

钼系Ziegler-Natta引发剂制备1,2-聚丁二烯的研究

杨玉伟 唐学明

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛, 266042)

摘要 结合笔者近年来的研究工作,着重论述高乙烯基聚丁二烯的研究进展、聚合动力学与机理、产物的微观结构、分子量及其调节、以及今后的发展动向。

关键词 钼系Ziegler-Natta引发剂, 1,2-聚丁二烯

高乙烯基聚丁二烯作为一种新型的高分子材料,正引起人们日益增长的关注。在一定聚合条件下,钴、钛、钒、钨、钼等Ziegler-Natta引发体系^[1]均可合成出高乙烯基聚丁二烯。本文仅就钼系引发剂制备1,2-聚丁二烯的研究进展作一简要论述。

提高引发剂活性的途径

高乙烯基聚丁二烯具有十分优异的性能。由于引发体系的活性较低,迄今未能付诸于实际应用,因此如何提高钼系引发剂对丁二烯聚合的活性,将是钼系聚丁二烯能否工业规模生产的关键。

1. 主引发剂的溶解性与引发活性

五氯化钼^[2]、四氯化钼^[3]、二乙酰基丙酮基二氧化钼及二烷氧基二氧化钼^[4]等,与适当烷基铝化合物组成的引发体系,均可引发丁二烯发生聚合反应,并生成高1,2-结构的聚丁二烯。由于上述钼化物系粉末状物质,在丁二烯进行聚合时,需采用悬浮法加入引发剂,这样不仅构成非均相聚合使反应复杂化、不易控制,而且实验证明,引发活性亦低。为了解决主引发剂的不溶性问题,进而提高其活性,通常可采用两种方法。一种是改变钼化合物上的配位体,另一种是将其溶于酯类化合物中。

其溶于酯类化合物中。

Phillips石油公司^[5]曾于1970年将 MoCl_5 与有机酸反应,使其转化为 $\text{MoCl}_5(\text{RCOO})_2$,该衍生物可完全溶于甲苯等芳烃类溶剂中。1971年,日本合成橡胶公司^[6]用醇与 MoCl_5 反应,产物 $\text{MoCl}_5(\text{OR})_2$ 在甲苯溶剂中也能很好溶解。我们的研究发现^[7], $\text{MoCl}_5(\text{OR})_2$ 在烃类溶剂中溶解性和其对丁二烯聚合的引发活性,均随R基碳原子数的增加而增大。当R基的碳原子数大于4时, $\text{MoCl}_5(\text{OR})_2$ 不仅可溶于甲苯等芳烃溶剂中,而且在己烷、加氢汽油等非极性的直链烃溶剂中也可以完全溶解。进一步实验结果表明,只要控制好反应条件, MoCl_5 与醇的反



杨玉伟 副教授。1964年毕业于西北工业大学。曾任青岛化工学院高分子化学教研室、高分子材料教研室主任。先后从事过聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等改性研究。从80年代初期开始,主要从事1,2-聚丁二烯的合成及丁二

烯配位聚合反应动力学等理论研究工作。近年来,曾在《高分子通讯》、《高分子学报》、《高分子材料科学与工程》、《合成橡胶工业》、《石油化工》等刊物上发表论文30余篇,并有两本译著出版。

应产物不仅为 $\text{MoCl}_3(\text{OR})_2$, 也可生成 MoCl_2OR 和 $\text{MoCl}_2(\text{OR})_2$ 。这些烷氧基氯化钼都能很好地溶解在加氢汽油中, 并且都具有较高的催化活性。

将 MoCl_4 或 MoCl_5 溶于乙酸乙酯^[8], 再将该溶液加入到聚合体系中, 同样具有较高的引发活性。用乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、苯甲酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等溶解 MoCl_4 ^[9], 由该溶液与适当烷基铝化合物组成的引发体系, 引发丁二烯进行溶液聚合, 能在较宽的 Al/Mo 摩尔比范围内获得较高的收率。

