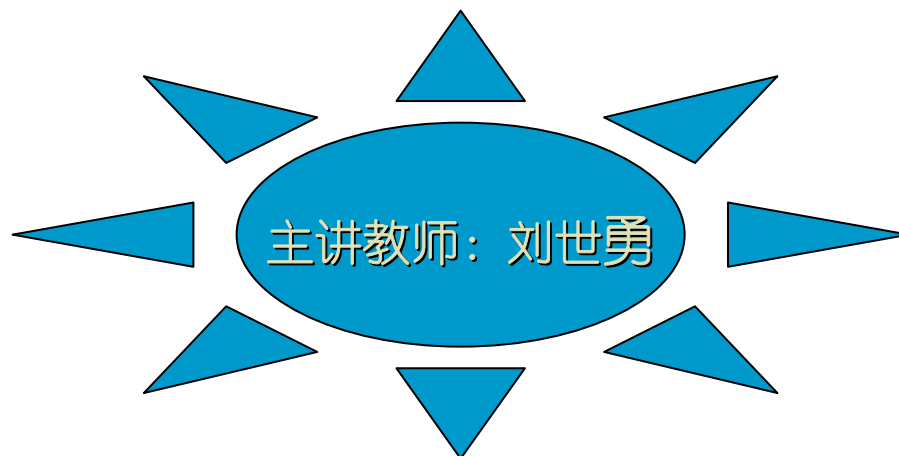


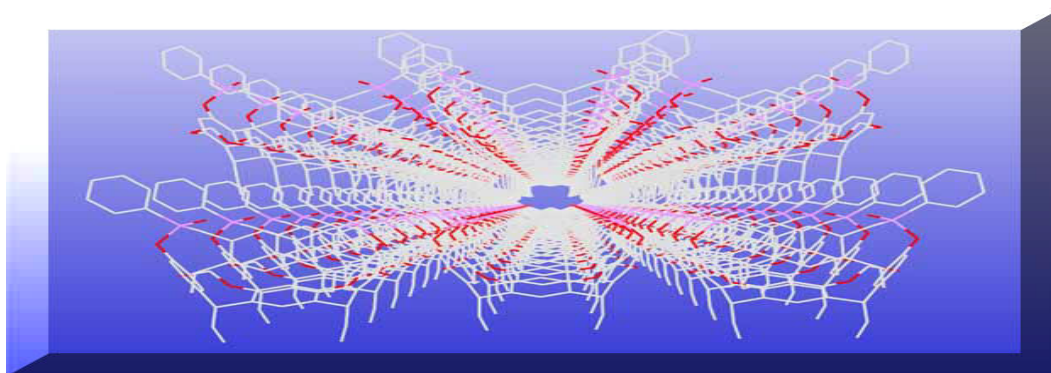
<http://staff.ustc.edu.cn/~sliu/PC/1.ppt>

第5章 离子聚合



5.1 引言

- 离子聚合的理论研究始于50年代；
1953年，Ziegler在常温低压下制得PE；
1956年，Szwarc发现了“活性聚合物”。
- 离子聚合特点（和自由基聚合比较）
 - 根本区别在于聚合活性种不同
离子聚合的活性种是带电荷的离子：碳阳离子和碳阴离子。



一般性阐述

● **定义：**单体在阳离子或阴离子作用下，活化为带正电荷或带负电荷的活性离子，再与单体连锁聚合形成高聚物的化学反应，统称为离子型聚合反应(ionic polymerization)。属于连锁聚合反应的一种。

离子型聚合反应 { 阳离子聚合
阴离子聚合
配位离子型聚合

● 特征：

- ✧ 对单体的选择性高；
- ✧ 链引发活化能低，聚合速率快；
- ✧ 存在增长离子与反离子的平衡；
- ✧ 不同类型的离子型聚合引发剂不同；
- ✧ 不存在偶合终止，只能单基终止。

● 应用：

丁基橡胶、聚异丁烯、聚亚苯基、聚甲醛、聚硅氧烷、聚环氧乙烷等；顺丁橡胶；活性高聚物、遥爪高聚物等。

一般性阐述

●与自由基聚合反应的对比

比较项目	自由基聚合	阳离子聚合	阴离子聚合
活性中心	自由基 $\sim C\cdot$	阳离子 $\sim C+$	阴离子 $\sim C-$
聚合机理	连 锁 聚 合 反 应		
单 体	$CH_2=CH-X$ X为弱吸电子基	$CH_2=CH-X$ X为推电子基	$CH_2=CH-X$ X为吸电子基
	共 轭 烯 烃		
		含C、O、N、S等杂环化合物	
引 发 剂	偶氮、有机无机过氧化物、氧化还原	亲电试剂 广义Lewis酸	亲核试剂 广义Lewis碱
	光、热、辐射引发		
	影响链引发	自始至终对聚合都有影响	
增长方式	以头-尾连接为主，其他少量	严格以头-尾连接	
终止方式	双基偶合、双基歧化、链转移	单分子“自发”、与反离子，链转移	正常无终止，形成活性高聚物
		无偶合终止	
聚合温度	50~80℃	0℃以下	室温或0℃以下
溶 剂	有机溶剂、水等	极性有机溶剂（不能用水和含质子的化合物）	
阻 聚 剂	酚、醌、芳胺、硝基苯、DPPH	水、醇、酸、醚、醌、胺等及CO ₂ 、氧	
工业实施	本体、溶液、悬浮、乳液	本体聚合、溶液聚合	

- 离子聚合对单体有较高的选择性



含1,1-二烷基、烷氧基等推电子基的单体才能进行阳离子聚合;



具有腈基、羰基等强吸电子基的单体进行阴离子聚合;



羰基化合物、杂环化合物，大多属离子聚合.

- 聚合机理和动力学研究不够成熟（理由）

1. 聚合条件苛刻，微量杂质有极大影响，聚合重现性差;
2. 聚合速率快，需低温聚合，给研究工作造成困难;
3. 反应介质的性质对反应也有极大的影响，影响因素复杂.

5.2 阳离子聚合

目前，对阳离子聚合的认识还不很深入。

可能的原因是：

- 阳离子活性很高，极易发生各种副反应，很难获得高分子量的聚合物

碳阳离子易发生和碱性物质的结合、转移、异构化等副反应——构成了阳离子聚合的特点

- 引发过程十分复杂，至今未能完全确定

目前采用阳离子聚合并大规模工业化的产品主要有丁基橡胶

Cationic Polymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

Commercial and Technological Significance

Chemical Name

Trade Name

Formula

- Polyisobutylene **Vistanex, Oppanol**

$$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim$$
- Isobutylene-isoprene copolymer and chlorinated copolymer

$$\left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right)_{\sim 98\%} \left(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{\sim 2\%}$$

Butyl Rubber and Chlorobutyl
- Polyoxymethylene

$$\sim\text{CH}_2-\text{O}\sim$$
- Trioxane-epoxide copolymer **Delrin**
Celcon

$$\sim\text{CH}_2-\text{O}\left(\text{C}(\text{R})_2-\text{O} \right)\sim$$

$\sim 2\%$

Cationic Polymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

Commercial and Technological Significance

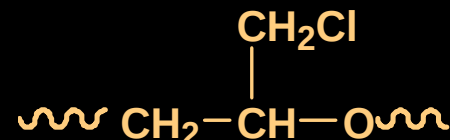
Chemical Name

Trade Name

Formula

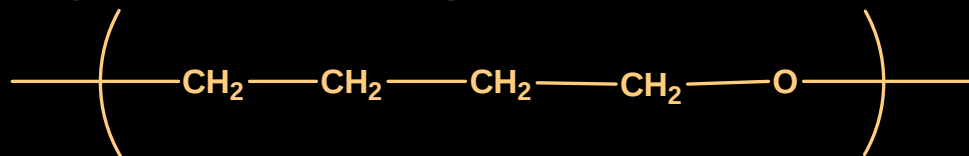
• Polyepichlorohydrin

Hydrin Rubber



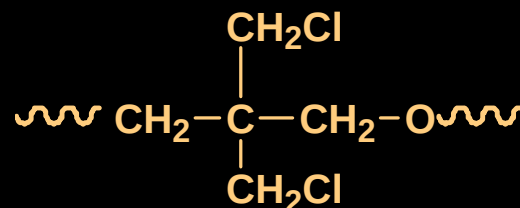
Lycra or Spandex

• Poly(THF) or Poly(tetramethylene oxide)



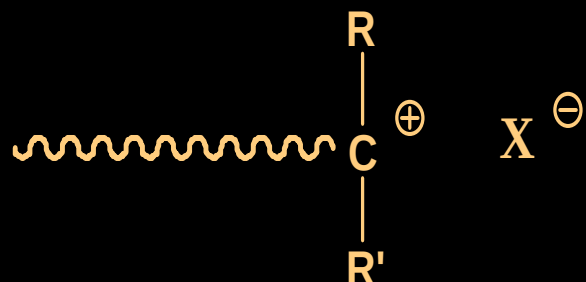
• Polybischloromethyl Oxetane

Penton

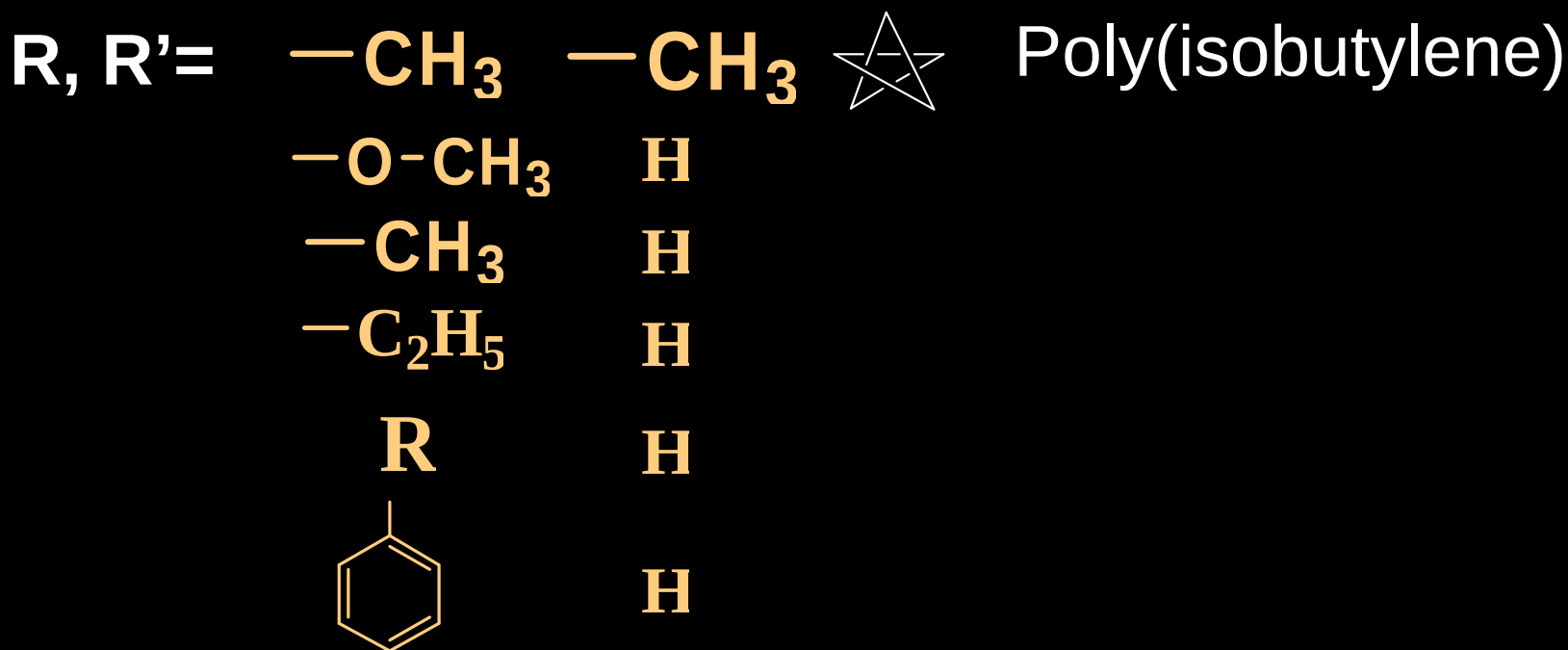


Cationic Polymerizations

Polymer Synthesis
CHEM 421

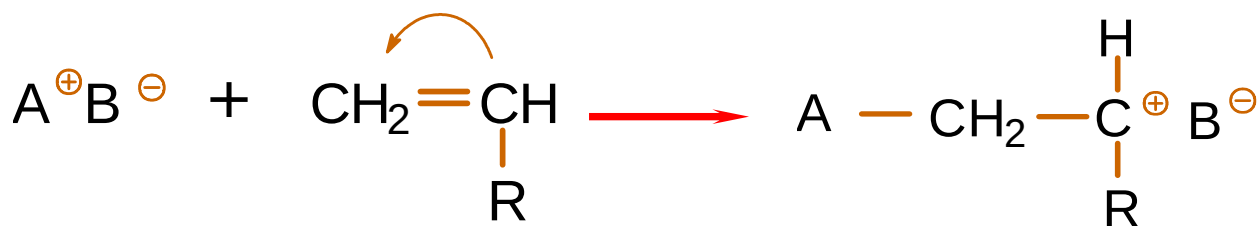


R = electron releasing group

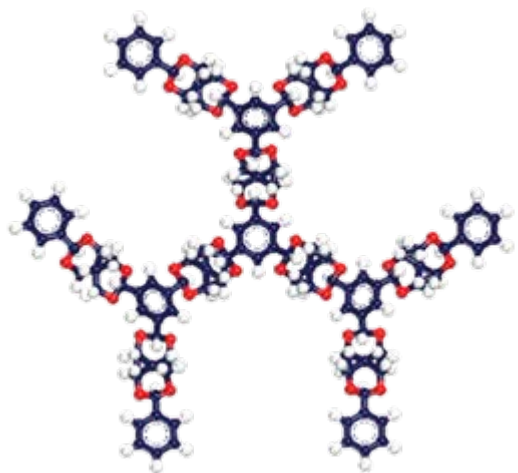


1. 阳离子聚合单体

- 具有推电子基的烯类单体原则上可进行阳离子聚合



反离子



理由

- 推电子基团使双键电子云密度增加，有利于阳离子活性种进攻
- 碳阳离子形成后，推电子基团的存在，使碳上电子云稀少的情況有所改变，体系能量有所降低，碳阳离子的稳定性增加

■ 能否聚合成高聚物，还要求：

- 质子对碳—碳双键有较强亲合力
- 增长反应比其它副反应快，即生成的碳阳离子有适当的稳定性

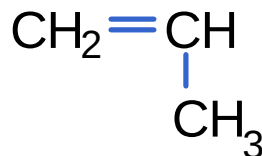
■ 对单体种类进行讨论 (可由热焓— ΔH 判断)：

● α -烯烃



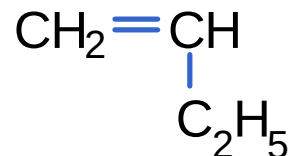
— ΔH (kJ/mol) 640

无取代基，不易极化，
对质子亲和力小，不能
发生阳离子聚合

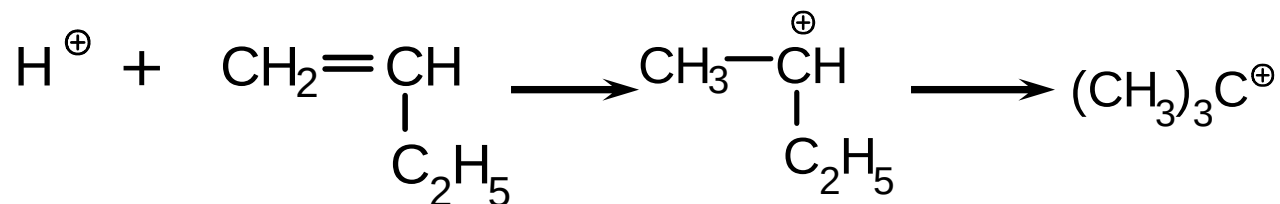


757

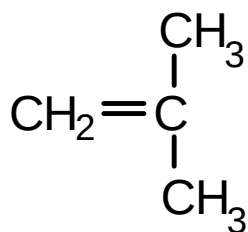
质子亲和力较大，有利于反应
但一个烷基的供电性不强， R_p 不快；
仲碳阳离子较活泼，容易重排，
生成更稳定的叔碳阳离子



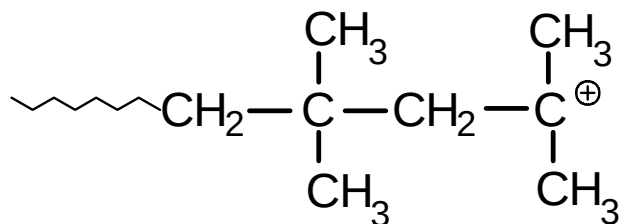
791



可见，丙烯、丁烯阳离子聚合只能得到低分子油状物

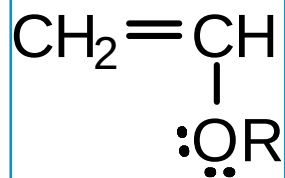


- 两个甲基使双键电子云密度增加很多，易与质子亲合
- 所生成的叔碳阳离子较稳定，可得高分子量的线型聚合物



亚甲基上的氢，受四个甲基的保护，不易夺取，减少了重排、支化等副反应
是唯一能进行阳离子聚合的 α -烯烃

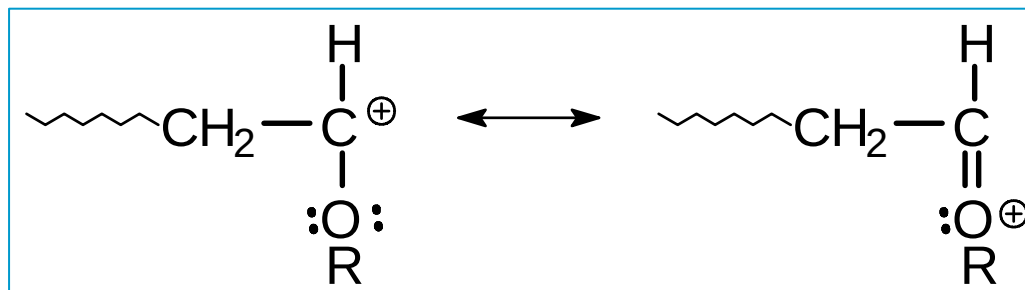
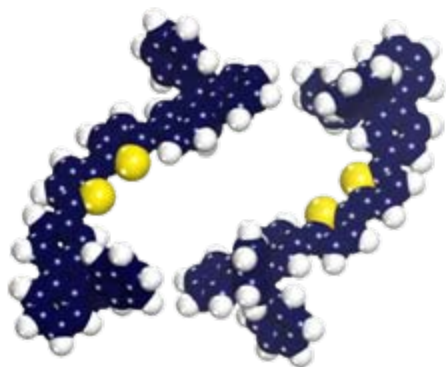
● 烷基乙烯基醚



p- π 共轭

诱导效应使双键电子云密度降低，氧的电负性较大
共轭效应使双键电子云密度增加，占主导地位

共振结构使形成的碳阳离子上的正电荷分散而稳定：



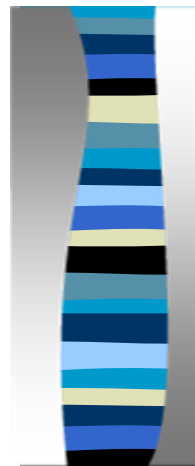
能够进行阳离子聚合

- 共轭烯烃

如：St， α -MeSt，B，I

π 电子的活动性强，易诱导极化，既能阳离子聚合，又能阴离子聚合

但聚合活性远不如异丁烯、乙烯烷基醚，工业很少进行这类单体的阳离子聚合



2. 阳离子聚合引发体系及引发作用

阳离子聚合的引发剂都是亲电试剂，即电子接受体

阳离子聚合的引发方式：

引发剂生成阳离子，引发单体生成碳阳离子；

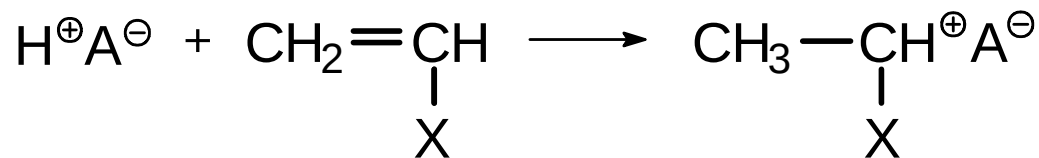
电荷转移引发，即引发剂和单体先形成电荷转移络合物而后引发

■ 质子酸引发

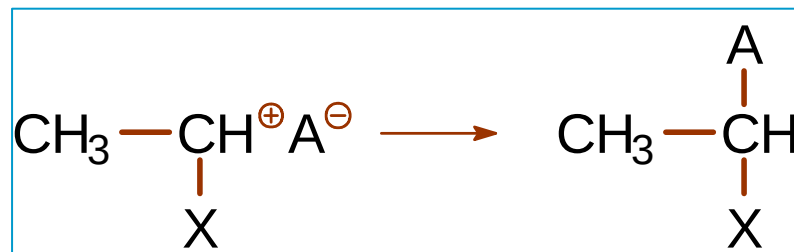
质子酸包括：



- 质子酸先电离产生 H^+ ，然后与单体加成形成 引发活性中心
— 活性单体离子对



- 条件 {
 - ◆ 酸要有足够的强度产生 H^+ ，故弱酸不行
 - ◆ 酸根的亲核性不能太强，否则会与活性中心结合成共价键而终止，如



● 不同质子酸的酸根的亲核性不同

- ◆ 氢卤酸的 X^- 亲核性太强，不能作为阳离子聚合引发剂，如 HCl 引发异丁烯



- ◆ HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 的亲核性稍差，可得到低聚体
- ◆ HClO_4 ， CF_3COOH ， CCl_3COOH 的酸根较弱，可生成高聚物

■ Lewis酸引发

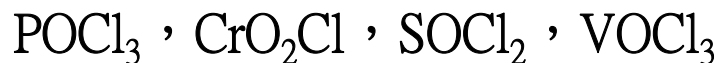
F-C反应中的各种金属卤化物，都是电子的接受体，称Lewis酸
从工业角度看，是阳离子聚合最重要的引发剂

- Lewis酸包括：

金属卤化物：



金属卤氧化物：

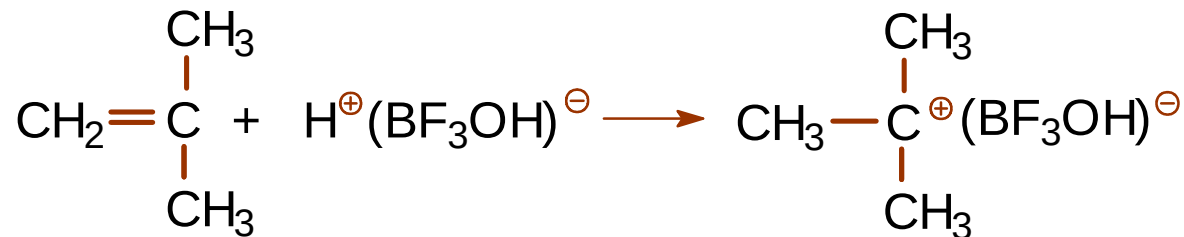


- 绝大部分Lewis酸都需要共（助）引发剂，作为质子或碳阳离子的供给体

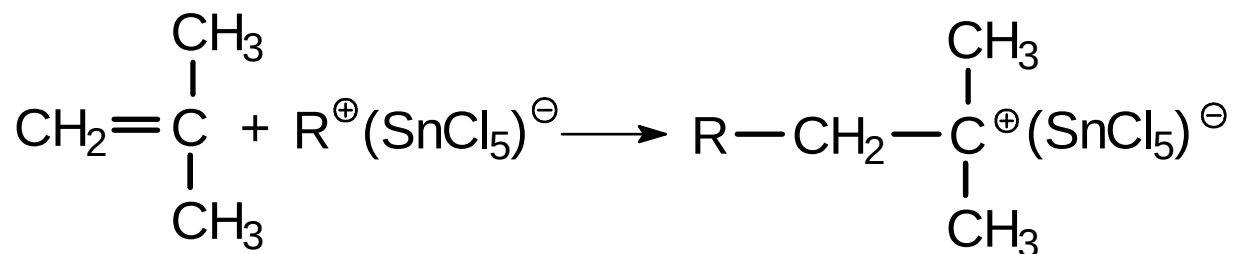
共引发剂有两类：

- 析出质子的物质： H_2O ， ROH ， HX ， RCOOH
- 析出碳阳离子的物质： RX ， RCOX ， $(\text{RCO})_2\text{O}$

如：无水 BF_3 不能引发无水异丁烯的聚合，加入痕量水，聚合反应立即发生：

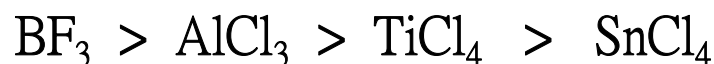


对于析出碳阳离子的情况：



- 引发剂和共引发剂的不同组合，其活性也不同

引发剂的活性与接受电子的能力, 即酸性的强弱有关



共引发剂的活性视引发剂不同而不同

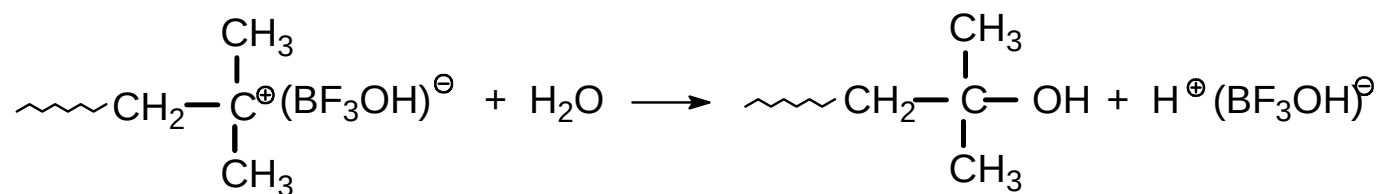
如异丁烯聚合， BF_3 为引发剂，共引发剂的活性：

水：乙酸：甲醇 = 50：1.5：1

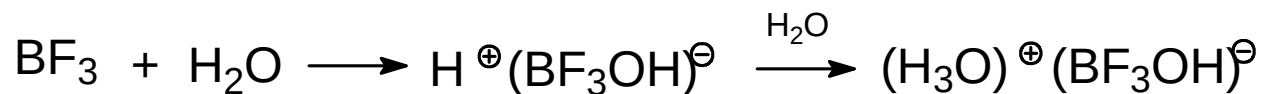
对于多数聚合，引发剂与共引发剂有一最佳比，在此条件下， R_p 最快，分子量最大

原因：

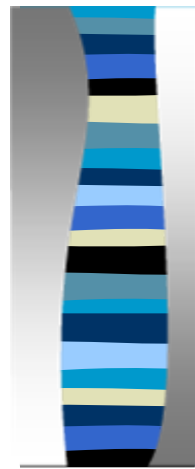
- 过量的共引发剂，如水是链转移剂，使链终止，分子量降低



- 水过量可能生成氧翁离子，其活性低于引发剂—共引发剂络合物，故 R_p 下降

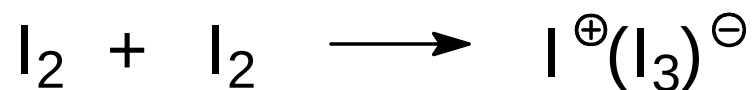


氧翁离子,活性较低

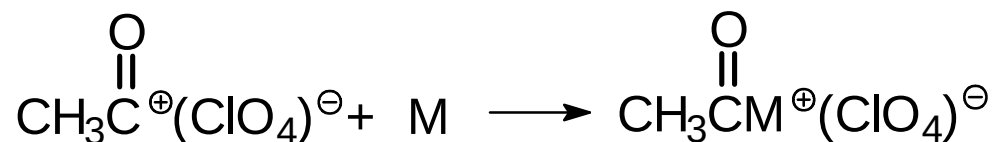


■ 其它物质引发

其它物质包括： I_2 ，高氯酸乙酸酯，氧翁离子



高氯酸乙酸酯可能是通过酰基正离子与单体加成引发



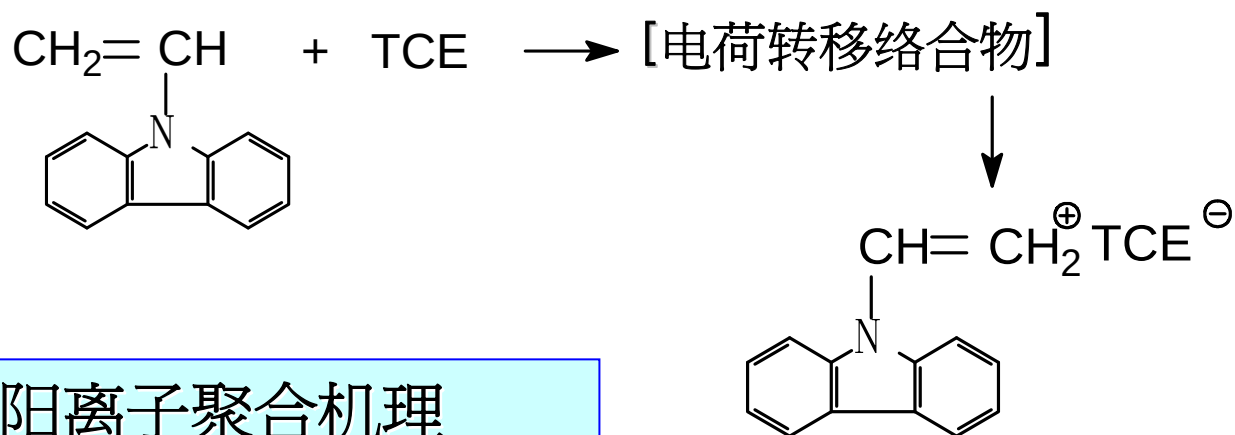
电离幅射引发，可形成单体阳离子自由基，经耦合形成双阳离子活性中心。

幅射引发最大特点：碳阳离子活性中心没有反离子存在

■ 电荷转移络合物引发

单体（供电体）和适当受电体生成电荷转移络合物，在热作用下，经离解而引发

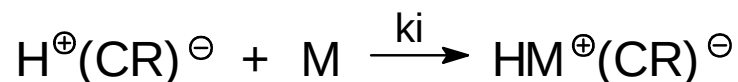
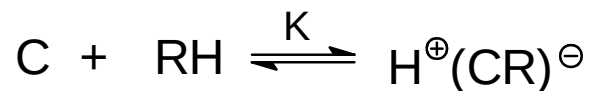
如乙烯基吡啶和四腈基乙烯（TCE）是一例：



3. 阳离子聚合机理

■ 链引发

以引发剂Lewis酸（C）和共引发剂（RH）为例



如第一步是速率控制反应，则引发速率为

$$R_i = k_i [C] [RH] \quad \text{此时，引发速率与单体浓度无关}$$

若第二步是速率控制反应，则 $K = \frac{[H^+(CR)^{\ominus}]}{[C] [RH]}$

$$[H^+(CR)^{\ominus}] = K [C] [RH]$$

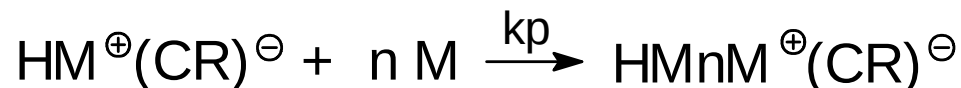
$$R_i = k_i [H^+(CR)^{\ominus}] [M] = k_i K [C] [RH] [M]$$

特点:

引发活化能低，8.4 ~ 21 kJ/mol，故引发速率很快
(与自由基慢引发 $E_d = 105 \sim 150$ kJ/mol 截然不同)

■ 链增长

单体不断插入到碳阳离子和反离子形成的离子对中间进行链增长

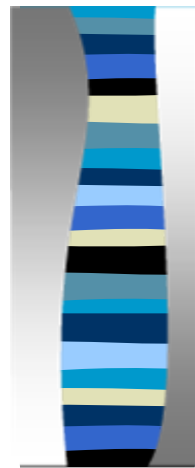


增长速率为

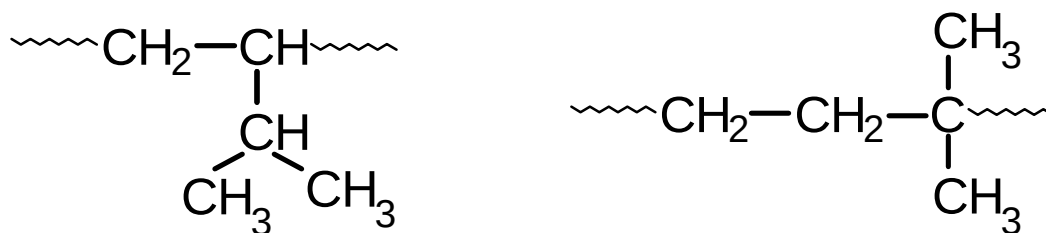
$$R_p = k_p [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}]$$

特点：

- 增长活化能与引发活化能一样低，速率快
- 增长活性中心为一离子对，结合的紧密程度对聚合速率和分子量有一定影响
- 单体插入聚合，对链节构型有一定的控制能力



- 增长过程可能伴有分子内重排反应
如 3-甲基-1-丁烯聚合产物有两种结构:



重排通常是通过电子或个别原子的转移进行的。

这种通过增长链碳阳离子发生重排的聚合反应称为**异构化聚合**

■ 链转移和链终止

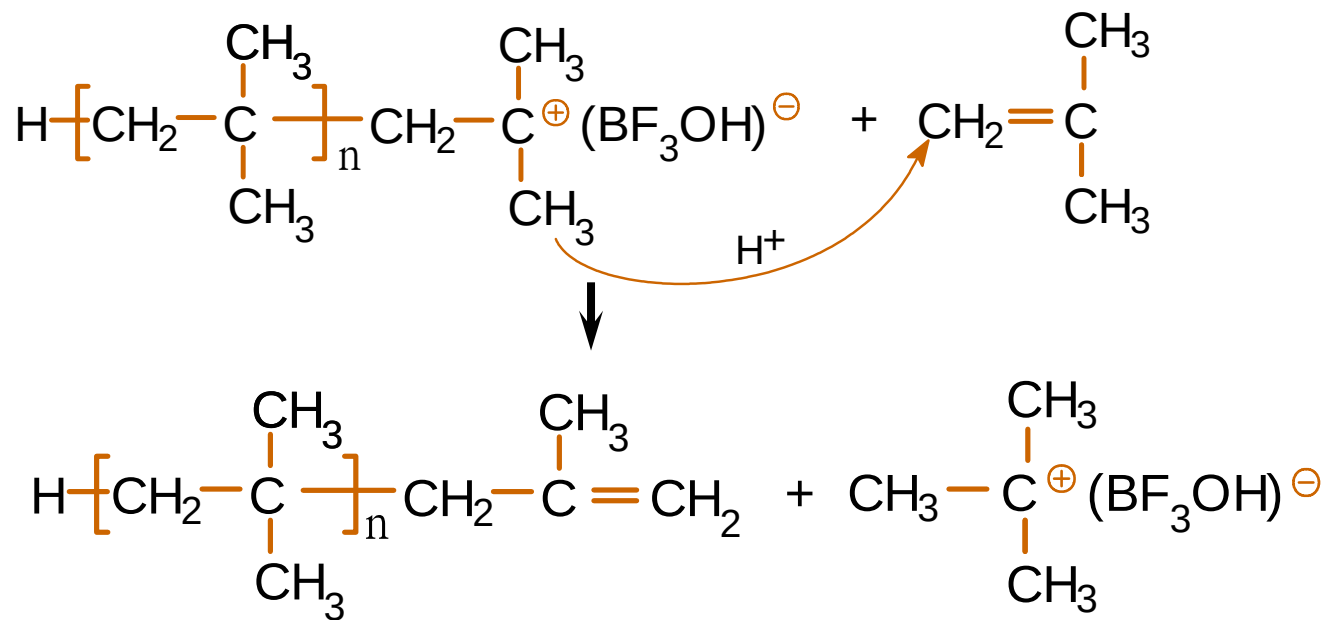
离子聚合的**增长活性中心带有相同的电荷**，不能双分子终止，只能发生链转移终止或单基终止；

这一点与自由基聚合显著不同。

- 动力学链不终止

- ◆ 向单体转移终止

活性链向单体转移，生成的大分子含有不饱和端基，同时再生出活性单体离子对

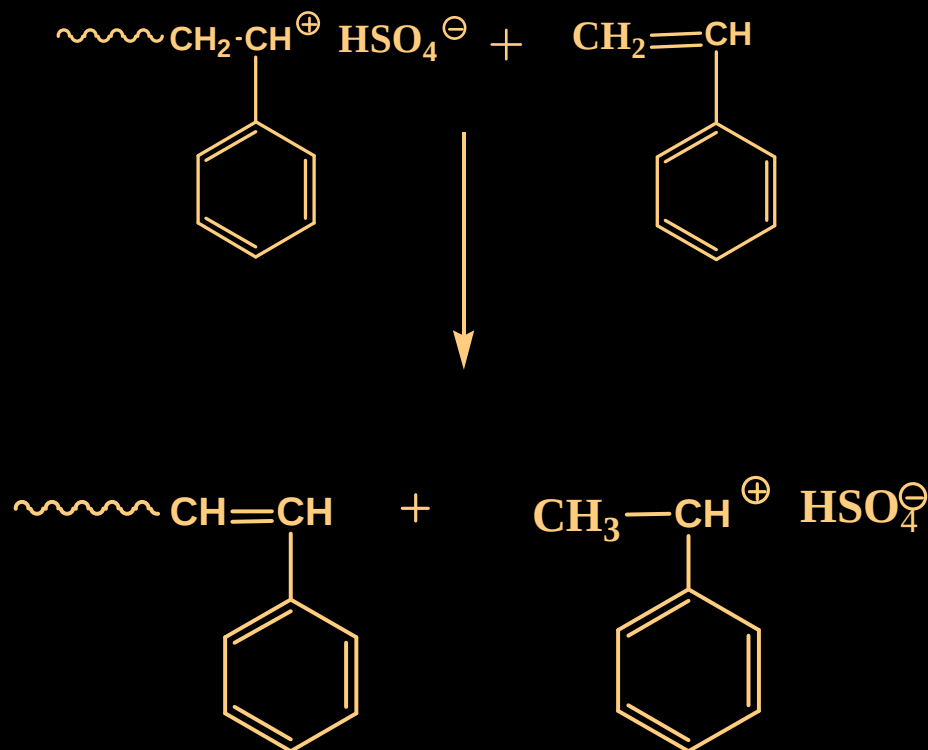


Chain Transfer

Polymer Synthesis
CHEM 421

More Important in Cationic than in Anionic

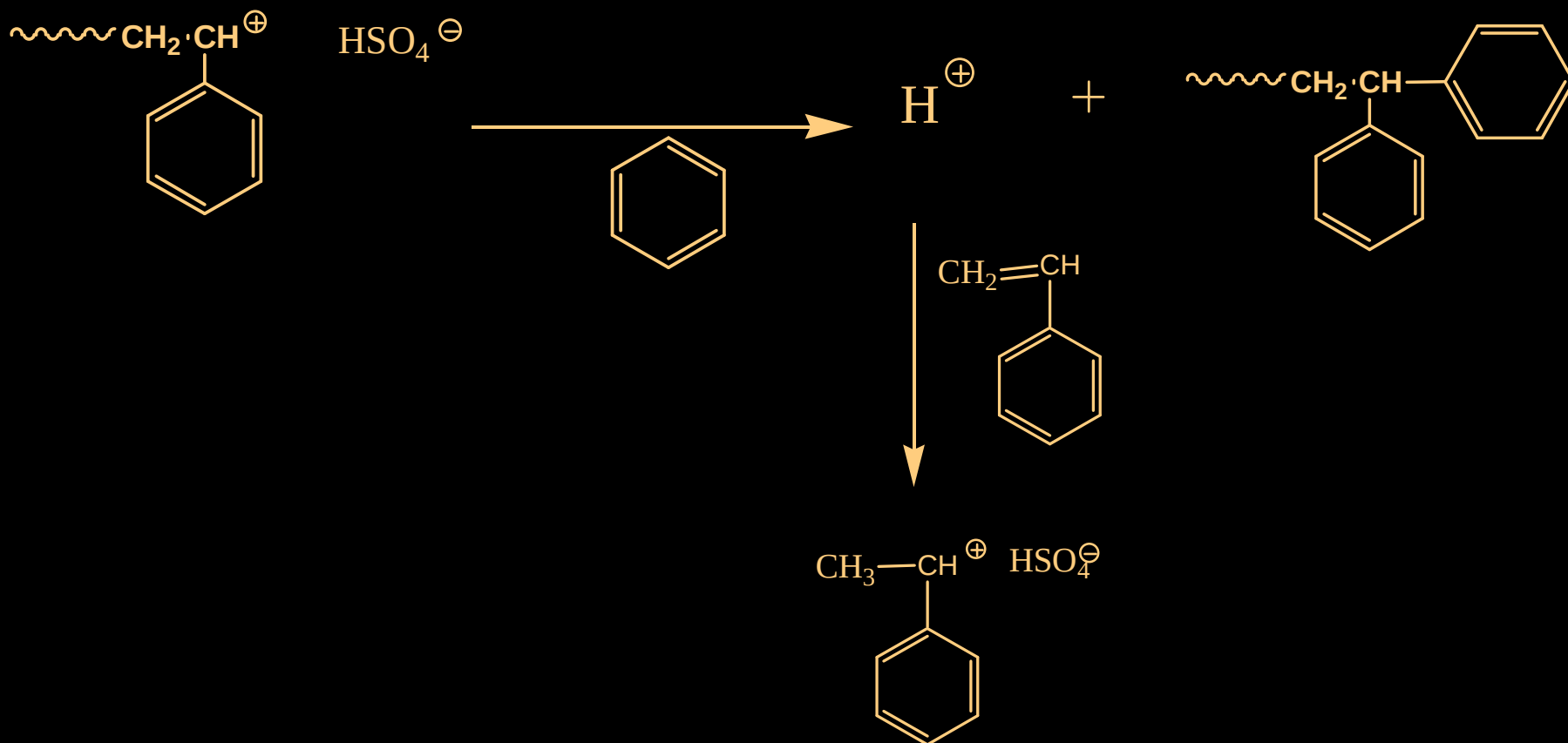
To Monomer



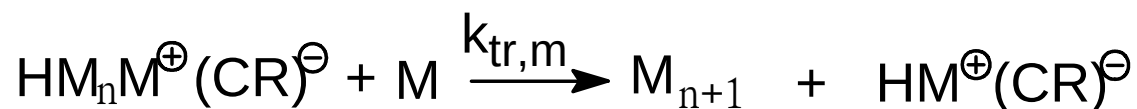
Chain Transfer

Polymer Synthesis
CHEM 421

Ring Alkylation on Solvent



反应通式为



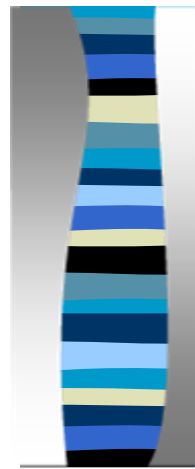
转移速率为: $R_{\text{tr},m} = k_{\text{tr},m} [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}]$

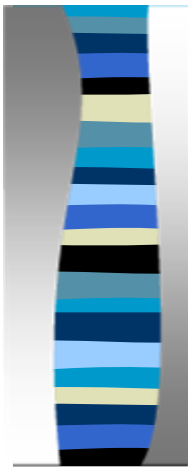
特点:

向单体转移是主要的链终止方式之一

向单体转移常数 C_M ，约为 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ ，比自由基聚合($10^{-4} \sim 10^{-5}$)大，易发生转移反应

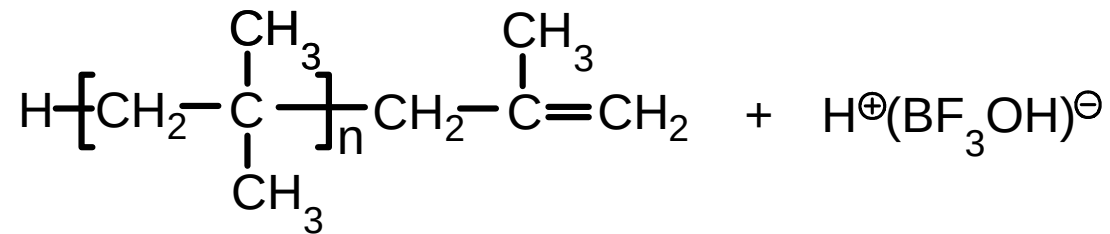
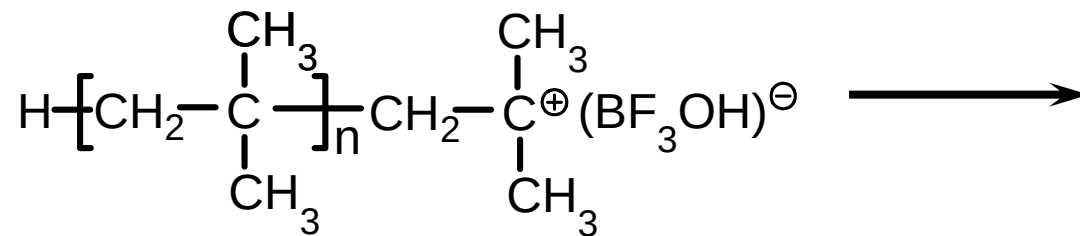
是控制分子量的主要因素，也是阳离子聚合必须低温反应的原因



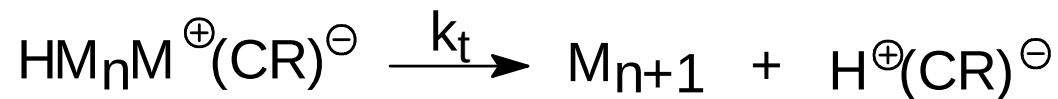


◆ 自发终止或向反离子转移终止

增长链重排导致活性链终止，再生出引发剂—共引发剂络合物



反应通式:

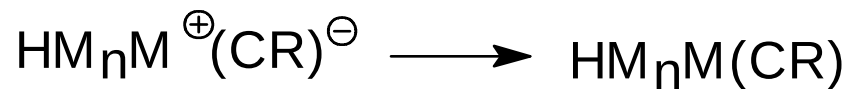


自发终止速率：

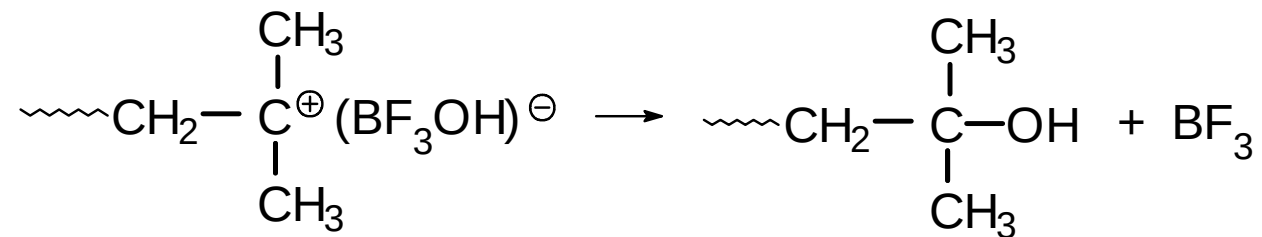
$$R_t = k_t [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}]$$

