

高分子领域中的 近期研究

[罗] 埃列娜·齐奥塞斯库

科学出版社

高 分 子 领 域 中 的 近 期 研 究

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

施良和 徐 懋 等译

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1976—1981年间所写的论文,共计41篇。这些论文反映了作者当前在分子合成和表征领域内的工作。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高聚物的合成、成品的改性以及用现代分析方法对高聚物进行表征。

本书对罗马尼亚在分子研究方面的科学文献做出了显著的贡献,并将对从事这方面的化学专门家提供一本有用的参考资料。

Acad. dr. ing. Elena Ceaușescu
NOI CERCETĂRI ÎN DOMENIUL
COMPUȘILOR MACROMOLECULARI
Editura Academiei Republicii Socialiste România
București, 1981

高分子领域中的近期研究

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库
施良和 徐 懋 等 译
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

*

1984年9月第一版	开本: 850×1168 1/32
1984年9月第一次印刷	印张: 15 7/8
字数: 417,000	插页: 精2

统一书号: 13031·2301
本社书号: 4215·13—4

定价: 道林布面精装 6.10 元
报纸平装 3.50 元

中 译 本 前 言

罗马尼亚社会主义共和国第一副总理、国家科委主席埃列娜·齐奥塞斯库博士的著作《异戊二烯定向聚合》和《高分子领域中的近期研究》，由中国科学院组织力量译成中文，正式出版。这是中罗两国人民友好的又一标志，是中罗科技交流中值得庆贺的一件事。

人们最早从橡胶树割取胶汁制造用途广泛的橡胶。但橡胶树生长周期长，受气候地域的强烈影响，极大地限制了橡胶的来源。近一百年来，化学家们为了实现用人工方法合成橡胶这一目标，经过了几代人的探索，首先弄清楚了天然橡胶的单体是异戊二烯，知道了天然橡胶的立体结构；到五十年代，由于齐格勒-纳塔催化剂的发现和阴离子聚合机理的深入研究，科学家们才第一次成功地从异戊二烯单体出发，合成了基本符合天然橡胶立体结构的异戊橡胶，因而称为“合成天然橡胶”。其它一些新型的高分子弹性聚合体也陆续研制出来。为了获得性能更加优良、用途更加多样、原料来源更加充足、制造工艺更加简便的新型合成橡胶，化学家们的工作不断向纵深发展，取得了显著的成果。目前全世界各种合成橡胶的年产量已达 900 万吨，是天然橡胶的二倍多。

埃列娜·齐奥塞斯库博士长期从事并领导高分子化合物特别是合成橡胶的合成和特性检测工作。《异戊二烯定向聚合》一书汇集了埃列娜·齐奥塞斯库博士及罗马尼亚化学家们在异戊橡胶的合成、结构、性能方面所获得的主要科研成果。《高分子领域中的近期研究》一书中收集的论文，反映了作者在高分子弹性体（包括聚异戊二烯、聚丁二烯、乙丙橡胶及其它新型合成橡胶）的合成和表征领域内大量的基础性和应用性研究进展。这两本书是罗马尼亚科学工作者为独立自主发展罗马尼亚经济、满足人民需要而进行

的创造性劳动的结晶。这对于中国同行，无疑具有重要的参考价值。

中国科学院长春应用化学研究所的科学工作者，从六十年代起与国内兄弟单位协作，从事顺丁橡胶和异戊橡胶的研制，其中顺丁橡胶已经在七十年代初期实现了工业化生产。以后又进行这两种橡胶的改进工作，发展了以稀土金属为催化剂的异戊橡胶的合成，并进行新的合成橡胶嵌段共聚物的探索。中国科学院化学研究所的科学工作者从五十年代起就从事高聚物的表征等高分子物理方面的研究工作，以后又进行高聚物结构和性能间关系的研究。因此在合成橡胶领域里，同在其它许多领域一样，中罗两国科学工作者的交流和合作有着广阔的前景。我衷心祝愿两国学者的友好往来结出新的硕果。