上述各种氯化钼的衍生物或各种含有氯化钼的酯溶液, 与同一种烷基铝化合物组成的引发体系, 对丁二烯聚合大体具有相同的引发活性。

2. 烷基铝化合物与引发活性

共引发剂烷基铝在 Ziegler-Natta 引发体系中的作用, 在于对主引发剂进行烷基化, 进而将其还原至所需的价态。因此, 烷基铝化合物的种类和性质对丁二烯聚合的活性必然有着十分显著的影响。我们的研究发现, 三甲基铝与多种钼化合物组成的引发体系, 几乎不能引发丁二烯发生聚合反应, 这可能是由于在烃类溶剂中, 三甲基铝以二聚体的形式存在, 并且还原性过大所导致。三乙基铝和三异丁基铝较三甲基铝虽然好些, 但活性仍然很小^[10]。通过改变烷基铝上取代基的种类和性质, 改善了 Al、Mo 两组分的匹配情况, 提高了钼系引发剂的活性。Dawaws^[11] 首先把 R_3Al 与醇反应, 使其转化为 $\text{R}_2\text{AlOR}'$ (R' 为直链或带支链的烷基), 使钼系引发剂的活性有所增加。日本合成橡胶公司^[6] 采用 $\text{MoCl}_3(\text{OEt})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlOEt}$ 体系, 在甲苯溶液中、50℃下引发丁二烯聚合 18 h, 每克钼可制取 2000 g 1,2-聚丁二烯, 这是迄今为止国外文献报道中活性最高的引发体系。笔者采用 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOPh}$ (Ph 为苯基) 代替 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}$, 分别与

$\text{MoCl}_2(\text{RCOO})_2$ ^[12]、 MoCl_4 ^[13] 组成引发体系, 在加氢汽油溶剂中、50℃下引发丁二烯聚合 7 h, 每克钼可制取 5000 g 以上聚丁二烯。进一步研究结果表明^[13], 当 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOAr}$ 中的 Ar 基为带有推电子基团的芳基时, 可使钼系引发剂的活性获得进一步提高; 而当 Ar 基为带吸电子基团的芳基时, 则使活性大为降低 (见图 1)。这一研究结果, 不仅为寻找高活性的共引发剂提供了启示, 而且对阐明聚合机理也有重要意义, 因为它暗示苯氧基参与了活性中心的组成。

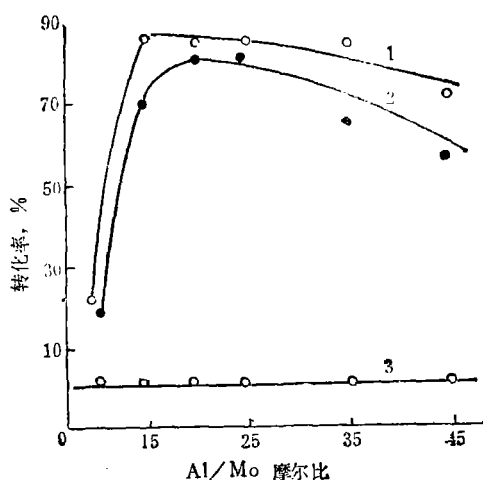
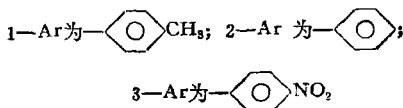


图 1 Ar 基对 $\text{MoCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2-(i\text{-Bu})_2\text{AlOAr}$ 体系引发丁二烯活性的影响



3. 聚合条件与引发活性

引发体系组成确定之后, 为了提高聚合活性, 必须选择最佳的反应条件。

聚合温度对钼系引发剂活性的影响十分显著^[14]。在引发剂允许的范围内, 提高聚合温度聚合速度明显加速 (见图 2)。温度对丁二烯聚合活性的影响, 服从于 Arrhenius 方程式。由于钼系引发剂引发丁二烯聚合反应的表现活化能约为 73 kJ/mol, 所以升高

温度, 速度加快。

同其它Ziegler-Natta引发体系一样, Al/Mo摩尔比的改变, 必将导致催化活性的改变。在引发体系和其它聚合条件选定的情况下, 有一个对收率最佳的Al/Mo摩尔比值, 在该比值以下, 产物的收率很小; 超过该比值, 产率则随其升高而降低。图3为古川淳二^[15]的研究结果。与Al/Mo摩尔比相对

