ziegler-Natta 催化剂的重要发展之一是向二元体系添加第三组分, 显著改变聚合速率和聚合物的立体结构规整性. 含有 O, N, S 的化合物常用作给电子添加剂. 对特定的催化剂-单体体系, 添加选择好的给电子试剂是增大或改变立体化学过程的有效方法, 例如控制丙烯聚合的全同或间同立构, 控制共轭双烯的顺 1, 4 和反 1, 4 或 1, 2- 和 3, 4-加成^[11]. 二卤化烷基铝与 $TiCl_3$ 的组合对 α -烯烃聚合不是催化剂^[12], 但加入给电子试剂, 则可产生聚合, 有的可得到最高规整性的聚合物^[13]. 给电子试剂(D)与二卤化物产生一卤化物:



给电子试剂也吸附在 $TiCl_3$ 上, 进一步影响催化剂的活性和定向性. 给电子试剂的活性随碱性而上升:



用氯化稀土与三烷基铝组成的二元体系对共轭双烯的聚合活性很

1) $P_{204} = -OP[OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3]_4$

2) HPT——六甲基磷酸三酰胺.