- 动力学链终止

- ◆ 与反离子加成终止



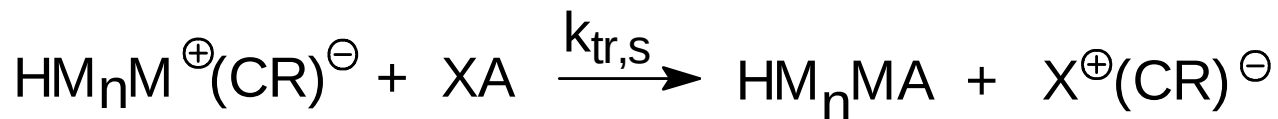
- ◆ 与反离子中的阴离子部分加成终止



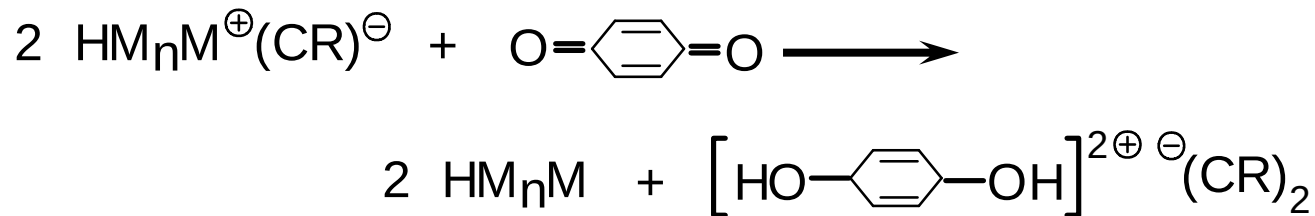
◆ 加入链转移剂或终止剂（XA）终止

是阳离子聚合的主要终止方式

链终止剂 XA 主要有：水、醇、酸、酐、酯、醚、胺



苯醌既是自由基聚合的阻聚剂，又对阳离子聚合起阻聚作用



阳离子聚合机理的特点：

快引发，快增长，易转移，难终止

4. 阳离子聚合反应动力学

比自由基聚合研究困难

聚合体系多为非均相
聚合速率快,数据重现性差
共引发剂、微量杂质对聚合速率影响很大
真正的终止反应不存在，稳态假定难以建立

对特定的反应条件：

苯乙烯— SnCl_4 体系，终止反应是向反离子转移（自发终止）

动力学方程可参照自由基聚合来推导

■ 动力学方程

引发 $R_i = k_i [H^{\oplus}(CR)^{\ominus}] [M]$

$$R_i = K k_i [C] [RH] [M]$$

引发剂引发生成
碳阳离子的反应
是控制速率反应

增长 $R_p = k_p [HM^{\oplus}(CR)^{\ominus}] [M]$

终止 $R_t = k_t [HM^{\oplus}(CR)^{\ominus}]$

建立稳态 $R_i = R_t$

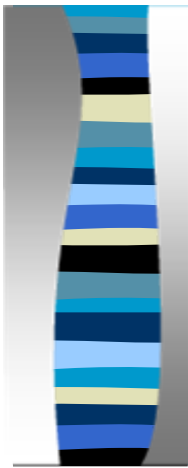
$$\therefore [HM^{\oplus}(CR)^{\ominus}] = \frac{K k_i [C] [RH] [M]}{k_t}$$

$$\therefore R_p = \frac{K k_i k_p}{k_t} [C] [RH] [M]^2$$

R_p 对引发剂、共引发剂浓度呈一级反应，
对单体浓度呈二级反应

讨论：

- 是假定引发过程中引发剂引发单体生成碳阳离子的反应是控制速率反应，因此 R_i 与单体浓度有关；
- 若引发剂与共引发剂的反应是慢反应，则 R_i 与单体浓度无关， R_p 与单体浓度一次方成正比
- 该动力学方程也适合于与反离子加成终止、向单体转移终止（表达式有变动），但不宜推广到其它聚合体系
- 离子聚合无双基终止，不会出现自动加速现象



■ 聚合度

- 自发终止为主要终止方式时

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [\text{HM}^\oplus(\text{CR})^\ominus] [\text{M}]}{k_t [\text{HM}^\oplus(\text{CR})^\ominus]} = \frac{k_p}{k_t} [\text{M}]$$

- 向单体链转移为主要终止方式时

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{k_p [\text{HM}^\oplus(\text{CR})^\ominus] [\text{M}]}{k_{tr,m} [\text{HM}^\oplus(\text{CR})^\ominus] [\text{M}]} = \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{1}{C_M}$$

- 综合式

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p [\text{M}]} + C_M + C_S \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]}$$



- 各基元反应速率常数

速率常数	阳离子聚合	自由基聚合
k_p (l / mol•s)	7.6	100
k_t	$4.9 \times 10^{-2} (s^{-1})$	$10^7 (l / mol \cdot s)$
	$k_p / k_t \quad 10^2$	$k_p / k_t^{1/2} \quad 10^{-2}$
活性种浓度	$[C^*] \quad \sim 10^{-3}$	$[M \cdot] \quad \sim 10^{-8}$

$$\therefore R_{p\text{阳}} \gg R_{p\text{自}}$$

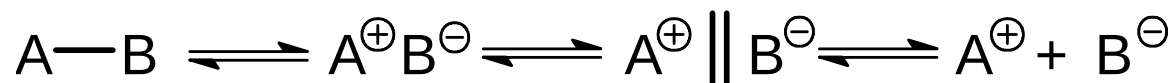


5. 影响阳离子聚合因素

■ 溶剂的影响

● 活性中心离子对的形态

在不同溶剂中, 活性中心离子和反离子有不同形态



共价键 紧密离子对 被溶剂隔开的离子对 自由离子
平衡离子对

● 大多数聚合活性种处于平衡离子对和自由离子状态

$k_{p(+)}$: 自由离子增长速率常数

$k_{p(\pm)}$: 离子对增长速率常

$k_{p(+)} > k_{p(\pm)}$ 1~3个数量级

● 溶剂的极性和溶剂化能力的影响

溶剂的极性和溶剂化能力大，自由离子和疏松离子对的比例增加，聚合速率和分子量增大

但要求:不能与中心离子反应；在低温下溶解反应物保持流动性。故采用低极性溶剂，如卤代烷

溶剂的极性常用介电常数 ϵ 表示。 $\epsilon \uparrow$ ，表观 $k_p \uparrow$

■ 反离子的影响

● 反离子的亲核性

亲核性强，易与碳阳离子结合，使链终止

● 反离子的体积

体积大，离子对疏松，聚合速率大

体积大，离子对疏松，空间障碍小， A_p 大， k_p 大

■ 温度的影响

● 对聚合速率的影响

综合速率常数 $k_R = \frac{k_i k_p}{k_t}$

$$k_R = \frac{A_i A_p}{A_t} e^{-(E_i + E_p - E_t) / RT}$$

$$E_i + E_p - E_t = -21 \sim 41.8 \text{ kJ / mol}$$

活化能为正值时，温度降低，聚合速率减小
活化能为负值时，温度降低，聚合速率加快
活化能的绝对值较小，温度影响也较小

- 对聚合度的影响

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_{tr,M}}$$

$$k_{\bar{X}_n} = \frac{A_p}{A_t} e^{-(E_p - E_t) / RT}$$

$$k_{\bar{X}_n} = \frac{A_p}{A_{tr,M}} e^{-(E_p - E_{tr,m}) / RT}$$

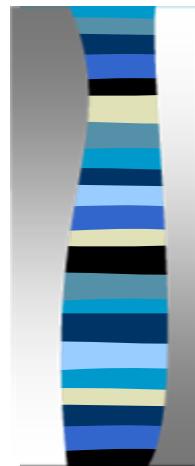
$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_t$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_{tr,M}$$

E_t 或 $E_{tr,M}$ 一般总大于 E_p ，综合活化能为负值，为 $-12.5 \sim -29 \text{ kJ/mol}$

因此，聚合度随温度降低而增大

这是阳离子聚合在较低温度下进行聚合的原因。



Poly(isobutylene)

Polymer Synthesis
CHEM 421

Low MW (Mn < 50,000 g/mol)

Liquids → adhesives
caulking
sealants
motor oils - η important

$T_{pzn} = 0 \text{ to } -40 \text{ }^{\circ}\text{C w/AlCl}_3$

Poly(isobutylene)

Polymer Synthesis
CHEM 421

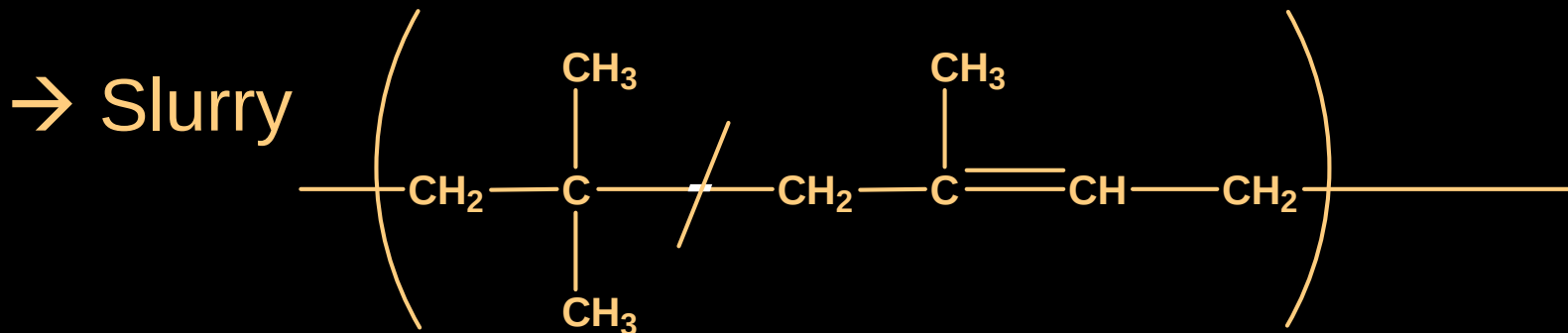
High MW (Mn= 50,000-5,000,000)

Elastomeric

$T_{pzn} = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ w/ AlCl_3

w/ 1-5 % isoprene (to vulcanize)

Methylchloride as solvent



Butyl Rubber Advantages

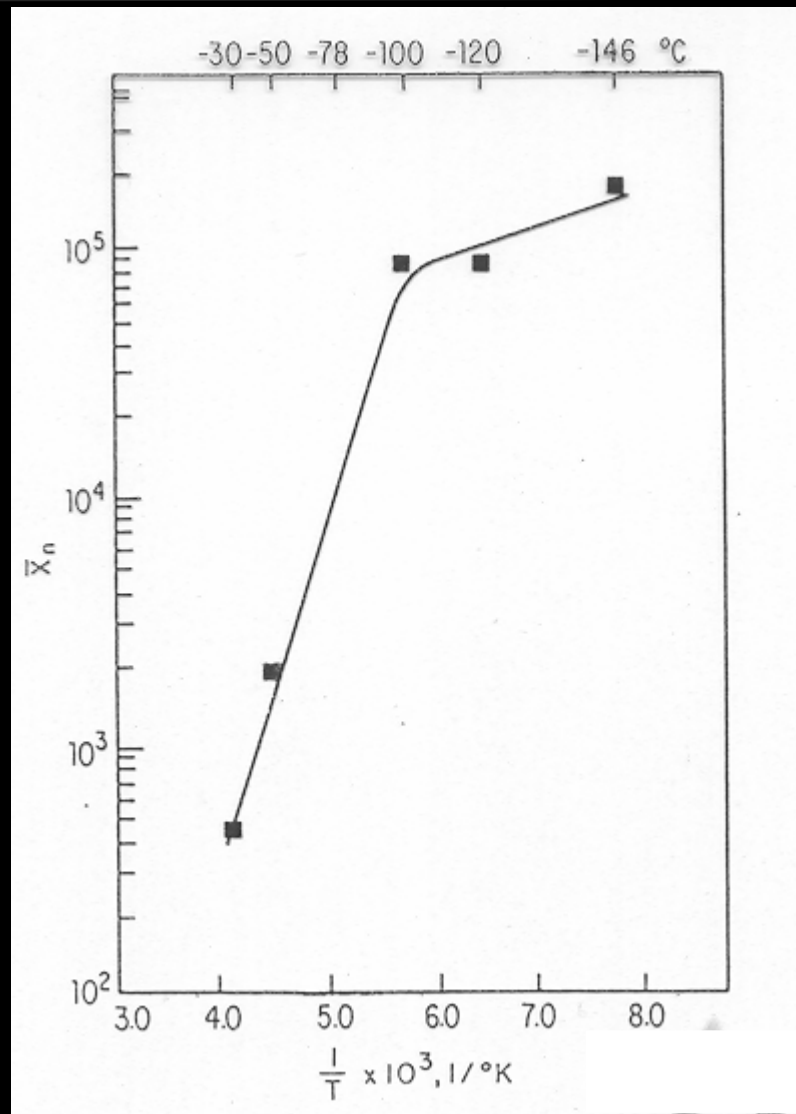
Polymer Synthesis
CHEM 421

- Lower Temp Capability
 - $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ NO T_M
 - $-70\text{ }^{\circ}\text{C} = T_G$
- More Resistant to Ozone
- Very Low Gas Permeability
 - inner tire tubes

Temperature Dependence

Polymer Synthesis
CHEM 421

$\bar{X}_n$



$1/T$

Temperature Dependence

Polymer Synthesis
CHEM 421

As $T \uparrow$ Termination $\uparrow$ and CT $\uparrow$

Break

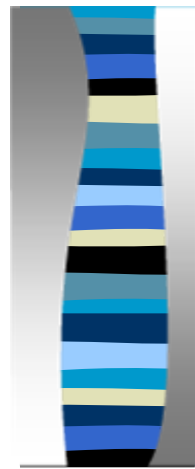
→ change in mode of CT

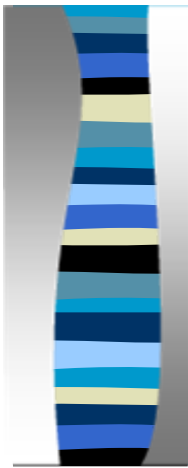
→ [ions] vs [ion pairs]

5.3 阴离子聚合

1. 阴离子聚合单体

- 具有吸电子取代基的烯类单体原则上可以进行阴离子聚合
- 能否聚合取决于两种因素
 - 是否具有 $\pi-\pi$ 共轭体系
吸电子基团并具有 $\pi-\pi$ 共轭体系，能够进行阴离子聚合，
如AN、MMA、硝基乙烯
吸电子基团并不具有 $\pi-\pi$ 共轭体系，则不能进行阴离子聚合，
如VC、VAc
 - 与吸电子能力有关
+e 值越大，吸电子能力越强，易进行阴离子聚合





2. 引发体系及引发作用

阴离子聚合的活性中心是阴离子，对于 $A^{\oplus} B^{\ominus}$

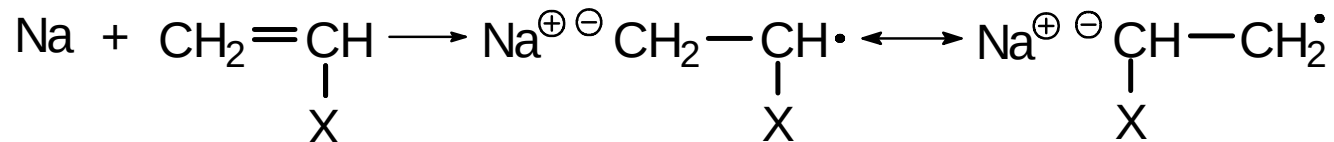
$B^{\ominus}$ 由亲核试剂（碱类）提供， $A^{\oplus}$ 为金属反离子

活性中心可以是自由离子、离子对以及它们的缔合状态

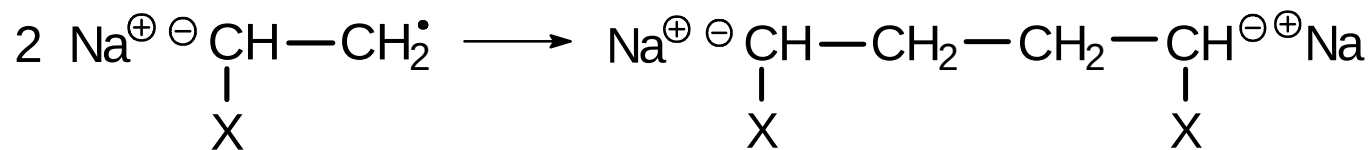
■ 碱金属引发

Li、Na、K外层只有一个价电子，容易转移给单体或中间体，生成阴离子引发聚合

● 电子直接转移引发



单体自由基—阴离子



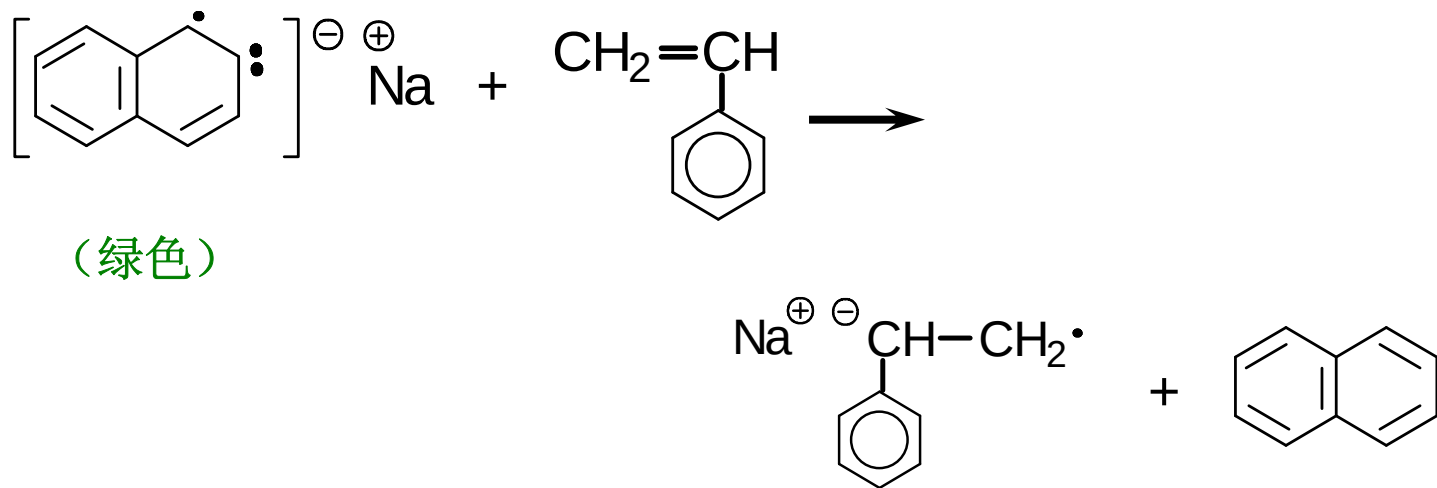
双阴离子活性中心

碱金属不溶于溶剂，属非均相体系，利用率低。

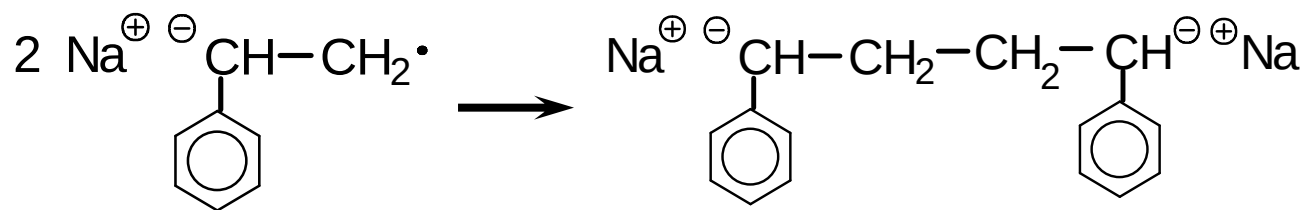
● 电子间接转移引发

碱金属将电子转移给中间体，形成自由基—阴离子，再将活性转移给单体，如**萘钠在THF中引发St**





(红色)



(红色)

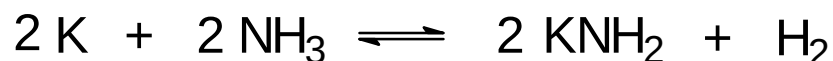
萘钠在极性溶剂中是均相体系，碱金属的利用率高

■ 有机金属化合物引发

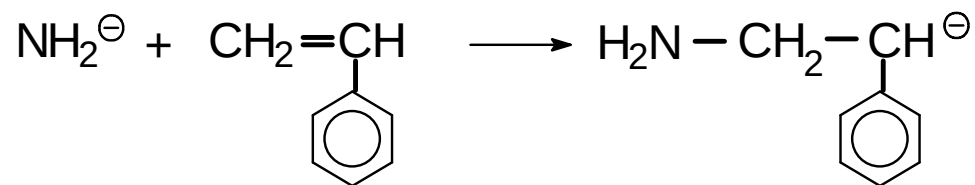
- 金属氨基化合物

是研究得最早的一类引发剂

主要有 NaNH_2 —液氨、 KNH_2 —液氨 体系



形成自由阴离子



● 金属烷基化合物

引发活性与金属的电负性有关。金属的电负性如下

	K	Na	Li	Mg	Al
电负性	0.8	0.9	1.0	1.2~1.3	1.5
金属—碳键	K—C	Na—C	Li—C	Mg—C	Al—C
键的极性	有离子性	极性共价键	极性弱	极性更弱	
引发作用	活泼引发剂	常用引发剂		不能	

如**丁基锂**以离子
对方式引发

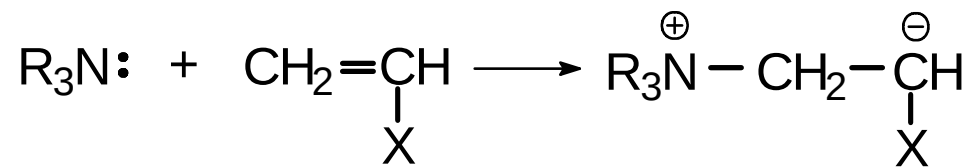
制成格氏试剂，
引发活泼单体



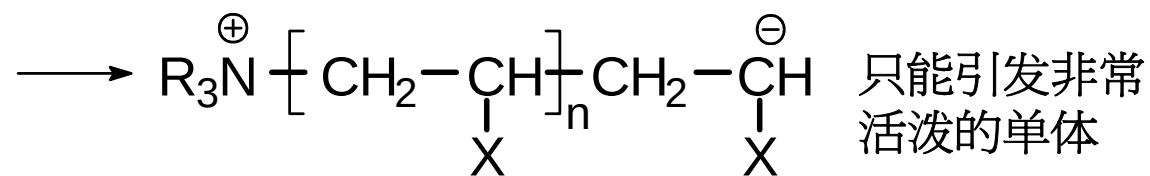
■ 其它亲核试剂

中性亲核试剂，如 R_3P 、 R_3N 、 ROH 、 H_2O 等

都有未共用的电子对，在引发和增长过程中生成电荷分离的两性离子



电荷分离的两性离子



说明：不同引发剂对单体的引发情况见书表。

3. 阴离子聚合机理—无终止聚合

■ 活性聚合物

- 阴离子聚合在适当条件下（**体系非常纯净**；**单体为非极性共轭双烯**），可以不发生链终止或链转移反应，活性链直到单体完全耗尽仍可保持聚合活性。

这种单体完全耗尽仍可保持聚合活性的聚合物链阴离子称为“**活高分子**”（*Living Polymer*）

- 实验证据

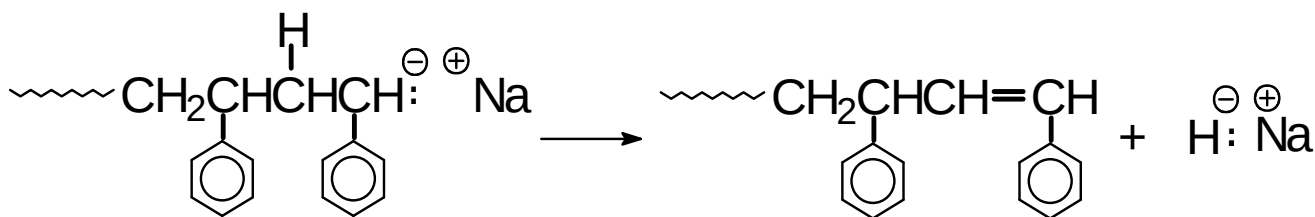
萘钠在THF中引发苯乙烯聚合，碳阴离子增长链为红色，直到单体100%转化，红色仍不消失

重新加入单体，仍可继续链增长（放热），红色消退非常缓慢，几天~几周

● 可以形成活性聚合物的原因

- ◆ 离子聚合无双基终止；
- ◆ 反离子为金属离子，不能加成终止；
- ◆ 从活性链上脱除氢负离子 H^- 进行链转移困难，所需能量较高（**主要原因**）。

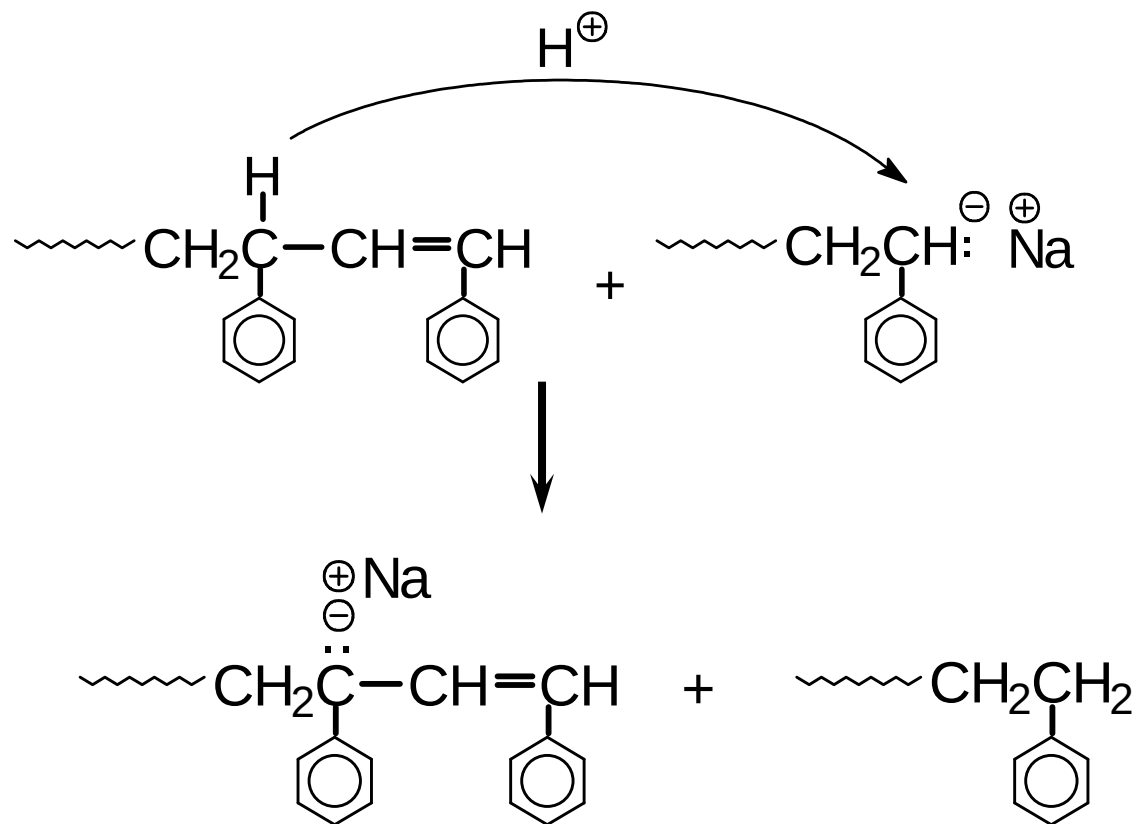
最终仍可脱 H^- 终止，可能发生下述反应：



氢化钠活性较大，可再度引发聚合



烯丙基氢



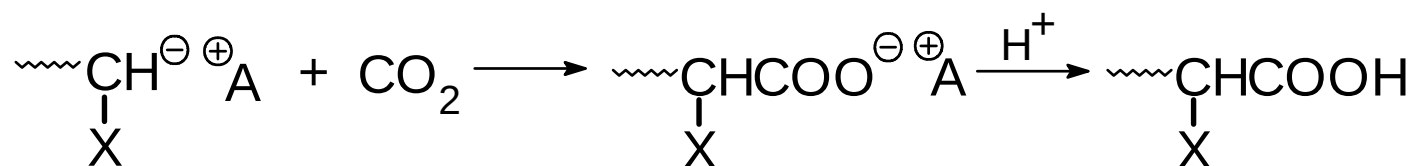
1,3-二苯基烯丙基阴离子

由于共轭效应，很稳定，无反应活性

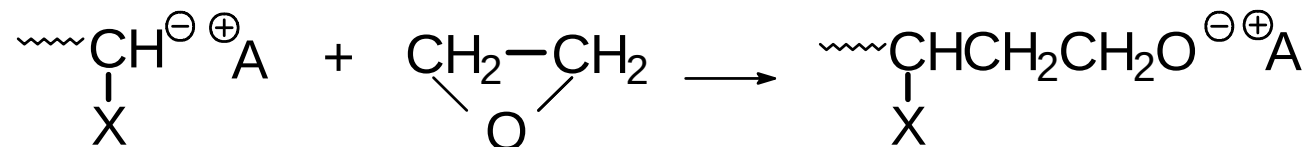
- 在聚合末期，加入链转移剂（水、醇、酸、胺）可使活性聚合物终止

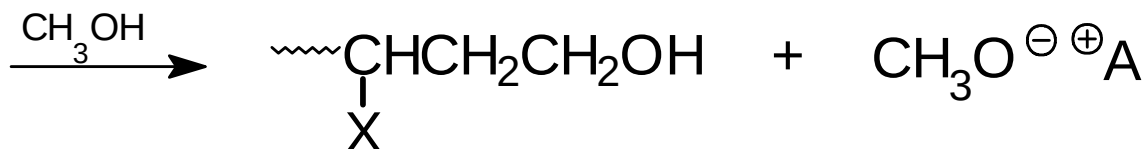
有目的的加入CO₂、环氧乙烷、二异氰酸酯可获得指定端基聚合物

端羧基化反应

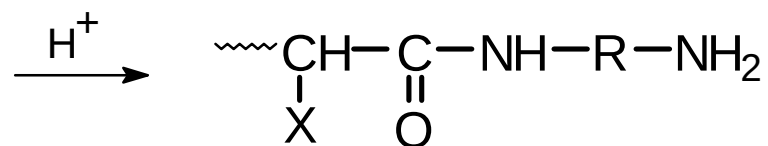
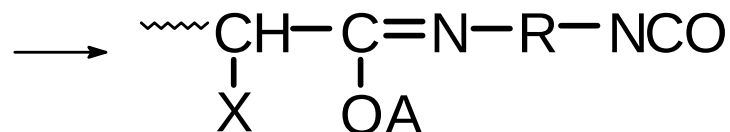
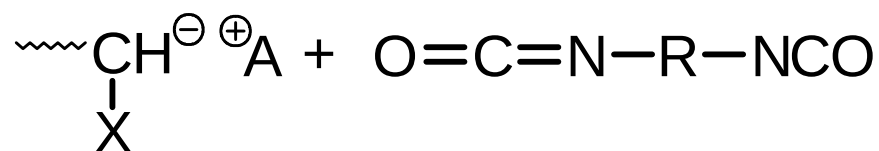


端羟基化反应





端胺基化反应



阴离子聚合的特点：快引发、慢增长、无终止



■ 无终止阴离子聚合动力学

● 聚合反应速率

可简单地用增长速率来表示:

$$R_p = k_p [M^-] [M]$$

式中 k_p —表观速率常数

$[M^-]$ —阴离子活性增长中心的总浓度

◆ 该式的条件：

无杂质的活性聚合，且引发快于增长反应

即在开始聚合前，引发剂已定量地离解成活性中心，则阴离子活性中心的浓度等于引发剂的浓度， $[M^-] = [C]$

- ◆ 阴离子的聚合速率比自由基聚合大 $10^4 \sim 10^7$ 倍

从 k_p 值比较，两者相近

从活性中心浓度比较

$$[M^-] \quad 10^{-3} \sim 10^{-2} \quad \text{mol / L}$$

$$[M\cdot] \quad 10^{-9} \sim 10^{-7} \quad \text{mol / L}$$

$$[M^-] > [M\cdot] \quad 10^4 \sim 10^7 \text{ 倍}$$

- 聚合度

在下列条件下：

引发剂全部很快地转变成活性中心

搅拌良好，单体分布均匀，所有链增长同时开始

无链转移和链终止反应

解聚可忽略

转化率达100%时，活性聚合物的平均聚合度等于单体浓度与大分子活性链数之比：

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{\frac{[M^-]}{n}} = \frac{n[M]}{[C]}$$

大分子活性链数
=活性端基浓度/ n

式中 [C] — 引发剂浓度

n — 每个引发剂分子上的活性中心数

双阴离子 $n = 2$

单阴离子 $n = 1$

这样合成产物的聚合度可以定量计算

这种通过定量计算加入引发剂和单体，从而得到预期聚合度和窄分子量分布的聚合反应称为**化学计量聚合**

阴离子活性聚合得到的产物的分子量分布很窄，接近单分散
如St在THF中聚合，分子量分布指数= 1.06 ~ 1.12

可用作分子量及其分布测定的标准样品

仍存在一定分散性，原因：

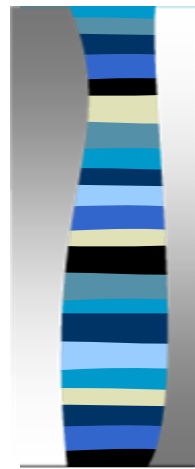
①反应过程中很难使引发剂分子与单体完全混合均匀，即每个活性中心与单体混合的机会总是有些差别；

②不可能将体系中的杂质完全清除干净

■ 溶剂和反离子对聚合速率常数的影响

- 溶剂的性质可用两个物理量表示：

介电常数 ϵ ，表示溶剂极性的大小，溶剂极性越大，活性链离子与反离子的离解程度越大，自由离子多



- ◆ **电子给予指数**，反映了溶剂的给电子能力
溶剂的给电子能力强，对阳离子的溶剂化作用越强，离子对也越分开
- 溶剂能导致活性中心的形态结构及活性发生变化

在极性溶剂中 可以是 $\left\{ \begin{array}{l} \text{离子对} \\ \text{自由离子} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{紧密离子对} \\ \text{疏松离子对} \end{array} \right.$

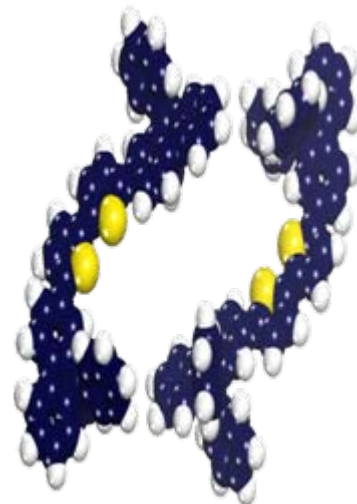
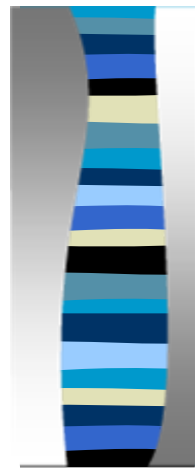
活性次序： 自由离子 > 疏松离子对 > 紧密离子对

如:苯乙烯以萘钠引发，

在THF中， $k_{p(\pm)} = 80$ ； $k_{p(-)} = 6.5 \times 10^4$ $1/\text{mol}\cdot\text{s}$

在二氧六环中 $k_{p(\pm)} = 3.4$ $1/\text{mol}\cdot\text{s}$

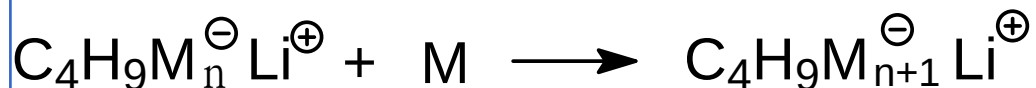
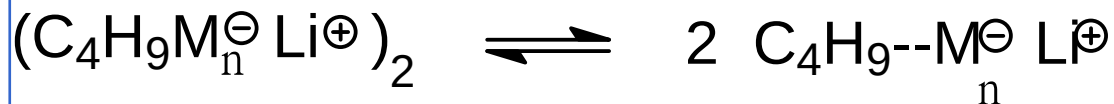
在非极性溶剂中，活性种主要以**缔合形式**存在
单量体活性 >> **缔合体活性**



丁基锂浓度低时，或在极性溶剂THF中，基本不缔合
浓度高时，在芳香烃中引发苯乙烯，发现：

$$R_p \propto [\text{PS Li}]^2$$

因此认为，活性链PSLi在这些非极性溶剂中缔合成二聚体 $(\text{PSLi})_2$ ，它先要解缔，然后与单体加成：



- 反离子与溶剂化程度有关

反离子（由锂到铯）半径增大，溶剂化能力下降（对极性溶剂），离子对离解程度降低，反应速率减小

4. 活性聚合物的应用

- 合成均一分子量的聚合物

这是目前合成均一特定分子量的唯一方法，为GPC提供标准样品

- 制备带有特殊官能团的遥爪聚合物

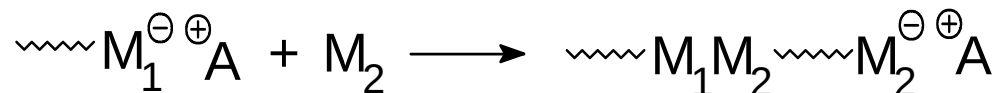
遥爪聚合物：

指分子链两端都带有活性官能团的聚合物，两个官能团遥遥位居于分子链的两端，就象两个爪子，故称为遥爪聚合物

前述制备端基官能团的方法，如果是双阴离子聚合，则可得到遥爪聚合物

■ 制备嵌段共聚物

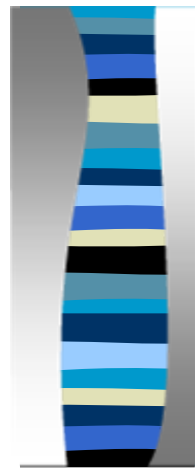
利用活性聚合，先制得一种单体的活性链，然后加入另一种单体，可得到希望链段长度的嵌段共聚物



工业上已经用这种方法合成了St-B、St-B-St两嵌段和三嵌段共聚物

这种聚合物在室温具有橡胶的弹性，在高温又具有塑料的热塑性，可用热塑性塑料的加工方法加工，故称为**热塑弹性体**

并非所有的活性链都可引发另一单体，能否进行上述反应，取决于 M_1^- 和 M_2 的相对碱性



对于单体，存在下列共轭酸碱平衡：



K_d 是电离平衡常数

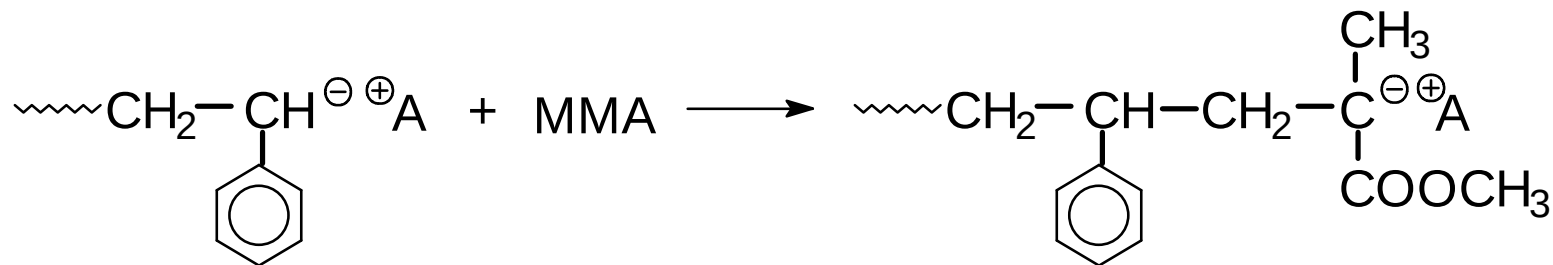
用 $pK_d = -\log K_d$ 表示单体相对碱性的大小

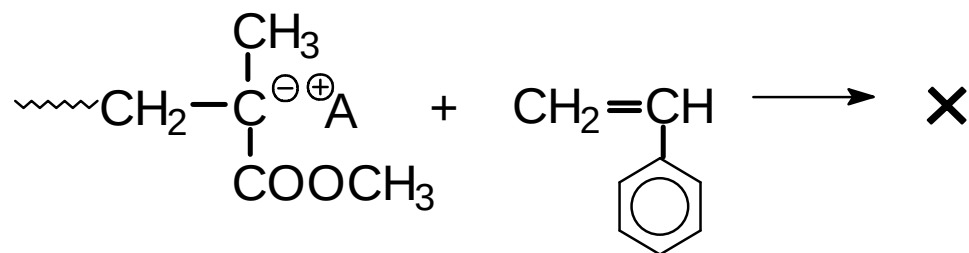
pK_d 值越大，单体的碱性越大

实验发现：

- pK_d 值大的单体形成链阴离子后，能引发 pK_d 值小的单体，反之不能

如 pK_d 值：St 40 ~ 42 ； MMA 24

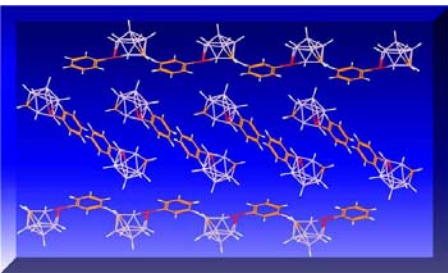
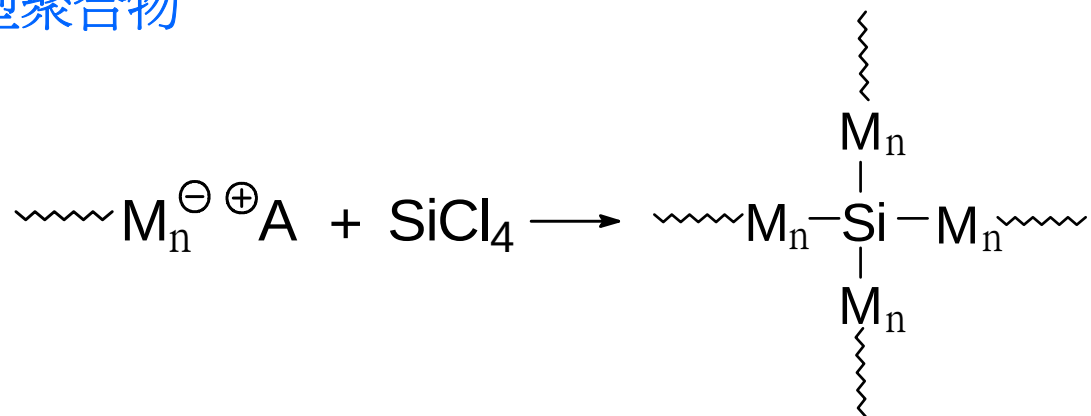


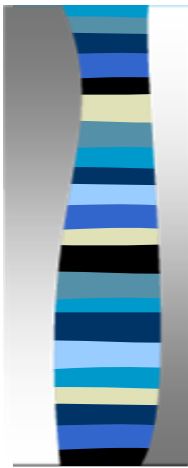


- pK_d 值同级别的单体也有方向性
St⁻能引发B，反之相对困难，因B⁻比St⁻更稳定

■ 制备星型聚合物

通过偶联剂将聚合物链阴离子连接起来，
可获得星型聚合物





5.4 离子聚合与自由基聚合特征区别

■ 引发剂种类

自由基聚合：

采用受热易产生自由基的物质作为引发剂

{ 偶氮类
过氧类
氧化还原体系

引发剂的性质只影响引发反应，用量影响 R_p 和 v

离子聚合

采用容易产生活性离子的物质作为引发剂

阳离子聚合：亲电试剂，主要是Lewis酸，需共引发剂

阴离子聚合：亲核试剂，主要是碱金属及金属有机化合物

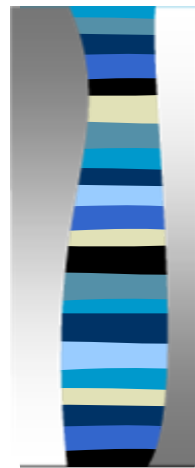
引发剂中的一部分，在活性中心近旁成为反离子
其形态影响聚合速率、分子量、产物的立构规整性

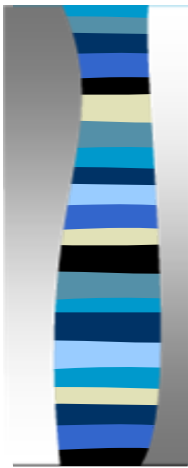
■ 单体结构

自由基聚合 { 带有弱吸电子基的乙烯基单体
共轭烯烃

离子聚合：对单体有较高的选择性

{ 阳离子聚合：带有强推电子取代基的烯类单体
共轭烯烃（活性较小）
阴离子聚合：带有强吸电子取代基的烯类单体
共轭烯烃
环状化合物、羰基化合物





■ 溶剂的影响

自由基聚合 { 向溶剂链转移，降低分子量
笼蔽效应，降低引发剂效率 f
溶剂加入，降低了 $[M]$ ， R_p 略有降低
水也可作溶剂，进行悬浮、乳液聚合

离子聚合 { 溶剂的极性和溶剂化能力，对活性种的形态有较大影响：离子对、自由离子
影响到 R_p 、 X_n 和产物的立构规整性
溶剂种类 { 阳：卤代烃、 CS_2 、液态 SO_2 、 CO_2
阴：液氨、醚类 (THF、二氧六环)

■ 反应温度

自由基聚合：取决于引发剂的分解温度, $50 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

离子聚合：引发活化能很小

为防止链转移、重排等副反应, 在低温聚合

阳离子聚合常在 $-70 \sim -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行

■ 聚合机理

自由基聚合：多为双基终止 $\left\{ \begin{array}{l} \text{双基偶合} \\ \text{双基歧化} \end{array} \right. \quad R_p \propto [I]^{1/2}$

离子聚合：具有相同电荷，不能双基终止 $\left\{ \begin{array}{l} \text{无自加速现象} \\ R_p \propto [C] \end{array} \right.$

阳：向单体、反离子、链转移剂终止

阴：往往无终止，活性聚合物，添加其它试剂终止

机理特征：

自由基聚合：慢引发、快增长、速终止、可转移
阳离子聚合：快引发、快增长、易转移、难终止
阴离子聚合：快引发、慢增长、无终止

■ 阻聚剂种类

自由基聚合：氧、DPPH、苯醌

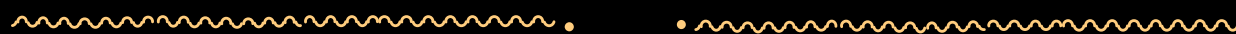
阳离子聚合：极性物质水、醇，碱性物质，苯醌

阴离子聚合：极性物质水、醇，酸性物质， CO_2

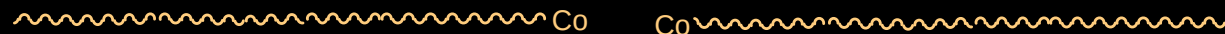
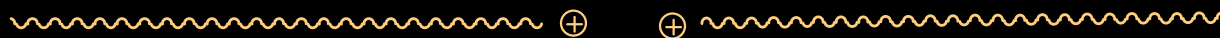
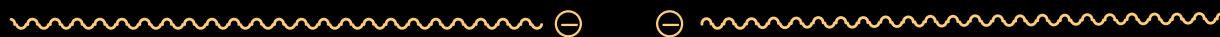
Living Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421

Neutral and Highly Reactive



or



Living Polymerizations

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Living polymerizations are chain growth polymerizations which proceed in the absence of irreversible chain transfer and termination steps.*
- Diagnostic Characteristic of Living Polymerizations
 - The reaction proceeds until all monomer is consumed. If more monomer is introduced then the polymerization will continue
 - The number average molecular weight, M_n , is a linear function of conversion.
 - The number of propagating chains (active centers) is constant and independent of conversion.
 - M_n can be controlled by the reaction stoichiometry.
 - Sequential monomer addition results in the preparation of block copolymers.
 - Resulting polymers will exhibit a narrow molecular weight distribution and the polymer must exhibit a Poisson distribution in molecular weight.**

* Szwarc, M., *Nature*, **1956**, 178, 1168.

** Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1561

Living Polymerization

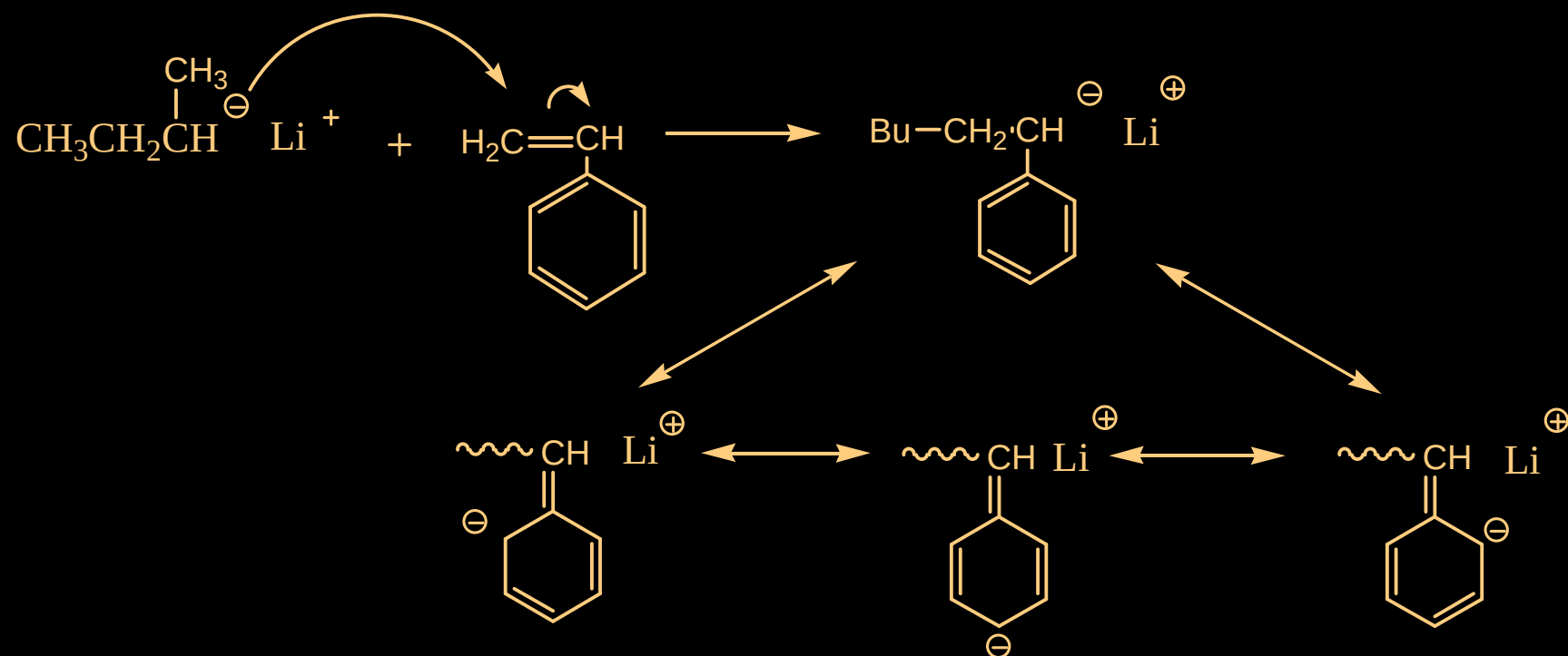
Polymer Synthesis
CHEM 421

- No termination or chain-transfer side reaction during polymerization
 - Control of molecular weight
 - » $\overline{M}_n = \frac{\text{grams of monomer}}{\text{Moles of initiator}}$
 - Narrow molecular weight distribution
 - Synthesis of block copolymers by sequential monomer addition
 - Control of polymer chain microstructure
 - End-group functionalization

Initiation

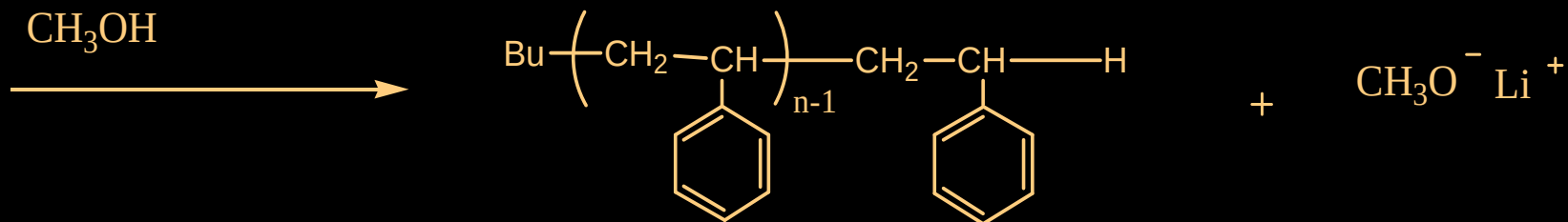
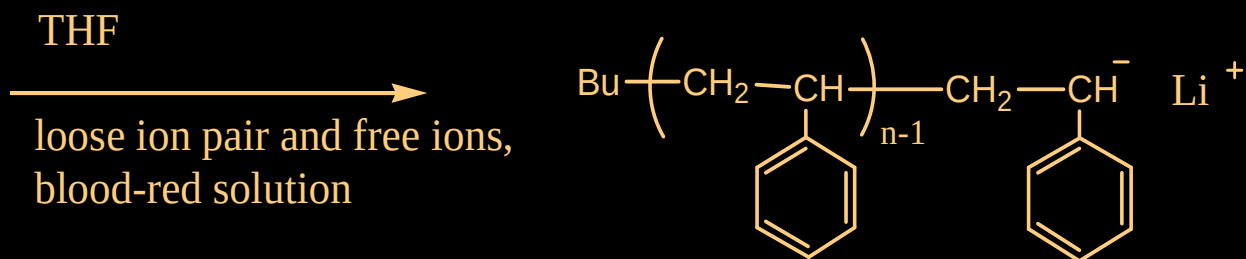
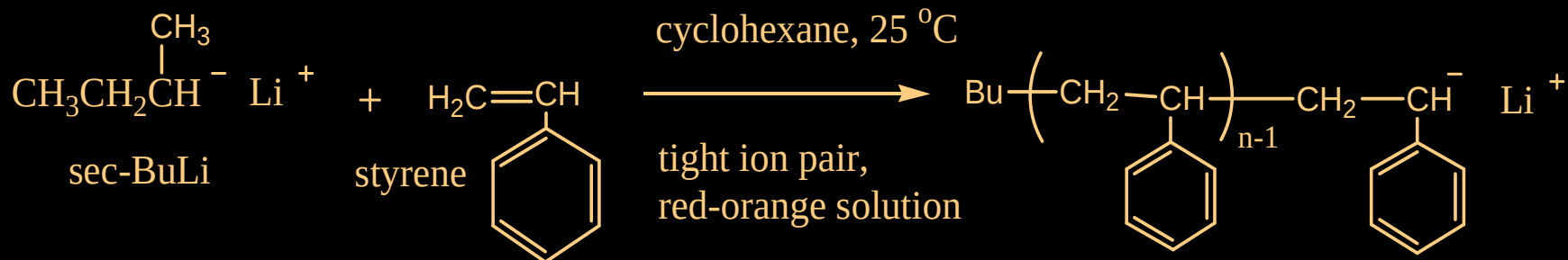
Polymer Synthesis
CHEM 421

•Nucleophilic Initiation of Vinyl Monomers



Anionic Polymerization of Styrene

Polymer Synthesis
CHEM 421



Initiators: Organolithiums

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Soluble in hydrocarbons
- Direct nucleophilic attack
- No electron transfer

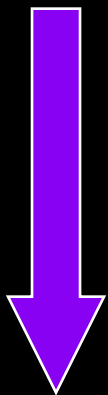


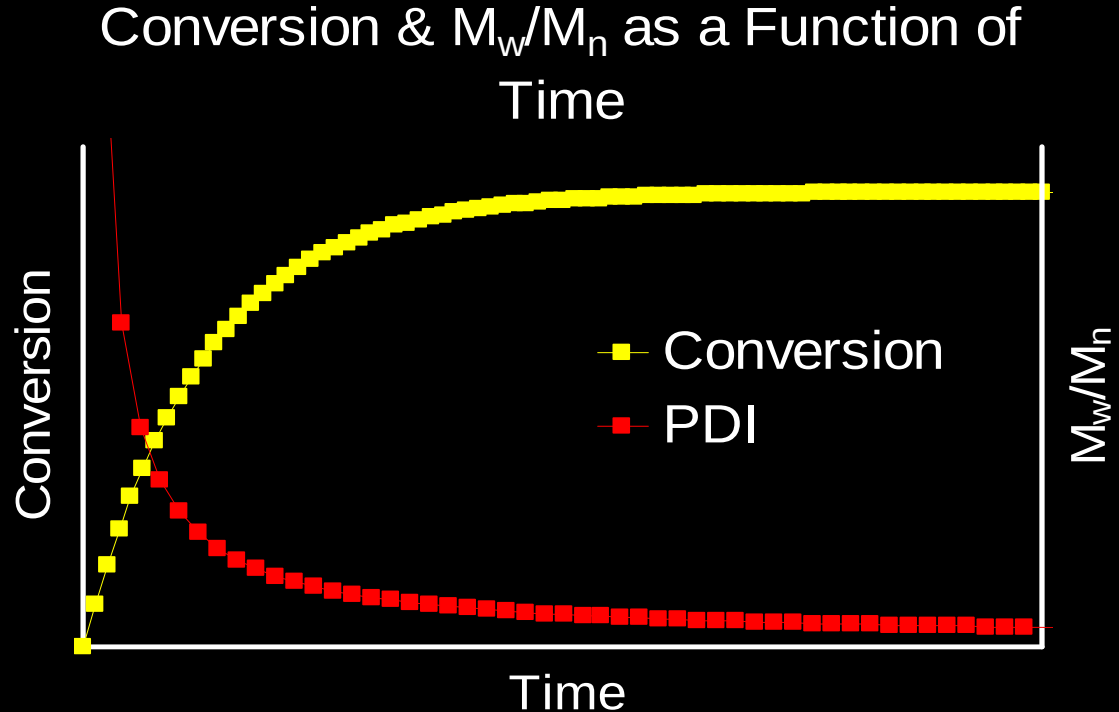
$$\text{Mn} = \frac{\text{g of monomer}}{\text{moles of initiator}}$$

The Poisson Distribution in Molecular Weight

Polymer Synthesis
CHEM 421

- The constraints imposed on a living polymer require that the polymer exhibit a Poisson distribution in molecular weight.*


$$\frac{DP_w}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n}$$

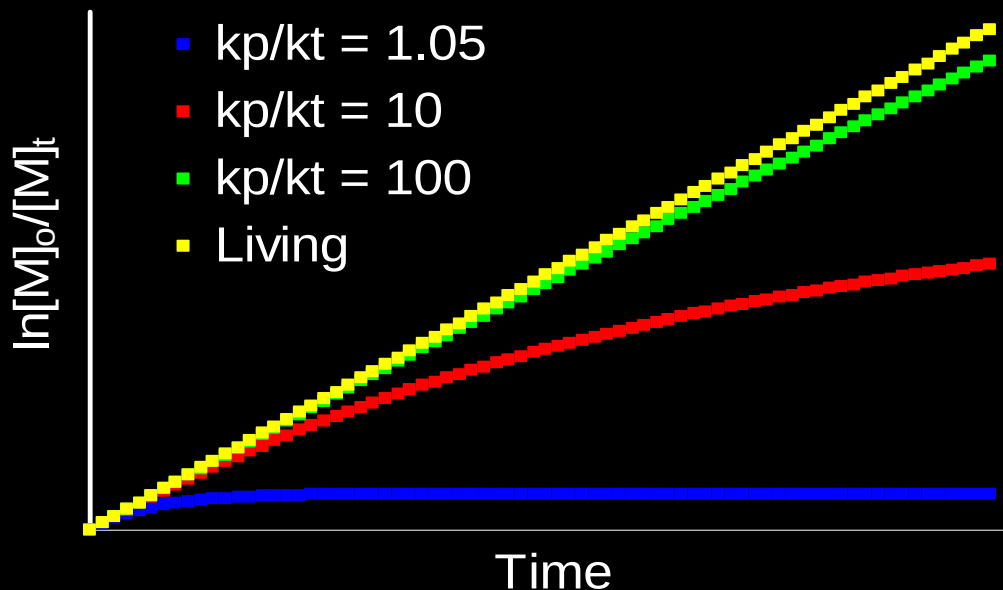


Scale of “Livingness”

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Conversion should be linear with time in semi-logrithmic coordinates
 - Deceleration indicates termination or deactivation of catalyst.

$\ln[M]_0/[M]$ vs. Time

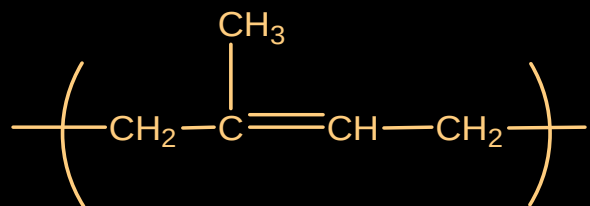


- When chain termination cannot be completely suppressed ($k_t > 0$):
 - deviation from living behavior becomes more pronounced with time
 - The degree to which a reaction deviates at time, t , is proportional to the ratio of the rate of propagation to termination.

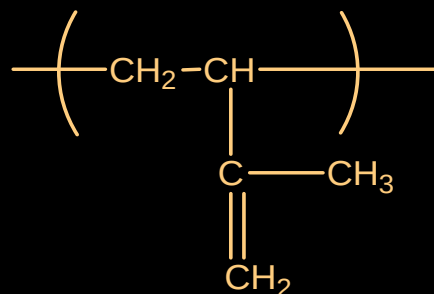
Microstructure of Dienes

Polymer Synthesis
CHEM 421

→ Four different microstructures in polyisoprene

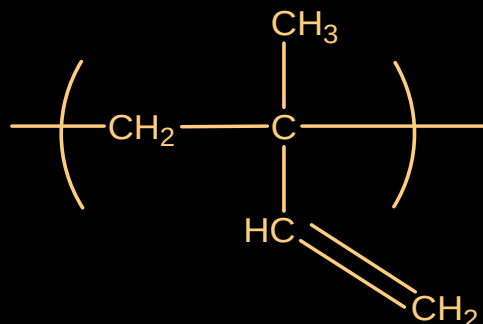


1-4 isomer
cis/trans



3-4 isomer

cis-1,4 favored in
hydrocarbon solvents



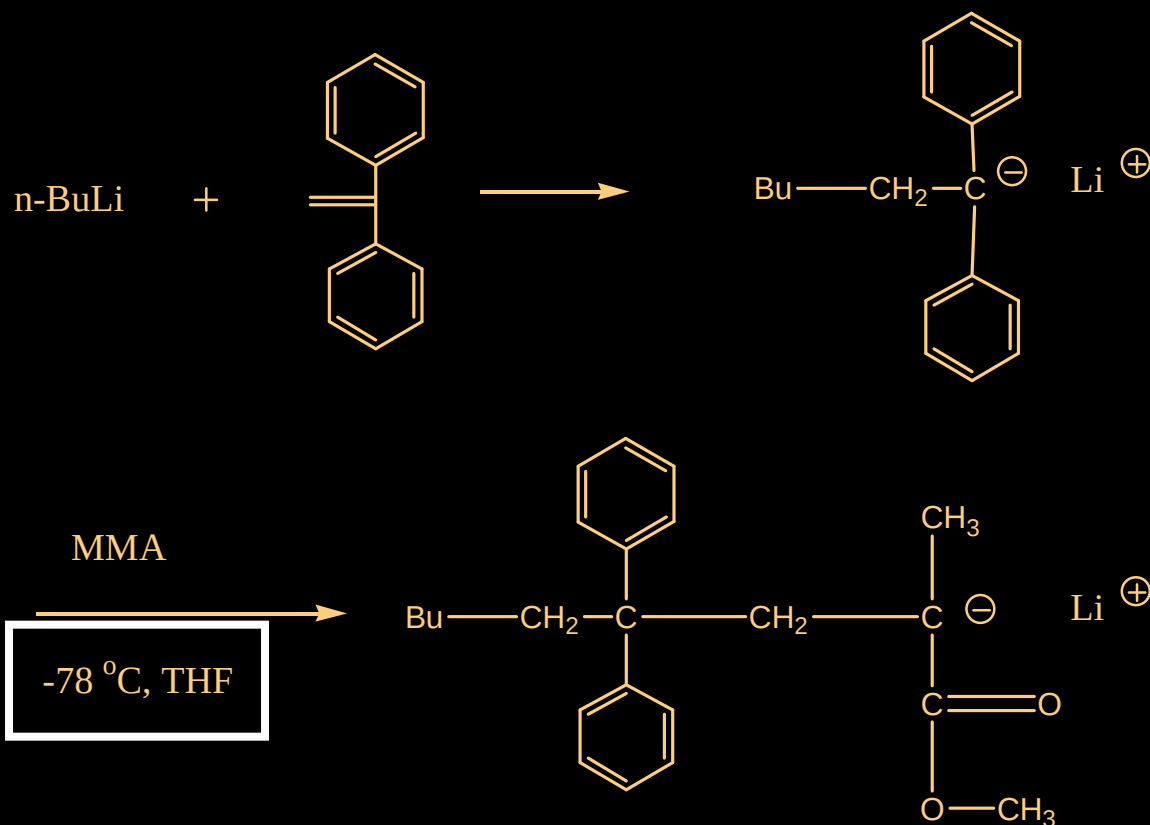
1-2 isomer

PMMA via Living Pzn

Polymer Synthesis
CHEM 421

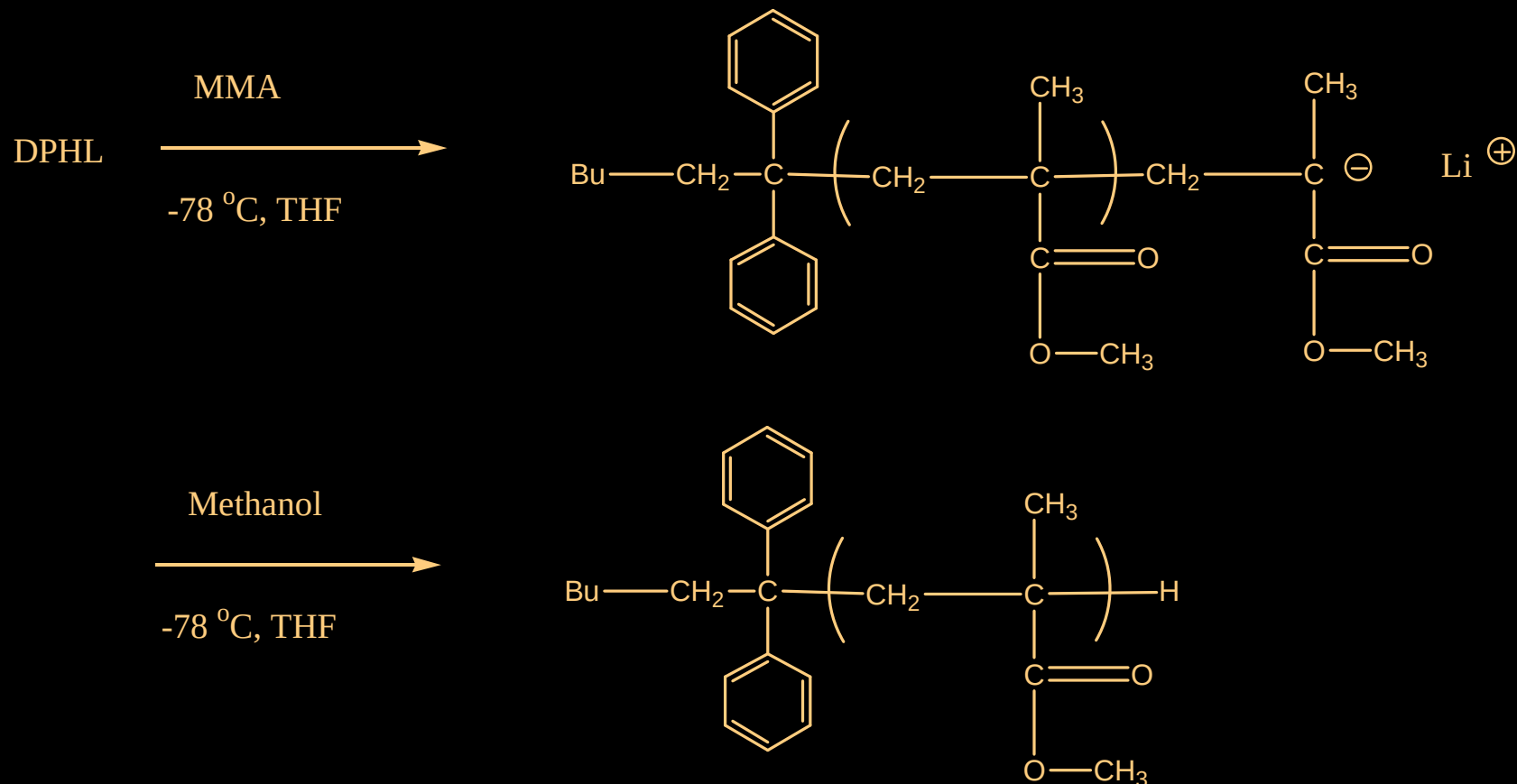
PMMA homopolymer

- Can not use BuLi directly
- Make new initiator (use 1,1-diphenylethylene)



PMMA via Living Pzn

Polymer Synthesis
CHEM 421

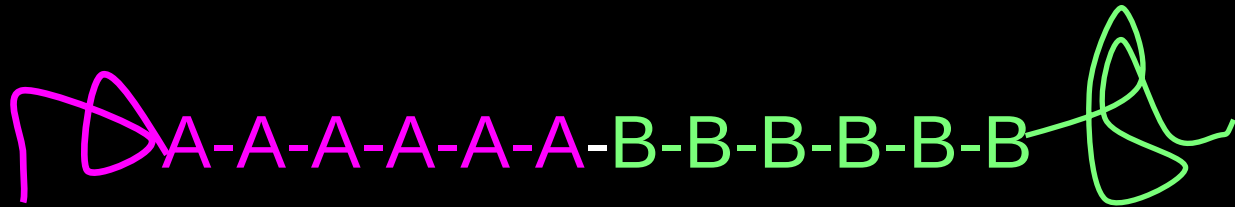


Block Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

- **Definition:** Macromolecules consisting of homogenous segments made from different monomers (usually two or three different monomers).

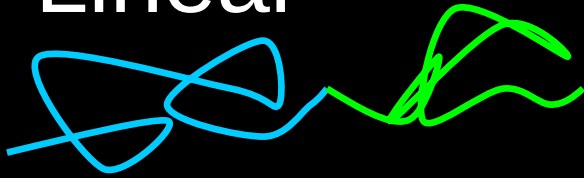
Ex.



Some Basic Diblock Copolymer Architectures

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Linear



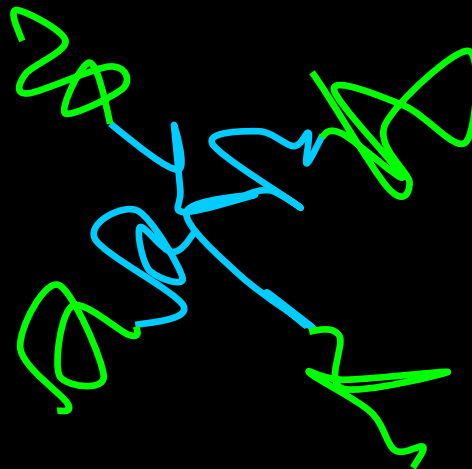
Ex. PS-b-PI

Graft



Ex: PS-g-PI

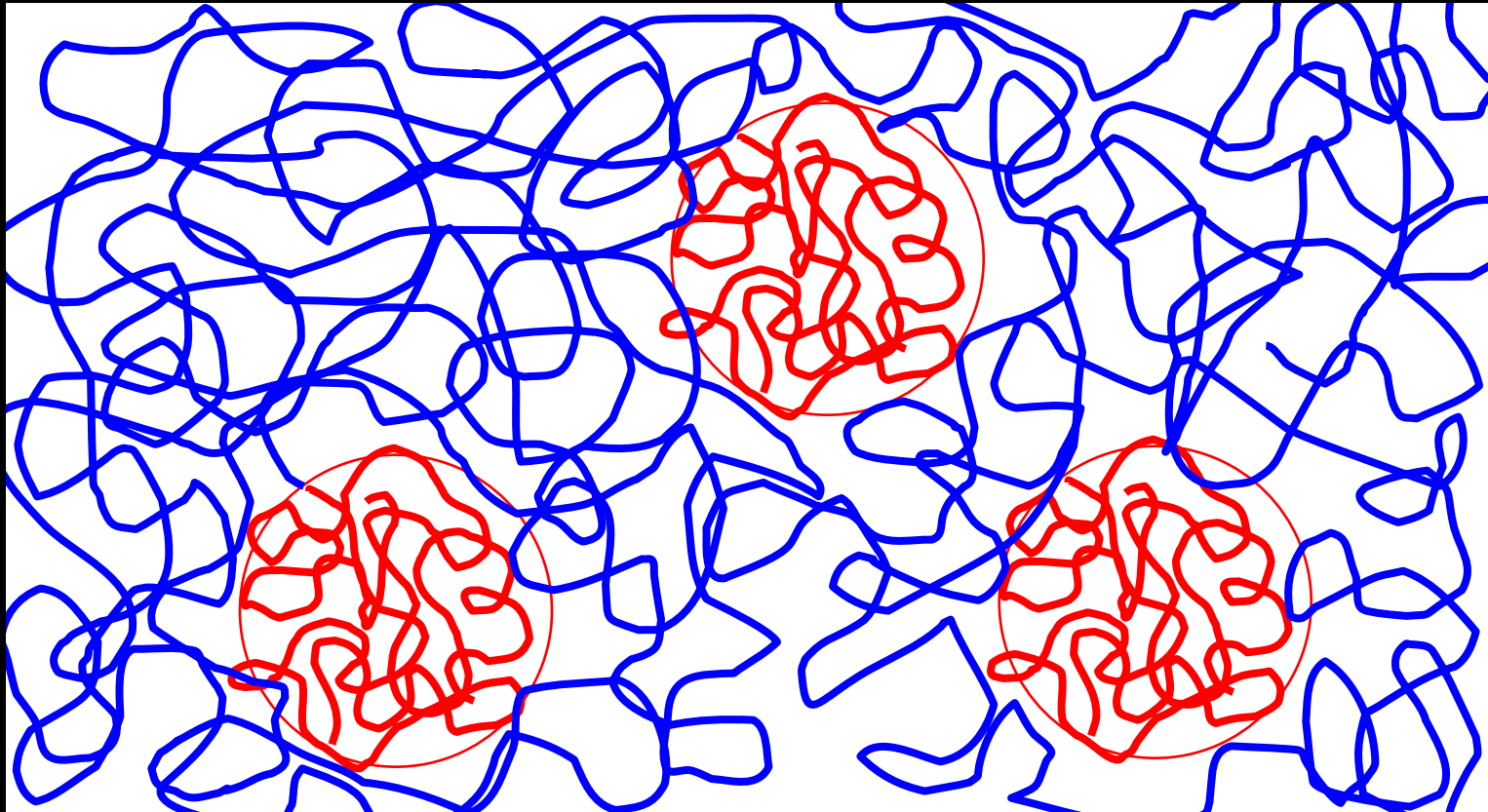
Star



Microphase Separation

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Most polymers are immiscible

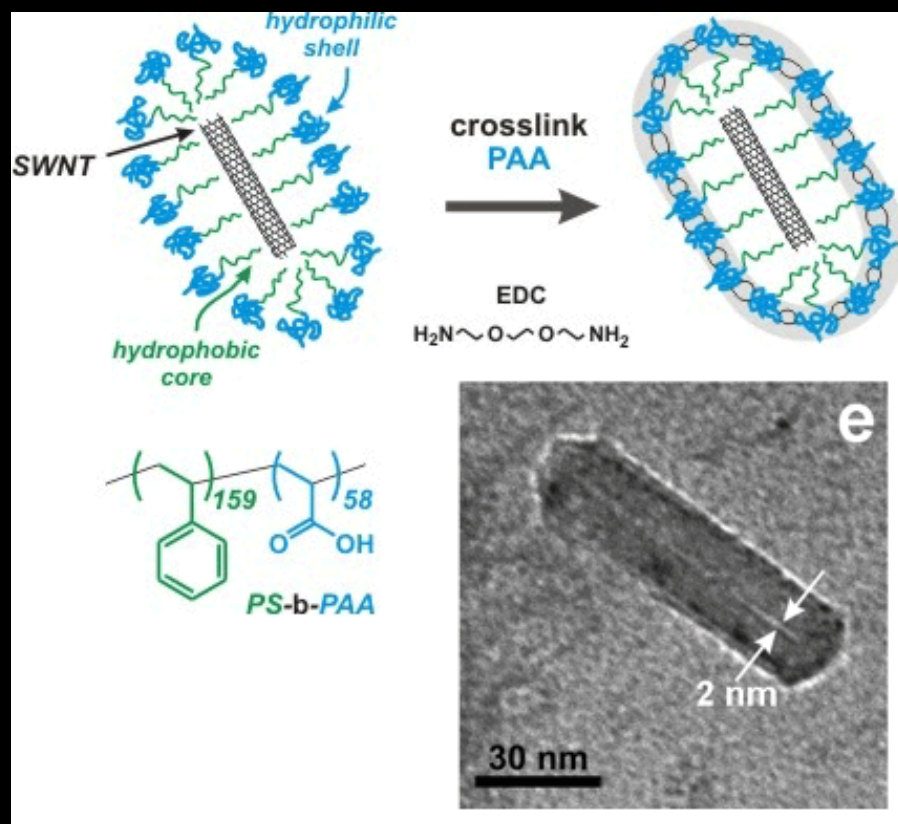


Block Copolymer Uses

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Block copolymers are used as elastomers, stabilizers, emulsifiers, compatibilizers, etc.

Ex. PS-*b*-PAA has been used to stabilize Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT) and prevent their aggregation.

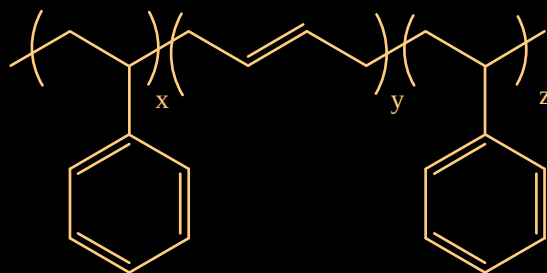


Block Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

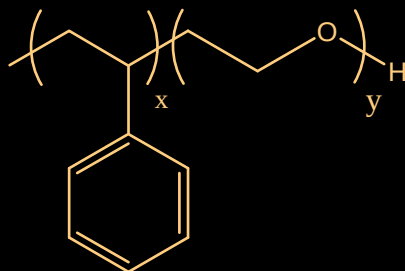
1) A-B diblock or A-B-A triblock w/ styrene butadiene

- same pKa, same reactivity; no problem
- any order of addition, can cross over back & forth



2) ethylene oxide/styrene copolymers

- styrene pKa= 42
- epoxide pKa= 16-18
- cross over from ethylene oxide not possible

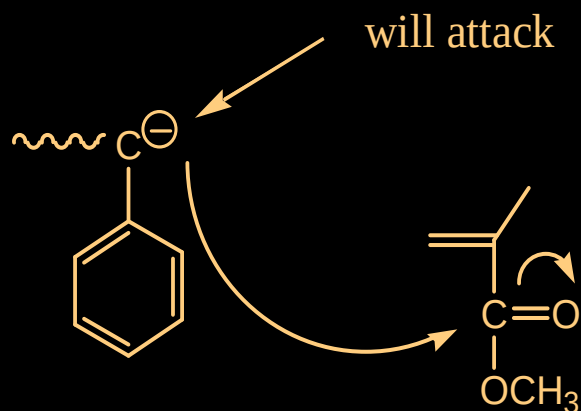


Block Copolymers

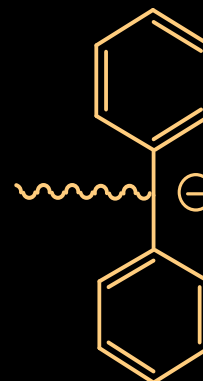
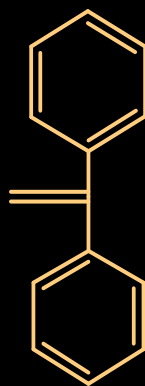
Polymer Synthesis
CHEM 421

3) Styrene & MMA

- Styrene
- Then MMA but! can't do sequential addition



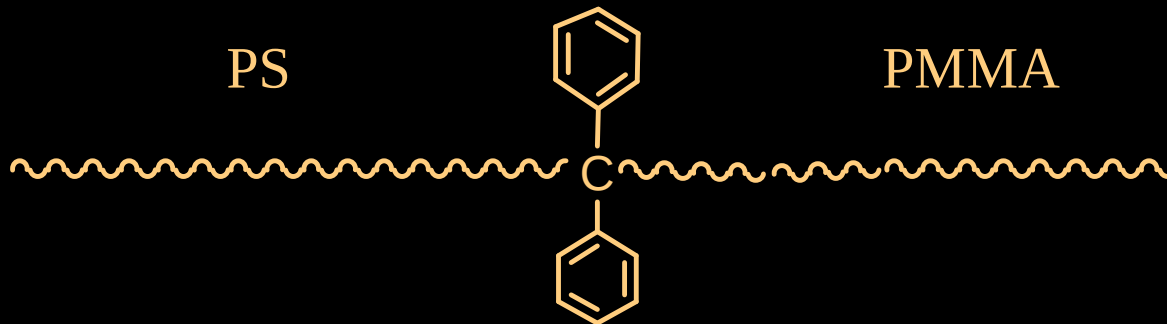
so use 1,1-diphenylethylene



Styrene-MMA Block Copolymers

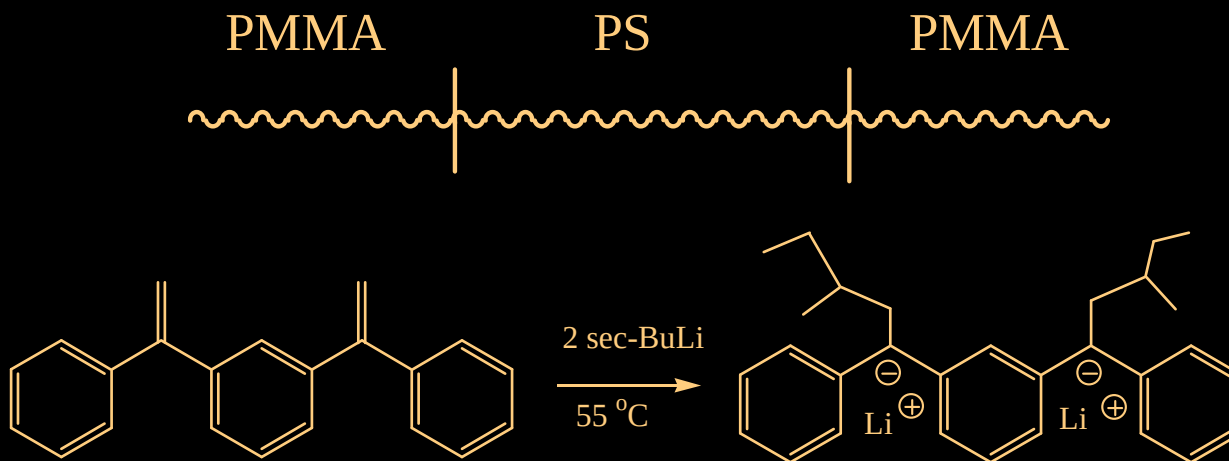
Polymer Synthesis
CHEM 421

- 1) Styrene
- 2) cap w/ 1,1-diphenylethylene (DPE)
- 3) MMA @ -78°C , THF

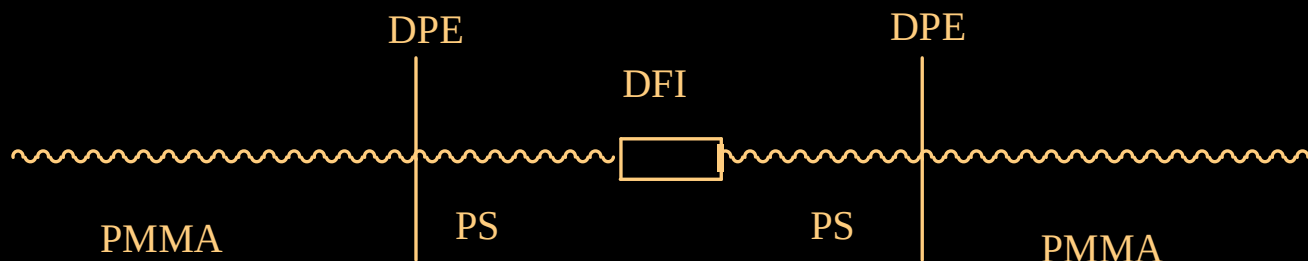


PMMA-PS-PMMA

Polymer Synthesis
CHEM 421

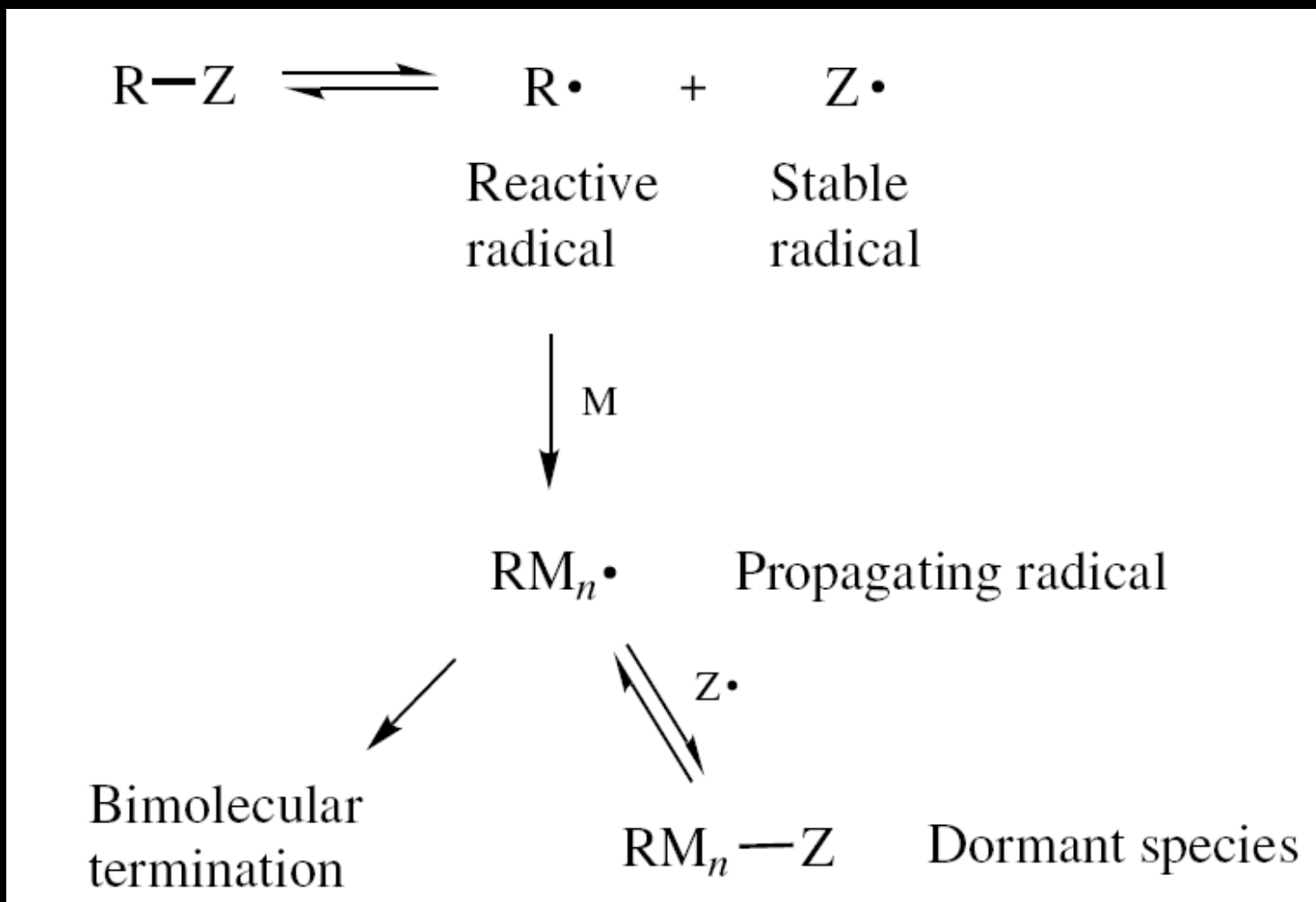


- 1) DFI to initiate styrene
- 2) Diphenyl ethylene to initiate MMA segment
- 3) Add MMA



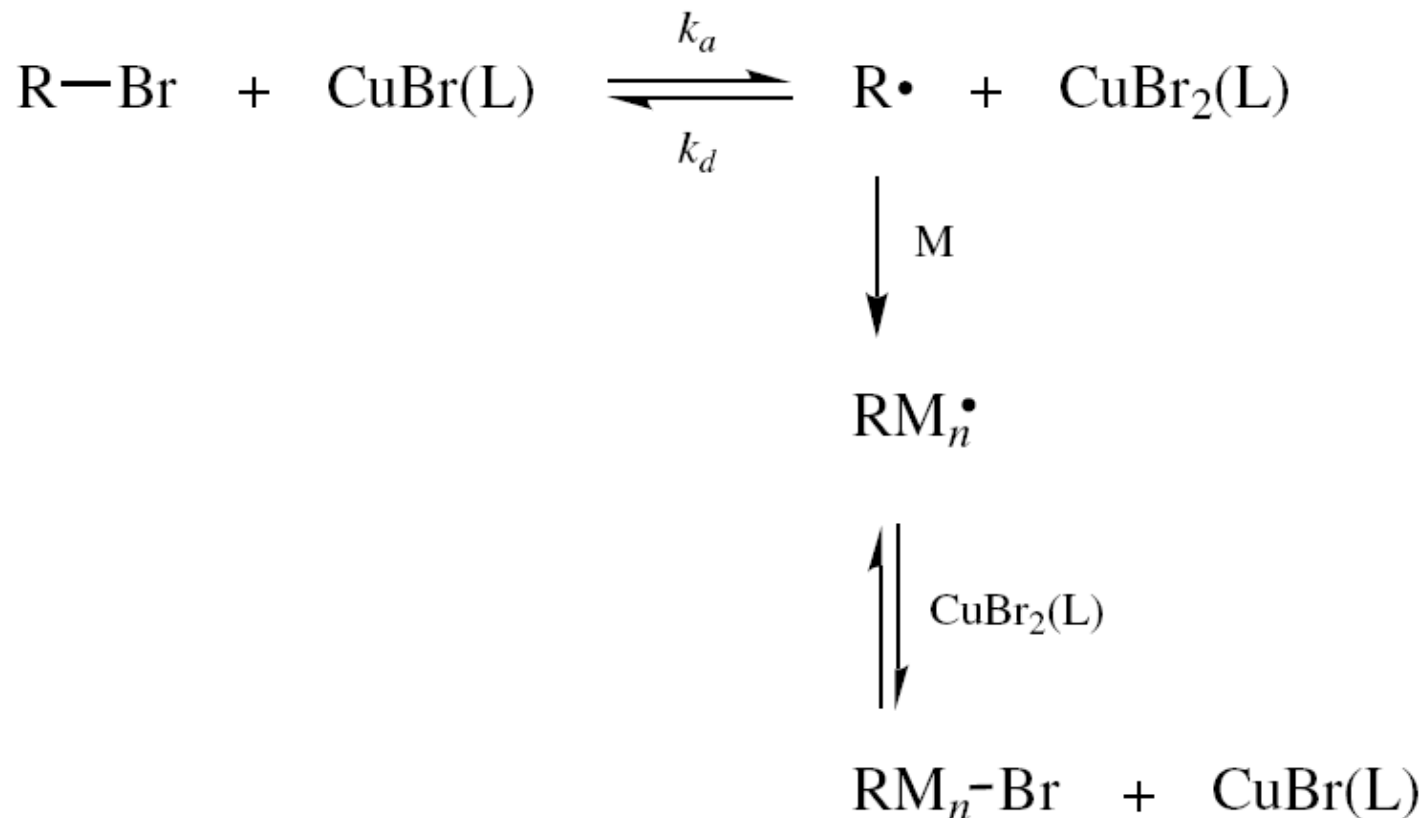
Living Radical Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

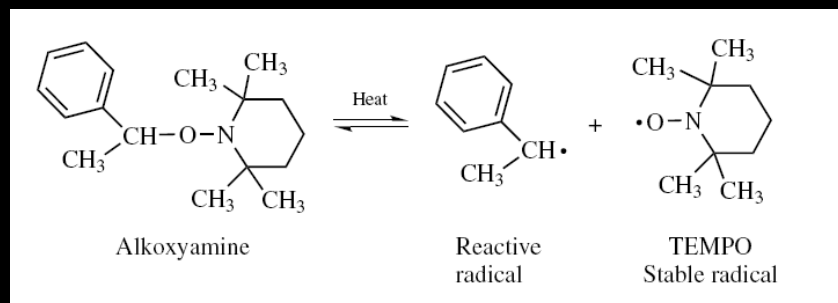
Polymer Synthesis
CHEM 421



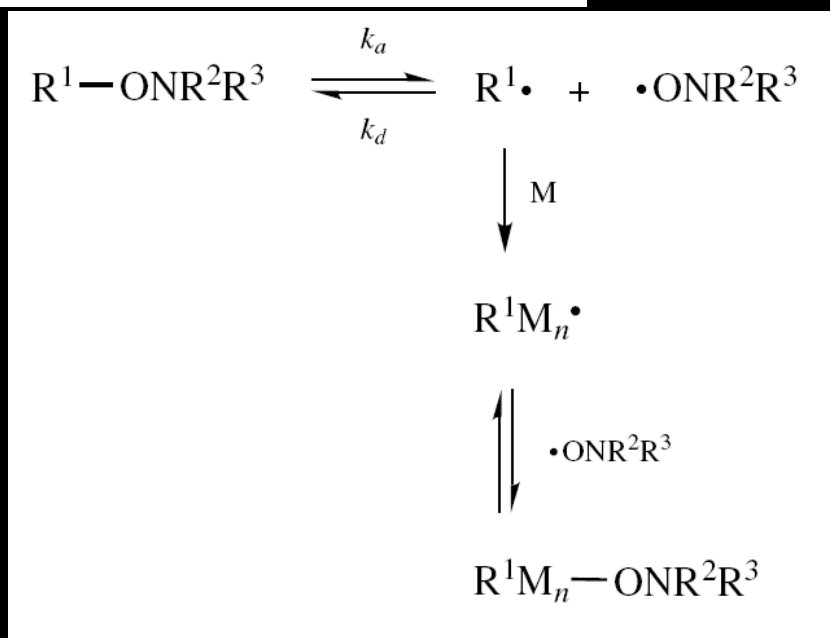
- Radical was formed differently
- **Reversible** chain termination

Stable Free-Radical Polymerization (SFRP)

Polymer Synthesis
CHEM 421



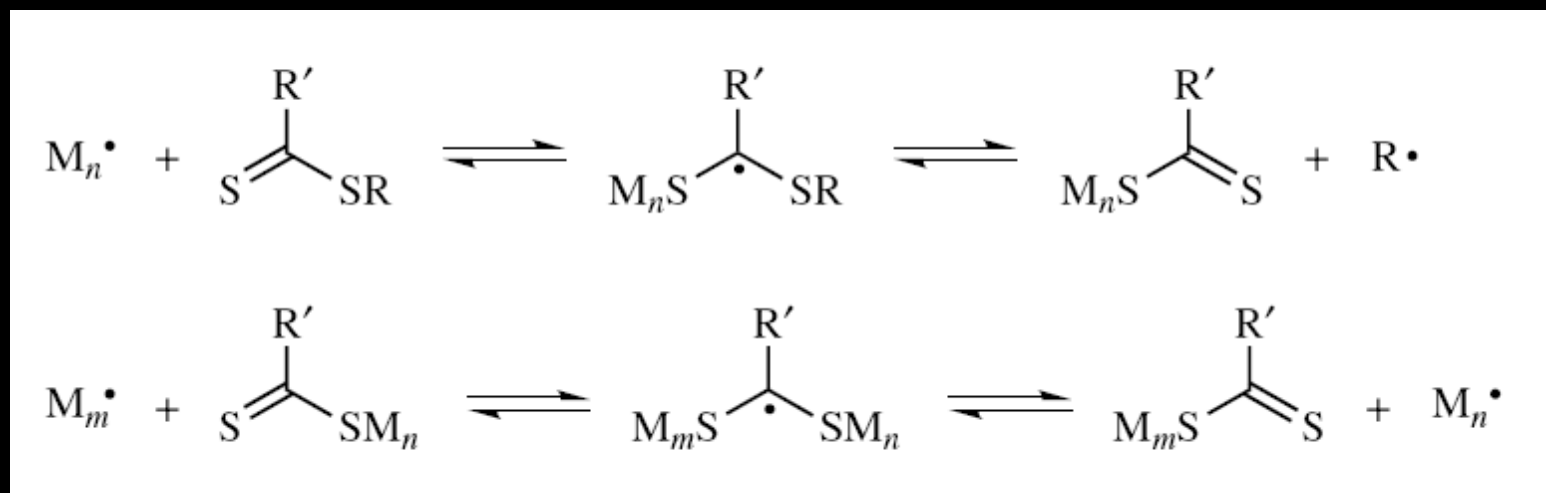
2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl
(TEMPO)



- Radical was formed differently
- **Reversible** chain termination

Radical Addition-Fragmentation Transfer (RAFT)

Polymer Synthesis
CHEM 421



- Normal radical initiators (AIBN, etc.)
- **Reversible** chain transfer!

