

异戊二烯 定向聚合

[罗] 埃列娜·齐奥塞斯库

科学出版社

异戊二烯定向聚合

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

黄葆同 王佛松 方天如 等 译校

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是罗马尼亚社会主义共和国科学院院士、高分子科学家埃列娜·齐奥塞斯库博士的一本关于研究顺-1,4-聚异戊二烯橡胶合成的专著.在为数众多的合成橡胶中,顺-1,4-聚异戊二烯橡胶是一种结构和性质与天然橡胶相似的弹性体,广泛用于轮胎和橡胶制品的生产.

全书分为两大部分.第一部分是作者的化学工程博士论文,报道了以从实验上找出不同异戊二烯馏分、催化体系及反应条件与所得聚异戊二烯性能之间关系为目的所进行的研究的结果,以及聚合反应动力学方面的一些问题.其中用非均相催化体系聚合纯度约为25%的异戊二烯是作者的一项主要研究成果.第二部分是作者继续从理论和工艺上进行深入研究而积累的资料,为大规模开发生产顺-1,4-聚异戊二烯橡胶提供了依据.

本书对我国研究和开发顺-1,4-聚异戊二烯橡胶工作有很大参考价值,可供高分子科技工作者和有关高等院校师生参阅.

Acad. dr. ing. Elena Ceaușescu

POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A IZOPRENULUI

Editura Academiei Republicii Socialiste România
București 1979

异戊二烯定向聚合

〔罗〕埃列娜·齐奥塞斯库

黄葆同 王佛松 方天如 等 译校

责任编辑 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

*

1984年9月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年9月第一次印刷 印张:9

字数:233,000 插页:精3 平2

统一书号:13031·2802

本社书号:4216·13—4

定价: 道林布面精装 4.10 元
报纸平装 2.05 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对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。

盧嘉錫

1984年7月24日
于中国科学院

原 序

本书研究顺-1, 4-聚异戊二烯橡胶的合成. 在为数众多的合成橡胶中, 顺-1, 4-聚异戊二烯橡胶是一种最重要的弹性体, 其结构和性质与天然橡胶相似, 广泛用于轮胎和通用橡胶制品的生产.

由于该课题的复杂性, 其研究范围是广泛的, 在阐明与反应机理和动力学有关的一些理论问题、各种变量对聚合反应历程及聚合物性能的影响等方面都已做了大量工作. 本书第一部分中的博士论文就是针对这些问题的.

本书的第二部分系统地提供了作者在广泛实验研究工作中所积累的资料. 这些资料打算用作工业规模的顺-1, 4-聚异戊二烯橡胶新开发生产过程的依据. 第一个大型生产厂继而建成, 这个厂的特点是效率高、技术新、耗资小.

目 录

第 一 部 分

化学工程博士论文

文献资料部分

引言.....	3
第一章 定向聚合概述.....	6
1. 定向聚合发现前的研究	6
2. 结构特征	9
3. 立体规整聚合物的主要类型	10
4. 合成立体规整聚合物的一般方法	12
第二章 定向催化剂.....	17
A. 非均相催化体系	17
A ₁ . Ziegler-Natta 型催化剂	17
1. 活性中心的本质	18
2. 金属有机化合物的影响	20
3. 过渡金属化合物的影响	20
4. 分散度和物理状态	21
A ₂ . 氧化物型催化剂	21
A ₃ . 醇烯催化剂	22
A ₄ . 烷基或芳基碱金属化合物催化剂.....	22
B. 均相催化体系	23
B ₁ . I—III 族金属的有机化合物	23
1. 烷基锂和金属锂	23
2. II 族金属的金属有机化合物	25
3. III 族金属的金属有机化合物	25