唐嘉锡

1984年7月24日

于中国科学院

前 言

最近数十年内在工业化学领域中聚合物的合成经历了特别重要的发展。由于聚合物化学和物理的进展，现在已能用越来越复杂的技术制成许多具有优良性能的高聚物。但是因为原料价格太高或者因为技术上的困难，只有其中的一小部分能以工业规模生产。

本书收集了一批有关高聚物合成和表征的论文，这些论文对科学上和经济上非常重要的一些问题提供了解决的途径。为了把书组织得更紧凑，本书主要收集橡胶类高聚物的合成和表征。

除了新聚合物的合成外，本书还包括 1974 年出版的《高聚物合成和表征》一书的续篇。作者所研究的顺式 1, 4-聚异戊二烯橡胶的合成工作已收集在 1979 年出版的《异戊二烯定向聚合》一书中。

本书所收集的论文是在 1976 年到 1981 年间撰写的，其中有些已经在学术会议或学术报告会上报告过。

第一章“用络合催化剂在溶液中合成的高聚物”包括当前生产的聚异戊二烯、聚丁二烯和乙-丙-双烯三元聚合物等橡胶的合成工艺的研究。反聚戊烯和不饱和 C_5 碳氢化合物等新橡胶和新聚合物的合成研究也是本章的内容之一。

过去几年来弹性体合成的研究已扩大到包括阴离子聚合过程。这方面的进展在第二章“用锂基催化剂在溶液中合成的聚合物”中的讨论特别着重在嵌段共聚物和热塑弹性体的合成上。

第三章“缩聚高分子”包括聚硫弹性体合成的发展工作。这一章也涉及一些研究饱和聚酯的合成和聚氨酯合成的基础中间产物。

第四章“改性高分子”包括从合成顺 1, 4-聚异戊二烯出发的

环化橡胶的合成以及乙丙共聚物的解聚和取代反应的研究工作。

高聚物合成中一个重要的前提是设法建立高聚物结构与性能间的关系。弄清聚合物的结构特征如何影响它们的物理-力学和流变学性能，以及结构数据与聚合反应动力学和聚合机理间的相互关系，就有可能控制聚合过程以便制成具有特定性能的聚合物。这方面的论述在第五章“结构与性能的关系”中讨论。

用现代物理-化学方法来进行聚合物的表征工作可以获得越来越精确的聚合物结构数据。在第六章“聚合物表征”中讨论了简易和快速的表征方法。

目 录

第一章 用络合催化剂在溶液中合成的聚合物

用溶液聚合方法合成弹性体的研究

Elena Ceașescu, Silvia Bittman, Isabela Florescu, Victoria

Fieroiu, Paula Lebădă, N. Tudorache 和 R. Bordeianu … 2

四氯化钛和三异丁基铝 Ziegler-Natta 络合催化剂的电子顺磁共振
谱研究

Elena Ceașescu, Silvia Bittman, Isabela Florescu, E. Buz-

dugan, E. Burzo 和 M. Chipară … 17

电导率测量法测定 Ziegler-Natta 催化剂最佳给电子体/烷基铝克
分子比

Elena Ceașescu, Silvia Bittman 和 E. Buzdugan … 25

异戊二烯定向聚合催化剂用有机磷化合物的去活作用

Elena Ceașescu, Silvia Bittman, V. Gruber 和 Elena Gab-

riela Badea … 33

顺 1, 4-聚丁二烯橡胶的冷流

Elena Ceașescu, Victoria Fieroiu, Elena Arsenie, Eugenia

Simionescu, Enikő Koós, C. Ion 和 Cornelia Pirojoc … 39

顺 1, 4-聚丁二烯充油橡胶

Elena Ceașescu, Victoria Fieroiu, Elena Arsenie, Eugenia

Simionescu 和 Enikő Koós … 47

气相色谱法测定合成聚丁二烯橡胶的副产品丁二烯齐聚物

Elena Ceașescu, Victoria Fieroiu, Ecaterina Tudor, N.