上课时间：

(1) 星期三 晚上8:20-9:55

(2) 星期五 下午2:50-4:25



第六章 开环聚合 (Ring Opening Polymerization)

6.1 开环聚合概述

- 一、开环聚合的特点
- 二、环状单体的种类及其聚合能力

• 6.2 环醚的开环聚合

- 一、概述
- 二、环氧化合物的开环聚合
- 三、四元环醚的开环聚合
- 四、五元环醚四氢呋喃的开环聚合

- 6.3 环缩醛的开环聚合

- 一、概述
- 二、三聚甲醛的开环聚合
- 三、三聚甲醛的共聚

- 6.4 环酰胺的开环聚合

- 一、概述
- 二、环酰胺的水解聚合
- 三、环酰胺的阴离子开环聚合

Polymer Synthesis

CHEM 421

Tm
181

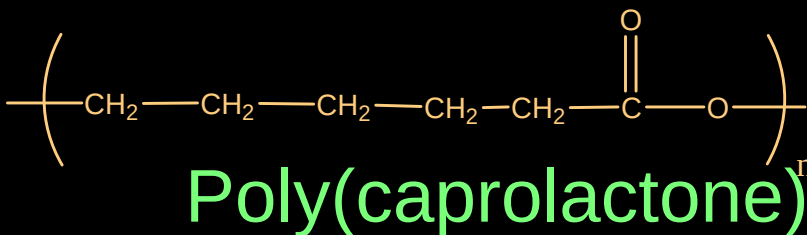
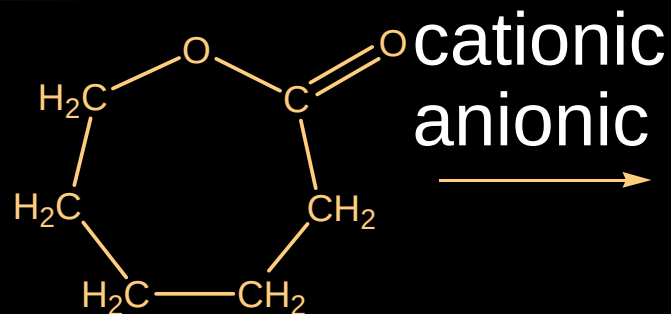
66

(57)

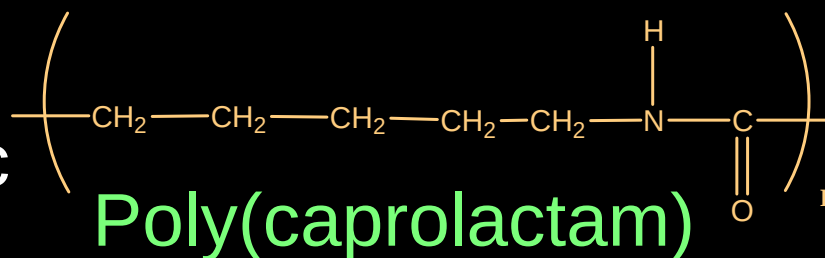
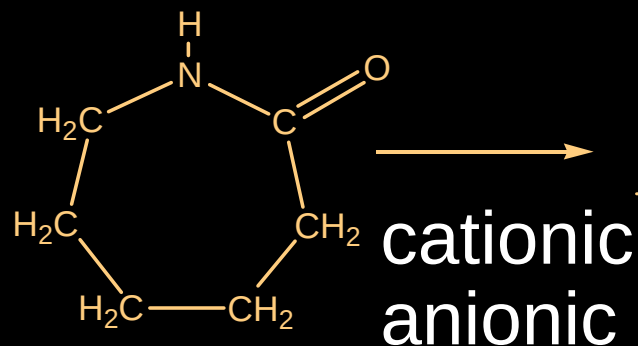
PTMO

Commercially Important ROP

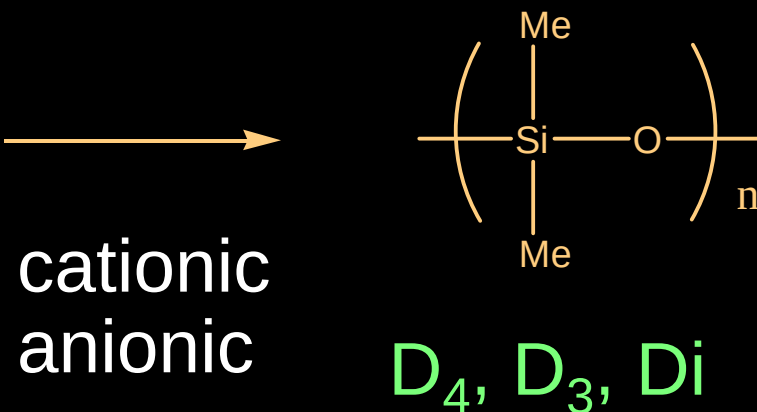
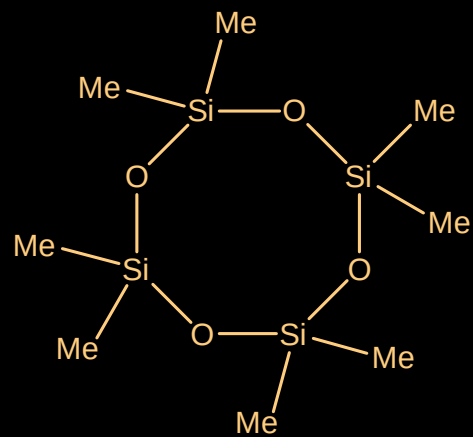
Polymer Synthesis
CHEM 421



<u>T_g</u>	<u>T_m</u>
-60	67



53	230
----	-----



-124	-50
------	-----

Polymer Synthesis

CHEM 421



linear

- $$K_{eq} = k_p / k_{dp} = 1 / [\text{Monomer}]_e$$

$$\Delta G = - R T \ln K_{eq} = R T \ln [M]_e$$

开环聚合的单体聚合活性

开环聚合的活性：热力学+动力学

热力学： $\Delta G^\circ_{1c} = \Delta H^\circ_{1c} - T\Delta S^\circ_{1c} (25^\circ \text{C}, 1\text{atm})$

环烷烃开环聚合热力学参数

(CH ₂) _n 中n值	$-\Delta H_{1c} \text{ KJ/mol}$	$-\Delta S_{1c} \text{ J/mol}$	$-\Delta G_{1c}, \text{KJ/mol}$
3	113.0	69.1	92.5
4	105.1	55.4	90.0
5	21.8	42.7	9.2
6	-2.9	10.5	-5.9
7	21.4	15.9	16.3
8	34.8	3.3	34.3

除六元环外，环烷烃聚合反应都是热力学有利的。

可见除环己烷外，其余环烷烃的开环聚合的 ΔG 均小于0，反应在热力学上都是可行的，其热力学可行性顺序为：

三元环, 四元环 > 八元环 > 五元环, 七元环

如只从热力学因素考虑，除环己烷外，其余环烷烃的开环聚合都是可行的。可事实上只有环张力很大的环丙烷和环丁烷可以开环聚合，但通常也只能得到低聚物，这主要是**动力学上的原因**。

环烷烃的键极性小，不易受引发活性种进攻而开环。而杂环化合物中的杂原子易受引发活性种进攻并引发开环，在动力学上比环烷烃更有利于开环聚合。

3, 4元环	ΔH_{1c}	决定 角张力
5, 6元环	ΔS_{1c}	重叠构象张力
>7, 8元环	$\Delta H_{1c} \Delta S_{1c}$	跨环张力

Ring Strain of Cycloalkanes

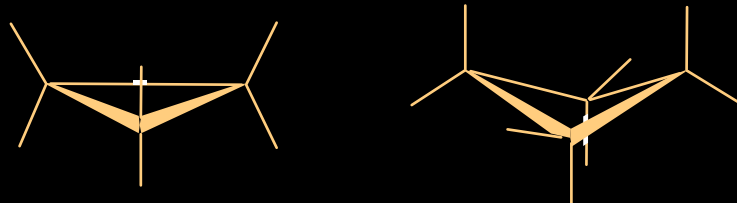
Polymer Synthesis
CHEM 421

CYCLOALKANE	(kcal/mole)	(kJ/mole)
Cyclopropane	27.6	115
Cyclobutane	26.4	110
Cyclopentane	6.5	27
Cyclohexane	0.0	0
Cycloheptane	6.4	27
Cyclooctane	10.0	42
Cyclononane	12.9	54
Cyclodecane	12.0	50
Cyclopentadecane	1.5	6

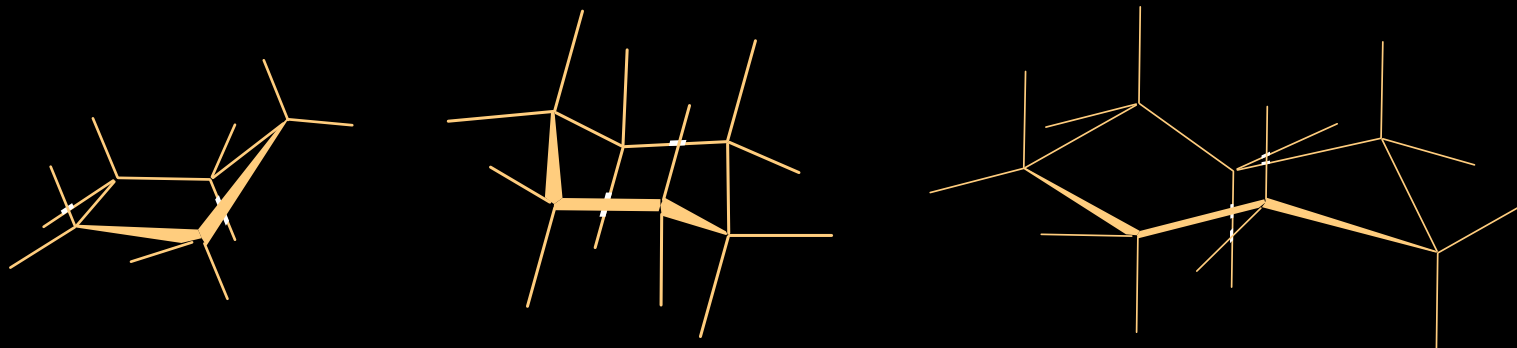
Ring Strain

Polymer Synthesis
CHEM 421

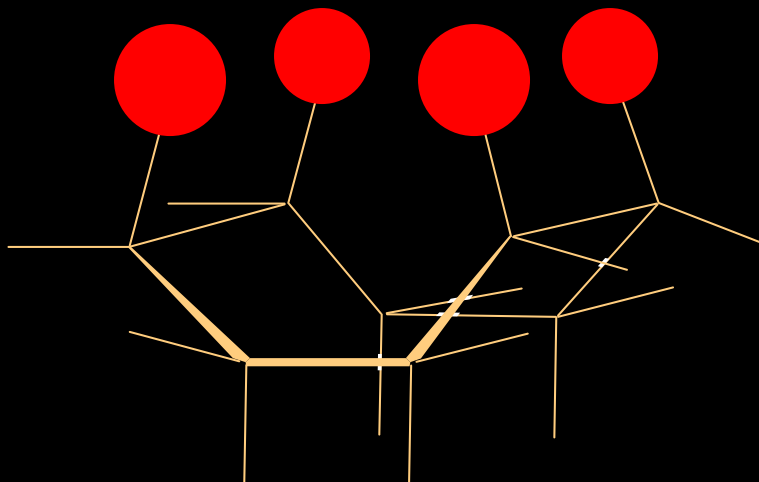
Ring Size
3,4



5,6,7



8



Free Energy $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

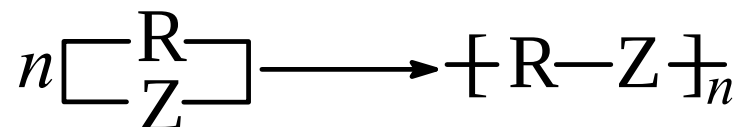
Polymer Synthesis
CHEM 421

# atoms in Ring	ΔH	ΔS	ΔG	$[M]_e$	ext. of pzn @ Equil
3,4					

6.1 开环聚合(ROP)概述

目前，工业生产中大多数的高分子化合物是通过连锁聚合和逐步聚合而制得的，但由开环聚合合成的高分子化合物也为数不少，所以开环聚合同样是很重要的一种聚合反应。

- 开环聚合是指具有环状结构的单体经引发聚合，将环打开形成高分子化合物的一类聚合反应。
- 开环聚合反应简式可表示如下



在环状单体中，R为烷基，Z为杂原子O，S，N，P，Si或-CONH，-COO-，-CH=CH-基团等。

绝大多数环状单体的开环聚合是按离子型聚合机理进行的，有少数环状单体的开环聚合是按水解聚合机理进行的。

6.1 开环聚合概述

• 一、开环聚合的特征

- 开环聚合既不同于连锁聚合,也不同于逐步聚合,其特征为:

- 1. 聚合过程中只发生环的断裂,基团或者杂原子由分子内连接变为分子间连接,并没有新的化学键和新的基团产生。

- 2. 与连锁聚合相比较

- 连锁聚合的推动力是化学键键型的改变,虽然大多数环状单体是按离子型聚合机理进行的,但开环聚合的推动力是单体的环张力,这一点与连锁聚合不同。

- 多数情况下,开环聚合所得的聚合物结构单元的化学组成与单体的化学组成完全相同,这一点与连锁聚合相同。

- 3. 与逐步聚合反应相比较

- 开环聚合虽然也是制备杂链聚合物的一种方法,但聚合过程中并无小分子缩出。

- 开环聚合的推动力是单体的环张力,聚合条件比较温和,而逐步聚合的推动力是官能团性质的改变,聚合条件比较苛刻。

- 所以,用缩聚难以合成的聚合物,用开环聚合较易合成。

6.1 开环聚合概述

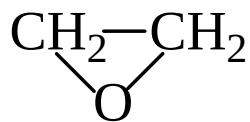
- 开环聚合所得的聚合物中，其基团是单体分子中固有的；而逐步聚合所得到的聚合物中，其基团是在聚合反应中，单体分子间官能团的相互反应而形成的。
- 除此之外，开环聚合可自动地保持着官能团等当量，容易制得高相对分子质量的聚合物。
- 而缩聚反应只有在两种单体的官能团等当量时才能制得高相对分子质量的聚合物。
- 开环聚合所得的聚合物的相对分子质量随着时间的延长而增加，与逐步聚合反应相同。
- **二、环状单体的种类及其聚合能力**
- **环状单体的聚合能力与其结构有关。**
- 环烷烃的聚合能力较低。
- 环烷烃中的碳原子被杂原子如O、S、N取代后，则这些杂环化合物的聚合能力变大。
- 它们在适当的引发剂作用下可形成高分子化合物。

6.1 开环聚合概述

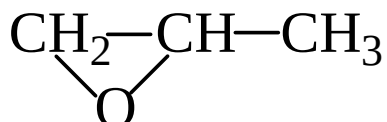
- 环中含一个杂原子的环状单体有环醚、环硫化合物和环亚胺等, 含有两个杂原子的有环缩醛, 含有一个杂原子和一个羰基的有环酯, 环酰胺和环脲等。

- 1. 环醚

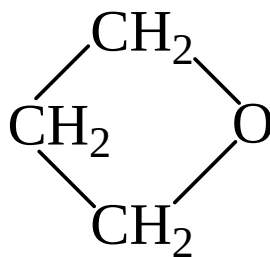
- 环中含有醚键-O-的环状化合物称为环醚。
- 三元环醚又称为环氧化合物或氧化乙烯。
- 如环氧乙烷又称为氧化乙烯。环氧丙烷又称为氧化丙烯。
- 开环聚合中, 对环醚的研究比较详细, 尤其是对三元环和五元环环醚研究得最多, 按环的大小, 环醚单体主要有以下几种:



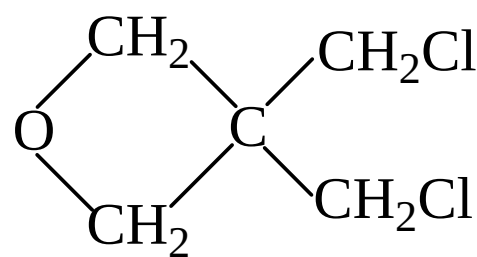
环氧乙烷



环氧丙烷

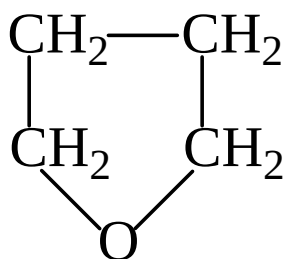


氧杂环丁烷

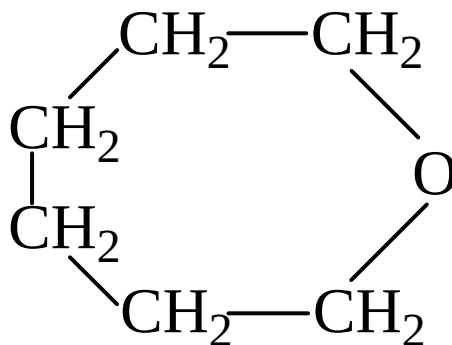


3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷

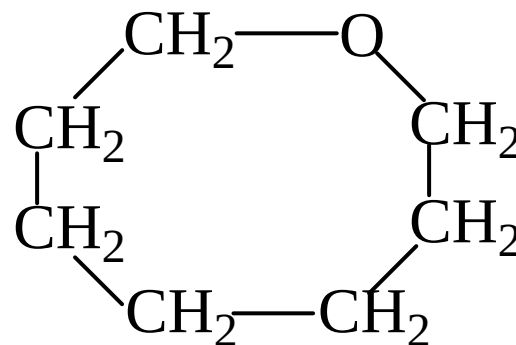
6.1 开环聚合概述



四氢呋喃



氧杂环庚烷

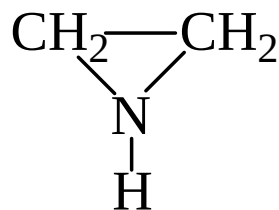


氧杂环辛烷

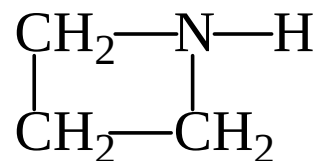
- 环氧化合物按引发剂不同可发生阳离子开环聚合、阴离子开环聚合和配位聚合；用配位聚合可得到结晶的高分子量聚合物。
- 2. 环亚胺和环硫化合物
- 环中含有亚胺基-NH-的环状化合物称为环亚胺，而环中含有-S-的环状化合物称为环硫化合物。
- 环亚胺中三元环亚胺称为吡丙啉或氮杂环丙烷，又称为乙撑亚胺。四元环亚胺称为吡丁啉或氮杂环丁烷。
- 环亚胺一般只能发生阳离子开环聚合。

6.1 开环聚合概述

环亚胺主要有以下两种：

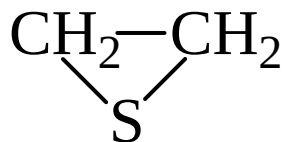


吡丙啶

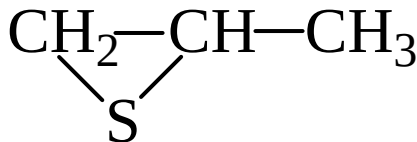


吡丁啶

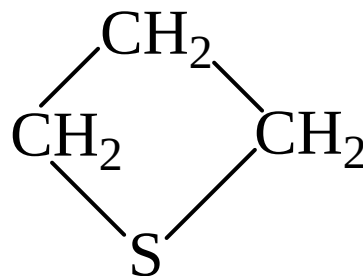
- 环硫化合物中,三元环环硫化合物称为硫化乙烯或噻丙环,四元环环硫化合物称为噻丁环。
- 三元环硫化合物可发生阳离子开环聚合,阴离子开环聚合和配位聚合。按配位聚合可得到立构规整性聚合物。
- 重要的环硫化合物主要有以下几种。



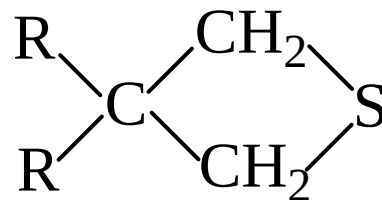
硫化乙烯
(噻丙环)



硫化丙烯
(甲基噻丙环)



噻丁环



3,3'-二烷基噻丁环

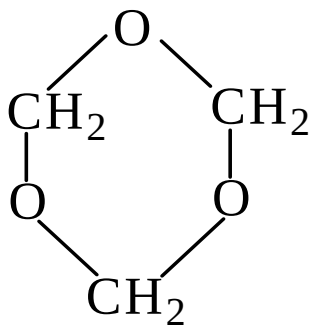
6.1 开环聚合概述

3. 环缩醛

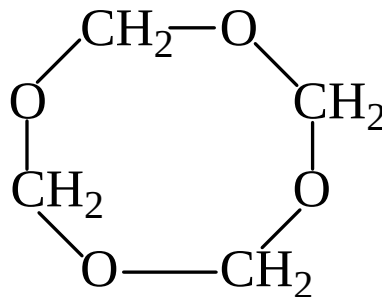
在环中含有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基团的环状化合物称为环缩醛。

环缩醛中有含三个或四个甲醛基团 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

三聚甲醛和四聚甲醛分别为甲醛的三聚体和四聚体。



三聚甲醛



四聚甲醛

环缩醛只能发生阳离子开环聚合而形成高聚物。

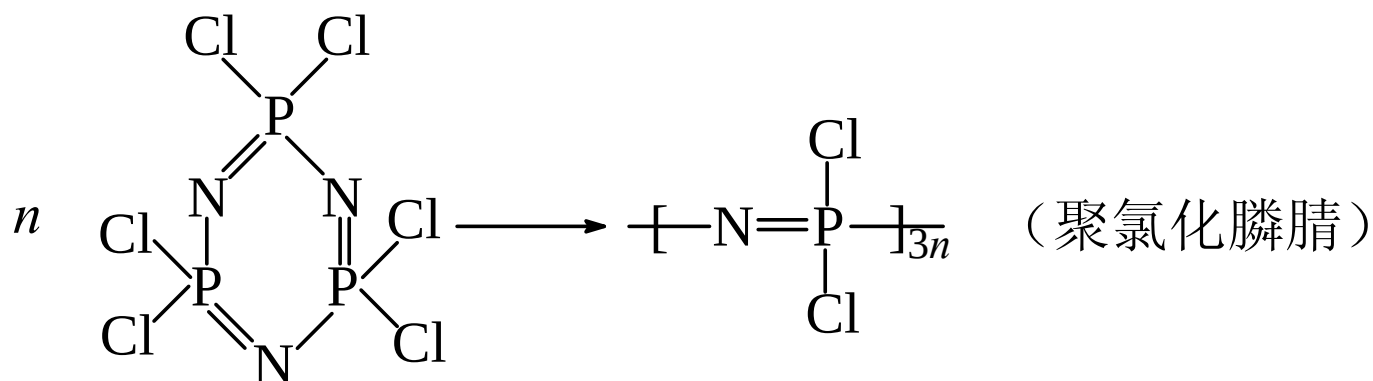
4. 内酯和内酰胺

在环中含有酯基 $-\text{COO}-$ 的环状化合物称为内酯或环酯。

在环中含有酰胺基 $-\text{CONH}-$ 的环状化合物称为内酰胺或环酰胺。

6.1 开环聚合概述

- 内酯中研究得最多的是 β -丙内酯和 ϵ -己内酯。
- 内酯可发生阳离子开环聚合,阴离子开环聚合和配位聚合。
- 内酰胺中己内酰胺研究得最多,工业上生产的尼龙-6即由己内酰胺单体开环聚合制备的。
- 内酰胺除可以发生阳离子开环聚合和阴离子开环聚合外,还可进行水解聚合。
- 工业上用水解聚合来生产尼龙-6合成纤维。
- 5. 含磷和氮的环状化合物
- 由 PCl_5 和 NH_3 制得的环状二氯化氮化磷的三聚体 $(\text{NPCl}_2)_3$ 加热到 230°C 以上发生开环聚合而形成线型高分子。

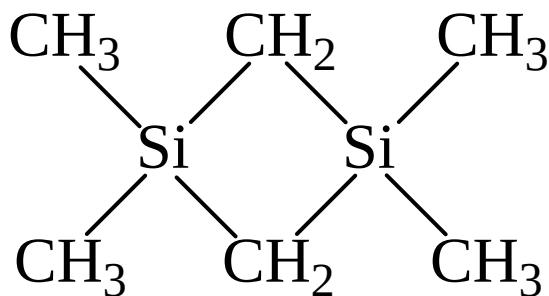


6.1 开环聚合概述

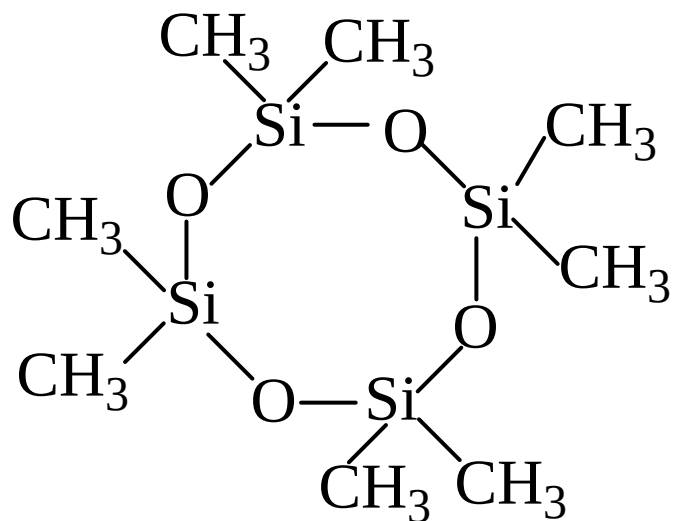
- 聚氯化磷腈是线型聚合物,它是一种弹性体,由于它不含碳原子,属于无机高分子,是一种阻燃型高分子化合物,这种无机高分子遇水不稳定而易水解,以致无使用价值,为了提高其稳定性已进行了大量的改进工作。

- 6. 含硅和氧的环状单体

- 含硅的环状化合物中主要有以下两种:



1,1',3,3',-四甲基-1.3-二硅环丁烷



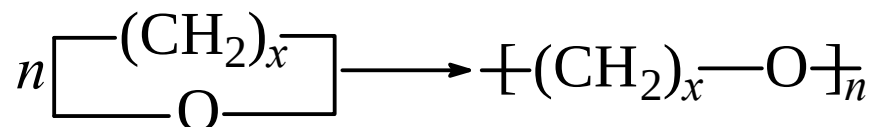
2,2',4,4',6,6',8,8'-八甲基-
2,4,6,8-四硅氧杂环辛烷(D4)

由D4为单体开环聚合制备的聚合物称为有机硅聚合物。

6.2 环醚的开环聚合

一、概述

环醚在开环聚合中是研究得最早且最多的一种单体,其聚合反应简式可表示为



- $x=2$ 的环醚称为环氧化合物在工业上已大量生产的有环氧乙烷(EO),环氧丙烷(PO)和环氧氯丙烷(ECH)。
- 用阳离子和阴离子开环聚合只能得到低相对分子质量的产物,用配位聚合则可得到高相对分子质量的结晶聚合物。
- EO用碱(NaOH)引发,制得相对分子质量在2万以下的称为聚乙二醇,有液态和腊状聚合物。
- 用Ca和Sr的碳酸盐或 $\text{ZnEt-H}_2\text{O}$ 引发EO聚合而制得的相对分子质量为几万~几百万的聚合物称为聚环氧乙烷(PEO)。

6.2 环醚的开环聚合

- PO在二元醇或三元醇存在下用碱引发聚合,可制得相对分子质量为几千且末端为羟基的低聚物。其为制造聚氨酯的原料。
- ECH的均聚物和ECH-EO的共聚物都是弹性体,具有良好的耐油性和耐热性,是一种特种橡胶,这些高聚物是用配位聚合制得的。
- $x=3$ 的衍生物3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷(BCMO)按阳离子开环聚合形成结晶的热塑性聚合物,称为氯化聚醚,具有良好的耐化学性能是一种工程塑料。
- $x=4$ 的四氢呋喃(THF)工业上用 FSO_3H 、发烟硫酸和醋酸酐-高氯酸来引发聚合,可制得相对分子质量为1000~3000的端羟基聚四氢呋喃(PTHF)。
- THF是阳离子开环聚合研究中较合适的一种单体,由于其增长活性中心具有适当的反应性和稳定性,且若选择适宜的引发剂,可不发生链终止,所以适合于引发机理和增长反应动力学研究。

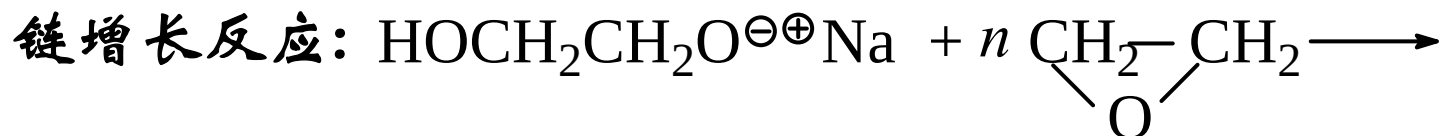
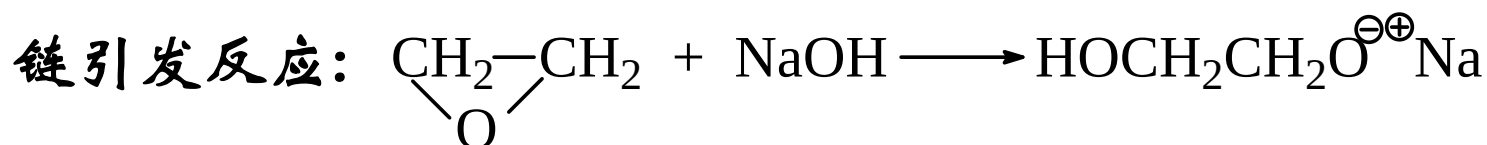
6.2 环醚的开环聚合

二、环氧化合物的开环聚合

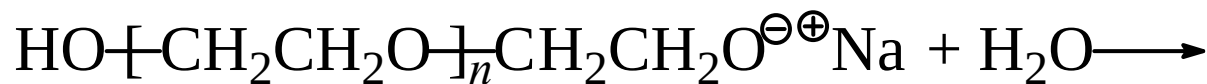
- 环氧化合物是指环氧乙烷(EO),环氧丙烷(PO)和环氧氯丙烷(ECH)。
- 环氧化合物的阳离子开环聚合仅生成低相对分子质量的产物,且副反应很多。
- 环氧化合物可以用醇盐、氢氧化物和碳负离子来引发聚合,
- 用碱引发聚合可制得端羟基聚醚,目前工业上采用此法。
- 1. 环氧化合物阴离子开环聚合的基元反应
- 环氧化合物的阴离子开环聚合是在二元醇或三元醇存在下用醇盐和氢氧化物作引发剂来进行的。
- 醇(作为起始剂)通常用来溶解引发剂形成均相聚合体系,同时能明显的提高聚合反应的速率,这可能是因为均相体系增加了自由离子的浓度以及使紧密离子对转变为松对的缘故。

6.2 环醚的开环聚合

- (1) 环氧乙烷阴离子开环聚合的基元反应



链转移终止反应:



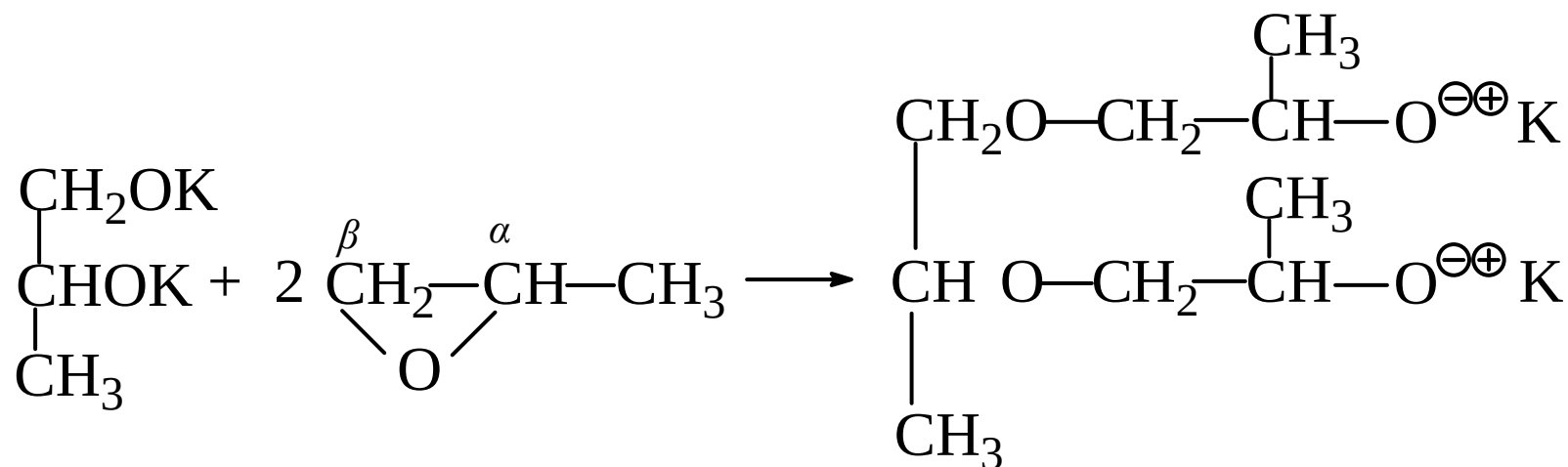
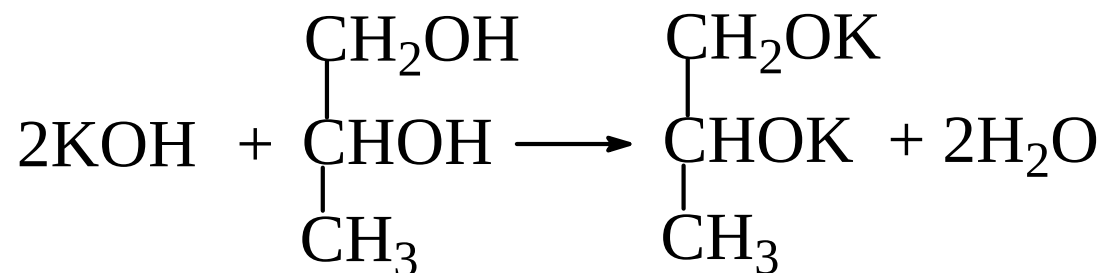
聚乙二醇



6.2 环醚的开环聚合

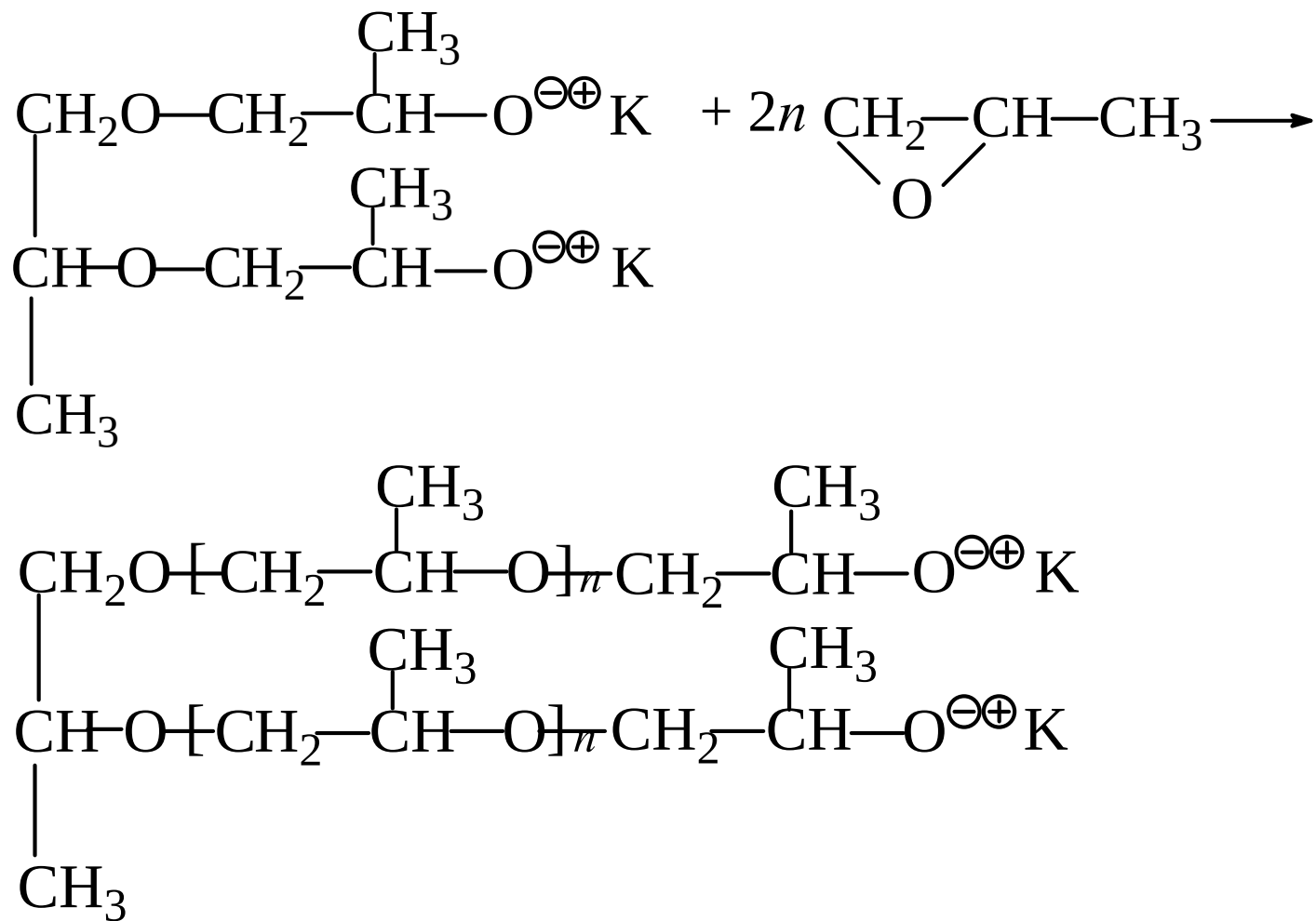
(2) 环氧丙烷阴离子开环聚合的基元反应

链引发反应:



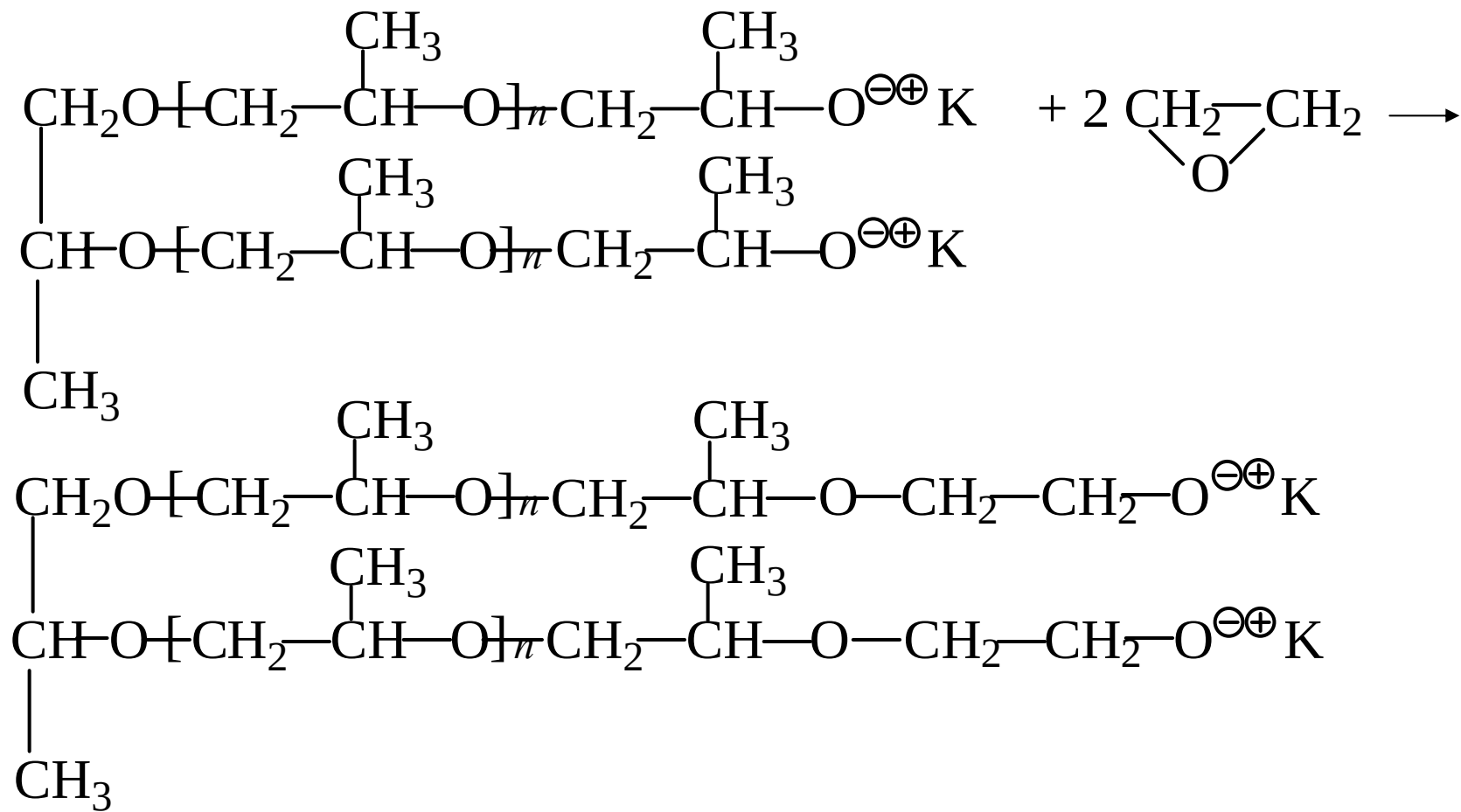
6.2 环醚的开环聚合

其链增长反应：



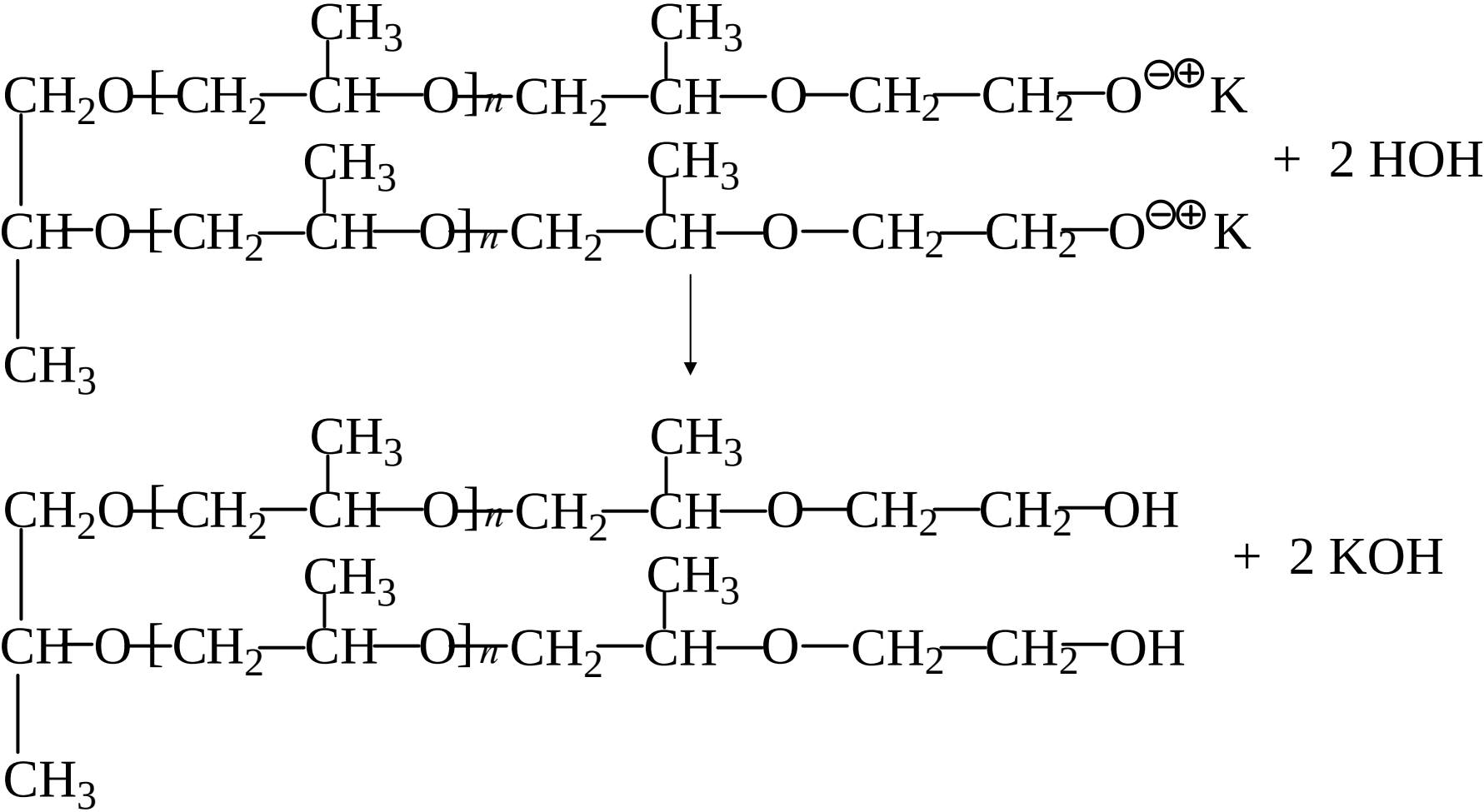
6.2 环醚的开环聚合

在聚合结束后加入少量环氧乙烷继续聚合, 以提高聚醚大分子末端伯羟基的含量。



6.2 环醚的开环聚合

链终止：

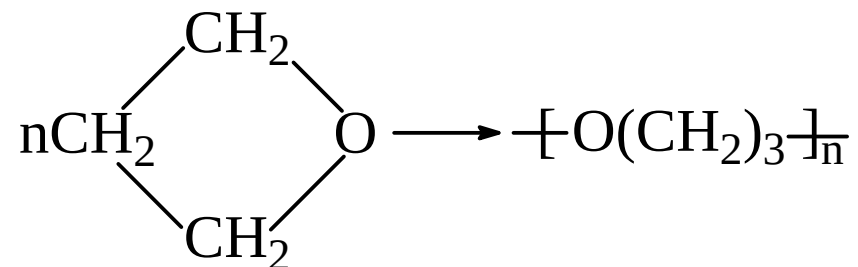


6.2 环醚的开环聚合

三、四元环醚的开环聚合

1. 氧杂环丁烷的开环聚合

四元环醚氧杂环丁烷具有较大的聚合能力,但只能发生阳离子开环聚合,其聚合反应简式可表示为:



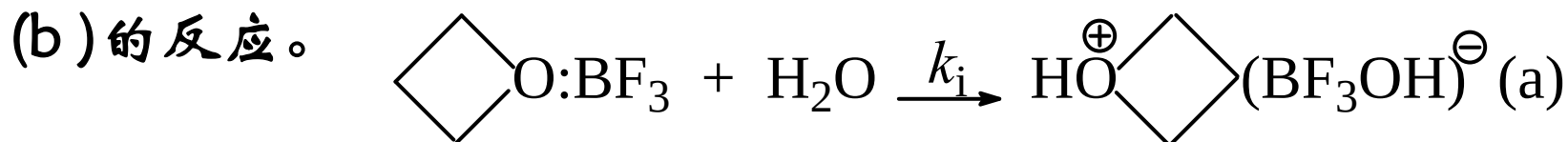
• (1) 阳离子开环聚合机理

用Lewis酸如 BF_3 为引发剂,以 H_2O 为共引发剂,聚合的全过程也分为链引发、链增长、链转移、链终止等四个基元反应。

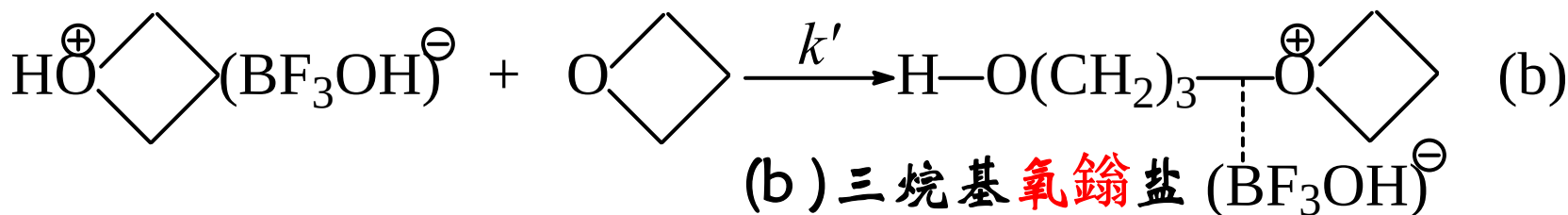
6.2 环醚的开环聚合

① 链引发:

链引发反应是单体与引发剂和共引发剂形成三烷基**氧鎓**盐

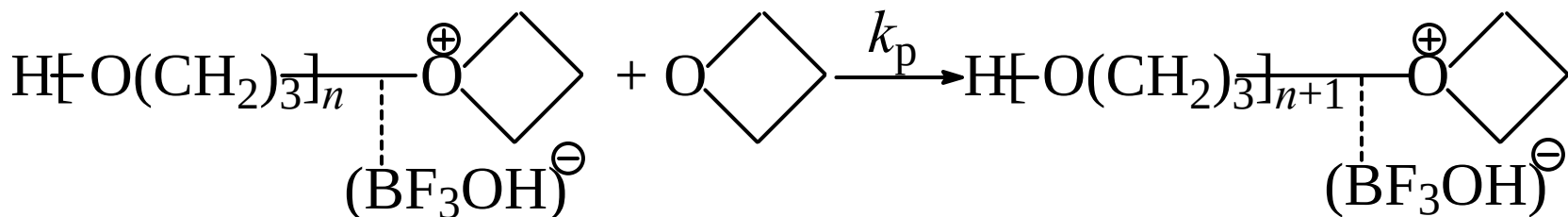


(a) 二烷基**氧鎓**离子



② 链增长

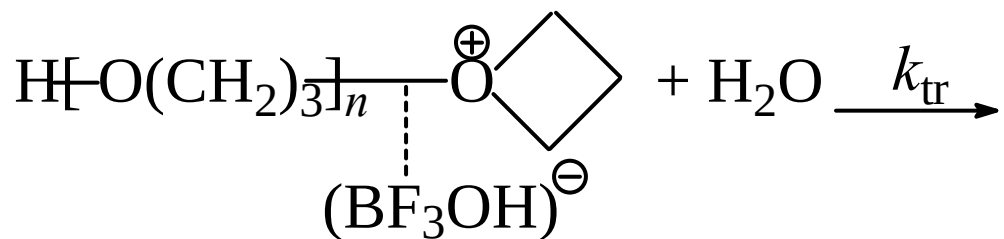
链增长反应是三烷基**氧鎓**盐与单体加形成含多个结构单元的活性增长链的反应；



6.2 环醚的开环聚合

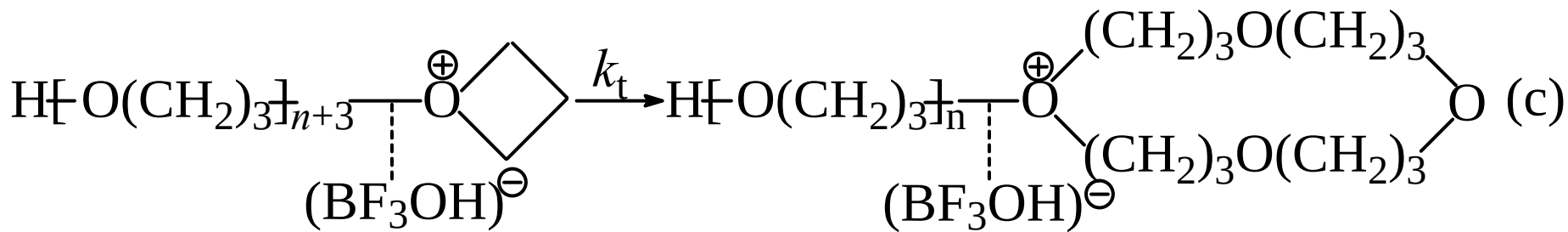
③ 链转移

链转移反应是活性增长链与水或质子性化合物的反应，通过链转移反应，活性增长链终止为聚合物大分子，同时引发剂再生；



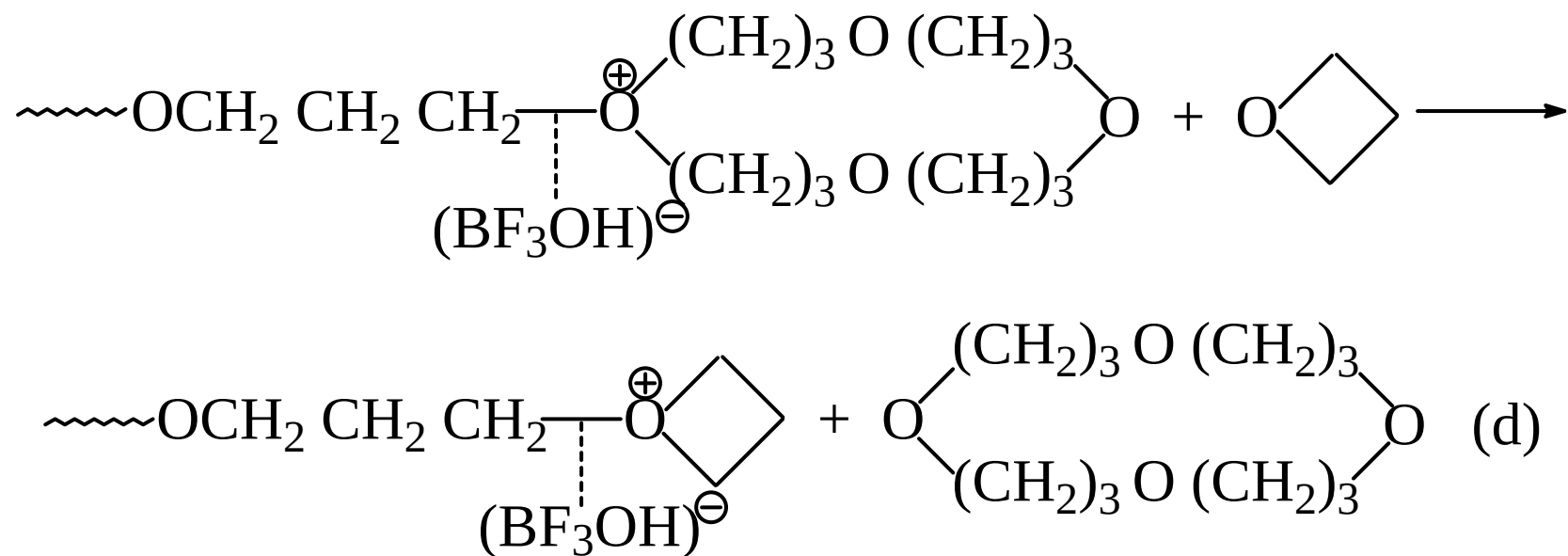
④ 链终止

通过形成无张力的16元环**氧鎗**离子而链终止。



6.2 环醚的开环聚合

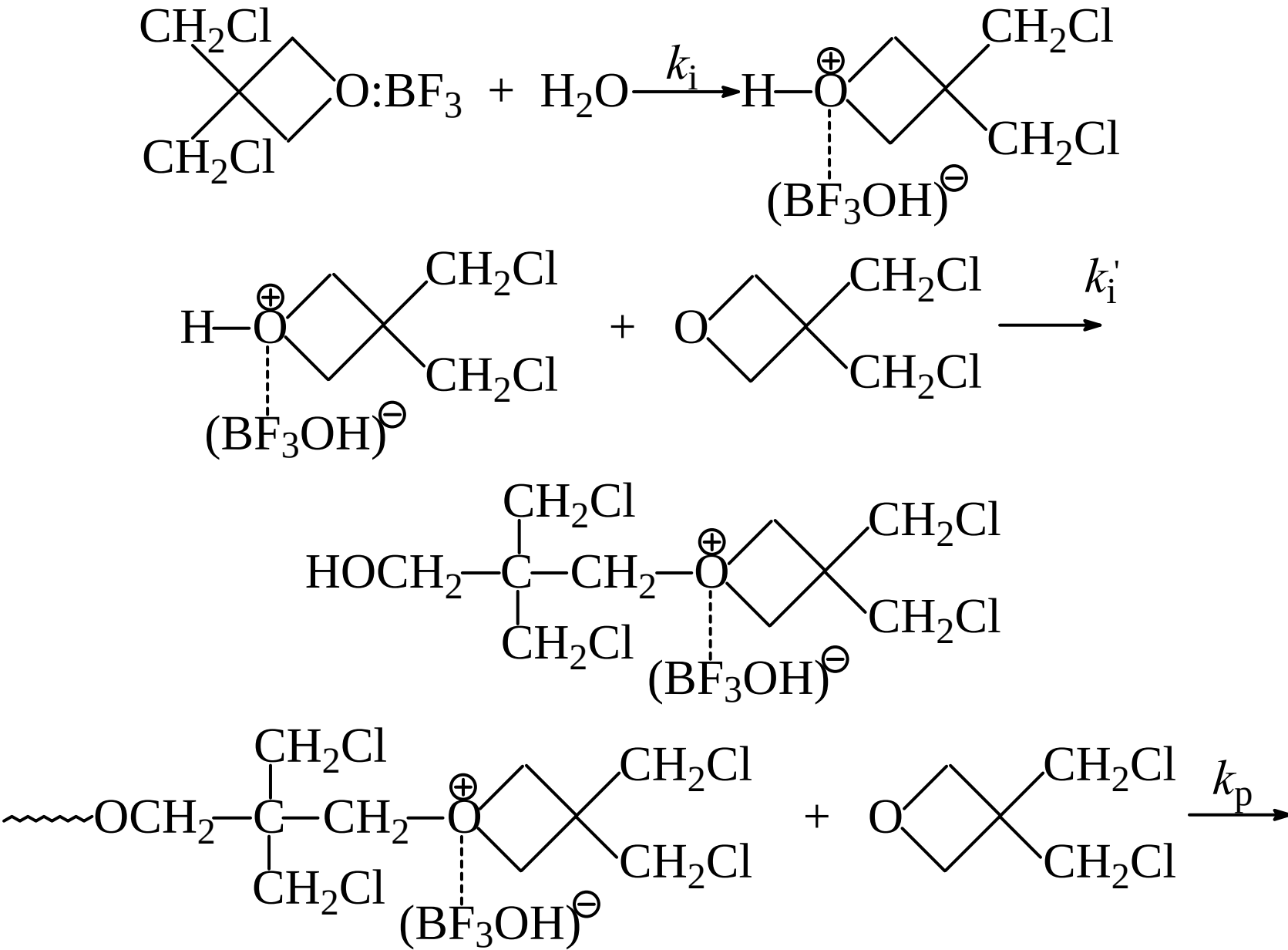
16元环**氧鎓**离子在单体存在下可转变为反应能力高的4元环**氧鎓**离子和环状四聚体。



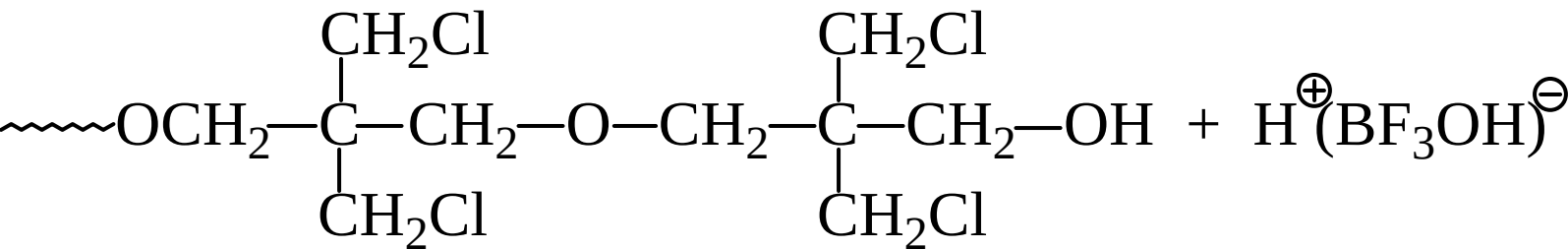
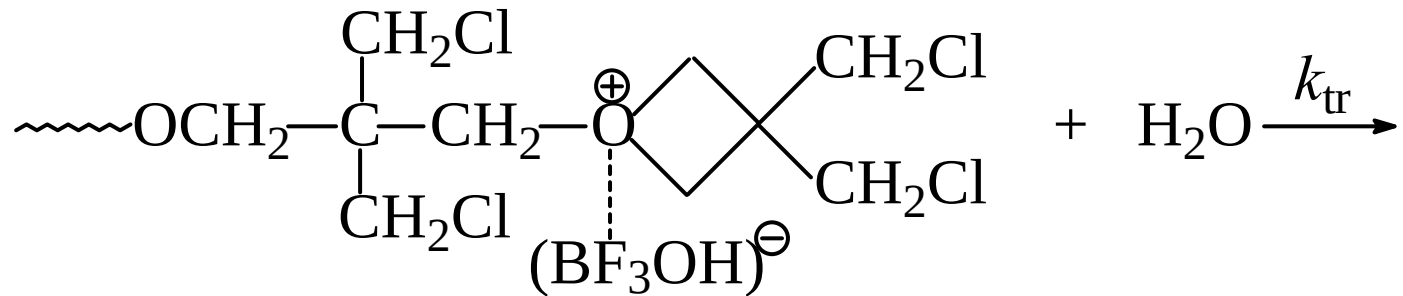
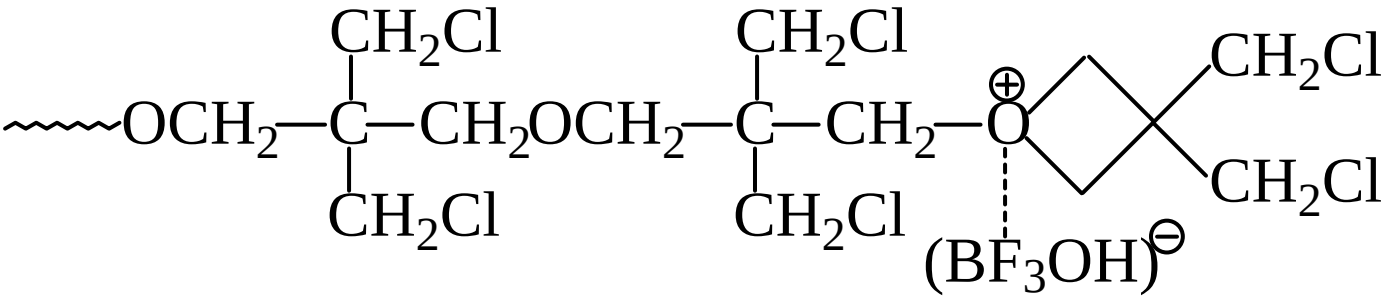
6.2 环醚的开环聚合

- 2. 3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷(BCMO)的开环聚合
- BCMO聚合的引发剂有Lewis酸 (BF_3) 和烷基铝 (三乙基铝) 体系。
- 用气体 BF_3 和 $\text{BF}_3\text{-EtOEt}$ 络合物引发时,由于聚合强烈,故在室温下采用溶液聚合方法。
- BCMO的聚合物为非粘性固体,称为氯化聚醚树脂,其机械强度比氟树脂好,吸水性小,耐化学药品性能和尺寸稳定性好,电性能优良,目前已工业化,是广泛应用的工程塑料。
- 用 BF_3 引发BCMO的规律类似于氧杂环丁烷,其增长反应活性中心一般是三烷基**氧鎓**离子,其聚合机理可表示为

6.2 环醚的开环聚合

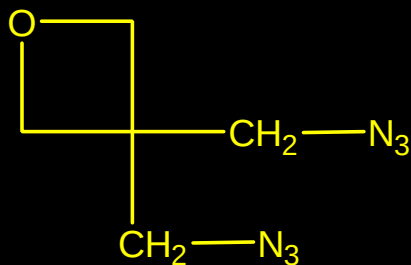


6.2 环醚的开环聚合



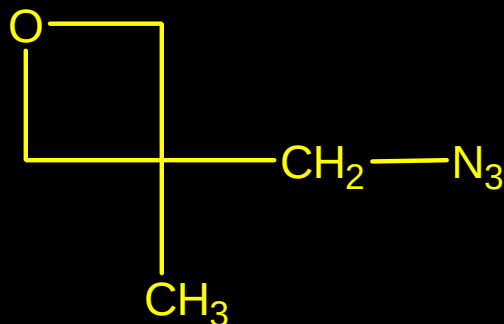
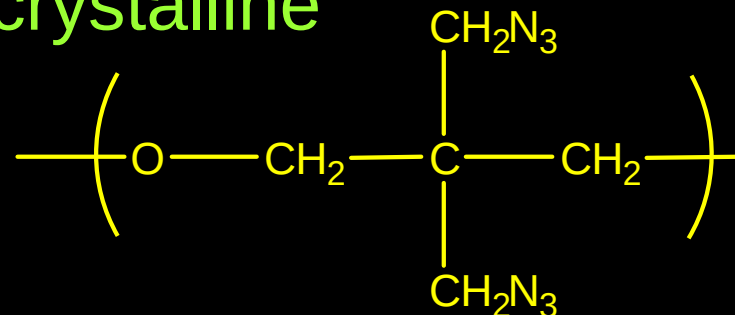
Need: Energetic Thermo Plastic Elastomer

Polymer Synthesis
CHEM 421



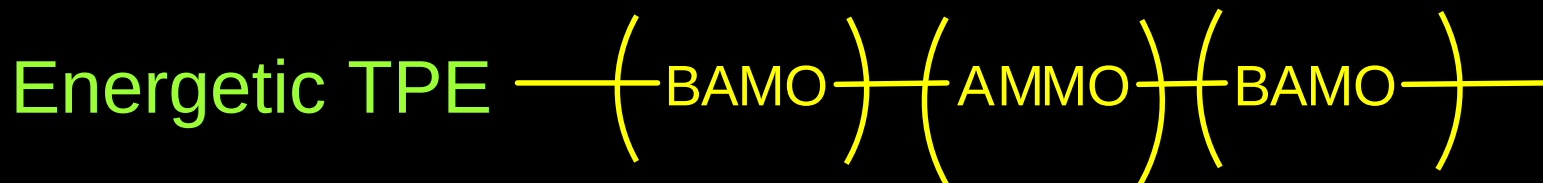
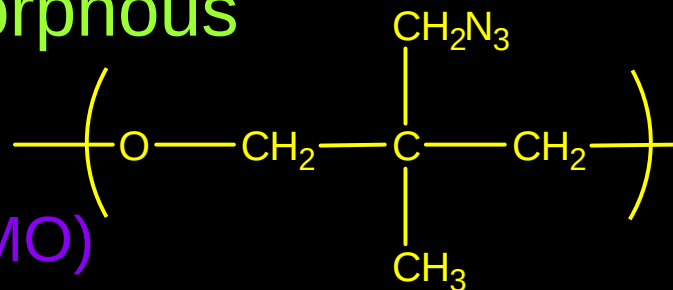
3,3-bis(azidomethyl)oxetane (BAMO)

semi-crystalline



3-azidomethyl-3-methyl oxetane (AMMO)

amorphous

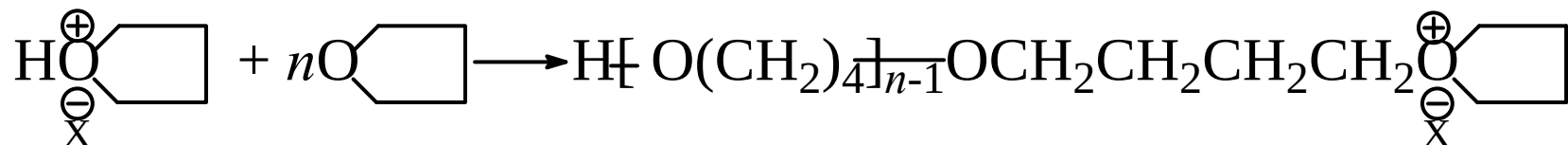
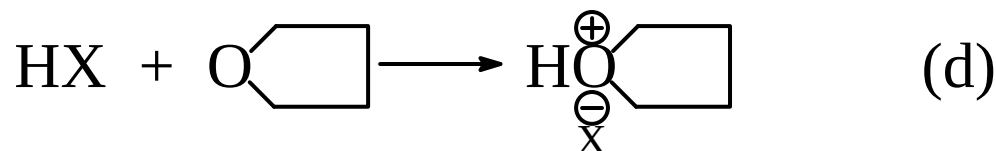


6.2 环醚的开环聚合

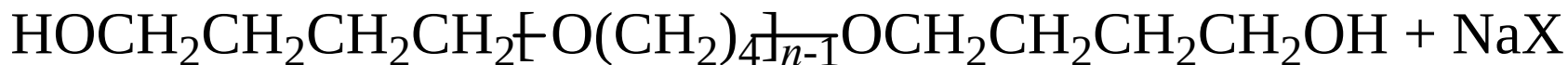
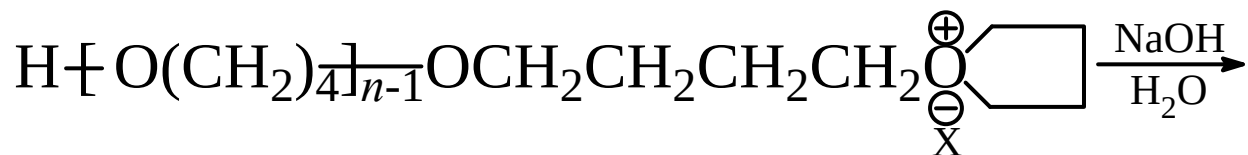
- 四、五元环醚——四氢呋喃的开环聚合
- 四氢呋喃(THF)为五元环醚。五元环醚的开环聚合都是按照阳离子机理进行的。除了直接加入引发剂外,THF还可以发生电解开环聚合。电解开环聚合是在电解中形成阳离子引发THF的聚合过程,在所有温度下THF的开环聚合都为平衡聚合反应。
- 选择适宜的引发剂可进行活性聚合,形成活性聚合物。
- THF阳离子开环聚合的引发剂较多,主要有:
- 质子酸, Lewis酸, 三苯甲烷正碳离子, 氧鎓离子等。
- 质子酸引发的四氢呋喃阳离子开环聚合:
- 用质子酸(如 H_2SO_4 , HClO_4 和 FSO_3H 等)引发THF聚合, 一般所得的聚合物相对分子质量不太高。

6.2 环醚的开环聚合

质子酸的引发反应是首先质子酸与单体形成氢键络合物,然后转变为仲**氧鎓**离子(d), (d)再与单体反应进行链增长



THF经引发,增长形成仲**氧鎓**离子活性增长链,用 H_2O 来终止,使链末端为羟基,形成端羟基聚四氢呋喃,其为聚氨酯的原料。

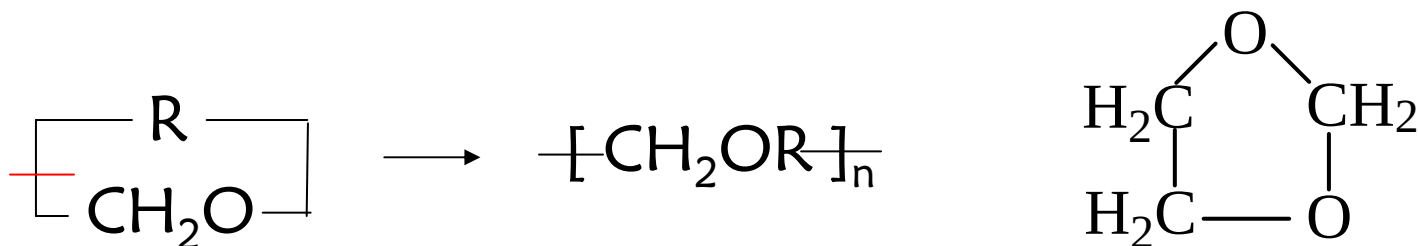


6.3 环缩醛的开环聚合

一、概述

大环中含有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基团的环状化合物称为环缩醛。

环缩醛的开环聚合可用下列通式表示



- ❖ 这类单体中最小的环为五元环,即1,3-二氧五环,它是研究得最多的一种单体,它的聚合相当于**氧亚甲基**和氧乙烯基的交替共聚。近年来对大环缩醛和二环缩醛的研究也有很多报道。
- ❖ 环缩醛只能发生阳离子开环聚合,聚合机理与单体引发剂的种类以及聚合条件有关。对二氧五环的聚合机理已进行了长期的研究,但还未得到完全统一的认识。
- ❖ 三聚甲醛在工业上已用来生产聚甲醛。

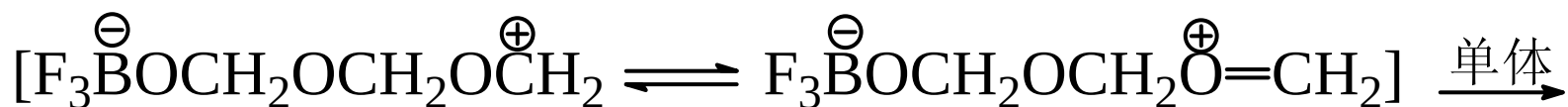
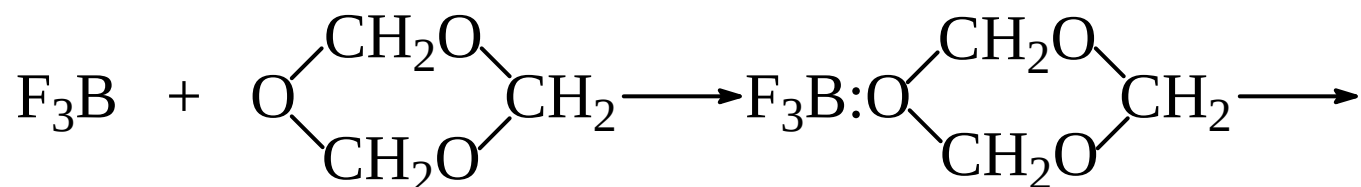
二、三聚甲醛的开环聚

1. 引发剂

- 甲醛加成聚合和三聚甲醛开环聚合，均可形成高相对分子质量的聚甲醛。
- 三聚甲醛在升华时发生聚合，这是由于微量甲酸杂质的存在而引起的。
- 能释出质子的化合物以及缺电子的化合物或称亲电试剂都能引发三聚甲醛迅速聚合。
- 能释出质子的引发剂有 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 和 RSO_3H 等。作为引发剂的亲电试剂有 BF_3 及其配合物、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 TiCl_4 、 PCl_5 和 PoCl_3 等。
- 上述引发剂中比较好的是三氯化硼配合物，特别是三氯化硼-乙醚配合物或三氯化硼-丁醚配合物，不仅其活性高，而且又易从聚合物中除去。

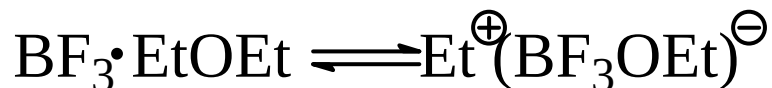
2. 三聚甲醛的聚合机理

- BF_3 和甲醛形成配合物,配合物开环后产生碳阳离子,碳阳离子为聚合反应的活性中心。碳阳离子进攻单体的氧原子形成**氧鎓**离子,氧鎓离子开环后又生成碳阳离子,如此反复进行链增长:



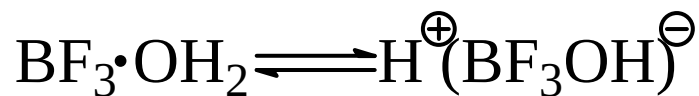
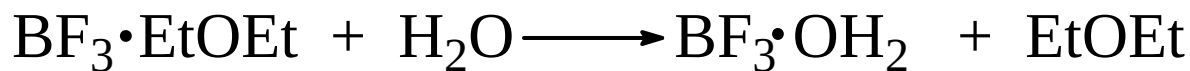
Okamura等人用 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtOEt}$ 引发剂详细地研究了三聚甲醛在非极性溶剂(正己烷)和极性溶剂(二氯乙烷和硝基苯)中的聚合。

实验结果认为,在极性溶剂中 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtOEt}$ 存在着下列离解平衡



水对聚合速率影响不大。

在非极性溶剂中水起着助引发剂的作用, $\text{BF}_3 \cdot \text{EtOEt}$ 和 H_2O 存在着下列离解平衡

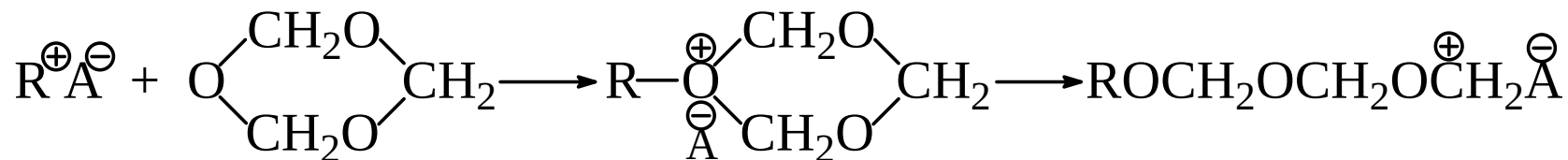


上述反应中离解出的 Et^+ 和 H^+ 可引发三聚甲醛聚合。

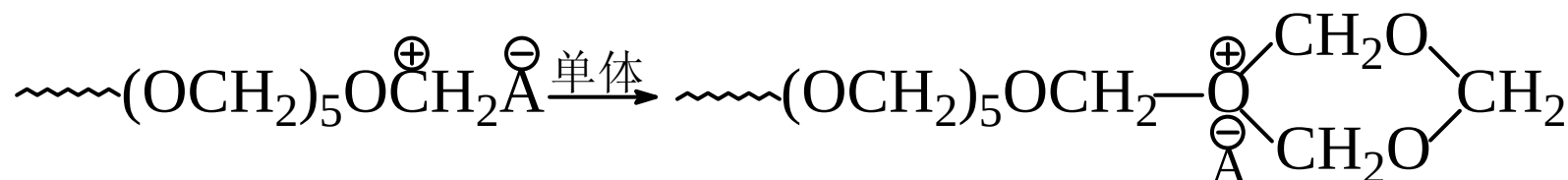
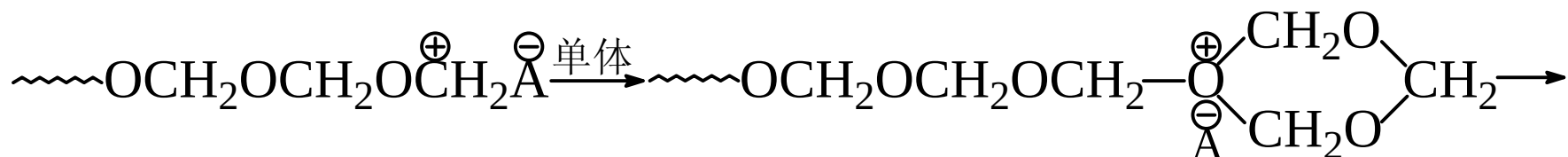
若设 $\text{R}^+ = \text{Et}^+$ 或 H^+ ; A^- 表示引发剂的阴离子。

三聚甲醛的聚合机理可表示如下:

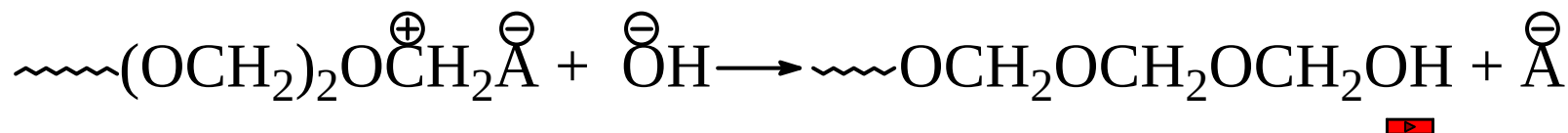
链引发



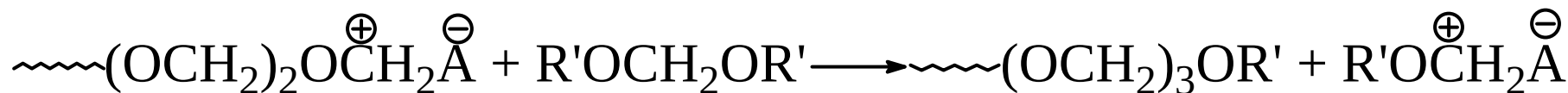
链增长



链终止

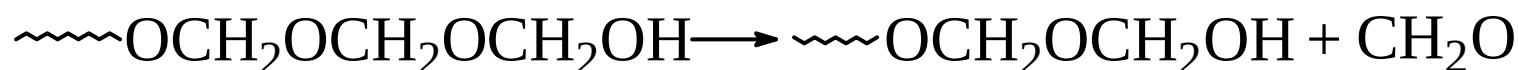


链转移



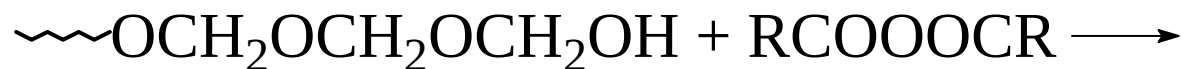
三、三聚甲醛的共聚

由上述知道,三聚甲醛经阳离子开环聚合所得到的聚甲醛其链末端为半缩醛结构,它对热不稳定,易发生分解而放出甲醛,以致使这类聚合物失去其实用价值。 ◀

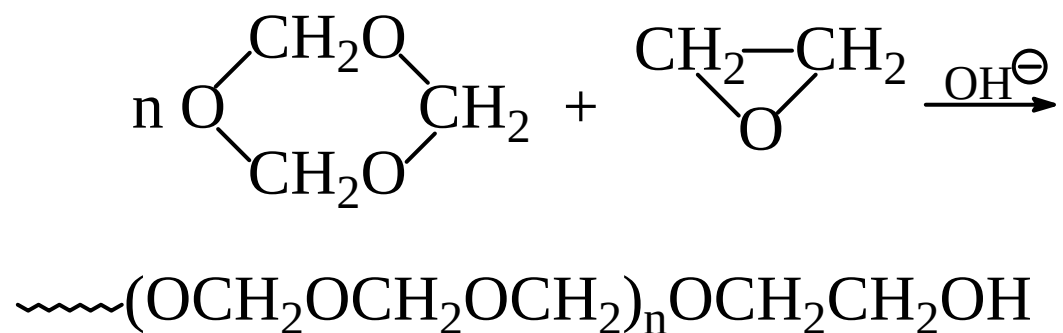


为了提高聚甲醛的热稳定性,工业上采用酯化或共聚的方法进行改进。

酯化的方法通常是在聚合体系中加入酸酐等一类物质,将活性的半缩醛基转为不活泼的酯基,这样,即使在 T_c 温度以上,也不会发生解聚。



另一方法是将三聚甲醛和二氧五环或环氧乙烷共聚,在共聚物中引入热稳定性较好的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 基团,可阻止聚合物链进一步分解



在聚甲醛中含有百分之几的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 结构单元,即可以达到热稳定的目的。

另一方面 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 结构单元在共聚物中的分布对聚甲醛的热稳定性有较大的影响。

共聚物不仅提高了热稳定性,同时改善了成型加工性能。

6.4 环酰胺的开环聚合

一、概述

- 环酰胺可以进行水解聚合、阴离子开环聚合和阳离子开环聚合。
- 1943年Schlack对己内酰胺的水解聚合进行了研究,并于1945年制得了具有工业意义的聚己酰胺。
- 20世纪50年代末期Herman等人详细地研究了己内酰胺水解聚合反应动力学及反应机理,并得到满意的结果。
- 阴离子开环聚合的研究始于1941年,Joyce研究了环酰胺在碱性介质中的反应情况。Sehenda,Reimschuessel对环酰胺阴离子开环聚合机理进行了详细的研究,并制得了浇铸尼龙。
- 1958年Wiloth提出了环酰胺的阳离子开环聚合; Rothe使环酰胺阳离子开环聚合成为可能。

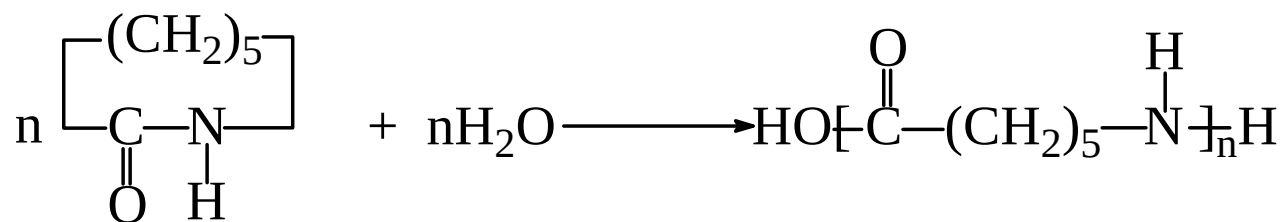
二、环酰胺的水解聚合

对于环酰胺单体，开环聚合研究最多的是己内酰胺。因此，以己内酰胺为例讲述其水解聚合的情况。

已知己内酰胺分子的酰胺键为顺式构型，二分子之间形成氢键，因而在无水存在下不能发生聚合反应。

- 当有0.1%~10%的水或可放出水的物质(如醇酸)存在下可进行开环聚合,这种聚合过程叫水解聚合。

- 水解聚合是在250℃~270℃下，采用间歇或连续操作，经12 h~24 h,可制得聚合物。其聚合反应简式可表示为



实际上此过程非常复杂,它包括开环、缩聚、加聚、交换、裂解等不同反应和互相作用,最后达到水、单体、环状齐聚物及线型链式分子各级分与聚合体之间一个总的平衡体系。

因为己内酰胺为七元环,在聚合过程中,聚合成链式分子或缩合成环状分子都可能发生,仅是几率不同。

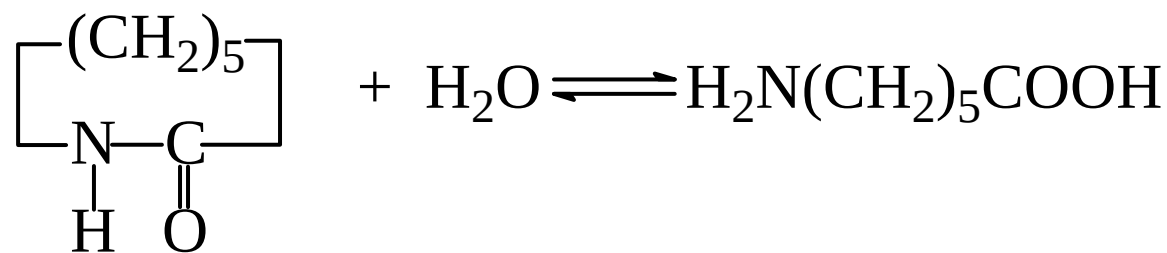
所以反应条件不同,就会影响在反应平衡时的各组分的比例和反应速度,其中有些问题至今尚不清楚。

- 1. 水解聚合平衡

- 环酰胺开环聚合尽管较复杂,但主要由三种平衡反应所组成,即开环、缩合和加成。

- (1) 开环

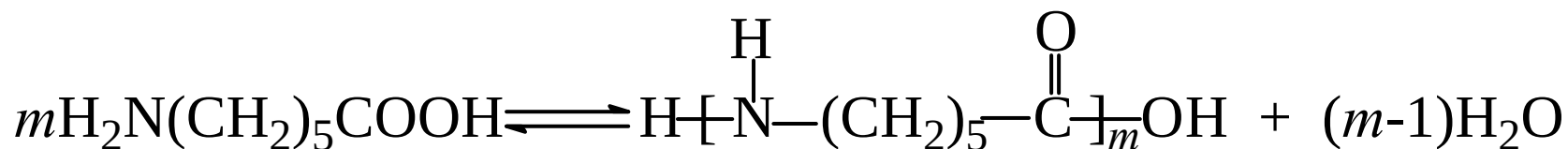
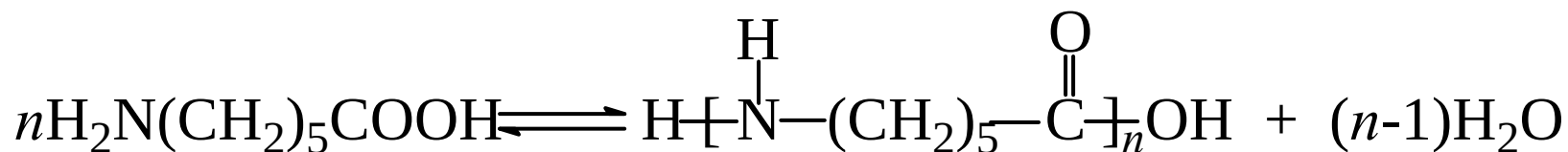
己内酰胺首先水解开环成 ω -氨基己酸:



此水解速度与水的浓度和水解条件有关。

(2) 缩合

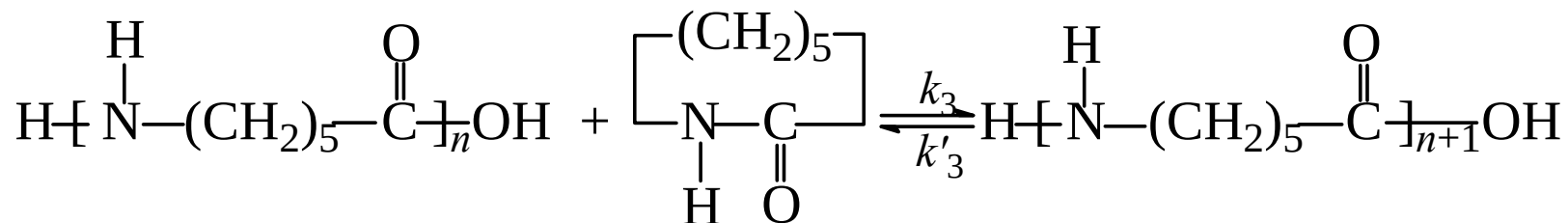
继之 ω -氨基酸自身缩合:



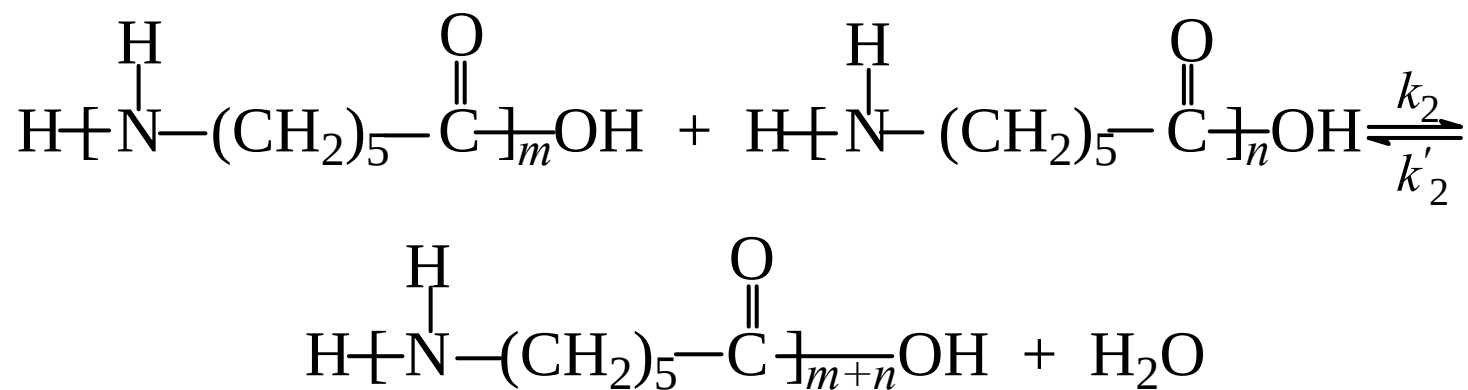
此反应占的比例较小。

(3) 加成

主要是加成反应,即己内酰胺加成到线型分子链的末端:



进而是线型分子之间的缩合反应,此反应消耗端基且放出水:



在线型分子达到一定聚合度时,主要是酰胺基间的交换反应而改变聚合物的相对分子质量分布。

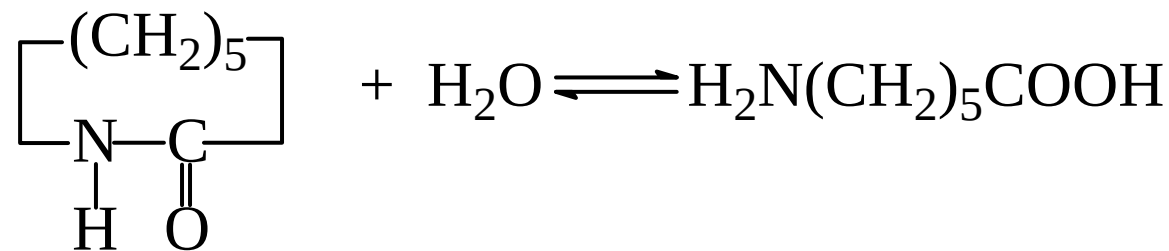
由于聚合过程和最后产物的性质均受此三个平衡反应的影响,而调节一定的聚合度是保证产品性能的重要方法。

一般采用保持聚合体系中一定的水的浓度或加入带有羧基或氨基的化合物,以改变聚合体系的官能团比例来达到调节相对分子质量的目的。

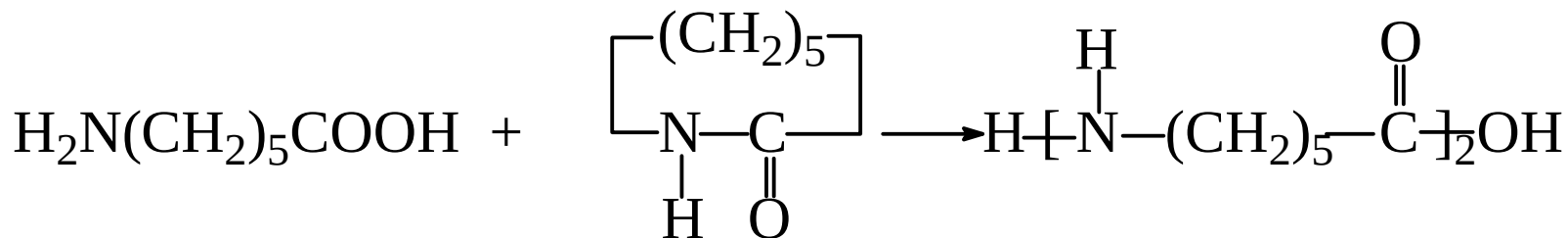
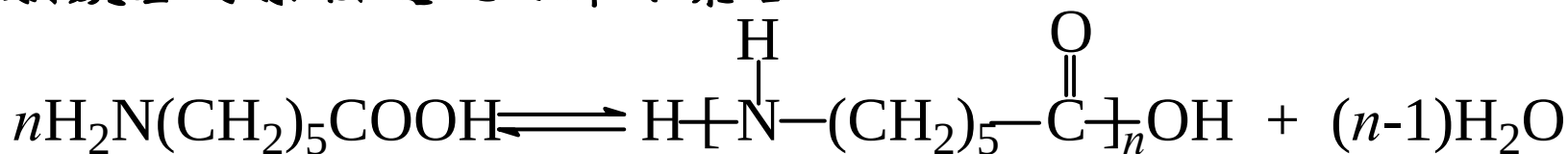
2. 水解聚合机理

水解聚合开始可以看成是无催化反应过程。

其引发增长反应可用下式表示

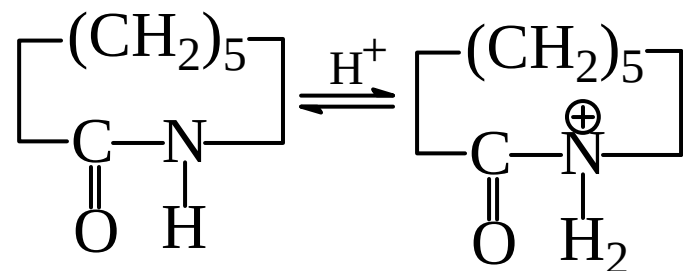


再通过氨基酸自身的逐步聚合或通过氨基酸中的氮原子对环酰胺羰基的亲核进攻而开环聚合

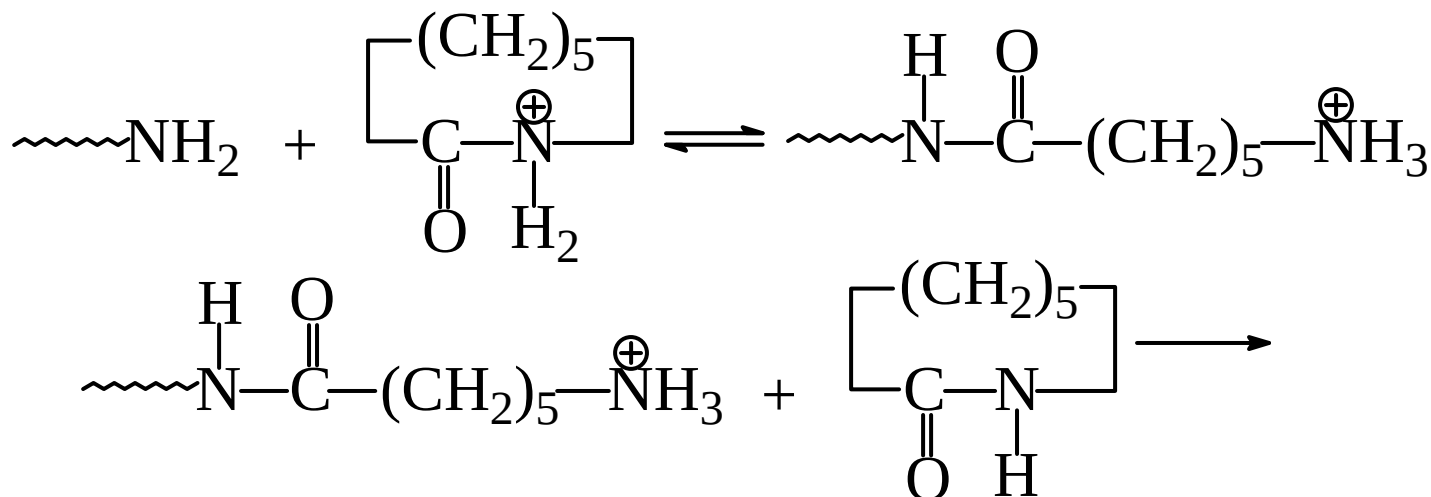


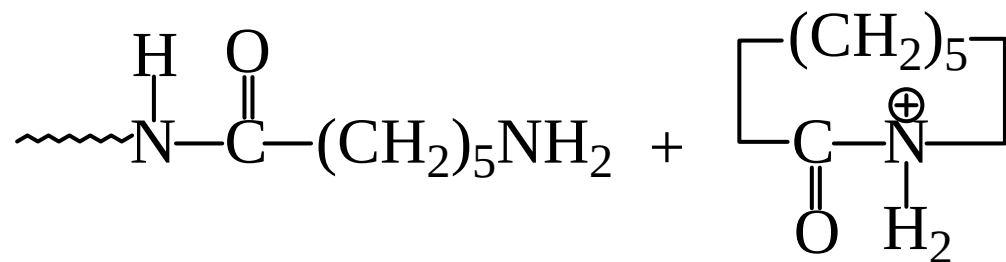
以同样的方式可以进行链增长。

- 一旦生成 ω -氨基己酸后,就可以看成自动催化过程,聚合反应则是酸催化机理,增长反应就可以认为是环酰胺被质子化形成质子化的环酰胺:



- 增长链末端氨基对质子化的环酰胺进行亲核进攻而形成铵离子 (类似于阳离子聚合作用而进行链增长):





三、环酰胺阴离子开环聚合

在强碱存在下环酰胺可形成阴离子。碱使环酰胺很快聚合，生成相对分子质量高达10万以上的聚合物。

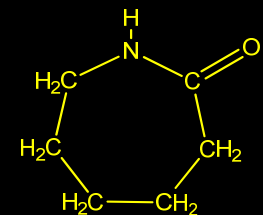
这种阴离子开环聚合，由于聚合速率快，又称为快速聚合，此法已用于浇铸尼龙的生产。

1. 引发剂

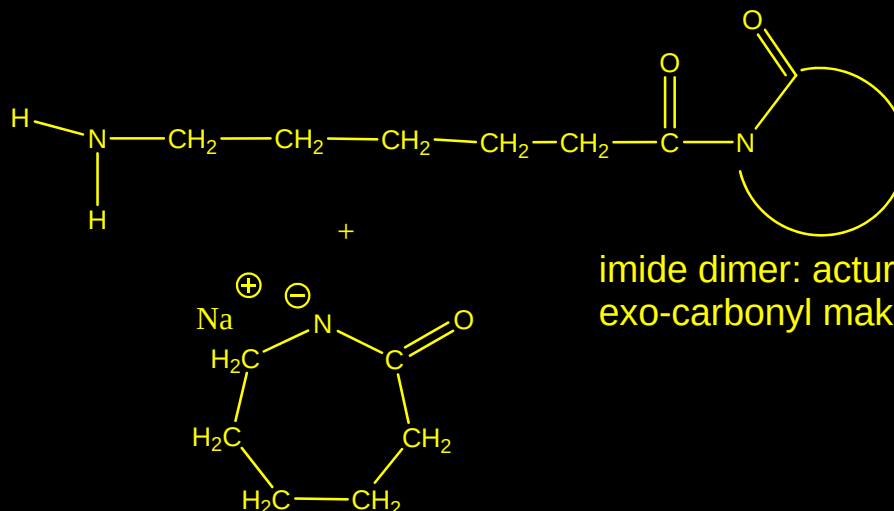
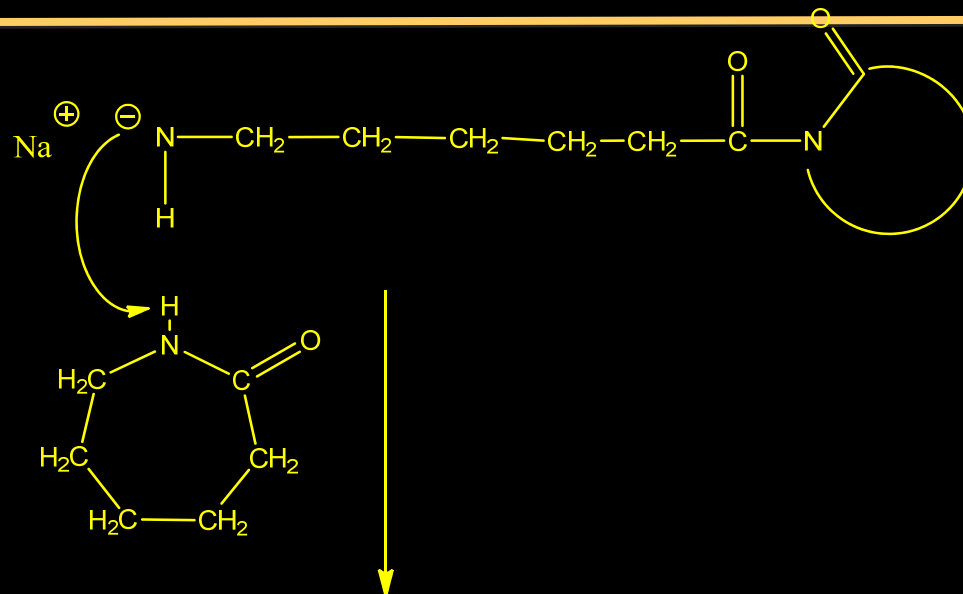
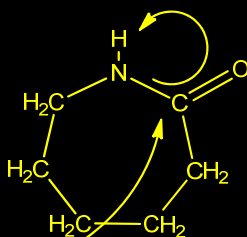
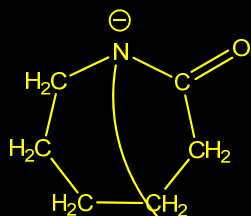
要使环酰胺进行阴离子开环聚合，首先使环酰胺形成环酰胺阴离子。能使环酰胺形成阴离子的物质叫引发剂，如碱金属、碱金属的氢化物、碱金属的氢氧化物、碱金属的酰胺化物以及有机金属化合物等。

Anionic Initiated Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



NaH



imide dimer: actual initiating species:
exo-carbonyl makes it more reactive!