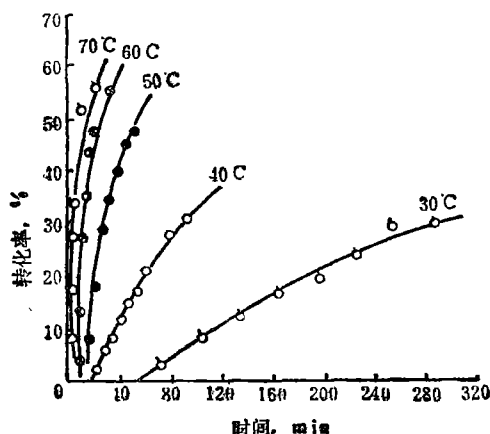


图2 温度对 $\text{MoCl}_4-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

体系引发丁二烯活性的影响

Al/Mo=25 (摩尔比); Mo/Bd= 2.0×10^{-4} (摩尔比)

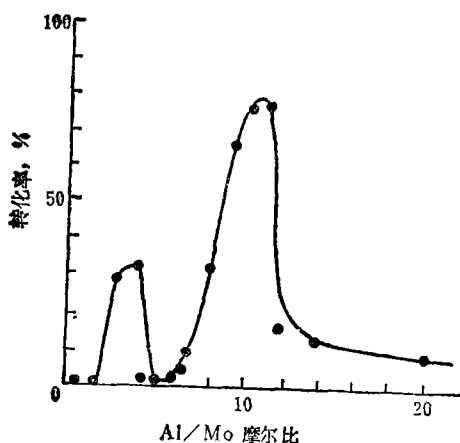


图3 Al/Mo摩尔比与引发活性的关系

引发体系: $\text{MoCl}_5(n\text{-OBu})_2\text{-AlEt}_3$;
聚合溶剂: 甲苯;
聚合温度: 0°C

应的转化率出现两个峰值, 似乎表明有两种价态的钼对丁二烯聚合具有活性。古川的结果, 在学术上具有十分重要的意义。烷基钼化合物的种类对最佳Al/Mo摩尔比有很大影响, 这可能与其还原性大小有关。如果选择 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOEt}$ 作共引发剂^[16], 出现最高转化率的Al/Mo摩尔比约为10~15; 而选用 $(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 则为20~40^[17]。还应该指出, 当主引发剂减少时, 出现最高转化率的Al/Mo摩尔比往往增大^[18]。

引发剂的陈化方式对丁二烯聚合活性有一定的影响^[19], 其活性顺序为: Al-Mo-Bd三元陈化>Al-Mo二元陈化>不陈化。

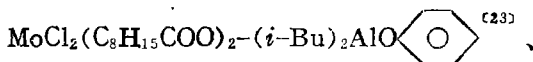
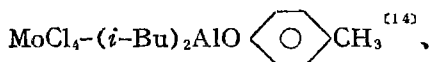
钼系引发剂的活性还与加料顺序有关^[20, 21], 以Bd、Al、Mo的顺序加料时活性最高。

动力学与聚合机理

研究动力学的主要目的在于有效地控制反应速度、产品质量, 并为反应器设计和改善引发体系提供理论上的依据。

1. 聚合反应动力学

国外文献中有关钼系引发剂引发丁二烯聚合动力学的研究, 目前尚未涉及。笔者曾先后对 $\text{MoCl}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}-(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ^[22],



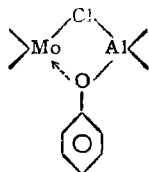
$\text{MoCl}_4-(i\text{-Bu})_2\text{AlOAr}^{[21]}$ 等体系引发丁二烯聚合动力学进行过研究, 结果表明, 无论哪种体系的动力学曲线均由两部分组成: 即聚合开始时的稳态等速阶段和以后的减速阶段。稳态聚合速度对单体浓度和主引发剂的浓度均呈一级关系。聚合反应的表现活化能为71~83kJ/mol。聚合速度与主引发剂钼化合物的种类关系不大, 而共引发剂烷基钼衍