Palibroda, Eugenia Simionescu 和 Elena Negoescu … 52

用改良过的 V-Al 催化剂合成乙烯-丙烯共聚物

Elena Ceașescu, N. Tudorache, Maria Mărgineanu, Paula Lebedă 和 R. Munteanu.....	68
环戊烯开环聚合	
Elena Ceașescu, Silvia Bittman, M. Dimonie, Anneliese Cornilescu, C. Boghină, Elena Nicolescu, Maria Popescu, S. Coca, C. Cincu 和 Gh. Hubcă	77
不饱和C ₅ 碳氢化合物的低分子量聚合物	
Elena Ceașescu, M. Corciovei, Constanța Ioniță, Maria Dițu, Antoaneta Anton, Floarea Taran 和 Salomia Barac.....	94
用因子分析法研究可溶性钴络合物催化剂作用下 1, 3-戊二烯的聚合	
Elena Ceașescu, Silvia Bittman, M. Corciovei, T. Sârbu, Floarea Taran 和 Salomia Barac	108

第二章 用锂基催化剂在溶液中合成的聚合物

负离子溶液聚合研究的现状

Elena Ceașescu, Silvia Bittman, R. Bordeianu, Irina Cerchez, Maria Bălănescu, P. Ghioca 和 Rodica Stancu.....	118
--	-----

用恒温量热法研究有机锂化合物的合成

Elena Ceașescu, R. Bordeianu 和 Rodica Stancu.....	130
---	-----

有机锂催化剂引发丁二烯和苯乙烯在甲苯中负离子聚合反

应动力学

Elena Ceașescu, R. Bordeianu, Irina Cerchez, Maria Bălănescu 和 P. Ghioca	143
--	-----

在连续搅拌釜式反应器系列中进行丁二烯负离子聚合

的数学模拟

Elena Ceașescu, R. Bordeianu, Irina Cerchez, Maria Bălănescu, P. Ghioca, Georgeta Benescu 和 R. Tănăsescu.....	156
---	-----

丁二烯和苯乙烯负离子共聚合的数学模拟

Elena Ceașescu, R. Bordeianu, Maria Bălănescu, Irina	
--	--

Cerchez, P. Ghioca, Georgeta Benescu 和 R. Tănăsescu···	197
聚丁二烯浓溶液的粘度	
Elena Ceașescu, Silvia Bittman, R. Bordeianu, Rodica Stancu 和 Laura Modoianu·····	223
按负离子聚合机理合成的聚苯乙烯浓溶液的粘度	
Elena Ceașescu, R. Bordeianu, Irina Cerchez, P. Ghioca 和 Rodica Stancu·····	235

第三章 缩聚高分子

双 2-氯乙基缩甲醛与多硫化钠缩聚反应中原料质量对悬浮稳定性的影响	
Elena Ceașescu, Steliana Florescu, Lorica Duzinschi 和 M. Corciovei ·····	246
双 2-氯乙基缩甲醛与多硫化钠反应中二硫化物结构的形成	
Elena Ceașescu, Lorica Duzinschi, Steliana Florescu, C. Hagiopol 和 M. Corciovei ·····	258
用于聚氨酯类的聚酯基于己二酸和二甘醇的线型聚酯	
Elena Ceașescu, Isabela Florescu, Constanța Sdrula, Ana-Maria Hintz, M. Pîrlog 和 Lucia Fierăscu ·····	269