Anionic Initiated Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



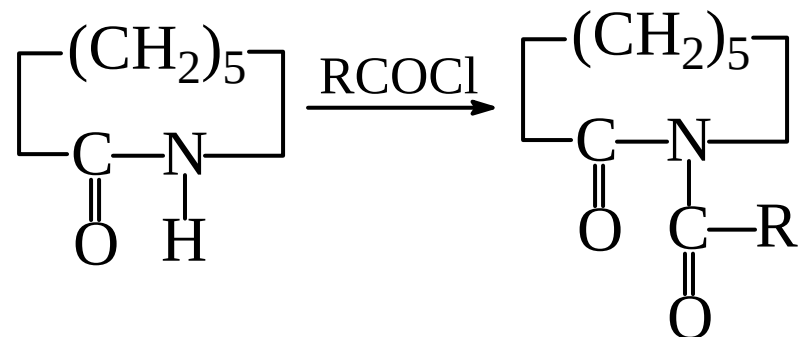
2. 活化剂

- 为了提高聚酰胺的阴离子聚合速率,除加入引发剂外,还要加入一些活化剂如酰氯、异氰酸酯等。
- 活化剂不仅决定第一个酰胺分子加入的速度,同时还影响整个聚合过程。
- 由于活化剂残基结合到聚合物链的末端,影响聚合过程中的碱度,从而降低了环酰胺阴离子的浓度,使聚合速率降低。

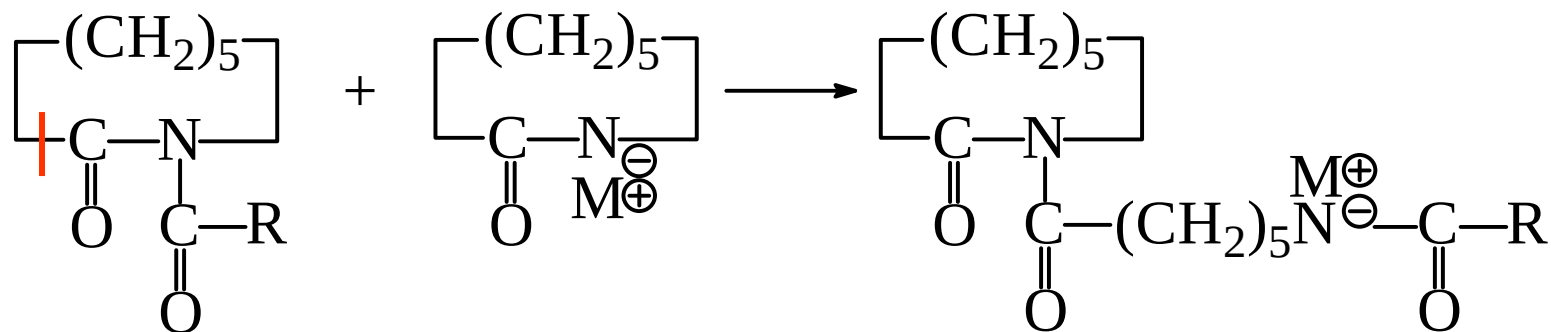
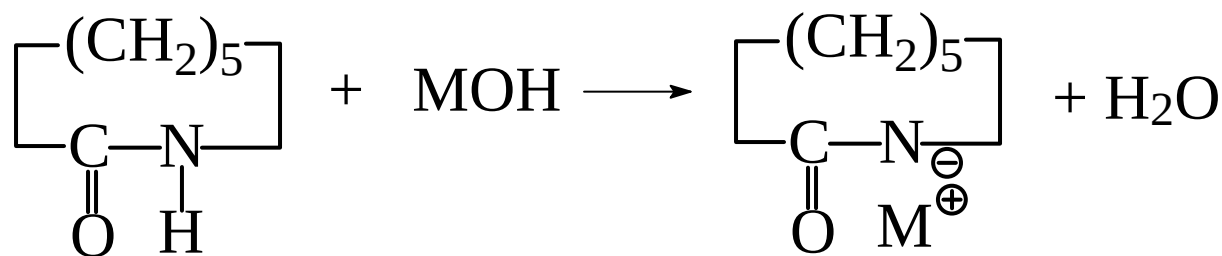
3. 聚合机理

- 活性较强的环酰胺如己内酰胺,用碱和活化剂酰氯的引发体系进行阴离子开环聚合,不但无诱导期,还可以加快反应速度,使之在较低温度下进行聚合。

如己内酰胺同酰氯等活化剂反应很快地形成N-酰化己内酰胺

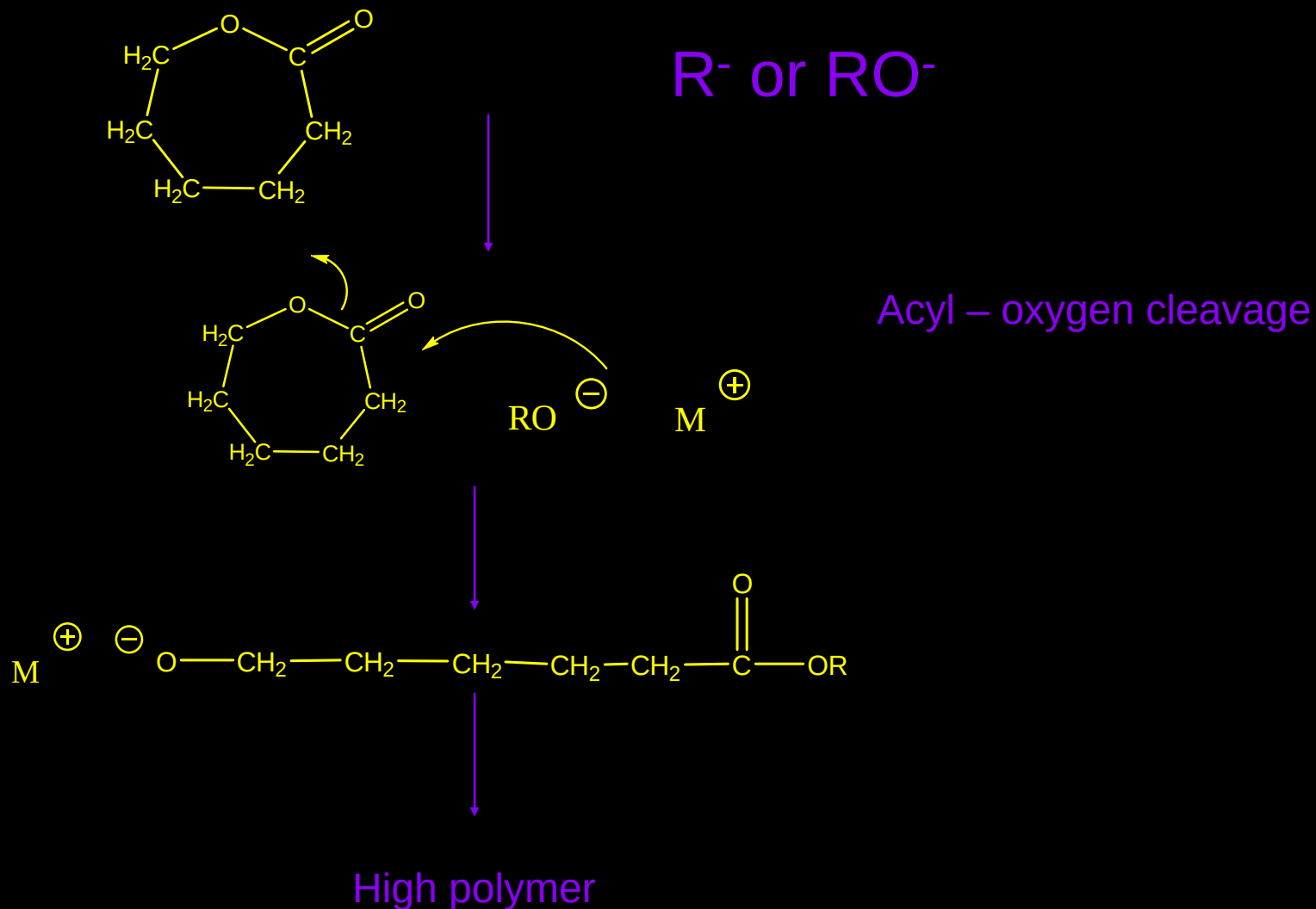


此种N-酰化己内酰胺加入到反应体系中,开始下列反应
链引发



Anionic Ring Opening Polymerization of Caprolactone

Polymer Synthesis
CHEM 421



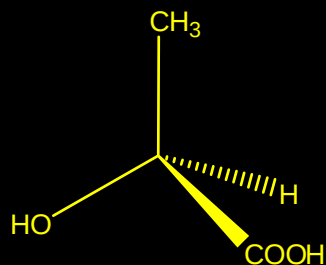
Polylactic Acid (PLA)

Polymer Synthesis
CHEM 421

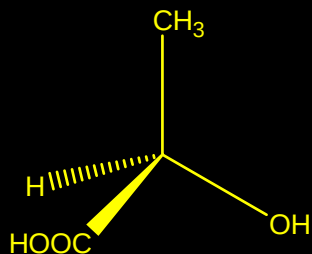
- PLA belongs to the family of aliphatic polyester, and it is considered biodegradable and compostable. (i.e. ability of degrading a material under the action of microorganism in a humid environment to produce biomass and carbon dioxide)
- PLA is a thermoplastic, high strength, high modulus polymer which can be made from annually renewable resources to yield articles for use in either the industrial packaging field or the biocompatible / bioabsorbable medical device market.

Poly lactides

Polymer Synthesis
CHEM 421

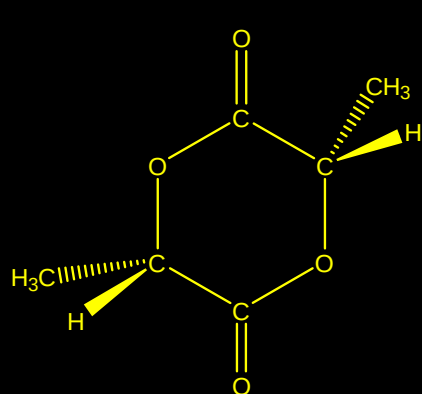


L-Lactic acid
T_m = 16.8 C

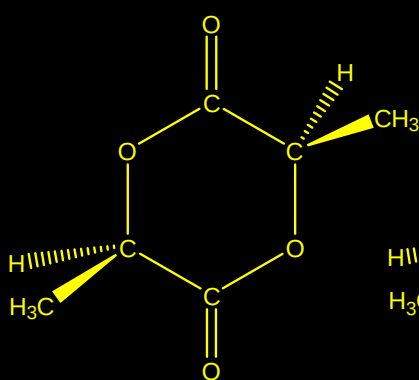


D-Lactic acid
T_m = 16.8 C

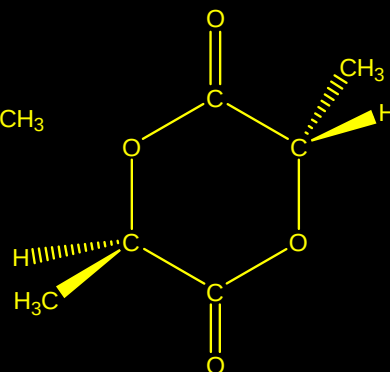
Derived from fermentation of carbohydrates



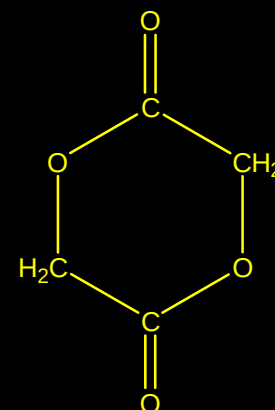
L-Lactide
T_m = 97 C



D-Lactide
T_m = 97 C



meso-Lactide
T_m = 53 C

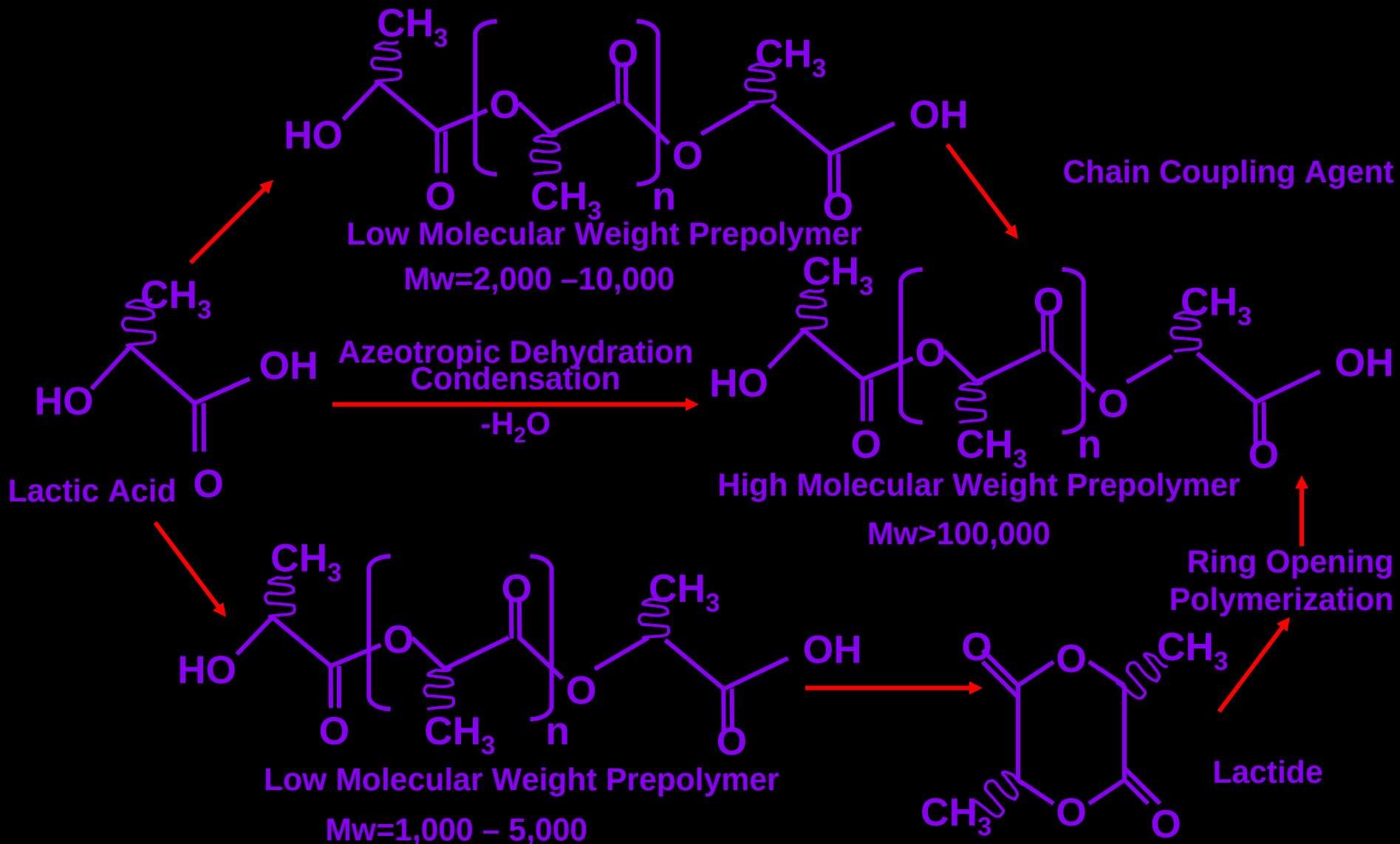


Glycolide
T_m = 84 C

Cyclic dimers

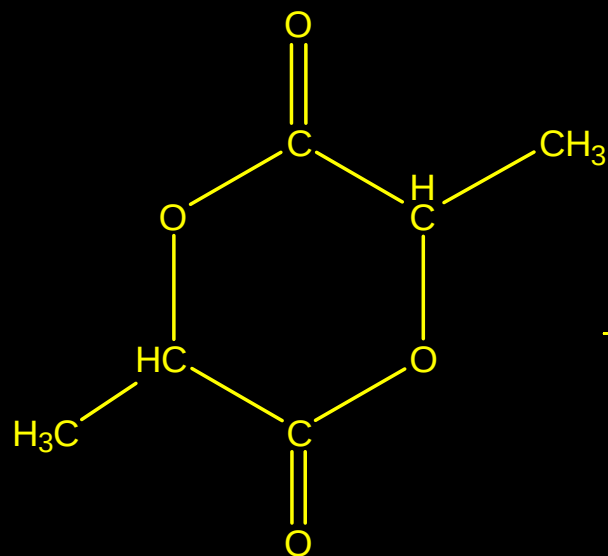
Method to produce High-Molecular-Weight (PLA).

Polymer Synthesis
CHEM 421

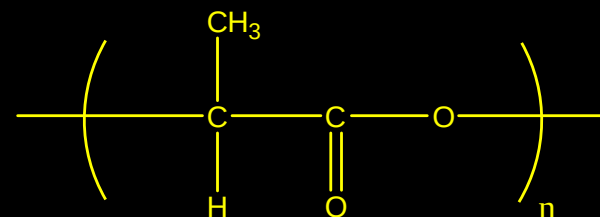


Poly lactides

Polymer Synthesis
CHEM 421



Lactide



Poly(lactide)
Poly(lactic acid)
PLA

Ring Opening Lactide Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421

1) Cationic Polymerization

- a) Protic Acid (HBr, HCl, triflic acid, etc)
- b) Lewis acid (ZnCl_2 , AlCl_3 , etc)
- c) Alkylating or Acylating agents ($\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, etc)

2) Anionic Polymerization

Proceed by nucleophilic reaction of the anion with the carbonyl and the subsequent acyl-oxygen cleavage, this produces an alkoxide end group which continuously propagates.

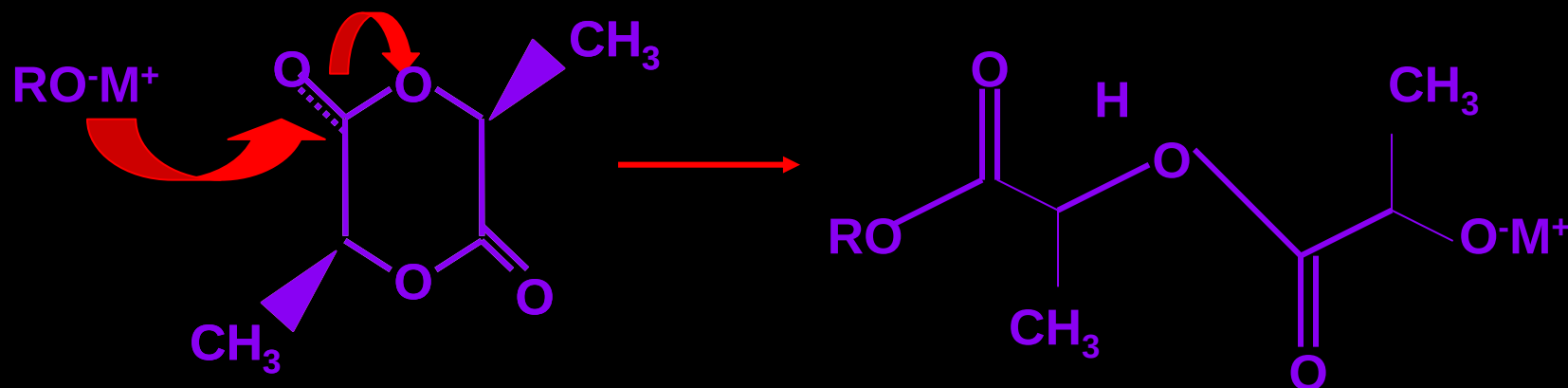
3) Coordination / Insertion Polymerization

Use less reactive metal carboxylates, oxides, and alkoxides.

Polymerization by tin, zinc, aluminum, and other heavy metal catalysts with tin (II) and zinc yielding the purest polymers.

Anionic Polymerization

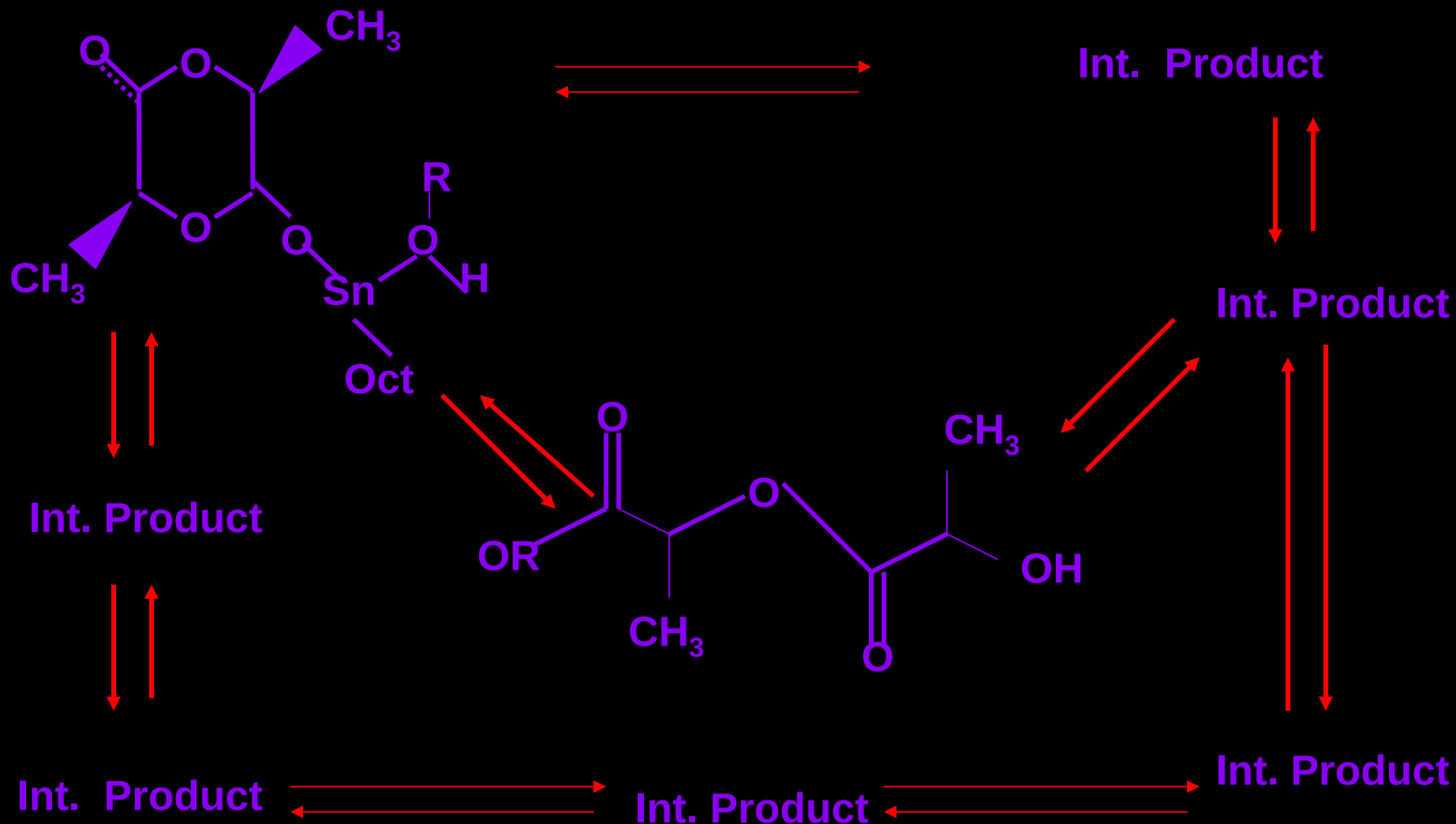
Polymer Synthesis
CHEM 421



M. H. Hartmann, Biopolymers from Renewable Resources,
(1998)

Coordination / Insertion Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



Reaction mechanism. Du et. al (1995) Macromolecules

Main Producers

Polymer Synthesis
CHEM 421

Producer	2000 Million lb/yr*	2001 Million lb/yr **	2002 Million lb/yr**
Cargill – Dow LLC	16	300	300
Mitsui Chemicals	1.3	1.3	1.3
Cost U\$S / lb	1.5/2.0	1.0	0.5

* Chemical Week V162, 2000 & Plastics Week, Jan17, 2000

** <http://www.cdpoly.com/release.asp?id=87>

Cargill-Dow LLC Plant.

Blair, Nebraska. September 2001.

Polymer Synthesis
CHEM 421



高分子化学

第七章 链式共聚合反应

第七章 链式共聚合反应

7.1 概述

(1) 概念:

只有一种单体参与的链式聚合反应为均聚反应(*homopolymerization*), 其聚合产物是分子结构中只含一种单体单元, 称为均聚物(*homopolymer*)。

由两种或两种以上单体参与的链式聚合反应成为共聚合反应(*copolymerization*), 其聚合产物分子结构中含有两种或两种以上的单体单元, 称为共聚物(*copolymer*)。

共聚物不是几种单体各自均聚物的混合物。

第七章 链式共聚合反应

(2) 意义:

实际应用: 开发聚合物新品种; 提高聚合物的综合性能, 通过共聚反应可吸取几种均聚物的长处, 改进多种性能, 如机械性能、溶解性能、抗腐蚀性能和老化性能等, 从而获得综合性能均衡优良的聚合物。

理论研究: 通过共聚反应研究可了解不同单体和链活性种的聚合活性大小、有关单体结构与聚合活性之间的关系、聚合反应机理多方面的信息等, 完善高分子化学理论体系。

(3) 类型:

聚合反应机理: 自由基共聚合、离子共聚合和配位共聚合。

第七章 链式共聚合反应

单体种类多少：二元共聚合、三元共聚合等，依此类推。

二元共聚合的理论研究较系统深入，而三元及三元以上共聚合复杂，理论研究很少，但实际应用的例子颇多。

二元共聚物根据两单体单元在分子链上的排列方式可分四类：

(1) 无规共聚物 (Random Copolymer)

两种单体单元的排列没有一定顺序，A单体单元相邻的单体单元是随机的，可以是A单体单元，也可以是B单体单元。

AAABAABAABBABABAAB

这类共聚物命名时，常以单体名称间加“-”或“/”加后缀共聚物，如： 乙烯-丙烯共聚物

第七章 链式共聚合反应

(2) 交替共聚物 (*alternating copolymer*)

两单体单元在分子链上有规律地交替排列，A单体单元相邻的肯定是B单体单元。

ABABABABABABABABABABAB

命名与无规共聚物类似，但在后缀“共聚物”前加“交替”，如：
苯乙烯-马来酸酐交替共聚物

(3) 嵌段共聚物 (*block copolymer*)

两单体单元在分子链上成段排列。

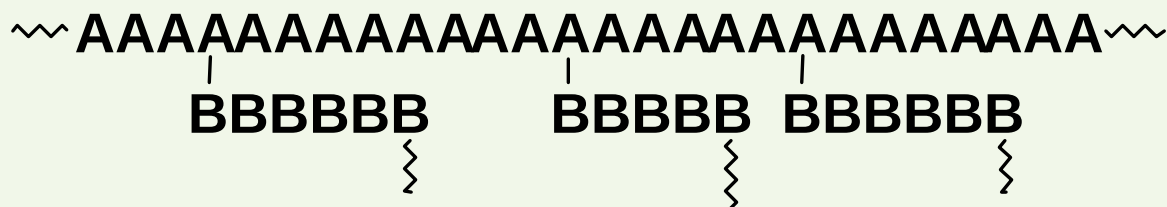
~AAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBB~

第七章 链式共聚合反应

若含一段A链与一段B链，如 $\sim\text{AAAAAAA-BBBBBBBBBBB}\sim$ ，称AB型二嵌段共聚物；如果是由一段A链接一段B链再届一段A链，如 $\sim\text{AAAAA-BB}\sim\text{BBB-AAAAAAA}\sim$ ，则称ABA型三嵌段共聚物；若由多段A链和多段B链组成，则称 $(\text{AB})_n$ 型多嵌段共聚物。

(4) 接枝共聚物 (Graft Copolymer)

以其中一单体组成的长链为主链，另一单体组成的链为侧链（支链）与之相连。



命名时常以主链聚合物的名称 + “接” + 支链聚合物名称。

Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Copolymers involve the use of two or more monomers
- Copolymers allow us to tailor product properties
 - T_g
 - T_m
- Commercially important (chain growth) examples include:
 - Styrenics
 - » Styrene/acrylonitrile (SAN): increased impact resistance and solvent resistance; 10-40% AN, Samsonite luggage
 - » Styrene/butadiene (SBR): 25% styrene/75% butadiene
 - » Largest volume synthetic rubber (tires)
 - » HIPS: High Impact PS (PBD-g-PS)
 - » Styrene Maleic Anhydride (SMA)

Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Commercially important copolymers (Cont'd)
 - Vinyl chloride
 - » Rigid PVC: ca. 5% vinyl acetate, lowers T_g small amount allow to be processed a lower temperatures avoiding degradation
 - » Flexible: 20-40% vinyl acetate (tubing, sheets (e.g. shower curtains, etc.)
 - » Packaging: Saran Wrap® (90% vinylidene chloride)

Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Commercially important copolymers (Cont'd)
 - Ethylene (> 10 billion lbs/yr)
 - » LDPE (homopolymer!)
 - » High pressure free radical
 - » 30-40% x-tallinity
 - » HDPE (homopolymer!)
 - » Ziegler-Natta
 - » 75% x-tallinity
 - » Linear Low Density Polyethylene
 - » Linear copolymer with 1-5 mol% α -olefins
 - » EVA: Ethylene vinyl acetate: 2-40% vinyl acetate
 - » Packaging, molding
 - » EPR: Ethylene-propylene rubber (plus cure site monomer)
 - » Ethylene/acrylic acid: (1-10 mol% AA); ionomer
 - » Surlyn®

Copolymers

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Commercially important copolymers (Cont'd)

- Fluoropolymers

- » PTFE: $T_m = 335\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$

- » PVDF: $T_m = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$

- » FEP: $T_m = 250 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 70 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

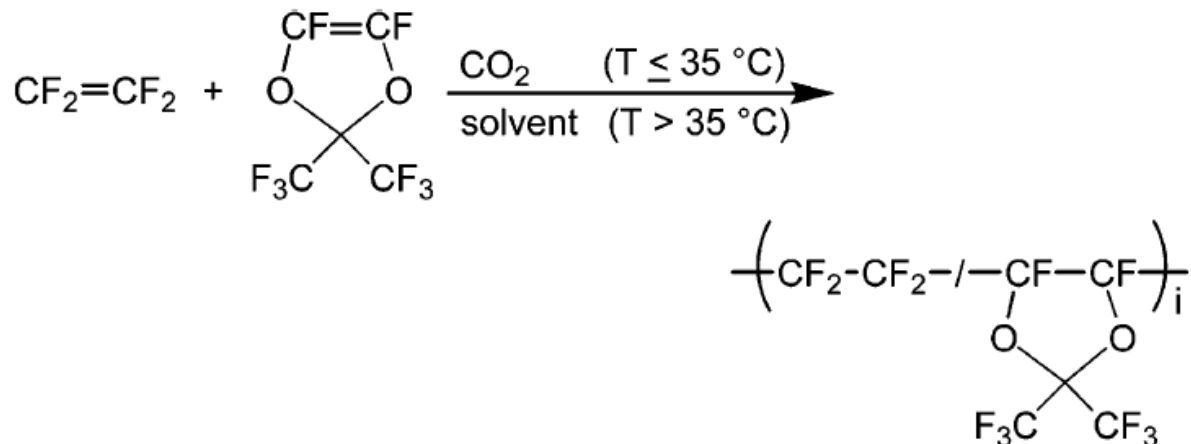
六氟丙烯-四氟乙烯 Teflon® FEP

- » ETFE: $T_m = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$

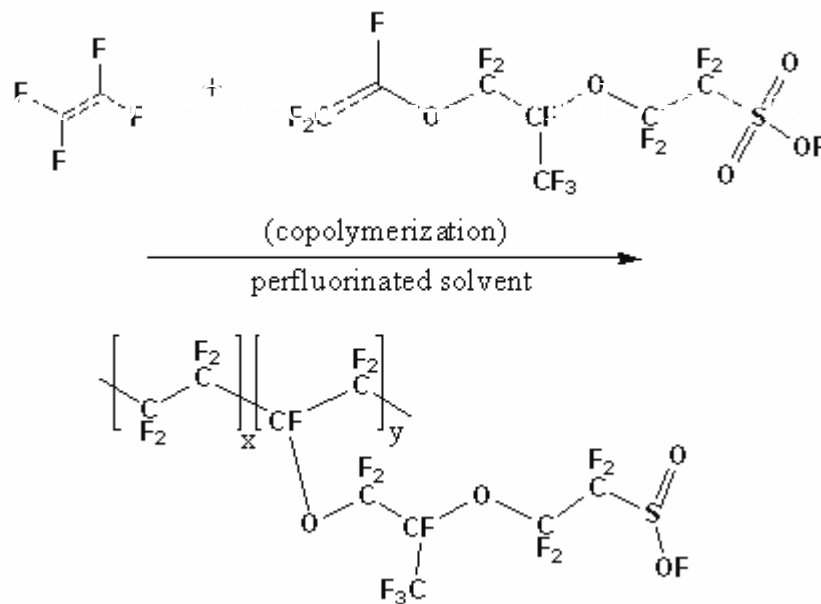
- » PFA: $T_m = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 四氟乙烯—全氟烷氧基乙烯基醚

- » Teflon AF:

- » Nafion:



tetrafluoroethylene (TFE) and 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole
Teflon AF



tetrafluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonic acid copolymer
Nafion



Select Industry
- Select -
»



DuPont Home « Products & Services « Teflon® Brand Industrial « Products & Services « Products by Name « Teflon® AF

- Home
- Products & Services
 - Products by Type
 - Products by Name
 - Teflon® AF
 - Teflon® FEP
 - Teflon® FFR
 - Teflon® NXT
 - Teflon® PFA
 - Teflon® PTFE
 - Tefzel® ETFE
 - Zonyl® PTFE

Product Selection Guides

Teflon® AF amorphous fluoropolymers

Teflon® AF is a family of amorphous fluoropolymers. These materials are similar to other amorphous polymers in optical clarity and mechanical properties, including strength. These materials are comparable to other fluoropolymers in their performance over a wide range of temperatures, in having excellent chemical resistance, and in having outstanding electrical properties.

U.S. customers can shop our [online Teflon® fluoropolymer resins store](#) for Teflon® AF.

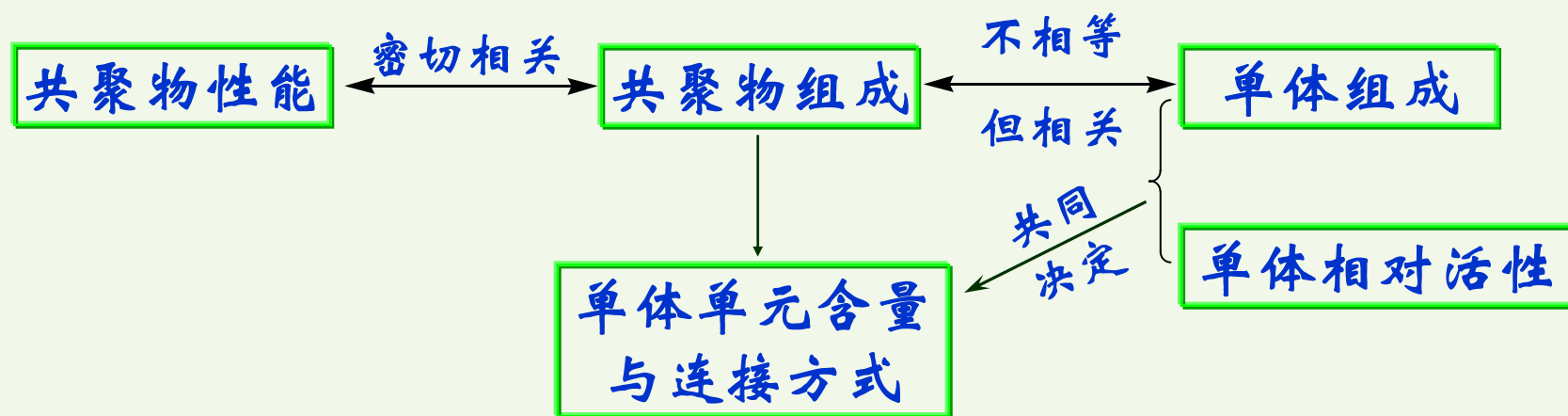
Helpful Links

Related Information

- [Safety in Handling and Use](#)
- [Teflon® Industrial Coatings Technical Literature](#)

第七章 链式共聚合反应

7.2 二元共聚合方程与竞聚率



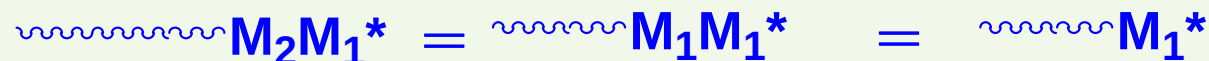
二元共聚产物的组成（单体单元的含量）与单体组成及单体相对活性之间的关系可从动力学上进行推导。

第七章 链式共聚合反应

共聚反应的反应机理与均聚反应基本相同，包括链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应，但在链增长过程中其增长链活性中心是多样的。

动力学推导时，与均聚反应做相似的假设：

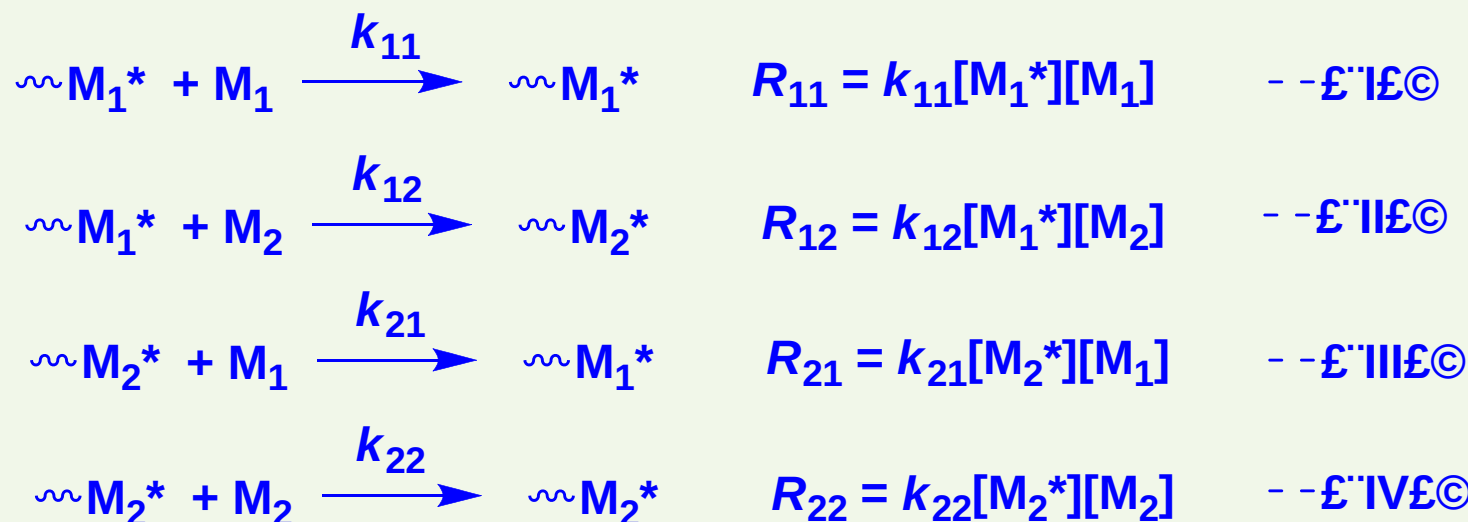
(1) 活性中心的反应活性与链的长短无关，也与前末端单体单元无关，仅取决于末端单体单元；



即，体系中就只存在两种链增长活性中心，这样共聚合的链增长反应就可简化为这两种活性中心分别与两种单体之间进行的四个竞争反应：

第七章 链式共聚合反应

四种竞争链增长反应：



其中活性链末端与同种单体之间的链增长反应称为**同系链增长反应**（如反应I和IV）；而与不同中单体之间的反应称为**交叉链增长反应**（如反应II和III）。

第七章 链式共聚合反应

(2) 聚合产物分子量很大时，可忽略链引发和链转移反应的单体消耗，即单体仅消耗于链增长反应，因此共聚物的组成仅由链增长反应决定；

M_1 仅消耗于反应 (I) 和 (III)：

$$-d[M_1] / dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

M_2 仅消耗于反应 (II) 和 (IV)：

$$-d[M_2] / dt = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

由于单体的消耗全部用于共聚物的组成，因此共聚物分子中两单体单元的摩尔比等于两种单体的消耗速率之比：

第七章 链式共聚合反应

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (i)$$

(3) 假设共聚反应是一个稳态过程，即总的活性中心的浓度 $[M_1^* + M_2^*]$ 恒定， $[M_1^*]$ 和 $[M_2^*]$ 的消耗速率等于 $[M_1^*]$ 和 $[M_2^*]$ 的生成速率，并且 M_1^* 转变为 M_2^* 的速率等于 M_2^* 转变为 M_1^* 的速率；

$$\text{即} \quad k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$\text{故} \quad [M_1^*] = k_{21}[M_2^*][M_1] / k_{12}[M_2]$$

代入共聚物组成方程(i)，并令 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$

第七章 链式共聚合反应

整理得共聚合方程：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2[M_2] + [M_1])}$$

式中 r_1 和 r_2 分别为同系链增长速率常数与交叉链增长速率常数之比，分别称为 M_1 和 M_2 的竞聚率。

共聚合方程表明某一瞬间所得共聚产物的组成对竞聚率的依赖关系，也叫做共聚物组成微分方程。

第七章 链式共聚合反应

为了研究方便，多数情况下采用摩尔分数来表示两单体的投料比，设 f_1 、 f_2 为原料单体混合物中 M_1 及 M_2 的摩尔分数， F_1 、 F_2 分别为共聚物分子中两单体单元含量的摩尔分数，则：

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]),$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1] / (d[M_1] + d[M_2])$$

分别代入共聚合微分方程，得摩尔分数共聚合方程：

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

第七章 链式共聚合反应

竞聚率的物理意义:

$r_1 = k_{11}/k_{12}$, 表示以 M_1^* 为末端的增长链加成本身单体 M_1 与加成另一单体 M_2 的反应能力之比, M_1^* 加 M_1 的能力为自聚能力, M_1^* 加 M_2 的能力为共聚能力, 即 r_1 表征了 M_1 单体的自聚能力与共聚能力之比;

r_1 表征了单体 M_1 和 M_2 分别与末端为 M_1^* 的增长链反应的相对活性, 它是影响共聚物组成与原料单体混合物组成之间定量关系的重要因素。

第七章 链式共聚合反应

$r_1 = 0$ ，表示 M_1 的均聚反应速率常数为0，不能进行自聚反应， M_1^* 只能与 M_2 反应；

$r_1 > 1$ ，表示 M_1^* 优先与 M_1 反应发生链增长；

$r_1 < 1$ ，表示 M_1^* 优先与 M_2 反应发生链增长；

$r_1 = 1$ ，表示当两单体浓度相等时， M_1^* 与 M_1 和 M_2 反应发生链增长的概率相等；

$r_1 = \infty$ ，表明 M_1^* 只会与 M_1 发生均聚反应，不会发生共聚反应。

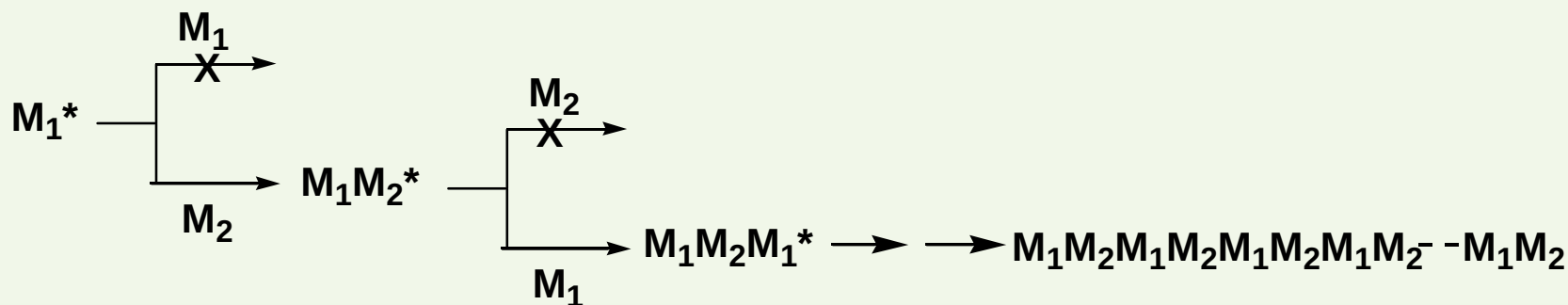
第七章 链式共聚合反应

7.3 共聚反应类型

根据两种单体的竞聚率 r_1 、 r_2 及其乘积可将二元共聚合反应分为以下几类，各自有其特征的 F_1-f_1 曲线。

(1) $r_1 = 0$, $r_2 = 0$

即 $k_{11}/k_{12} = 0$, $k_{22}/k_{21} = 0$, 表明两单体均不会发生自聚合, 只能共聚, 也就是 M_1^* 只会与 M_2 反应, M_2^* 只会与 M_1 反应:



第七章 链式共聚合反应

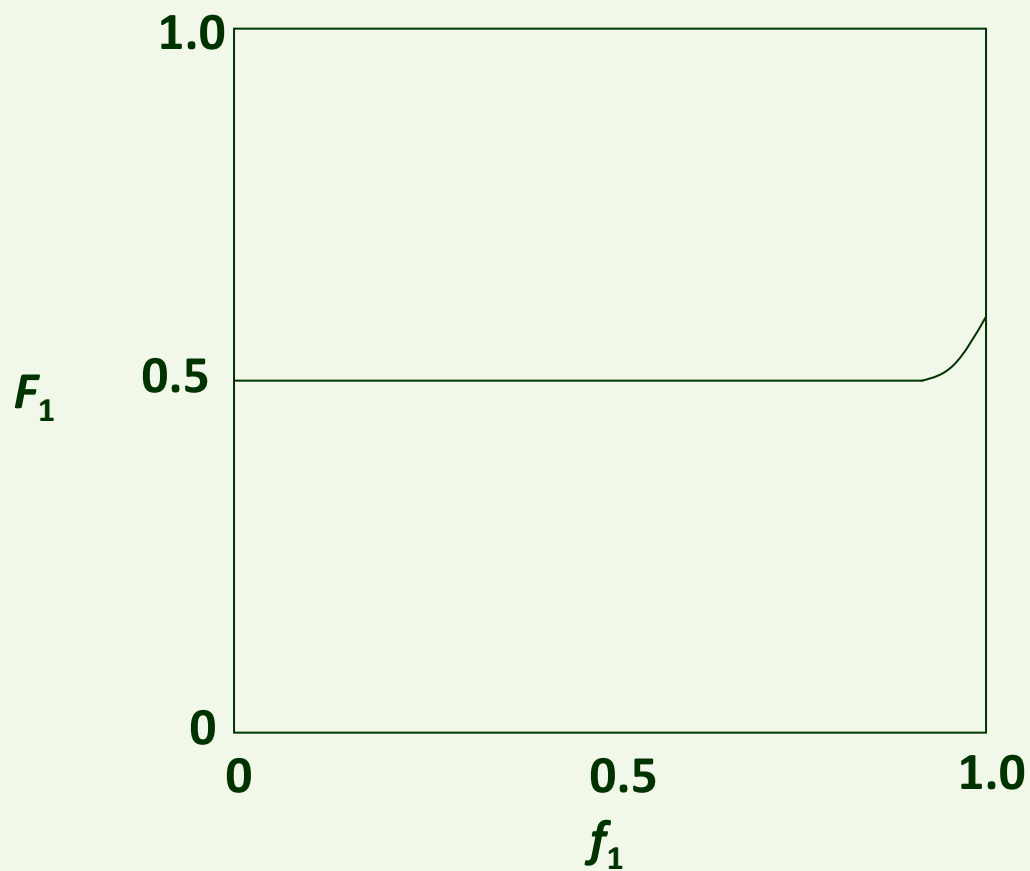
M_1 和 M_2 交替与活性链末端反应生成交替共聚物，这种类型的共聚反应为交替共聚反应。由 F_1-f_1 摩尔分数共聚方程可见，不论 f_1 为多少， $F_1=0.5$ 。

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = f_1 f_2 / 2 f_1 f_2 = 0.5$$

$r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0$: 交替共聚

F_1-f_1 曲线特征: $F_1=0.5$ 。

第七章 链式共聚合反应



$r_1=0, r_2=0$ 共聚体系的 $F_1 - f_1$ 曲线

第七章 链式共聚合反应

(2) $r_1 \times r_2 = 1$, 理想共聚: 又可分两种情形

(i) $r_1 = r_2 = 1$, 两种单体自聚与共聚的倾向相等, 代入微分方程:

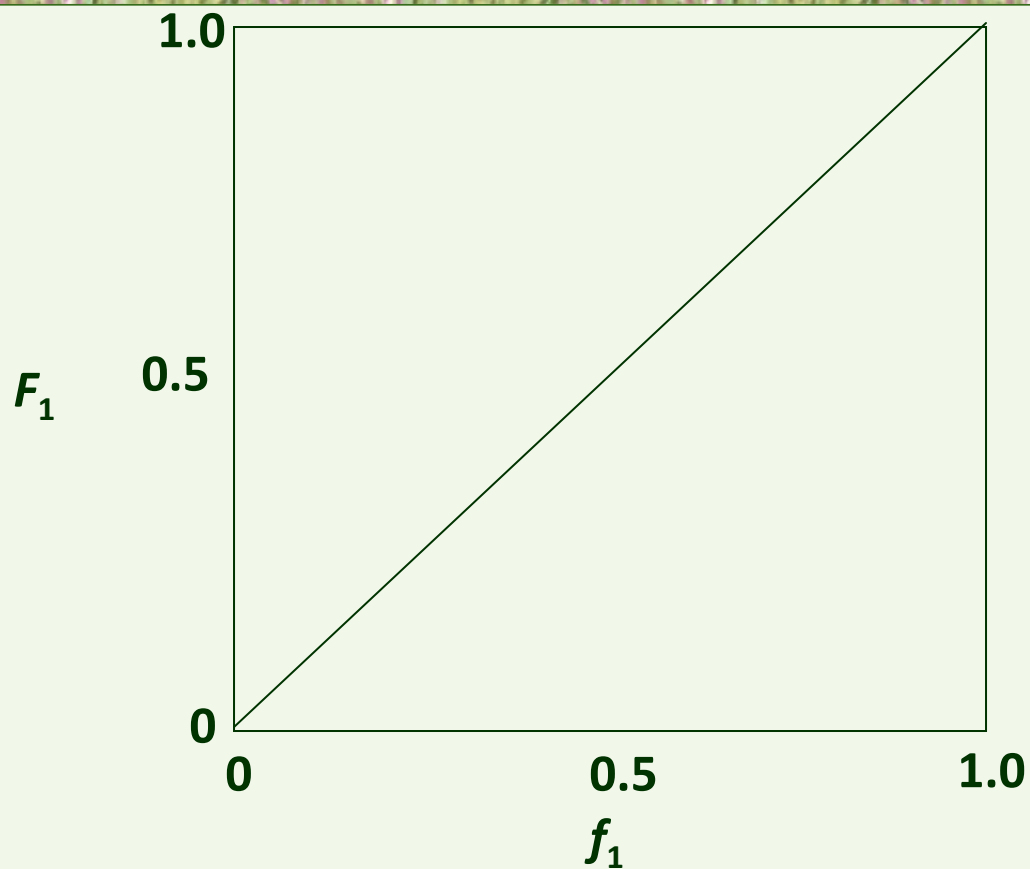
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2[M_2] + [M_1])} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

即共聚物分子中两单体单元含量比等于原料单体混合物中两单体的投料比。也即 $F_1 = f_1$ 。

这种共聚物组成总是与其原料单体组成相同, 这类共聚反应称恒分(比)共聚, 得到的共聚物为无规共聚物。

F_1-f_1 曲线特征: 其 F_1-f_1 曲线为一对角线

第七章 链式共聚合反应



$r_1 = r_2 = 1$, 恒分共聚的 F_1 - f_1 曲线

第七章 链式共聚合反应

(ii) $r_1 r_2 = 1$, 但 $r_1 \neq r_2$

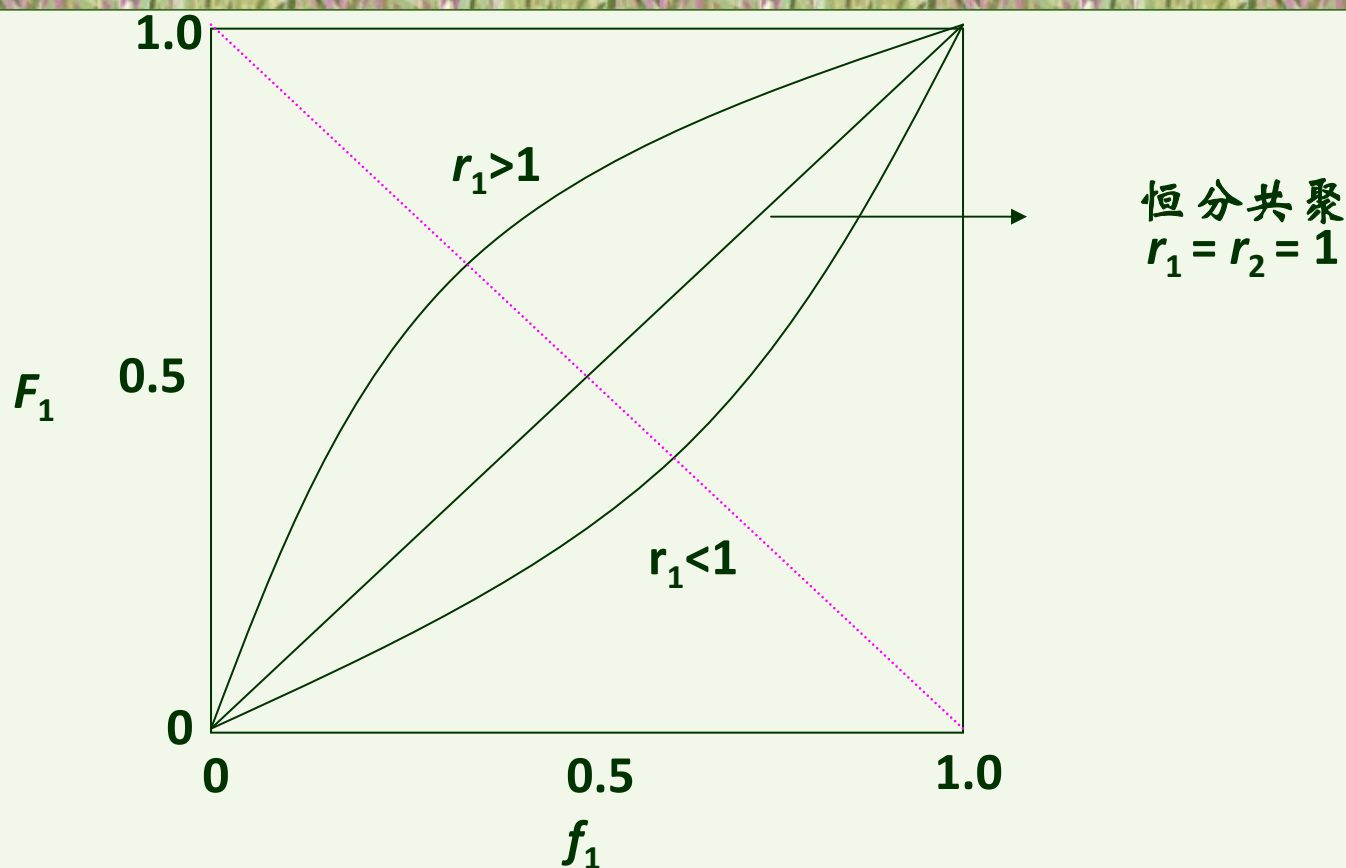
在这种情形下, 共聚合微分方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2[M_2] + [M_1])} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

即共聚物分子中两单体单元摩尔比等于原料单体混合物中两单体摩尔比的 r_1 倍, 这类共聚反应称一般理想共聚。

F_1-f_1 曲线特征: F_1-f_1 曲线随 r_1 的不同而不同程度地偏离对角线, 并且曲线是对称的, 若 $r_1 > 1$, F_1-f_1 曲线在对角线的上方, 若 $r_1 < 1$, 则在对角线的下方。

第七章 链式共聚合反应



$r_1 r_2 = 1$ 的理想共聚体系的 $F_1 - f_1$ 曲线

第七章 链式共聚合反应

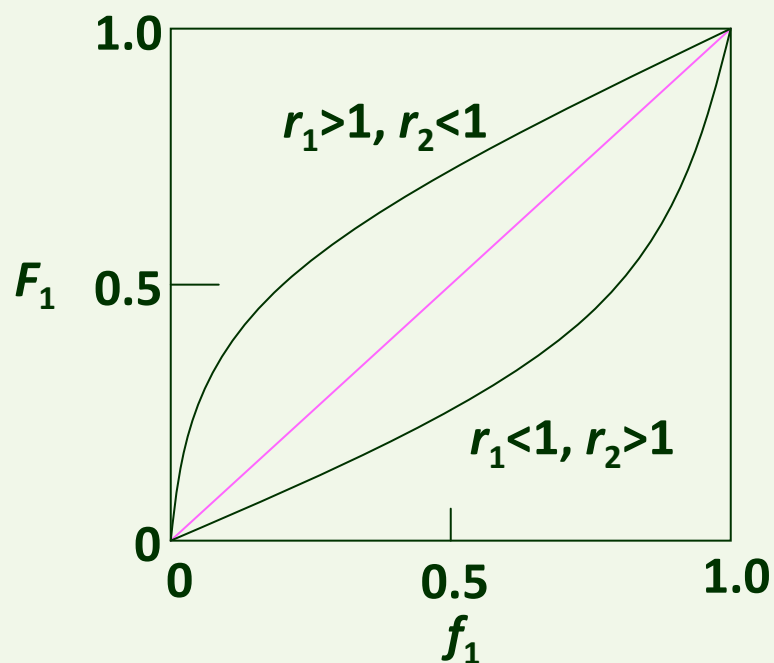
(3) 非理想共聚 ($r_1 r_2 \neq 1$) : (介乎交替共聚与理想共聚之间的共聚反应):

(i) $r_1 > 1, r_2 < 1$ (或 $r_1 < 1, r_2 > 1$) : 在这种情形下, 共聚单体对中的一种单体的自聚倾向大于共聚。另一种单体的共聚倾向则大于自聚倾向。

F_1-f_1 曲线特征: 其 F_1-f_1 曲线与一般理想共聚相似, 当 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 时, 曲线在对角线上方; 当 $r_1 < 1, r_2 > 1$ 时, 曲线在对角线的下方, 都不会与对角线相交, 但曲线是不对称的。

当 $r_1 \gg 1, r_2 \ll 1$ 时 (或 $r_1 \ll 1, r_2 \gg 1$), 得到的实际上是两种单体的均聚物。当 r_1 (或 r_2) 特别大, 而 r_2 (或 r_1) 接近于 0, 则实际上只能得到 M_1 (或 M_2) 的均聚物。

第七章 链式共聚合反应

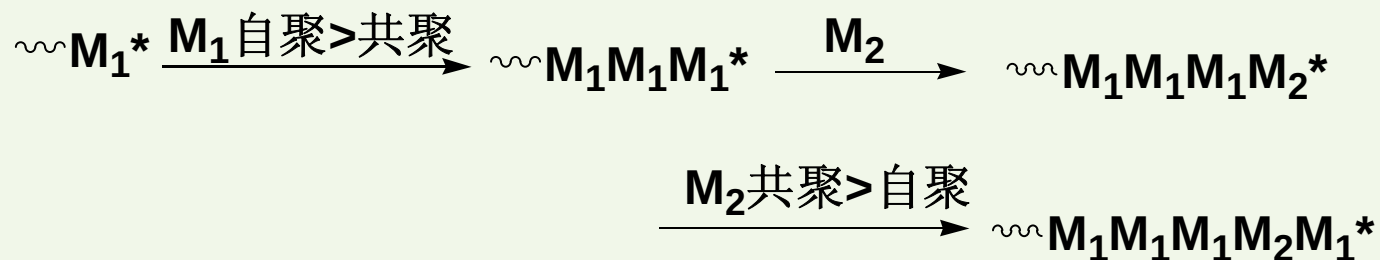


$r_1 r_2 \neq 1$ 的非理想共聚体系的 $F_1 - f_1$ 曲线

第七章 链式共聚合反应

随着 r_1 和 r_2 差距的增大，分子链中出现均聚链段的倾向增大。

以 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 为例：



当 $r_1 \gg r_2$ 时，只有当 M_1 消耗完后才开始 M_2 的聚合，得到嵌段共聚物，但由于存在链转移与链终止反应，也可能生成 M_1 和 M_2 的均聚物，即聚合产物为嵌段共聚物和两种单体均聚物的混合物。

当 r_1 (或 r_2) 特别大，而 r_2 (或 r_1) 接近于0，则实际上只能得到 M_1 (或 M_2) 的均聚物。

第七章 链式共聚合反应

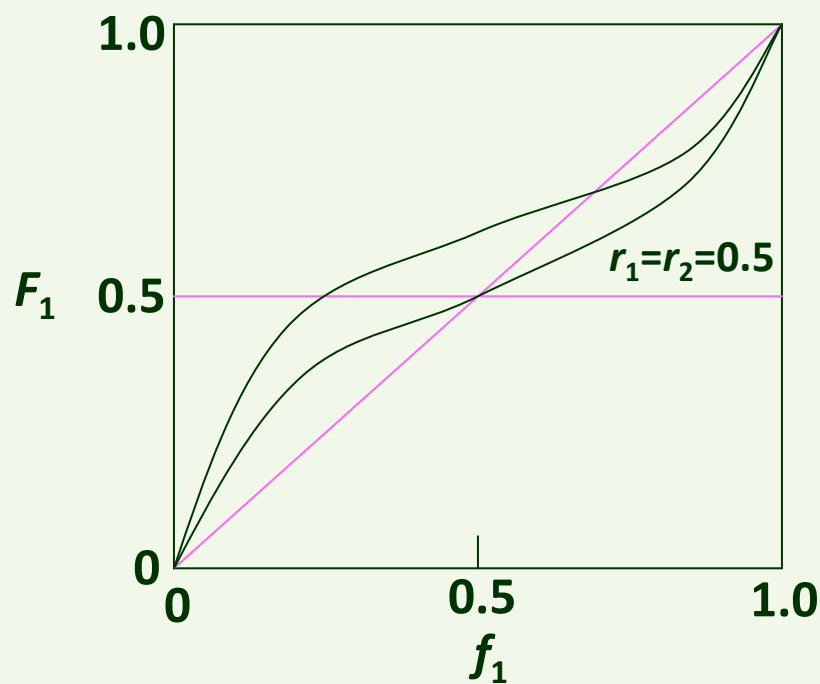
(ii) $r_1 < 1, r_2 < 1$:

在这种情形下，两种单体的自聚倾向小于共聚倾向，在共聚物分子链中不同单体单元相互连接的几率 > 相同单体单元连接的几率，得到无规共聚物。

F_1-f_1 曲线特征：其显著特征是 F_1-f_1 曲线与对角线相交，在此交点处共聚物的组成与原料单体投料比相同，称为恒分(比)点。把 $F_1 = f_1$ 代入摩尔分数共聚方程可求得恒分点处的单体投料比：

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad \text{或} \quad f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

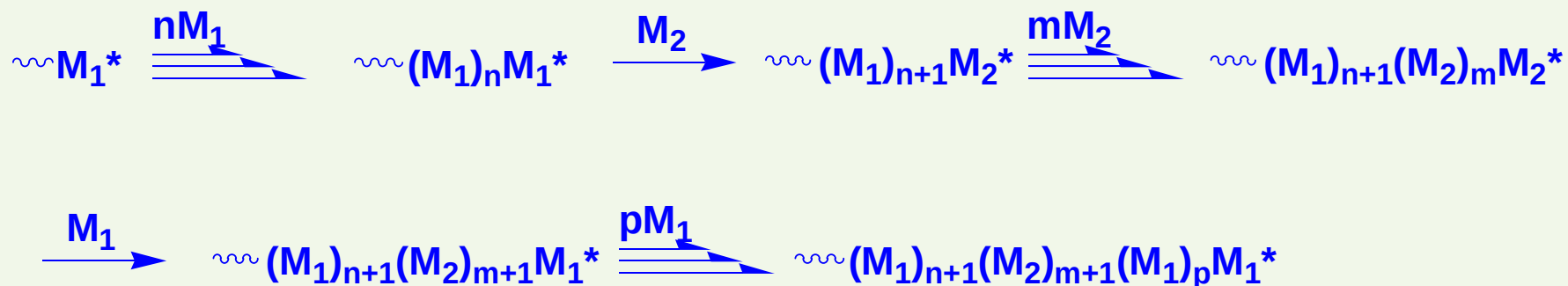
第七章 链式共聚合反应



R_1 和 r_2 都小于1的非理想共聚体系的 $F_1 - f_1$ 曲线

第七章 链式共聚合反应

(iii) $r_1 > 1, r_2 > 1$: 这种情形极少见于自由基聚合, 而多见于离子或配位共聚合, 其 $F_1 - f_1$ 曲线也与对角线相交, 具有恒分点。只是曲线的形状与位置与 $r_1 < 1, r_2 < 1$ 的相反, 由于同系链增长速率常数大, 自聚倾向大:

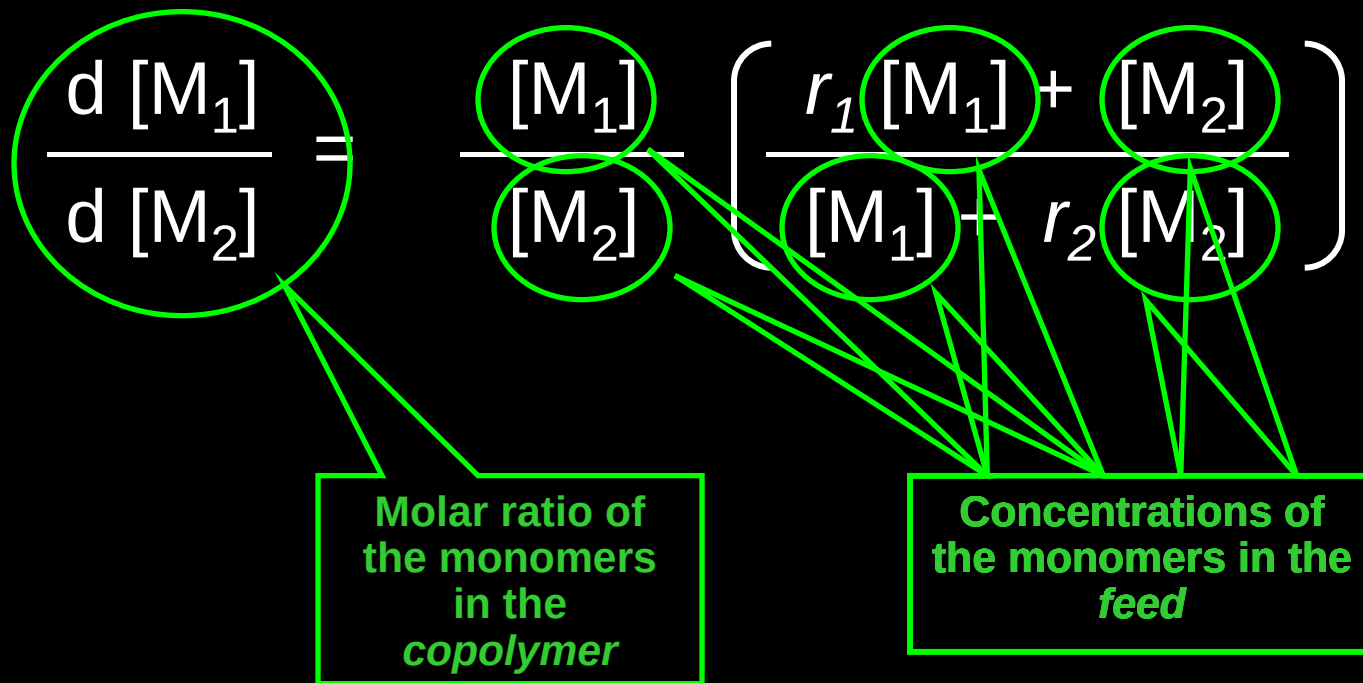


得到嵌段共聚产物

Copolymerization Kinetics

Polymer Synthesis
CHEM 421

Copolymer Composition Equation:



Copolymerization Kinetics

Polymer Synthesis
CHEM 421

Copolymer Composition Equation:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

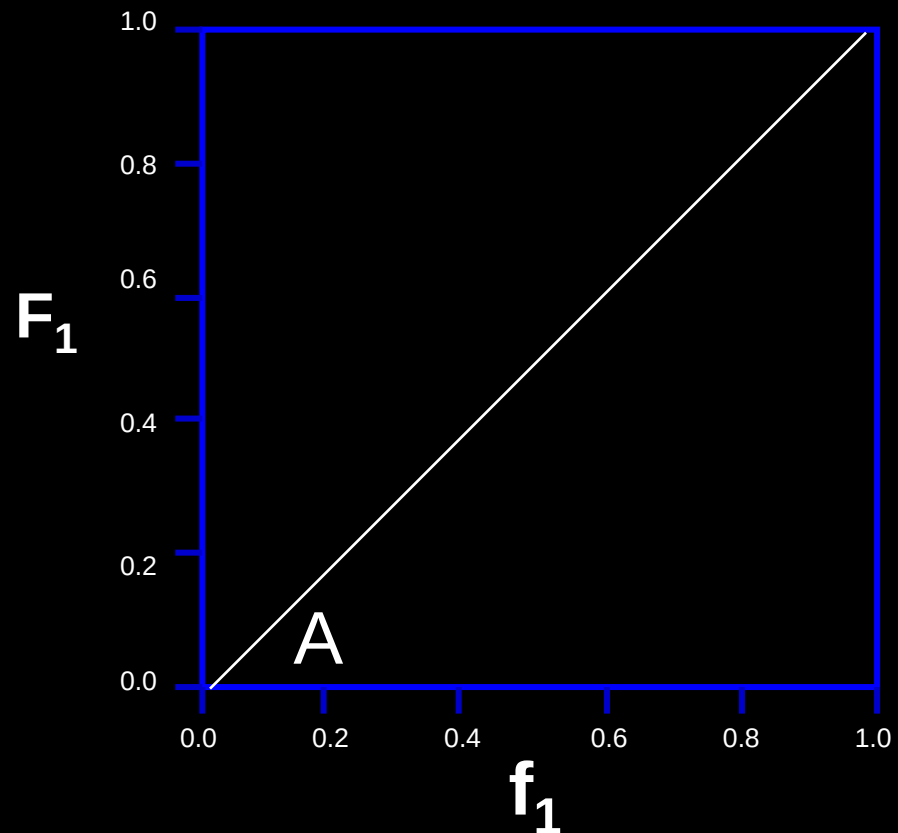
$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Copolymerization Examples

Polymer Synthesis
CHEM 421

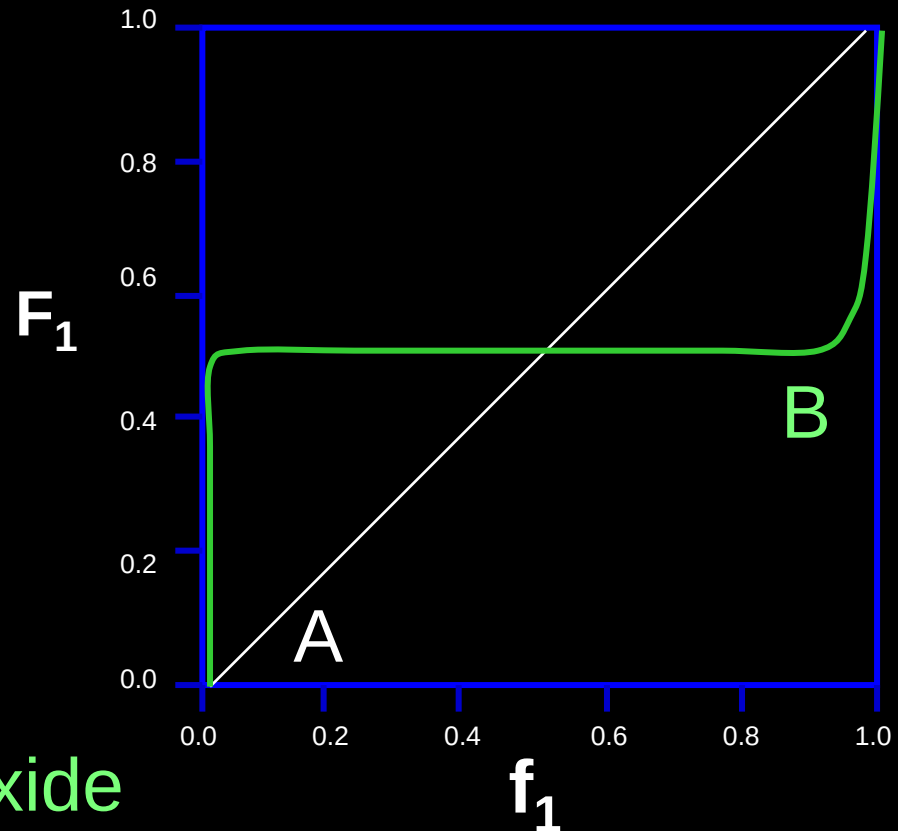
- $r_1 = r_2 = 1.0$
 - Monomers exhibit no preference for homo-propagation vs cross-propagation
 - Truly random copolymer results
 - $F_1 = f_1$
 - Ethylene / vinyl acetate



Copolymerization Examples

Polymer Synthesis
CHEM 421

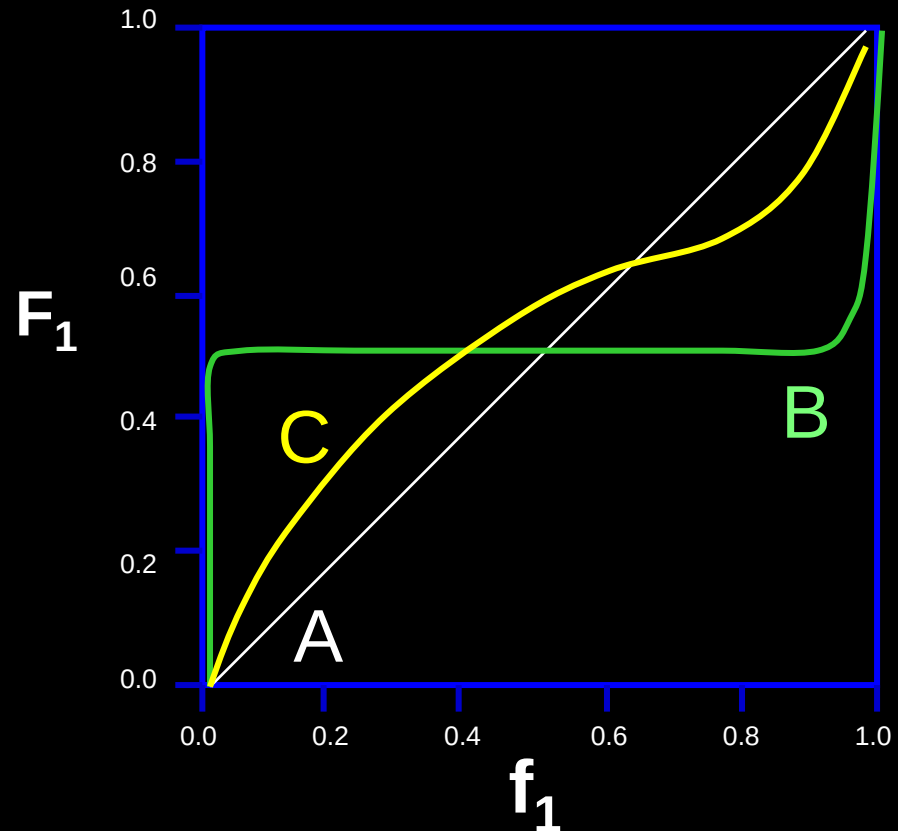
- $r_1 = r_2 = 1.0$
- $r_1 = r_2 = 0.0$
 - Monomers exhibit tendency to cross-propagate
 - Alternating copolymer results
 - $F_1 = 0.5$
 - Styrene / maleic anhydride
 - TFE / ethylene
 - 1-Butene / sulfur dioxide



Copolymerization Examples

Polymer Synthesis
CHEM 421

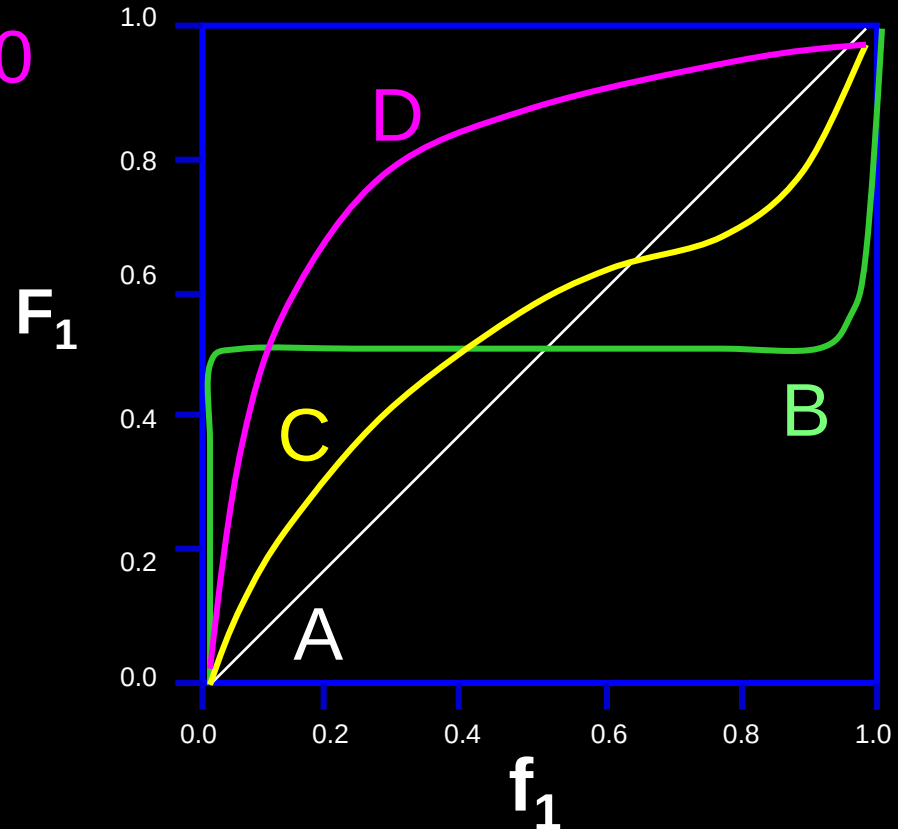
- $r_1 = r_2 = 1.0$
- $r_1 = r_2 = 0.0$
- r_1 and r_2 between 0 and 1.0
 - Common
 - Cross-over point
 - » Azeotropic polymerization



Copolymerization Examples

Polymer Synthesis
CHEM 421

- $r_1 = r_2 = 1.0$
- $r_1 = r_2 = 0.0$
- r_1 and r_2 between 0 and 1.0
- $r_1 \gg 1.0$ and $r_2 \ll 1.0$
 - Significant drift in feed ratio



第七章 链式共聚合反应

7.4 共聚产物组成分布控制

由共聚方程式求得的是**瞬间**的共聚物组成，随着聚合反应的进行，通常情况下，由于两种单体的聚合反应速率不同，因此，共聚体系中两单体的摩尔比随反应的进行而不断改变，因此，除恒分共聚外，共聚产物的组成也会随反应的进行而不断改变。

如 $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ 的共聚体系，随着反应的进行，由于单体 M_1 的消耗速率大于单体 M_2 ，因此，未反应单体中 f_1 随反应进行而逐渐减小，相应地，共聚产物中 F_1 也随之减小，因此，假如不加以控制的话，得到的共聚产物的组成不是单一的，存在组成分布的问题。

第七章 链式共聚合反应

由于共聚物的性能很大程度上取决于共聚物的组成及其分布，应用上往往希望共聚产物的组成分布尽可能窄，因此在合成时，不仅需要控制共聚物的组成，还必须控制组成分布。

在已选定单体对的条件下，为获得窄的组成分布常用以下几种工艺：

(1) 控制单体转化率

学术研究价值 > 应用价值

(2) 恒分点附近投料

对有恒分点的共聚体系（即 r_1 和 r_2 同时小于1或大于1的共聚体系），可选择恒分点的单体组成投料。

第七章 链式共聚合反应

由于以恒分点单体投料比进行聚合，共聚物的组成 F_1 总等于单体组成 f_1 ，因此聚合反应进行时，两单体总是恒定地按两单体的投料比消耗于共聚物的组成，体系中未反应单体的组成也保持不变，相应地，共聚产物的组成保持不变。

这种工艺适合于恒分点的共聚物组成正好能满足实际需要的场合。

(3) 补充单体保持单体组成恒定法

由共聚方程式求得合成所需组成 F_1 的共聚物对应的单体组成 f_1 ，用组成为 f_1 的单体混合物做起始原料，在聚合反应过程中，随着反应的进行连续或分次补加消耗较快的单体，使未反应单体的 f_1 保持在小范围内变化，从而获得分布较窄的预期组成的共聚物。

第七章 链式共聚合反应

7.5 自由基共聚反应

大多数具有使用价值的共聚反应都是自由基共聚反应，这是由于：

- (1) 能进行自由基共聚反应的单体多；
- (2) 自由基共聚产物的组成控制比其它类型的共聚反应更容易；
- (3) 适宜单体对的种类多且便宜易得。

第七章 链式共聚合反应

7.5.1 反应条件对竞聚率的影响

(1) 温度

单体竞聚率的大小取决于 k_{11} 与 k_{12} 之比:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} \frac{\exp(E_{12} - E_{11})}{RT}$$

r_1 随温度变化的大小主要取决于 $(E_{12} - E_{11})$ 的大小, 由于 E_{12} 和 E_{11} 本身就小, 通常约 42 kJ/mol, 两者的差值更小, 一般小于 10 kJ/mol, 因此, 竞聚率随温度变化较小, 对温度变化不敏感。

第七章 链式共聚合反应

(2) 压力：单体竞聚率与体系压力关系如下：

$$\frac{d \ln r_1}{dP} = \frac{-(DV_{11}^* - DV_{12}^*)}{RT}$$

式中 DV_{11}^* 和 $-DV_{12}^*$ 分别代表链自由基 $M_1\cdot$ 与单体 M_1 和 M_2 发生链增长反应的活化体积，因两者之差很小，因此 r 对压力的变化也不敏感。

(3) 反应介质

反应介质对单体竞聚率的影响较复杂，大致体现在以下几方面：

第七章 链式共聚合反应

粘度：不同反应介质可能造成体系粘度不同，而在不同粘度下，两单体的扩散性质可能不同，从而导致 k_{11} 和 k_{12} 的变化不同而改变 r 值。

pH值：酸性单体或碱性单体的聚合反应速率与体系pH值有关，如丙烯酸与苯乙烯共聚时，丙烯酸会以离解型和非离解型两种反应活性不同的形式平衡存在，pH值不同会导致平衡状态的改变， r 值也随之改变。

极性：若两种单体极性不同，那么两种单体随溶剂极性改变，其反应活性变化的趋势也会不同，也会使 r 发生改变。

第七章 链式共聚合反应

7.5.2 单体分子结构与反应性能的关系

单体结构与其竞聚率之间有着密切的关系，单体对某一自由基反应的活性大小是由**单体活性**和**自由基活性**两者共同决定的。因此不同单体对同一种自由基或者是同一种单体对不同自由基具有不同的反应活性。

因此在比较不同单体的相对活性时，比较的是其分别与同一自由基反应时的活性大小；自由基的相对活性比较亦然。

一般越活泼的单体形成的自由基越不活泼。单体和自由基的活性之所以不同是由它们的结构即取代基的结构效应造成的，单体取代基的结构效应对单体活性的影响主要表现在三个方面：

第七章 链式共聚合反应

(1) 共轭效应

单体及其自由基的反应活性与其取代基的共轭效应密切相关。取代基的共轭效应越强，自由基越稳定，活性越小。取代基对自由基的共轭效应强弱如下：

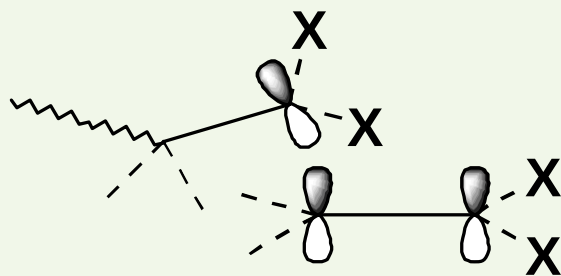
$-\text{Ph}, -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{CN}, -\text{COR} > -\text{COOR} > -\text{Cl} > -\text{OCOR}, -\text{R} > -\text{OR}, -\text{H}$

与之相反，取代基的共轭效应越强，单体的活性越高。

第七章 链式共聚合反应

(2) 位阻效应

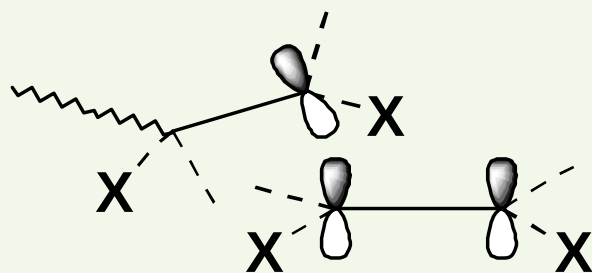
自由基链增长反应常数 $k = Ae^{DE/RT}$ ，取代基的共轭效应主要影响其中的DE值，而其空间立阻效应则主要影响式中的A值。1,1-二取代单体由于链增长时采用首尾加成方式，单体取代基与链自由基的取代基远离，相对于单取代单体，空间阻碍增加不大，但共轭效应明显增强，因而单体活性增大，如偏二氯乙烯的活性比氯乙烯高2-10倍；



1,1-二取代

第七章 链式共聚合反应

而1,2-二取代单体不同，单体与链自由基加成时，两者的取代基靠得很近，位阻相应增大，因而单体活性下降，如1,2-二氯乙烯的活性比氯乙烯低2-20倍。

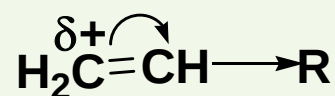
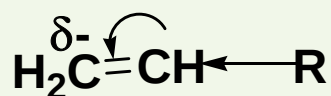


1,2-二取代

第七章 链式共聚合反应

(3) 极性效应

取代基的极性也会影响单体和自由基的活性。如推电子取代基使烯烃分子的双键带有部分的负电性；而吸电子取代基则使烯烃分子双键带部分正电性：

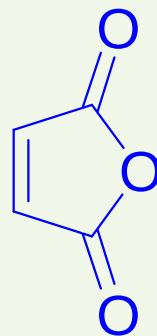
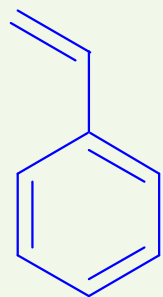


因此带强推电子取代基的单体与带强吸电子取代基的单体组成的单体对由于取代基的极性效应，正负相吸，因而容易加成发生共聚，并且这种极性效应使得交叉链增长反应的活化能比同系链增长反应低，因而容易生成交替共聚物。

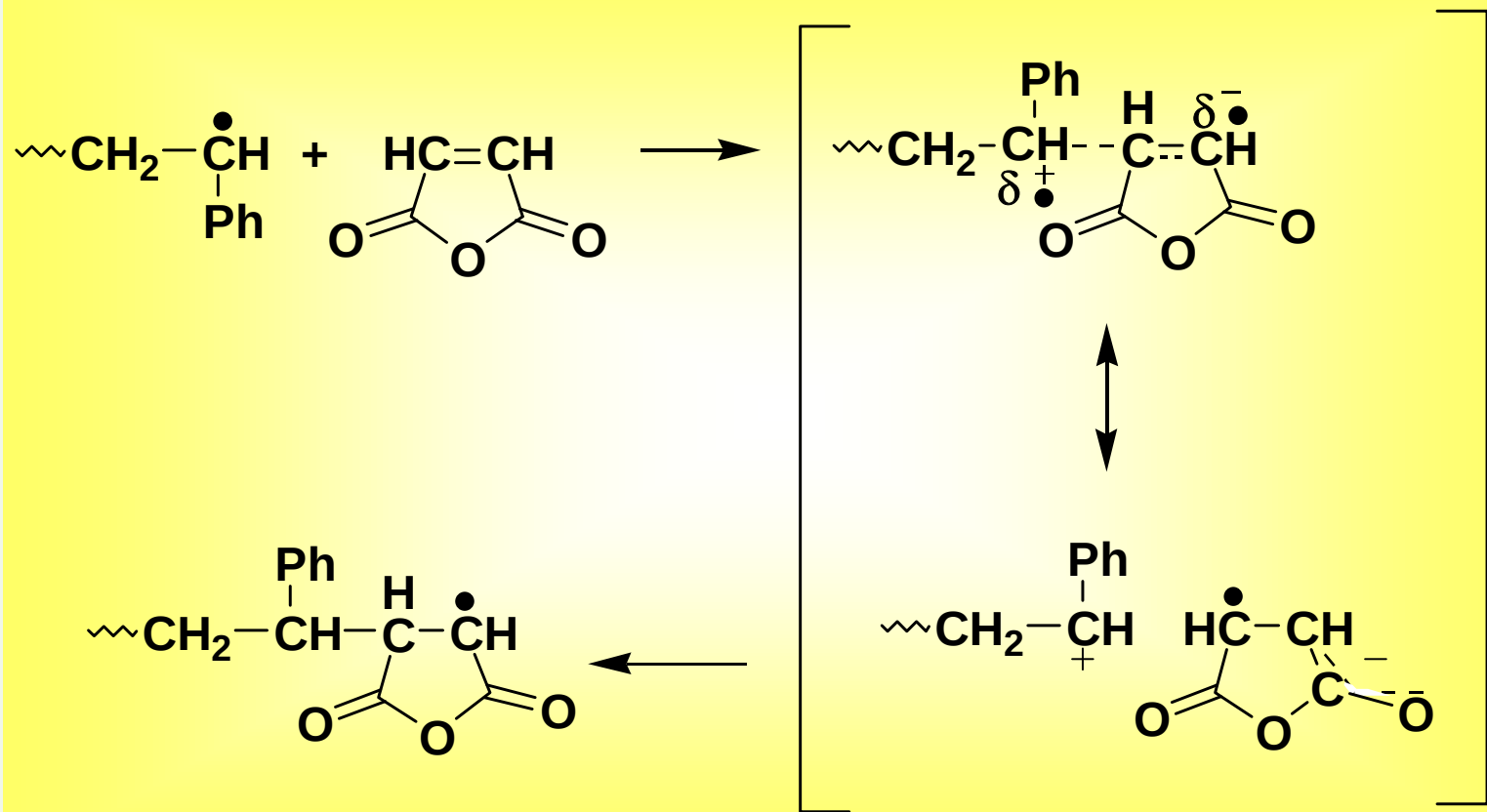
第七章 链式共聚合反应

目前有关这种交替共聚的解释有两种理论：**过渡态的极性效应**和**电子转移复合物均聚理论**

以苯乙烯和马来酸酐的交替共聚为例，**过渡态极性效应理论**认为当苯乙烯自由基与马来酸酐加成后形成一个因共振作用而稳定的过渡态：

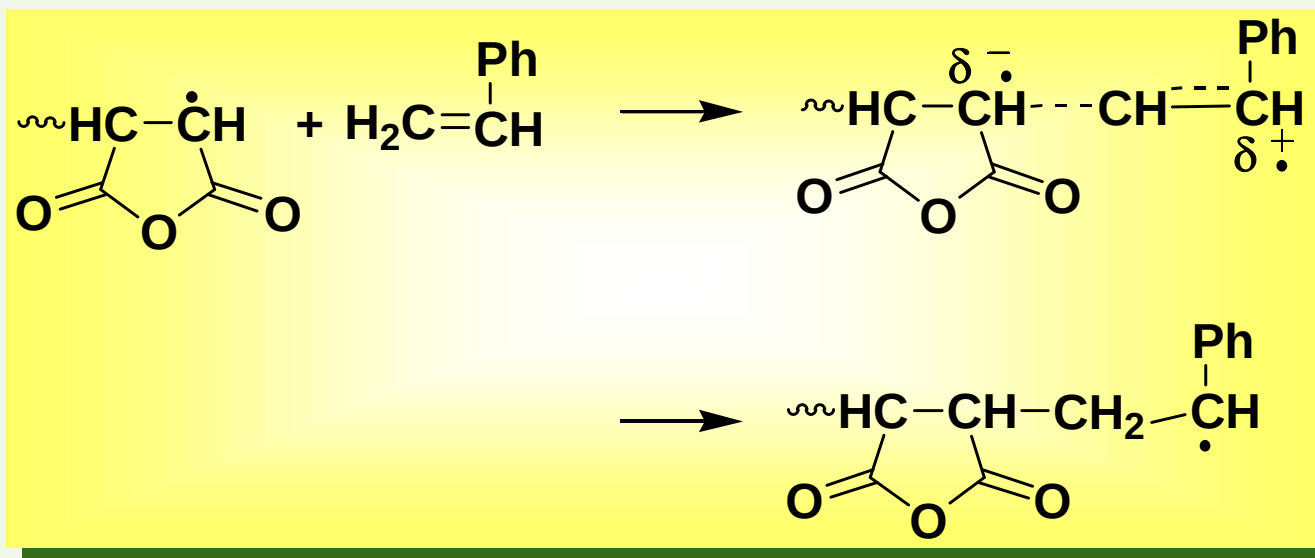


第七章 链式共聚合反应



第七章 链式共聚合反应

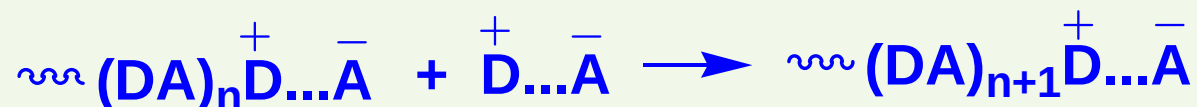
马来酸酐自由基与苯乙烯单体加成也生成类似的共振稳定过渡态：



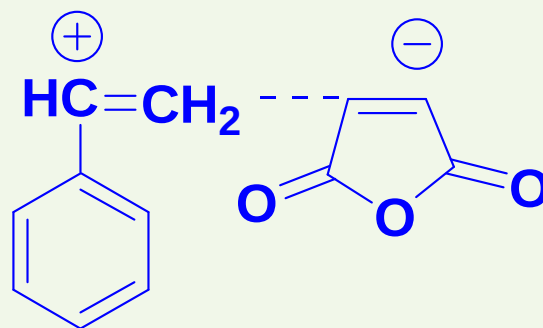
这种极性效应使得苯乙烯自由基优先与马来酸酐加成，而马来酸酐自由基则优先与苯乙烯单体加成，结果得到交替共聚物。