生物的类型对聚合速度却有很大的影响。

$(i\text{-Bu})_2\text{AlOAr}$ 中的Ar基为带有推电子基团的芳基时,可使聚合速度加快;Ar基为带有吸电子基团的芳基时,则导致聚合速度减慢。

2. 聚合机理

研究聚合机理的关键在于确定活性中心模型、价态、单体的插入方式以及聚合历程。基于研究结果,笔者曾提出钼系Ziegler-Natta引发剂活性中心结构如下^[25]:



$\text{—O—C}_6\text{H}_5$ 系大 π 富电的亲核基团,通过与缺电子过渡金属钼原子上未成键 d 轨道的共轭效应,导致 d 轨道电子云密度增加,同时 $\text{—O—C}_6\text{H}_5$ 基团的空反键轨道接受钼原子上未发生杂化轨道上的电子形成反馈配位键,结果加强了Mo与苯氧基之间的结合力,使活性种易于形成,其数目增加,结构趋于稳定,存在寿命延长。上述模型不仅解释了 $(i\text{-Bu})_2\text{AlOR}$ 中R基为芳基时的活性显著大于其为脂肪烃基时的活性,而且也满意地解释了R基为带推电子基团芳基的活性远大于其为带吸电子基团芳基的活性的实验事实。

通过红外光谱、磁化率^[26]及ESR^[27]的研究,证明了钼系引发剂活性中心中钼的价态为三价,高于三价和低于三价时均无引发活性。这正是烷基钼衍生物(还原剂)的类型能够显著影响钼系引发剂活性的原因所在。

至于采用钼系引发剂时,丁二烯为何以1,2-结构方式插入到增长链中,即增长链末端的结构情况,目前尚无定论,有待进一步通过实验加以证实。

从图4可以看出^[28],分子数目随聚合

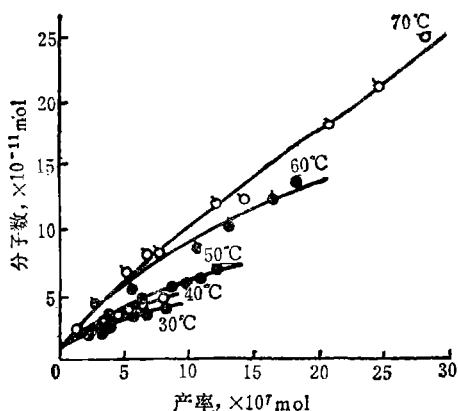


图4 分子数与聚合物收率的关系

$(\text{MoCl}_4-(i\text{-Bu})_2\text{AlO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3)$ 体系)

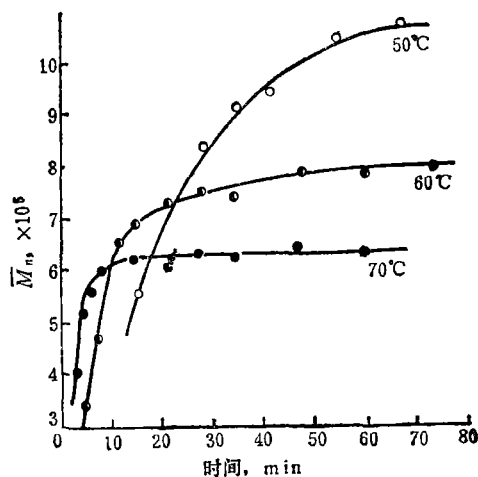


图5 分子量与聚合时间的关系

(引发体系同图4)

物产率的增加而增加,聚合反应没有诱导期,再结合图5所示的结果,可以认为钼系引发的丁二烯聚合过程,引发反应属于快引发型,增长反应则是逐步进行的,且包含相当数量的链转移。对于终止反应的研究,目前进行的还很不深入,是单基终止、双基终止还是具有活性聚合性质的无终止反应,或者仅受链转移终止反应控制,还没有确切证