第四章 改性高分子

合成聚异戊二烯在 Lewis 酸存在下的异构化反应	
Elena Ceașescu, Paula Lebădă, Lucia Petcu, Lucia Fierăscu, R. Munteanu 和 Aurelia Soare ·····	278
聚异戊二烯对某些环化剂的反应活性及聚异戊二烯反应产物的结构	
Elena Ceașescu, Paula Lebădă, R. Munteanu, Lucia Petcu 和 Grațiela Stănescu ·····	295
在酰基和烷基过氧化物促进剂存在下乙烯-丙烯共聚物的降解和取代反应	

Elena Ceaușescu 和 Paula Labădă	305
在 AlBr_3 和 AlCl_3 上面乙烯-丙烯共聚物的降解和取代反应	
Elena Ceaușescu 和 Paula Lebădă	322
在 $\text{AlCl}_3\text{-CoCl}_2$ 络合物的存在下在环己烷或苯中乙烯-丙烯共聚物的降解和取代反应	
Elena Ceaușescu 和 Paula Lebădă	335
乙烯-丙烯共聚物结构单元比和对 $\text{AlCl}_3\text{-CoCl}_2$ 的反应活性之间的关系	
Elena Ceaușescu 和 Paula Lebădă	352

第五章 结构与性能的关系

凝胶对顺1,4-聚异戊二烯橡胶性能的影响

Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, Elena Nicolescu, Elena Gabriela Badea, E. Buzdugan 和 V. Gruber.....	368
--	-----

加工性好的聚丁二烯橡胶

Elena Ceaușescu, Victoria Fieroiu, Eugenia Simionescu, Elena Arsenie, Cornelia Pirojoc, C. Ion 和 Viorica Apostol...	374
---	-----

乙丙橡胶的物理-力学性能与二烯单体特性间的依赖关系

Elena Ceaușescu, N. Tudorache, Emilia Simionescu, Maria Mărgineanu, T. Bălan, Fl. Bărbuceanu 和 Gh. Drăgan...	380
--	-----

降低用锂催化剂合成的聚丁二烯的冷流

Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, R. Bordeianu, Maria Bălănescu, P. Ghioca, Irina Cercez, Cocuța Pandele, Eleonora Scrobotă, H. Micu 和 Constanța Teodorescu...	387
---	-----

聚丁二烯的结构和接枝高抗冲聚苯乙烯性能之间的关系

Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, R. Bordeianu, A. Cosăveanu, P. Ghioca, Maria Bălănescu, T. Cervinski, 和 Irina Cercez	402
---	-----

嵌段共聚物热塑弹性体的结构和性能关系 折射率和密度

Elena Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca 和 Maria Bălănescu	418
丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的流变学研究	
Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, Viorica Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Maria Bălănescu 和 Irina Cerchez···	430
油增塑和共混的丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的物理力学性能	
Elena Ceaușescu, Silvia Bittman, D. Popa, Emilia Simionescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Irina Cerchez 和 Maria Bălănescu	439
基于聚酯的聚氨酯硬泡沫材料的结构性能关系 多元醇官能度的影响	
Elena Ceaușescu, Isabela Florescu, Constanța Sdrula, Ana-Maria Hintz, M. Pîrlog, Lucia Fierăscu, R. Pape, N. Lucaciu 和 E. Borbely	446

第六章 聚合物的表征

用稀溶液粘度法测定丁苯嵌段共聚物的分子量	
Elena Ceaușescu, R. Bordeianu, Maria Bălănescu, Irina Cerchez, Rodica Stancu 和 P. Ghioca	456
用光散射法测定顺 1,4-聚异戊二烯的分子量	
Elena Ceaușescu, Paula Lebădă 和 Viorica Apostol ...	464
弹性体超速离心沉降的数据处理	
Elena Ceaușescu, Paula Lebădă, Viorica Apostol 和 R. Munteanu	470
X 射线衍射法研究聚戊烯的形态	
Elena Ceaușescu, C. Radovici, Anneliese Cornilescu, Elena Nicolescu, Maria Popescu 和 S. Coca	480
研究聚合物耐氧化性能的仪器和方法	
Elena Ceaușescu, Silvia Bittman 和 Elena Gabriela Badea···	490