B ₂ . 可溶性 Ziegler 型催化剂	25
C. 在极性介质中有效的催化剂	27
第三章 定向聚合机理	29
A. 自由基机理	32
B. 离子型机理	34
B ₁ . 阳离子机理	35
1. “经典”阳离子机理	35
2. 阳离子配位机理	36
B ₂ . 阴离子机理	36
1. “经典”阴离子机理	36
2. 阴离子配位机理	38
C. 用 Ziegler-Natta 催化体系的机理	39
C ₁ . 自由基配位机理	40
C ₂ . 阳离子配位机理	41
C ₃ . 阴离子配位机理	42
1. 在 Al—C 键上的增长反应	44
2. 在 Ti—C 键上的增长反应	45
第四章 定向聚合动力学	49
1. 催化中心的活性	51
2. 催化体系的离子性质	51
3. Al/Ti 比和催化剂浓度的影响	52
4. 溶剂的影响	52
5. 扩散现象	53

实验部分

第一章 异戊二烯定向聚合所用试剂的纯制	60
A. 异戊二烯的纯制	61
1. 从异戊二烯中除去环戊二烯	63
2. 异戊二烯脱氧	64
3. 异戊二烯脱水	65
4. 从异戊二烯中除去羰基化合物	69
5. 从异戊二烯中除去炔烃	71
B. 溶剂的纯制	72
1. 正庚烷和己烷馏分的脱氧	74

2. 溶剂脱水	75
C. 催化剂组分的纯制	76
D. 氮气的纯制	78
1. 氮气除氧	78
2. 氮气脱水	80
试剂纯制的讨论	81
第二章 用 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$ 型非均相催化体系的异戊二烯定向聚合的研究	82
A. 纯度大于 99% 的异戊二烯的聚合	84
1. 纯度为 99% 的异戊二烯用三乙基铝和四氯化钛的聚合反应	84
2. 纯度大于 99% 的异戊二烯用三异丁基铝和四氯化钛的聚合反应	98
讨论	107
B. 约 25% 异戊二烯馏分的聚合	109
1. 纯度约为 25% 的异戊二烯馏分用三乙基铝和四氯化钛的聚合反应	110
2. 纯度约为 25% 的异戊二烯馏分用三异丁基铝和四氯化钛的聚合反应	119
讨论	125
C. 关于异戊二烯定向聚合动力学的几个问题	127
1. 温度对反应速度和分子量的影响	129
2. 聚异戊二烯性能随聚合时间的变化	131
第三章 顺-1, 4-聚异戊二烯的表征	136
A. 物理-化学表征	136
1. 顺-1, 4-聚异戊二烯微观结构的研究	136
2. 顺-1, 4-聚异戊二烯不饱和度的测定	137
3. 顺-1, 4-聚异戊二烯结晶度的测定	139
4. 顺-1, 4-聚异戊二烯的分子量分布	141
讨论	143
B. 物理机械表征	143
1. 稳定和去活	144
2. 聚合物的分离	145
3. 顺-1, 4-聚异戊二烯的加工	145
结论	148

第 二 部 分

引言	155
第一章 预制的 Ziegler-Natta 型催化体系	157
1. 两组分 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$ 催化体系	158
1.1 预制所用溶剂	160
1.2 催化剂组分加入顺序	161
1.3 络合物预制温度	162
1.4 催化剂组分的摩尔比	163
1.5 络合催化剂的熟化	164
1.6 Ziegler-Natta 型络合催化剂的电子自旋共振研究	166
(a) 概述	167
(b) 预制的 $\text{TIBA} + \text{TiCl}_4$ 催化体系	169
2. 改性的 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$ 催化体系	175
2.1 向烷基铝加改性剂	176
(a) 三异丁基铝-苯甲醚体系	178
(b) 三异丁基铝-二苯醚 (DPE) 体系	180
2.2 向 TiCl_4 加改性剂	183
第二章 用预制络合催化剂的异戊二烯定向聚合	186
1. 聚合体系的纯度	186
2. 异戊二烯聚合的若干问题	188
2.1 聚合方法的影响	188
2.2 聚合混合物的粘度	191
2.3 异戊二烯溶液聚合的动力学	196
3. 聚异戊二烯结构与工艺行为的关系	199
3.1 顺-1,4-聚异戊二烯中凝胶形成的机理	200
3.2 凝胶对顺-1,4-聚异戊二烯性质的影响	203
第三章 络合催化剂的去活	208
1. 过渡金属不失活情况下的络合催化剂去活	209
(a) 用醇类化合物使络合催化剂去活	209
(b) 用羰基化合物使络合催化剂去活	209
2. 通过过渡金属失活使络合催化剂去活	209