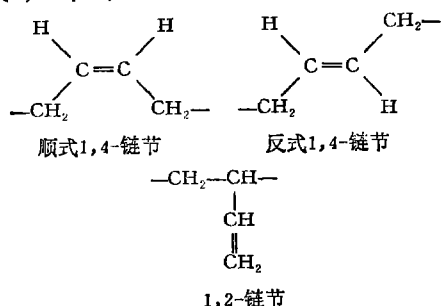
据。

微观结构、分子量 及其调节

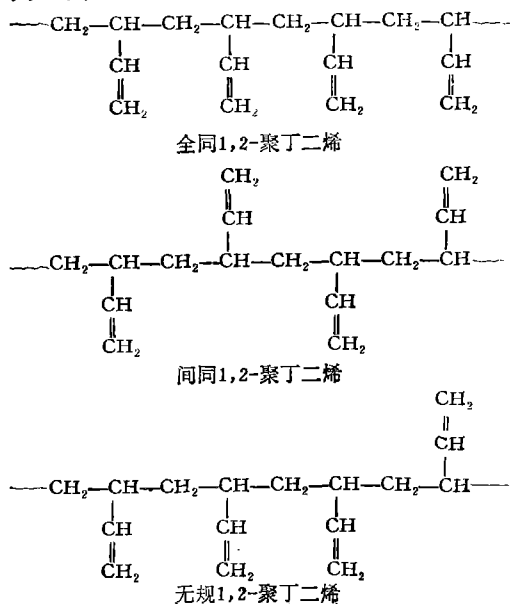
大量研究表明, 高分子材料的物理机械等性能, 除取决于其本身的化学组成以外, 还强烈地依赖于大分子的微观结构、分子量及其分布。

1. 微观结构

聚丁二烯分子链中通常含有顺式1, 4-、反式1, 4-和1, 2-链节结构:



其相对含量随引发体系不同而异, 特别是受过渡金属性质的制约。在以烷基铝为共引发剂的情况下, VI族过渡金属W、Mo等引发体系倾向于生成高1, 2-结构的聚丁二烯。由于1, 2-链节中存在着手性碳原子, 故有全同、间同、无规3种空间立体构体:



大塚齐之助^[29]曾用红外光谱法研究了高乙烯基聚丁二烯的微观结构, 并按Morero等^[30]提出的方法计算1, 2-链节的含量。我们曾用红外光谱、¹³C-NMR和线膨胀法研究了1, 2-聚丁二烯的链结构, 3种方法所得到的结果大体相同。

除古川淳二^[15]通过改变Al/Mo摩尔比的方法获得了等二元聚丁二烯外, 其它各种钼引发体系几乎均得到高乙烯基聚丁二烯(1, 2-链节含量约为90%)。

从大分子的主链结构来看, 顺丁橡胶与丁苯、异戊和天然橡胶相似, 其性能上的差异可能是由于主链上有无侧基所导致的。1, 2-聚丁二烯悬挂乙烯基侧基, 在结构上它不同于顺丁橡胶, 而更接近于分别含有侧链甲基和侧链苯基的异戊橡胶和丁苯橡胶。从高分子的分子设计的角度来看, 只要设法控制1, 2-聚丁二烯的乙烯基含量, 就完全有可能用一种廉价的单体丁二烯合成的1, 2-聚丁二烯, 来代替单体来源困难的异戊橡胶和需两种单体共聚的丁苯橡胶。因此, 1, 2-聚丁二烯不仅为研究结构与性能之间的关系等理论问题提供了一种十分理想的高分子材料, 而且在经济上也具有竞争力。

聚丁二烯的微观结构与其性能之间的关系可通过玻璃化温度 T_g 联系起来, T_g 是衡量弹性体性能的重要的物理参数。对于无定形1, 2-聚丁二烯, T_g 与乙烯基含量 V 有如下简单关系^[31]:

$$T_g = 91V - 106$$

即 T_g 随乙烯基含量增加而升高。一般说来, T_g 升高, 橡胶的耐磨性、回弹性及耐低温等性能有所降低, 但却提高了抗湿滑性和改善了生热性^[32]。以综合性能来看, 乙烯基含量为50~70%的中乙烯基聚丁二烯为佳。因此, 如何调节钼系聚丁二烯的1, 2-链节含量, 将是今后研究的重要课题之一。