第 一 章

用络合催化剂在溶液中合成的聚合物

用溶液聚合方法合成弹性体的研究*

Elena Ceașescu, Silvia Bittman, Isabela Florescu,
Victoria Fieroiu, Paula Lebădă, N. Tudorache 和
R. Bordeianu

罗马尼亚社会主义共和国在最近三十年来的飞速发展,引起橡胶消费量的迅猛增长. 本国制造的合成橡胶型号 CAROM (用乳液聚合方法合成的丁二烯- α -甲基苯乙烯冷橡胶) 的单一品种,无论从质量上和数量上都不能满足不断增长的需要. 因此,在罗马尼亚还不得不进口天然橡胶的同时,必须着手发展我们自己的弹性体的合成研究.

起初,我们的研究集中于聚异戊二烯弹性体的合成. 因为这种弹性体在结构和性能上与天然橡胶非常类似,所以在很大程度上可以取代天然橡胶. 最近,我们的研究扩展到用溶液聚合方法合成其它类型的弹性体,诸如聚丁二烯、以乙烯和丙烯为基础的三元共聚物,和用锂基催化剂负离子聚合得到的弹性体.

所有这些聚合过程都具有共同的特点,即用作催化剂的有机金属化合物,对水、氧、二氧化碳等杂质非常敏感,所以这些杂质必须从反应介质中除去. 为此,必须采用适当的实验技术,也就是如文献[1]所述,溶剂和单体要经过特别纯化,实验要在高纯度惰性气氛中进行.

在下文中着重介绍我们在采用溶液聚合方法,合成弹性体方面的研究中所得到的一些结果.

聚异戊二烯

在以前的工作中已经涉及了用 Ziegler-Natta 型催化剂^[2-6],合

* 本文曾于1976年9月在厄瓜多尔基多举行的第十二届拉丁美洲化学会议上报告.

成顺 1,4-聚异戊二烯、聚合物的稳定化^[7,8]、聚合物的物理-力学性能^[9]、以及用于表征聚合物的分析方法^[10]等方面的内容。

为了使顺 1,4-聚异戊二烯的性能接近天然橡胶,我们的研究近来集中于合成条件方面,以期获得具有最佳性能的聚合物。首先是集中于催化体系方面的研究,这是由于催化体系对聚合反应速率以及合成橡胶性能都有影响。

依据催化体系中有无单体存在,催化剂可以就地制备或预先制备。采用预先制备的催化剂对异戊二烯聚合进行的研究表明,得到的聚合物具有较好的物理-力学性能。而且,这些催化体系比就地制备的催化体系的活性更高。同时,预先制备催化剂还使聚合体系有较大的适应性。制备催化剂的温度、浓度以及所用溶剂都可以与聚合反应介质的温度和浓度不同。

因此,我们研究了不同因素对预制催化剂性能的影响,即:溶剂、预制温度、催化体系的陈化以及加入催化体系组分次序的影响。

(a) 溶剂的影响

制备催化体系所用的溶剂应该是非极性的和化学惰性的。例如,线型或支链的烷烃,环烷烃和芳烃。

我们的研究已使在芳烃中得到的催化络合物有较好的稳定性。而且,这些催化剂比在烷烃中制备的催化剂活性高,而产生的聚合物凝胶含量较低(表 1)。根据芳烃分子的 π 电子云,可以设想在活性中心和芳烃溶剂分子之间形成络合物,使活性中心稳定,和减少聚合物交联的副反应。

(b) 预制温度的影响

预制反应的温度对催化活性和所得聚合物的性能都有影响。为了确定制取更活泼催化络合物的最佳温度,研究是在 0 到 40°C 温度进行的。催化活性随预制温度降低而逐渐增加,结果示于图 1。