(a) 用碱性含氮化合物使络合催化剂去活	210
(b) 用螯合剂使络合催化剂去活	210
(c) 综用上述两法使络合催化剂去活	211
3. 无聚异戊二烯存在下络合催化剂的去活	211
4. 聚异戊二烯存在下络合催化剂的去活	213
第四章 聚异戊二烯的稳定化	221
1. 自动氧化机理	222
2. 结构和反应活性之间的关系	224
3. 稳定剂的选择准则	226
4. 稳定剂混合物	227
5. 稳定剂有效性的评价	228
(a) 评价稳定剂在生胶中的有效性	228
(b) 评价抗氧剂在硫化胶中的有效性	230
6. 大分子抗氧剂	233
第五章 从溶液中回收聚异戊二烯	238
第六章 用核磁共振谱、电子显微镜和电子衍射表征顺-1,4- 聚异戊二烯橡胶	245
1. 用高分辨核磁共振谱测定顺-1,4-聚异戊二烯的微观结构	245
2. 用电子自旋共振谱测定玻璃化转变温度	248
3. 用电子显微镜研究天然橡胶和合成顺-1,4-聚异戊二烯	253
参考文献	254
第一部分	254
第二部分	262
索引	268

第 一 部 分

化学工程博士论文

布加勒斯特，1967

文献资料部分

引言

弹性高分子的化学和工艺主要是在最近二十年发展起来的。世界市场上对橡胶制品日益增高的需求，以及各种用途所需性能的范围之广，使得所生产的合成橡胶的质量有了显著提高，种类大为增加。对于这种发展历史的简短总结也必须包罗许多方面，诸如所用单体的类型、催化剂或引发剂体系、聚合反应动力学、所生成聚合物的不同结构特征、聚合物在化学和机械加工中的行为以及工艺和经济上的其它问题。在本工作的引言部分，将仅讨论与丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和聚异戊二烯的生产有关的一些比较重要的问题。

早期采用碱金属的聚合技术曾让位于乳液聚合方法。从 1954 年以来发现和研究了使用各种 Ziegler-Natta 型催化剂^[1-4]、锂有机化合物、金属锂^[5-10]、钴化合物和烷基卤化铝^[11]的聚合反应，制得立体规整聚合物。同时，在用物理和化学方法进行大分子链表征和结构分析方面，特别是在单体单元的性质和排列方式、链的空间构型（包括几何构型和光学构型）、平均链长、链自由旋转的可能性、支链数目等有关方面也取得了进展。近几年来在定向聚合方面得到的结果推进了若干具有弹性和立体规整结构的碳氢聚合物的工业化生产。异戊二烯聚合中采用定向催化剂使有可能对聚合反应进行控制，以获得具有与天然橡胶相似结构和特性的立体规整聚合物。顺-1, 4-聚异戊二烯合成中所得到的结果为大型生产厂的设计和建造提供了基础。

在立体规整橡胶中，顺-1, 4-聚异戊二烯最为重要，因为它巧夺天工地重现了天然橡胶的结构，其硫化胶机械性能与天然橡胶

硫化胶相仿,因而在大多数用途下可代替天然橡胶. 关于顺-1,4-聚异戊二烯橡胶生产的研究工作仍在世界范围内进行之中,以取得对某些理论问题的更多了解,因为反应机理和动力学至今尚未完全明瞭. 这些研究工作的另一个重要兴趣是经济方面的. 研究工作集中于寻找单体合成的新的简化方法,以降低顺-1,4-聚异戊二烯橡胶的成本. 研究工作的其它方面是关于能够提高聚合物性能、改善聚合过程的新催化体系.

因为顺-1,4-聚异戊二烯橡胶可替代天然橡胶,所以意义重大. 本工作进行了用 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$ 型非均相催化体系(此处 R 为乙基或异丁基),由纯度大于 99% 及含量约为 25% 的两种异戊二烯合成顺-1,4-聚异戊二烯的研究. 试图找出催化剂体系的特性、反应条件和所得聚合物性能之间的关系.