2. 分子量、分子量分布及其调节

数均分子量 $\bar{M}_n$ 、重均分子量 $\bar{M}_w$ 和分

分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 是表征聚合物性能最重要的分子结构参数。这些参数直接影响着橡胶加工性能的好坏。钼系引发剂制备的高乙烯基聚丁二烯,分子量较大,分布较窄,所以如何控制分子量大小及其分布,是钼系聚丁二烯能否工业化生产的又一关键问题。

1,2-聚丁二烯的分子量调节可通过两种方法来实现。一是改变聚合参数,二是外加分子量调节剂。

聚合参数主要包括主、共引发剂用量及其配比、聚合温度及聚合时间等。增加主引发剂钼的用量,固然可因活性中心数目的增加而降低分子量,但这样必然导致聚合产物中的灰分量增加和增加后处理的麻烦,同时也增加了产品的成本,所以采取这种方法调节分子量是没有实际意义的。通过增大Al/Mo摩尔比和控制转化率的方法,往往也可以达到降低分子量的目的,结果要浪费大量的Al剂和和低转化率下终止反应,实际上也

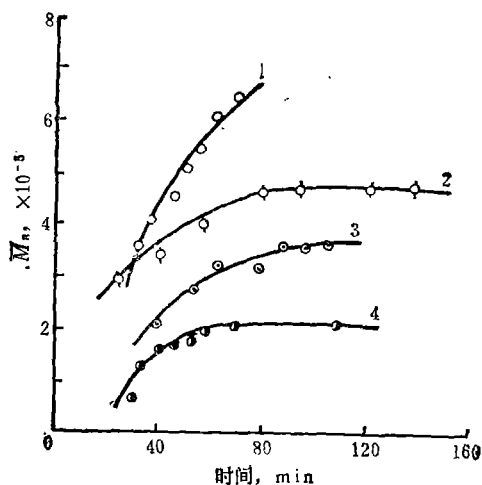


图6 烯丙基卤对 $\text{MoCl}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2$ -

$(i\text{-Bu})_2\text{AlO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 体系合成的

聚丁二烯分子量的影响

Al/Mo=30 (摩尔比); Mo/Bd= 2.0×10^{-4} (摩尔比); 烯丙基卤/Mo=1.8 (摩尔比)

1—未添加烯丙基卤; 2—添加烯丙基氯;
3—添加烯丙基碘; 4—添加烯丙基溴

很少有人用这种方法来调节分子量。聚合温度对钼系引发剂引发丁二烯聚合的影响十分显著。温度升高不仅提高了引发活性,而且分子量降低,分布加宽^[33]。可以认为,对钼系聚丁二烯来说,聚合温度是调节分子量及其分布的有效手段。

采用外加分子量调节剂是调节钼系聚丁二烯分子量的常用方法。早在1963年,美国的Phillips石油公司^[33]就发现碘具有调节钼系聚丁二烯分子量的作用。我们曾研究了20多种极性添加剂对钼系聚丁二烯分子量的影响^[34],发现烯丙基卤具有良好的调节分子量作用。通过改变烯丙基卤的用量,就可按需要来调节分子量和其分布。最近动力学的研究表明^[35],烯丙基溴既能大幅度调节分子量,又不降低丁二烯的聚合速度(见图6和图7),所以是一种十分理想的分子量调节剂。

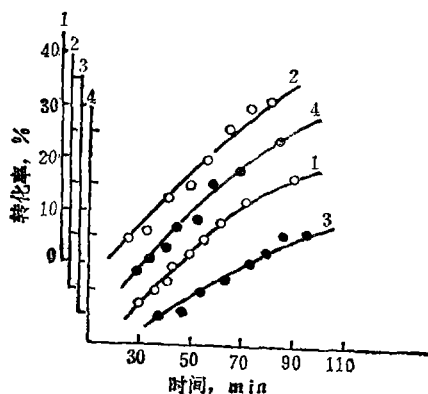


图7 烯丙基卤对丁二烯聚合速度的影响

(引发体系和聚合条件同图6)