表 1 溶剂对凝胶含量和转化率的影响

溶 剂	凝胶含量, %	转化率, %
正戊烷	26	86
正庚烷	25	87
甲 苯	8	92

(c) 陈化的影响

催化剂的陈化影响异戊二烯聚合速率和所生成的聚合物的性能。络合物的陈化温度和陈化时间影响催化剂组成和它的表面性质。

表 2 表示室温陈化对在不同温度下制备的络合物催化活性的影响(以异戊二烯转化率表示)。已经发现在室温陈化 1 小时, 催化剂的活性增加。对于在较高温度下制备的催化剂, 活性的增加更为重要。

关于陈化效应的解释最可能在于四价钛还原为低价钛的步骤不是

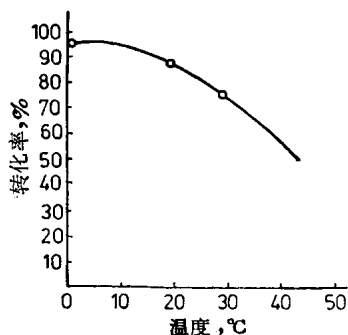


图 1 催化剂预制备温度对转化率的影响。

表 2 催化剂陈化对其活性的影响

预络合温度, °C	室温陈化时间, h	转化率, %
30	—	75
30	/	93
20	—	88
20	/	95
-45	/	90

瞬间完成的。因此, Arlman 和 de Jong^[11] 指出在一定的 Al/Ti 比条件下, 使钛的最终价态变为正 3 价时, 还原过程至少需要 0.5—1 小时, 而且它的速率与温度有关。同时活性中心周围晶体网络中的原子重排的影响也不能忽略。

(d) 催化组分加入顺序的影响

催化组分加入的顺序将影响生成络合物的活性，聚异戊二烯的微结构以及聚合物中齐聚物含量等其它性质。

当烷基铝溶液加到 TiCl_4 溶液中， Al/Ti 克分子比为 0.9 到 1.0 时，产生顺 1, 4-单元的量最大。然而， Al/Ti 克分子比愈高，齐聚物含量也愈高。如果将 TiCl_4 加到烷基铝溶液中，催化剂活性较低。相反，催化组分同时加入，可获得高活性和高定向度的催化剂。其原因是由于同时加入催化组分，各组分间的化学计量比在络合反应中始终保持不变^[12]。

因此，用预制催化剂进行的聚合动力学证明它的催化活性比较高。伴随顺 1, 4-聚异戊二烯而产生的齐聚物的量也比就地制造的催化剂为低。而且，产生的聚合物的分子量较高。上述这种影响可用催化剂表面的定向活性中心被齐聚物失去活性的事实来解释。如已经指出的，预制催化剂，生成齐聚物的量比较少^[12]。

我们的研究已证明用二组分催化体系有助于聚合物性能达到一定极限值。进一步改进需用给电子体来改善催化剂。添加给电子体到催化体系组分中使之影响催化剂本身的性质，无疑也影响聚合反应和聚合物的性能。主要的给电子体属于胺类和酯类。

给电子体的改善作用主要反映在聚合反应速率和所产生的聚合物的性能(特别是减少齐聚物的比例)上。关于给电子体的作用有各种不同的假设，但是详细的过程仍不甚了解。已知催化活性随催化剂组成，也就是随活性中心的数目和性质而改变。根据 Boor^[23] 的意见，Ziegler-Natta 催化剂的特征是有各种不同定向度的活性中心分布、酸性最大和暴露的活性中心其定向度最低。可以假定添加 Lewis 碱，将首先封闭酸性中心，按阳离子机理作用的酸性中心能产生齐聚物和交联聚合物。根据另一假设^[4]，如果在过渡金属原子的配位层内，两个或更多的生长链同时配位，齐聚物就很有可能随着链间转移反应而形成。添加 Lewis 碱，使适合单体配位的空位数下降，下降到等于或小于每个 Ti 原子一个空位数。