定向聚合中试剂的纯度至关重要,因为杂质会部分地或完全地抑制催化剂的活性,改变聚合反应的机理和动力学. 所以,对试剂纯度进行了研究,以确定不致于影响聚合过程的杂质最高许可限度.

在双烯烃聚合所用定向催化体系中,选取了具有高活性、可获得高立体规整性和高聚合速度的非均相催化体系. 使用了两种非均相催化体系,即分别由三乙基铝和三异丁基铝与四氯化钛络合而成,二者的差异仅在于与起还原作用的金属相连的烷基不同.

单体和溶剂的类型和浓度在定向聚合中也起着重要的作用,它们影响着聚合机理和反应动力学. 因此,在聚合实验中一般使用由异戊烷脱氢制得的浓度大于 99% 的异戊二烯. 要达到如此高的浓度,需要一系列纯制工序,因而成本也随之增加. 聚合反应在溶剂(饱和脂肪烃)中进行. 单体和溶剂在聚合之前均经纯制处理,以除去所有会干扰聚合过程的杂质.

我们还研究了使用由异戊烷简化脱氢法得到的仅含 25% 异戊二烯单体的馏分(而不是纯度大于 99% 的异戊二烯)的可能性. 制备这种单体无需昂贵的纯制工序. 仅需除去那些干扰定向聚合过程的组分. 这种单体含有异戊烷,后者正用作聚合反应中的溶

剂. 25% 异戊二烯馏分的聚合采用与纯度大于 99% 异戊二烯的聚合相同的 $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$ 催化体系. 对于催化体系、反应条件和聚合物性能之间的关系也同样作了研究. 关于 25% 异戊二烯馏分的聚合在文献中未见报道, 因而已经申请了专利. 除理论上的意义外, 考虑到单体的简化合成和所用催化体系所提供的聚合条件, 这个方法具有某些经济上的优点.

用物理-化学和物理机械方法对由纯度大于 99% 和含量约为 25% 的异戊二烯所得到的两种顺-1,4-聚异戊二烯进行了分析, 以完全弄清所得聚合物的特性, 确定其弹性体性能和用其作天然橡胶代用品的可能性.

第一章 定向聚合概述

1. 定向聚合发现前的研究

定向聚合是现代化学最伟大的成就之一。这种聚合物的合成是基于 Ziegler 的发现：乙烯在低压下可用金属烷基化合物(烷基铝)和过渡金属卤化物(即四氯化钛)组成的催化剂进行聚合^[12]。制备具有规整化学和立体结构的合成高分子是个困难的问题；然而一旦克服了第一道难关，发现了定向络合催化剂，则制备立体规整的聚合物，甚至一些新型聚合物，就成为可能了。

虽然 1953 年前在这个领域中没有积极开展工作，但以前有过尝试，并曾提出过理论上的探讨。

1932 年 Staudinger^[13] 得到结晶的聚氧化丙烯，并把该聚合物的性质归因于其链的规整结构。除了首次合成出一个结晶聚合物外，Schildknecht 及其同事在一系列论文^[14-17]中发表了他们用三氟化硼乙醚络合物进行乙烯基醚离子聚合的结果。他们把这些聚合物的特殊机械性能归因于其结晶性，并假设大分子主链中结构单元的立体有序性。Schildknecht 提出的立体有序，正相应于现今聚乙烯基异丁醚的等规和间规构型。

该聚合物的间规结构是用 X 射线分析测定的，证明其主链取螺旋构型，每圈含三个结构单元。

甚至在 Ziegler 的发现前，Cooper^[18] 就报道某些乙烯基类聚合物，如聚氯乙烯、聚乙烯醇和聚丙烯腈的高度立体规整性。这些聚合物的链较短。它们的立体规整性是由于取代基的高度极性，这使得即使用一般催化剂也能生成立体规整聚合物。

除了这少数几个具有规整的立体和化学结构的大分子化合物的偶然合成外，还有一些其它关于大分子立体规整性的文章^[19-23]。