1—未添加烯丙基卤; 2—添加烯丙基氯;

3—添加烯丙基碘; 4—添加烯丙基溴

钼系聚丁二烯的发展前景

钼系引发剂合成的高乙烯基聚丁二烯的应用,可涉及到橡胶、塑料、粘接剂、油漆、光敏树脂和自崩性塑料等各个领域。

由于无定形高乙烯基聚丁二烯生胶的屈服强度、断裂强度和断裂伸长率都超过天然

橡胶, 塑炼时的辊筒行为也好于天然橡胶, 同时硫化胶的强伸性能与一般的通用胶大体相同, 而抗湿滑性却远优于顺丁橡胶和天然橡胶^[36], 所以该胶种用于轮胎工业是十分理想的弹性材料。

钼系聚丁二烯主链上的双键很少, 耐老化性能十分突出, 可以代替乙丙橡胶用于耐老化, 耐臭氧和耐化学药品等多种场合, 如防水卷材、水坝水库和池塘衬底等。

1,2-聚丁二烯可与多种橡胶共混, 其共混胶的性能十分良好, 可用于特种轮胎的制造^[37]。高乙烯基低结晶的聚丁二烯与天然橡胶混合胶的硫化胶, 不仅摩擦系数高, 而且对湿滑的路面具有较大的粘着力, 国外已用于FAA Boeing 727飞机轮胎^[38]。

1,2-聚丁二烯具有良好的流动性能, 可以象热塑性塑料那样采用注射成型的方法成型, 所以在动态热塑性弹性体方面也有着广泛的应用。

结晶度15%的1,2-聚丁二烯^[39]可以用作塑料使用, 其拉伸薄膜的透明性、挠性、强度等性能都很好, 且无毒, 是理想的包装材料^[40]。1,2-聚丁二烯或与其与EVA的共混材料, 用作鞋底材料已逐渐增多起来。与EVA相比, 1,2-聚丁二烯更具有橡胶感, 穿着舒适; 而与PVC相比则质轻且易成型。

综上所述, 钼系聚丁二烯确系一种十分有发展前途的合成材料。今后的研究应以提高引发体系的聚合活性、调节产物的微观结构以及聚合机理等问题作为重点。笔者认为, 尽管尚有许多问题有待解决, 但钼系聚丁二烯的工业规模生产已经为期不远了。

参 考 文 献

- [1] 杨玉伟、唐学明, 高分子材料科学与工程, 1986, (5), 1.
- [2] U. S. Pat., 1966, 3232920.
- [3] 杨玉伟、李迎、辛浩波、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (2), 101.
- [4] Natt, J. *Polymer Sci.*, 1960, 48, 219.
- [5] U. S. Pat., 1971, 3594360.

- [6] 特字公报, 昭48-781.
- [7] 倪少儒、唐学明, 合成橡胶工业, 1982, (6), 444.
- [8] 杨玉伟、任绪鹏、唐学明, 山东化工学院学报, 1984, (2), 65.
- [9] 杨玉伟、王淑兰、唐学明, 酯类对钼系催化剂活性的影响, 待发表.
- [10] 倪少儒、唐学明, 合成橡胶工业, 1982, (2), 105.
- [11] *Fr. Pat.*, 1967, 1493422.
- [12] 杨玉伟、张洪民、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (1), 34.
- [13] 杨玉伟、唐学明, *Chinese Journal of Polymer Science*, 1986, (2), 200.
- [14] 杨玉伟、李迎、辛浩波、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (3), 179.
- [15] Junji Furukawa, *Polymer, J.*, 1973, (3), 231.
- [16] 阎春珍、郭玉刚、唐学明, 合成橡胶工业, 1982, (5), 19.
- [17] 杨玉伟、刘建平、唐学明, 高分子材料科学与工程, 1986, (2), 56.
- [18] 杨玉伟、鞠远波、唐学明, 合成橡胶工业, 1985, (5), 330.
- [19] 刘莉、杨玉伟、唐学明, 石油化工, 1988, (12), 777.
- [20] 杨玉伟、刘卫东、唐学明, 石油化工, 1986, (3), 141.
- [21] 杨玉伟、辛浩波、高秀龙、唐学明, 石油化工, 1987, (8), 559.
- [22] 倪少儒、高绪国、唐学明, 高分子通讯, 1982, (4), 241.
- [23] 杨玉伟、辛浩波、范春华、唐学明, 石油化工, 1987, (2), 97.
- [24] 杨玉伟、李大伟、王淑兰、唐学明, 高分子学报, 1989, (1), 59.
- [25] 杨玉伟、唐学明, 高分子通讯, 1986, (4), 312.
- [26] 刘莉、杨玉伟、唐学明, 高分子合成-聚合反应与机理学术文报告预印集, 1983, 183.
- [27] 王松波、唐学明, 高分子通讯, 1984, (4), 292.
- [28] 杨玉伟、李迎、辛浩波、唐学明, 合成橡胶工业, 1986, (6), 403.
- [29] 大塚齐之助, 工业化学杂志(日文), 1964, (10), 164.
- [30] Morero, D., *Chim. e. Ind.*, 1959, (41), 758.
- [31] Bahary, W. S., *elad., Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40, 1529.
- [32] Engel, E. F., 13th Annual Meeting of I. S. R. P., 1972.
- [33] U. S. Pat., 1963, 3116273.
- [34] 倪少儒、唐学明, 高分子通讯, 1982, (5), 362.
- [35] 杨玉伟、秦伟、樊明礼、唐学明, 青岛化工学院学报, 1988, (4), 16.

(下转第229页)

- [34] Inkham, P. F. and Klein, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 117, 149.
- [35] Buscall, R. and Corner, T., *Colloids and Surfaces*, 1982, 5, 333.
- [36] Corner, T., *Colloids and Surfaces*, 1981, 3, 119.
- [37] Buscall, R. and Corner, T., *ACS Symp. Ser.* 165, 1981, 157.
- [38] Buscall, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1981, 77, 909.
- [39] Buscall, R. and Corner, T., *Eur. Polym. J.*, 1982, 18, 967.
- [40] Hoy, K. L., *J. Cont. Tech.*, 1979, 51, 27.
- [41] Bassett, D. R. and Hoy, K. L., in *Polymer Colloids 2*, Fitch, R. M., ed., Plenum Press, New York, 1980, 1~25.
- [42] Wessling, R. A. and Pickelman, D. A., *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1981, 2, 281.
- [43] Macie, P., Hervenschmidt, Y.-I.e. and Gallot, Y., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2773.
- [44] Van der sheer, A., Tanke, M. A. and Smolders, C. A., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1978, 65, 264.

Steric Stability of Polymer Latexes

Yu Gang* and Zhang Kai

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

Summary In this paper, according to the surface properties of latex particles, the effects of influence the stability behaviour of polymer latexes are summarised as: electrostatic effect, steric effect, attractive effect, solvation effect and interface effect. Then the basic principles of steric stability are introduced, in which, the methods to estimate the steric interaction potential V_s are discussed emphatically.

Key words polymer latexes, stability, steric

* Present Address: Sichuan Academy of Forestry, Chengdu.

(上接第204页)

- [36] 刘亚东、唐学明, 合成橡胶工业, 1983, (5), 369.
- [37] 户谷义弘, 日本コ Δ 协会第48回总会研究发表讲演要旨集, 1971, 129.
- [38] Yager, T. J., Rubber World, 1974, 33.
- [39] 特许公报, 昭51-44511.
- [40] 特许公报, 昭48-11047.

Study on Synthesis of 1,2-Polybutadiene with Molybdenum Initiator System

Yang Yuwei and Tang Xueming

(Department of Polymer Engineering, Qingdao Institute of Chemical Engineering)

Summary The paper is concerned with the progress made in the study of high vinyl -containing polybutadiene—the kinetics and mechanism of polymerization, the microstructure, molecular weight and its adjustment of product, as well as the tendency of future study.

Key words Polybutadiene, Ziegler-Natta initiator, Kinetics, Microstructure