第七章 链式共聚合反应

另一种理论则认为两种不同极性的单体先形成**电子转移复合物**，该复合物再进行均聚反应，这种聚合方式不再是典型的自由基聚合：



D为带给电子取代基单体，A为带吸电子取代基单体



第七章 链式共聚合反应

7.5.3 Q-e方程

取代基的共轭效应、位阻效应和极性效应决定了单体和自由基的活性。1947年Alfrey和Price首次提出了半定量地能计算不同单体对 r 值的Q-e方程，认为 M_1 和 M_2 自由基共聚的各链增长速率常数可用下式表示：

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_1) \quad k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2 e_2)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1)$$

式中 P_1 和 P_2 代表自由基 $M_1\cdot$ 和 $M_2\cdot$ 的活性， Q_1 和 Q_2 代表单体 M_1 和 M_2 的活性，它们与共轭效应有关； e 代表单体和自由基的极性，并假定单体与自由基的极性相同，凡属吸电子性的为正值，给电子性的为负值，与极性效应有关。该式忽略了位阻效应。

第七章 链式共聚合反应

单体竞聚率可用下式表示：

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = (Q_1/Q_2)\exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = (Q_2/Q_1)\exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

由于苯乙烯能与大多数单体共聚，因此选定苯乙烯为参比单体，规定其 $Q = 1.00$, $e = -0.8$ ，再通过实验测得各种单体与苯乙烯共聚时的竞聚率，代入上式便可求得各单体的 Q 、 e 值。

根据各单体的 Q 、 e 值可预测未知单体对的共聚行为，一般 Q 值相差很大的单体对难以共聚； Q 值高且相近的单体对较易发生共聚； Q 值和 e 值都相近的单体对之间易进行理想共聚； Q 值相同， e 值正负相反的单体对倾向于进行交替共聚。

第七章 链式共聚合反应

但由 Q 、 e 值预测单体对的竞聚率时并不十分准确，主要是因为 Q - e 方程忽略了难以忽略的空间阻碍效应，其次假定了单体和自由基具有相同的 e 值。

7.6 离子型共聚合反应

共聚合方程也可用于离子共聚合，但离子共聚合反应由于存在抗衡离子与链增长活性之间的离解平衡，因此比自由基共聚合反应复杂，引发剂种类、溶剂极性 & 反应温度等对单体竞聚率影响较大，因此有关离子共聚合单体的竞聚率数据较少；离子共聚合多倾向于理想共聚合，难以获得交替共聚合物，相反容易得到嵌段共聚合物，有时甚至只能得到均聚合物的混合物。

第七章 链式共聚合反应

7.6.1 阳离子共聚合

(1) 结构相似单体对的共聚合：结构相似单体对由于其单体活性和链自由基的活性相近，因而 $r_1 r_2$ 接近于1，显示理想共聚特征。

(2) 结构不同单体对的共聚合：其中最重要的一个例子是丁基橡胶的合成，它是由异丁烯（约97%）和少量的异戊二烯（约3%）在卤代烃溶剂中于低温（ -100°C ）共聚而成。

结构不同单体对共聚时，常常 $r_1 > 1, r_2 > 1$ ，意味着两单体有各自生成均聚物的倾向，因此这时要特别注意区分所得产物是共聚物还是均聚物混合物。如果是共聚物，获得嵌段共聚物的可能性很大。

第七章 链式共聚合反应

(3) 引发剂和溶剂的影响

引发剂和溶剂对结构不同单体对的共聚反应影响较大。非极性溶剂有利于极性单体竞聚率的提高，而极性溶剂则有利于活性较高单体竞聚率的提高。如异丁烯和对氯苯乙烯共聚，在非极性溶剂中，链增长碳阳离子被极性较大的对氯苯乙烯优先溶剂化，导致链增长活性中心周围的对氯苯乙烯浓度增加，提高了链增长活性中心与对氯苯乙烯的反应速率，导致对氯苯乙烯的竞聚率提高；而在极性溶剂中，活性中心的溶剂化由溶剂来完成，活性较高的异丁烯活性更高。

由于引发剂和溶剂对结构相似单体活性的影响也相似，因此对单体竞聚率的影响不明显。

第七章 链式共聚合反应

(4) 温度的影响

由于温度会影响阳离子聚合过程中的离解平衡，因此温度对单体竞聚率的影响比自由基聚合大，但影响较复杂，没有简单的同一倾向。

7.6.2 阴离子共聚合

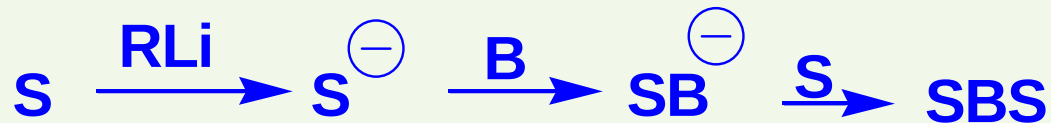
阴离子共聚合与阳离子共聚合具有很多共性，多数阴离子共聚合体系接近理想共聚，但1,1-二取代单体由于空间阻碍效应倾向于发生交替共聚。

第七章 链式共聚合反应

但是，阴离子聚合常常为活性聚合，不存在稳态假设条件，因而根据稳态假设推导出的共聚合方程不适用于阴离子共聚合。

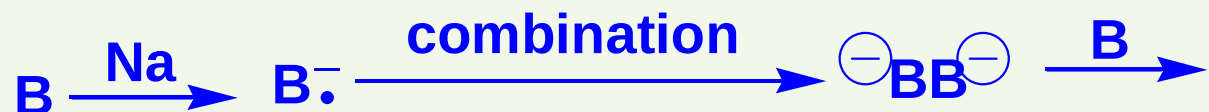
阴离子共聚合最重要的应用是利用其活性聚合特性合成苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）三嵌段共聚物：

(1) RLi引发，采用顺序活性聚合法依次加入苯乙烯、丁二烯、苯乙烯进行聚合



第七章 链式共聚合反应

(2) 双功能引发剂引发丁二烯聚合活性聚合，再加入苯乙烯单体聚合



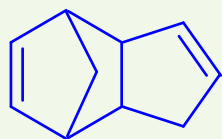
7.7 配位共聚合反应

配位聚合对单体的选择性高，配位共聚合一般较难进行，能进行共聚合的单体对并不多，其中最重要的有以下几种：

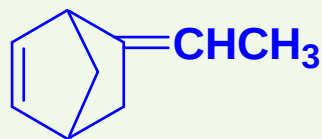
第七章 链式共聚合反应

乙丙橡胶：由乙烯和丙烯共聚而成的无规共聚物。

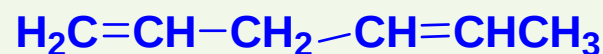
乙丙三元橡胶 (EPDM)：乙烯-丙烯共聚时加入少量含两个或以上不饱和键的第三单体共聚而成。第三单体在聚合时只有一个双键参与共聚反应，另一双键作为共聚物主链侧基供交联用。第三单体有：双环戊二烯 (I)、亚乙基降冰片烯 (II) 和 1,4-己二烯 (III) 等。



(I)



(II)

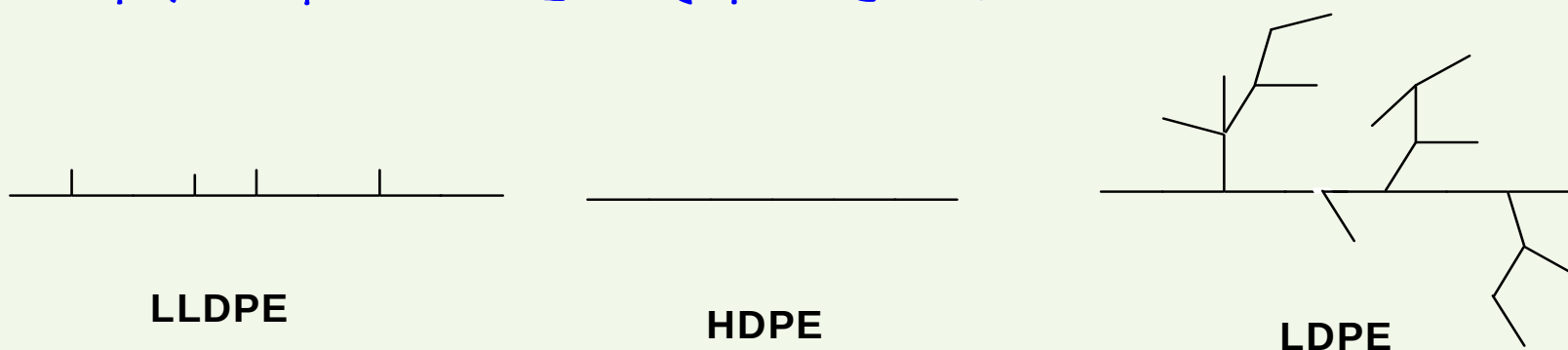


(III)

第七章 链式共聚合反应

线形低密度聚乙烯 (LLDPE): 由乙烯与少量 α -烯烃配位共聚合而成, 其聚合物主链上含有一定数目的碳数为2-4的烷基, 分子链呈线形。

几种聚乙烯的链形态可简单示意如下:



常用的 α -烯烃有以下几种: 1-丁烯, 1-己烯, 1-辛烯等

P(VDF-TrFE-CTFE)

Polymer Synthesis
CHEM 421

Challenges:

- Reactivity of TrFE is different from VDF and CTFE
- Needs to control the composition distribution, crystalline domains of terpolymers

Scheme 1

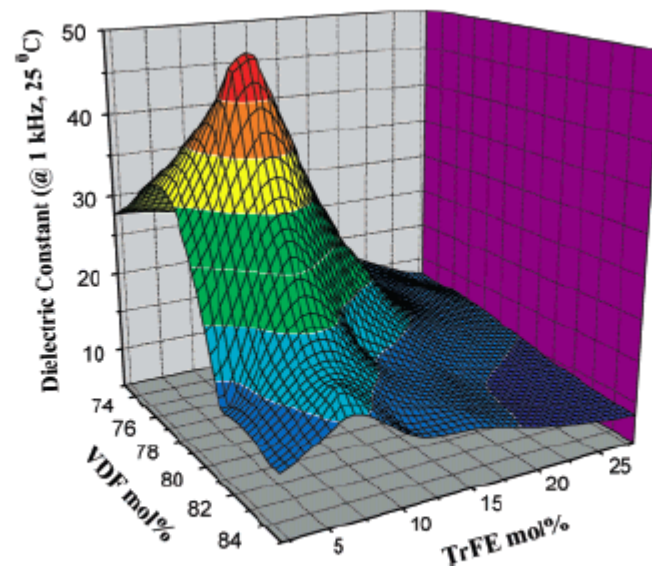
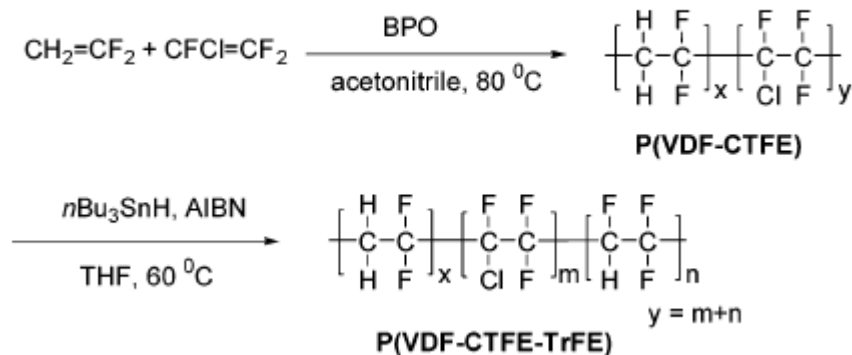


Figure 1. A three-dimensional plot of room temperature dielectric constants at 1 kHz for the P(VDF-CTFE-TrFE) terpolymers.

从下周开始，星期三的课调整为
晚上7:00开始

第8章 配位聚合

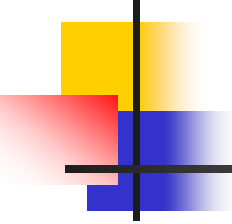


2010.10-2011.1

引言

乙烯和丙烯都是热力学聚合倾向很大的单体，但很长一段时期未能聚合得到高分子量聚合物，主要是未找到合适引发剂和聚合条件。

1938~1939年间，英国ICI公司用氧为引发剂，在高温($180-200^{\circ}\text{C}$)和高压($150-300\text{MPa}$)条件下聚合得到聚乙烯，其聚合为自由基机理。产物分子链中带有较多支链，密度较低，因此称为高压聚乙烯或低密度聚乙烯。



1953年, Ziegler发现了乙烯低压聚合引发剂

1954年 Natta发现了丙烯聚合引发剂

8.1 配位聚合的基本概念

1. 配位聚合的定义:

指烯类单体的碳—碳双键首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化, 随后单体分子相继插入过渡金属—碳键中进行链增长的过程。

Ziegler (1898 – 1973) 小传

Ziegler发现（具有划时代重大意义）

使用**四氯化钛**和**三乙基铝**，可在常压下得到PE（**低压PE**），



K. Ziegler

未满22岁获得博士学位

曾在Frankfort, Heideberg大学任教

1936年任Halle大学化学系主任，后任校长

1943年任Max Planck研究院院长

1946年兼任联邦德国化学会会长

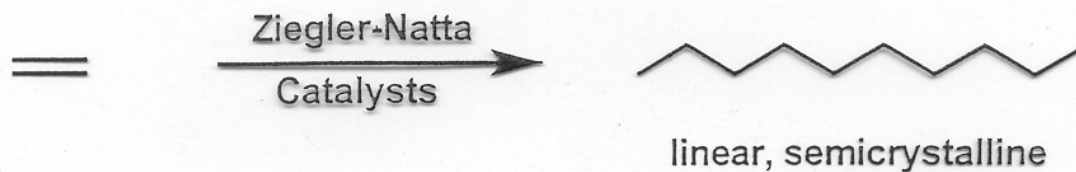
主要贡献是发明了Ziegler催化剂

1963年荣获Nobel化学奖

治学严谨，实验技巧娴熟，一生发表论文

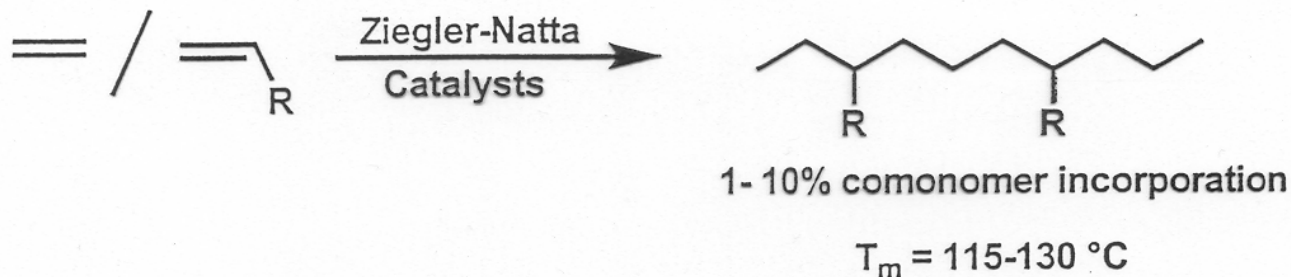
200余篇

Polyethylene



$$T_m = 133-138\text{ }^{\circ}\text{C}$$

High Density
Polyethylene (HDPE)



Linear Low Density
Polyethylene (LLDPE)

Natta (1903 — 1979) 小传

Natta发现

将 TiCl_4 改为 TiCl_3 ，用于丙烯的聚合，得到高分子量、高结晶度、高熔点的聚丙烯



G. Natta

- 意大利人，21岁获化学工程博士学位
- 1938年任米兰工业大学教授，工业化学研究所所长
- 50年代以前，从事甲醇、甲醛、丁醛等应用化学研究，取得许多重大成果
- 1952年，在德 Frankford 参加Ziegler的报告会，被其研究工作深深打动
- 1954年，发现丙烯聚合催化剂
- 1963年，获Nobel化学奖

Physical Constants for Polypropylene

<u>Property</u>	<u>Isotactic</u>	<u>Syndiotactic</u>	<u>Atactic</u>
density, g/cm ³	0.92-0.94	0.89-0.91	0.85-0.90
melting point, °C	165	135	
solubility in hydrocarbons at 20°C	none	medium	high
yield strength	high	medium	very low

1963 Nobel Prize in Chemistry

Polymer Synthesis
CHEM 421



Karl Ziegler



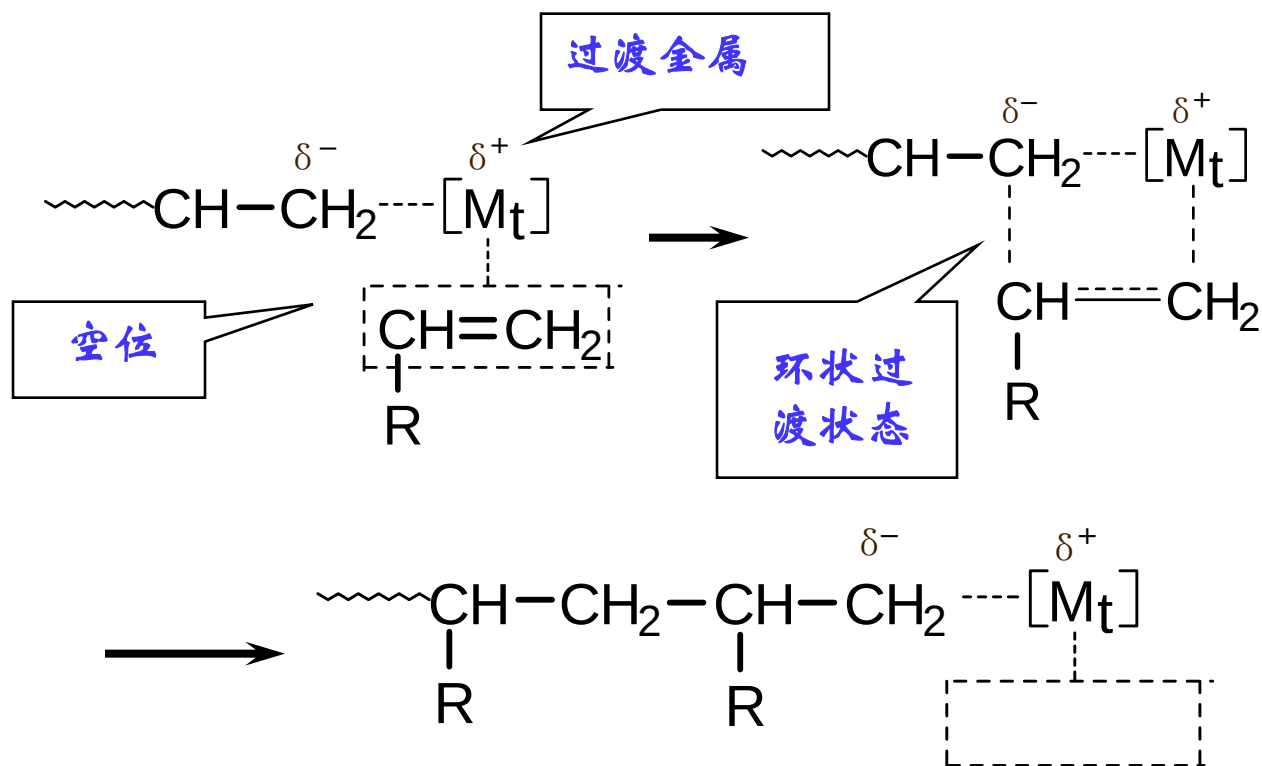
Giulio Natta

The Nobel Prize in Chemistry 1963 was awarded jointly to Karl Ziegler and Giulio Natta *"for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers"*

Goodrich-Gulf公司采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 引发体系使异戊二烯聚合，得到高顺式1,4-聚异戊二烯(顺式率达95%-97%)。

Firestone轮胎和橡胶公司采用Li或烷基锂引发丁二烯聚合，得到高顺式1,4-聚丁二烯(顺式率90%~94%)。

链增长反应可表示如下 (重要)



链增长过程的本质是单体对增长链端络合物的插入反应

2. 配位聚合的特点

- 单体首先在过渡金属上配位形成 π 络合物

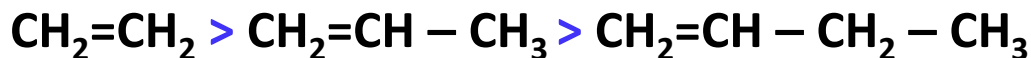
证据：乙烯和Pt、Pd生成络合物后仍可分离

制得了4-甲基-1-戊烯-VCl₃的 π 络合物

- 反应是阴离子性质

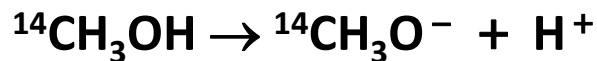
间接证据：

α -烯烃的聚合速率随双键上烷基的增大而降低



直接证据：

用标记元素的终止剂终止增长链

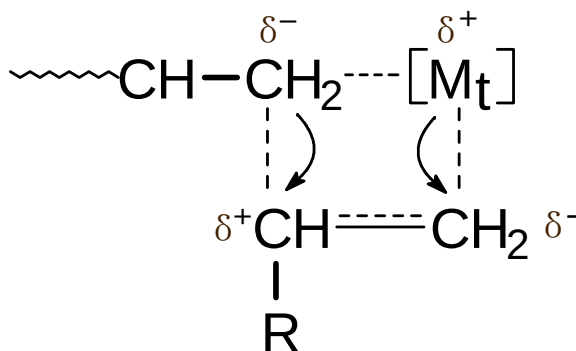




得到的聚合物无 ^{14}C 放射性，表明加上的是 H^+ ，而链端是阴离子
因此，配位聚合属于配位阴离子聚合

■ 增长反应是经过四元环的插入过程

增长链端阴离子
对烯烃双键 α 碳
原子的亲核进攻

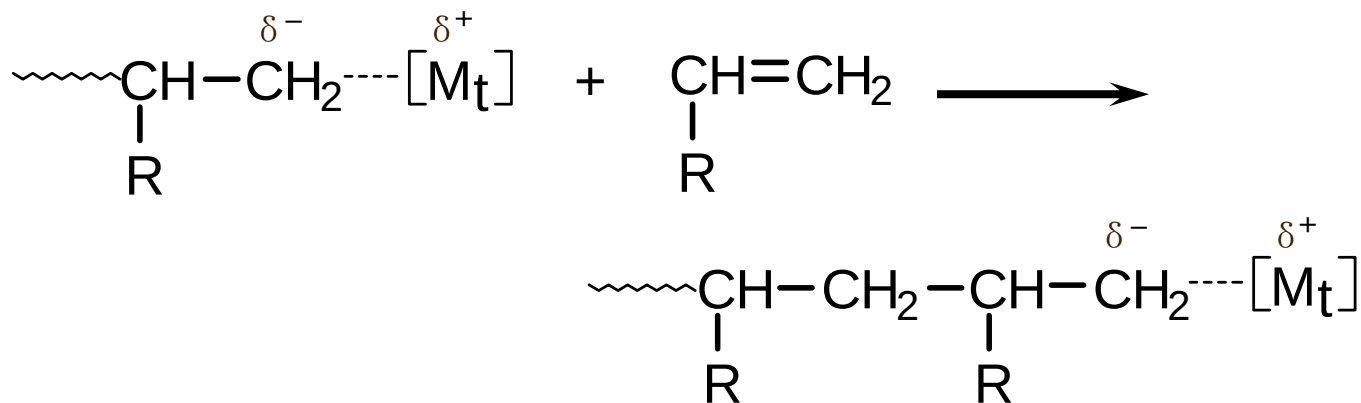


过渡金属阳离子
 $\text{Mt}^{\delta+}$ 对烯烃双键 β
碳原子的亲电进攻

插入反应包括两个同时进行的化学过程：

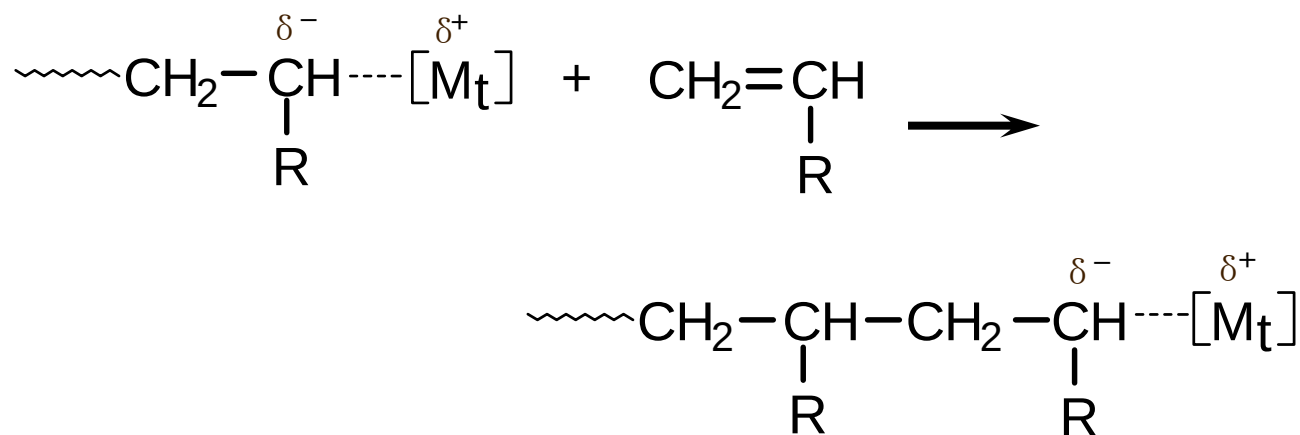
单体的插入反应有两种可能的途径

● 一级插入



不带取代基的一端带负电荷，与过渡金属相连接，称为一级插入

● 二级插入



带有取代基一端带负电荷并与反离子相连，称为**二级插入**

两种插入所形成的聚合物的结构完全相同

但研究发现：

丙烯的全同聚合是一级插入，

丙烯的间同聚合却为二级插入



几种聚合概念含义区别

- **配位聚合、络合聚合**

在含意上是一样的，可互用

一般认为，配位比络合表达的意义更明确

配位聚合的结果：

可以形成有规立构聚合物

也可以是无规聚合物

- **定向聚合、有规立构聚合**

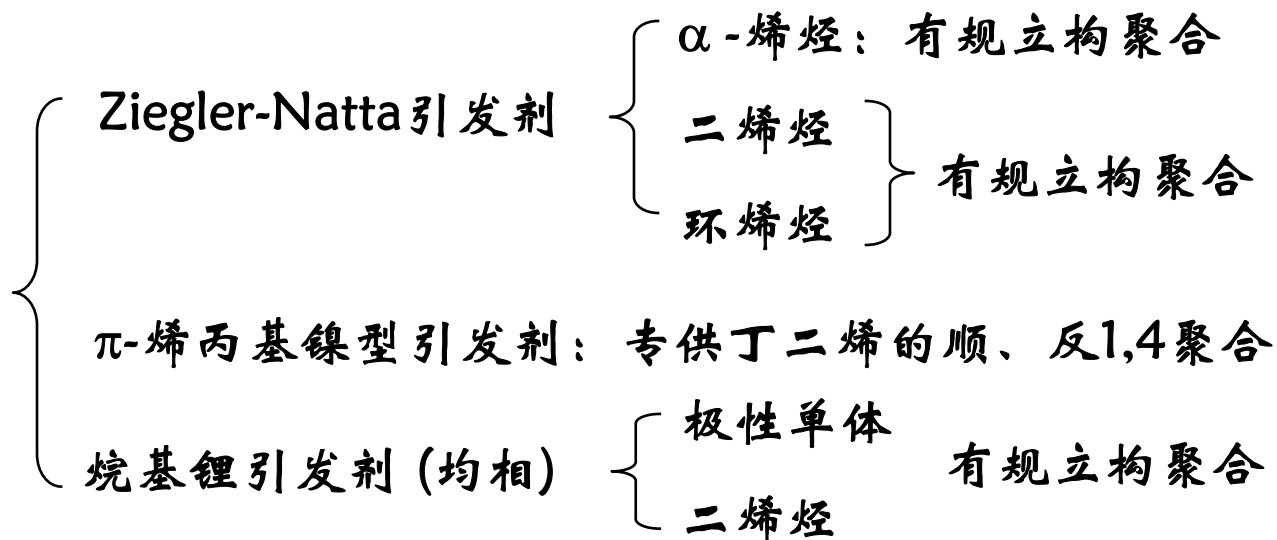
这两者是同意语，是以产物的结构定义的

都是指以形成有规立构聚合物为主的聚合过程

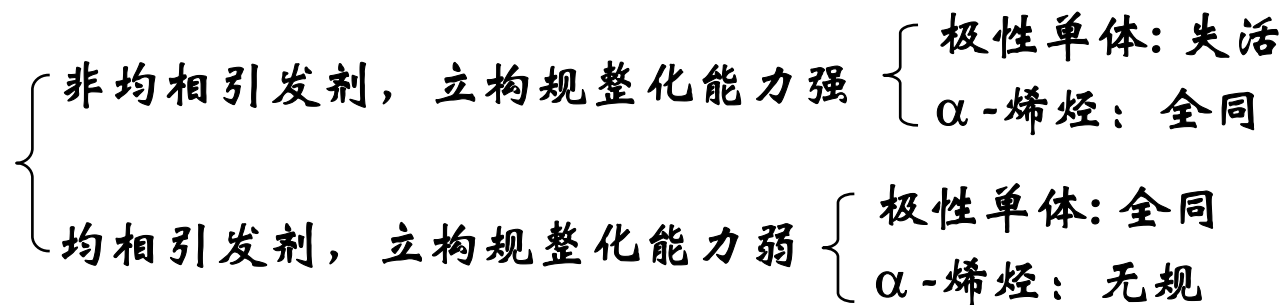
乙丙橡胶的制备采用Z-N催化剂，属配位聚合，但结构是无规的，不是定向聚合

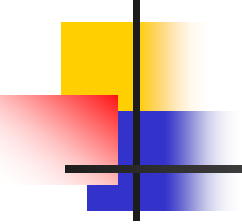
3. 配位聚合引发剂与单体

■ 引发剂和单体类型



⚙️ 引发剂的相态和单体的极性





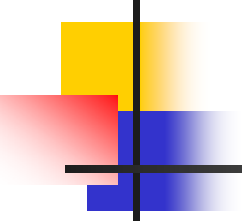
■ 配位引发剂的作用

- { 提供引发聚合的活性种
- { 提供独特的配位能力

主要是引发剂中过渡金属反离子，与单体和增长链配位，促使单体分子按照一定的构型进入增长链。

即单体通过配位而“定位”，引发剂起着连续定向的模型作用

一般说来，配位阴离子聚合的立构规整化能力取决于引发剂的类型、特定的组合与配比、单体种类、聚合条件



8.2 聚合物的立构规整性

1. 聚合物的立体异构体

结构异构：化学组成相同，原子和原子团的排列不同

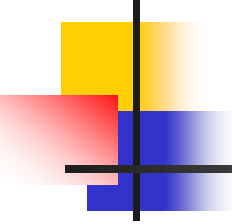
头—尾和头—头、尾—尾连接的结构异构

两种单体在共聚物分子链上不同排列的序列异构

立体异构：

由于分子中的原子或基团的空间**构型**和**构象**不同而产生

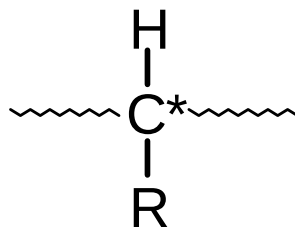
$\left\{ \begin{array}{l} \text{构型异构} \left\{ \begin{array}{l} \text{光学异构} \\ \text{几何异构} \end{array} \right. \\ \text{构象异构 (忽略)} \end{array} \right.$



■ 光学异构体

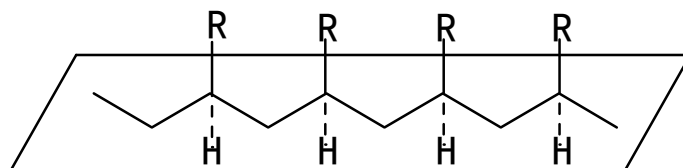
- 光学异构体(也称对映异构体), 是由手征性碳原子产生构型分为R(右)型和S(左)型两种

对于 α -烯烃聚合物, 分子链中与R基连接的碳原子具有下述结构:

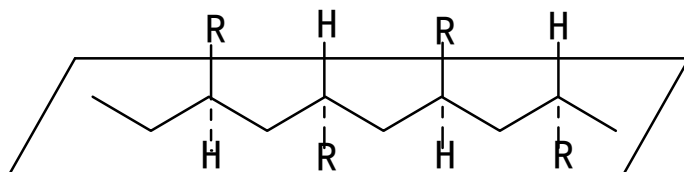


由于连接C*两端的分子链不等长, 或端基不同, C*应当是手征性碳原子
但这种手征性碳原子并不显示旋光性, 原因是紧邻C*的原子差别极小, 故称为“假手性中心”

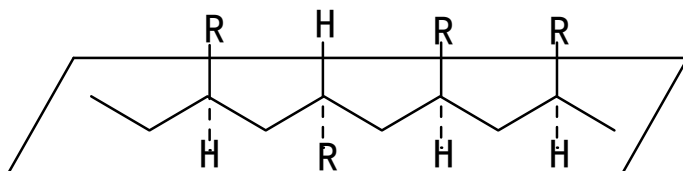
根据手性C*的构型不同，聚合物分为三种结构：



全同立构
Isotactic



间同立构
Syndiotactic



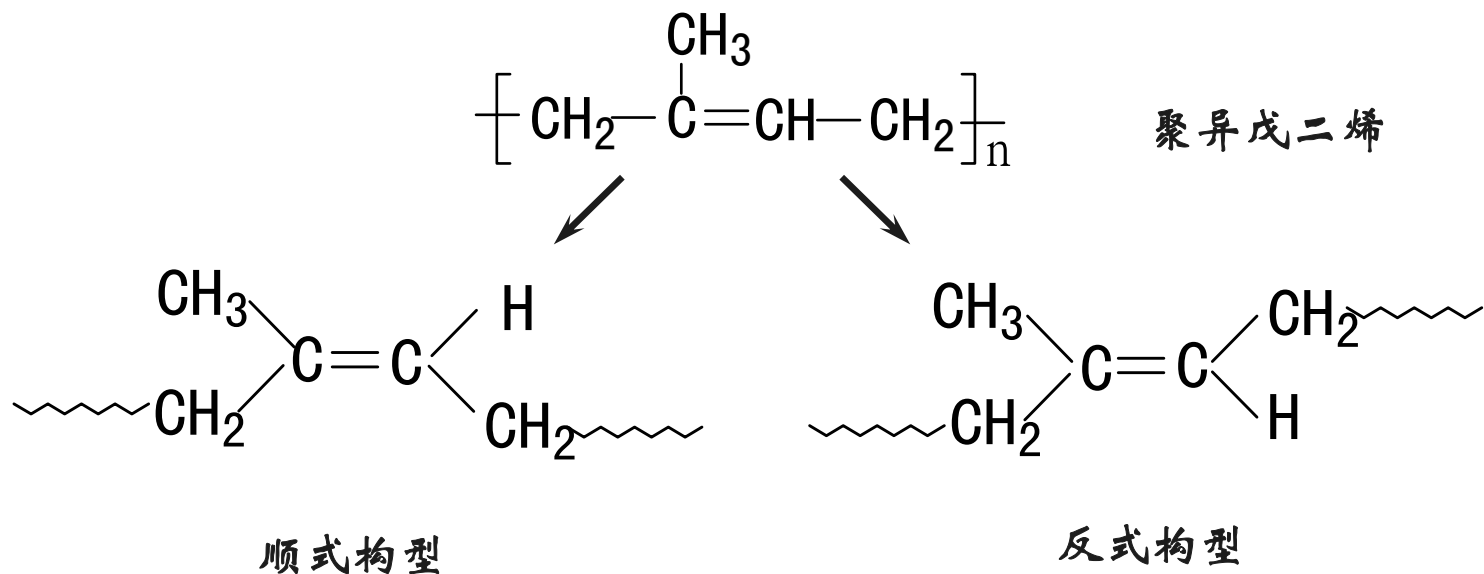
无规立构
Atactic

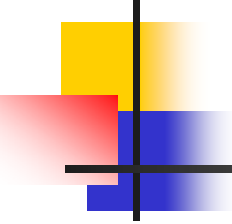
全同和间同立构聚合物统称为有规立构聚合物

如每个结构单元上含有两个立体异构中心，则异构现象就更加复杂

几何异构体

因聚合物分子链中双键或环形结构上取代基的构型不同引起的
如异戊二烯聚合，1,4-聚合产物有：





2. 光学活性聚合物

指聚合物不仅含有手性碳原子，而且能使偏振光的偏振面旋转，真正具有旋光性，这种聚合物称为光学活性聚合物。

采取两种措施：

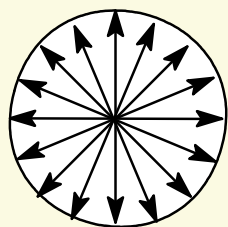
改变手性碳原子C*的近邻环境；

将侧基中含有手性碳原子C*的烯烃聚合

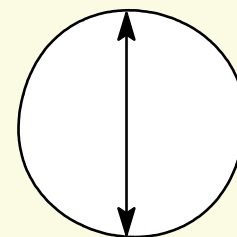
- 改变手性碳原子C*的近邻环境

一种等量R和S的外消旋单体，聚合后得到也是等量外消旋聚合物的混合物，无旋光活性

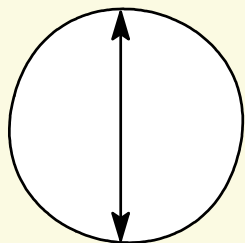
采用一种光学活性引发剂，可改变R和S的比例



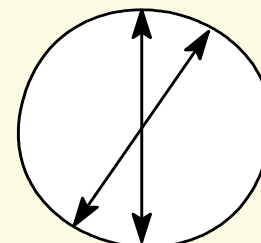
尼科尔棱镜



偏振光

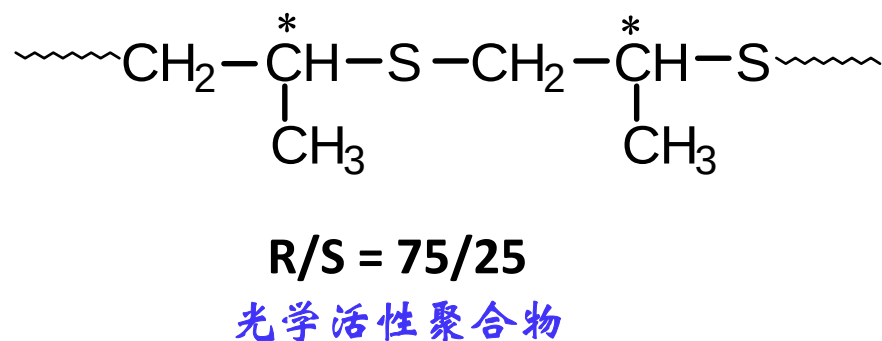
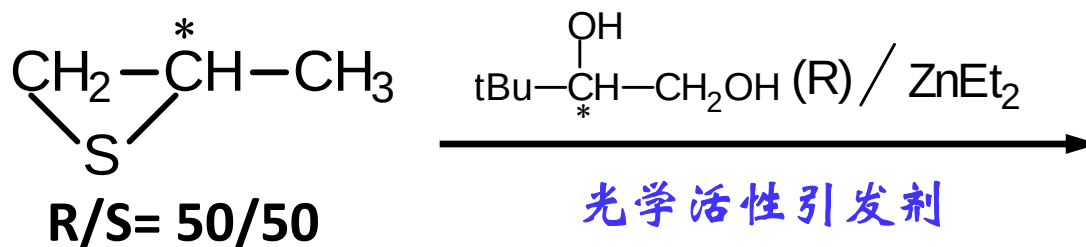


旋光性物质



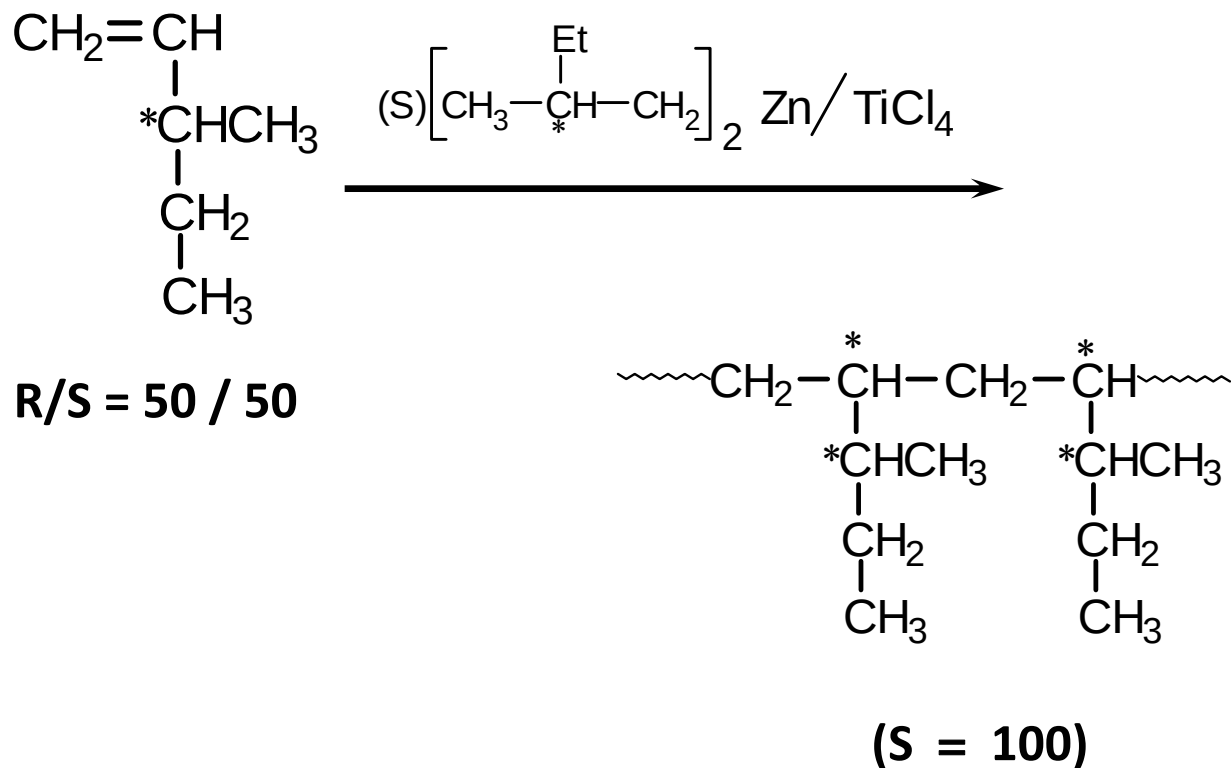
能使偏振光振动方向向右旋的物质，叫做**右旋物质 (R)**

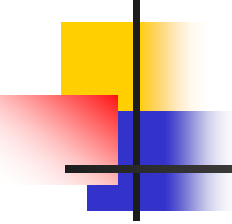
能使偏振光的振动方向向左旋的物质，叫做**左旋物质 (S)**



将这种光学引发剂优先选择一种对映体进入聚合物链的聚合反应称为 **立构选择性聚合**

- 将侧基中含有手性C*的烯烃聚合





3. 立构规整性聚合物的性能

■ α -烯烃聚合物

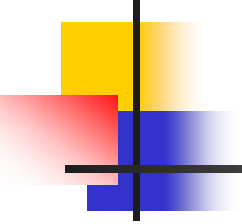
聚合物的立构规整性影响聚合物的结晶能力

聚合物的立构规整性好，分子排列有序，有利于结晶

高结晶度导致高熔点、高强度、高耐溶剂性

α -烯烃聚合物的 T_m 大致随取代基增大而升高

	HDPE	全同PP	聚3-甲基-1-丁烯	聚4-甲基-1-戊烯
T_m	120	175	300	235 ($^{\circ}\text{C}$)



■ 二烯烃聚合物

■ 如丁二烯聚合物:

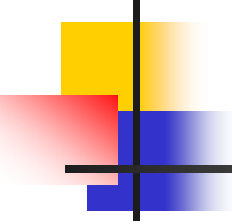
1,2 聚合物都具有较高的熔点

{	全同 $T_m = 128^{\circ}\text{C}$
	间同 $T_m = 156^{\circ}\text{C}$

1,4 聚合物 {

反式1,4 聚合物: $T_g = -80^{\circ}\text{C}, T_m = 148^{\circ}\text{C}$ 较硬的低弹性材料
顺式1,4 聚合物: $T_g = -108^{\circ}\text{C}, T_m = 2^{\circ}\text{C}$ 是弹性优异的橡胶

对于合成橡胶, 希望得到高顺式结构



■ 立构规整度的测定

- 聚合物的立构规整性用立构规整度表征

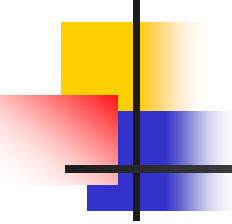
立构规整度: 是立构规整聚合物占总聚合物的分数

是评价聚合物性能、引发剂定向聚合能力的一个重要指标

根据聚合物的物理性质进行测定	{	结晶
		比重
		熔点
		溶解行为
		化学键特征吸收

- 全同聚丙烯的立构规整度 (**全同指数**、**等规度**)

常用沸腾正庚烷的萃取剩余物所占百分数表示



$$\text{聚丙烯的全同指数 (IIP)} = \frac{\text{沸腾正庚烷萃取剩余物重}}{\text{未萃取时的聚合物总重}}$$

也可用红外光谱的特征吸收谱带测定

$$IIP = K \frac{A_{975}}{A_{1460}}$$

← 全同螺旋链段特征吸收, 峰面积

← 甲基的特征吸收, 峰面积

K为仪器常数

- 二烯烃聚合物的立构规整度用某种立构体的百分含量表示

应用IR、NMR测定

聚丁二烯IR吸收谱带

{	全同1, 2:	991、694 cm ⁻¹
	间同1, 2:	990、664 cm ⁻¹
	顺式1, 4:	741 cm ⁻¹
	反式1, 4:	964 cm ⁻¹

8.3 Ziegler-Natta (Z-N) 引发剂

1. Z-N引发剂的组分

- **主引发剂**是周期表中IV~VIII过渡金属化合物

- IV~VI副族:

Ti Zr V Mo W Cr的

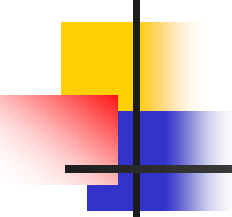
卤化物
氧卤化物
乙酰丙酮基
环戊二烯基

主要用于
 α -烯烃
的聚合

TiCl_3 (α 、 γ 、 δ) 的活性较高

MoCl_5 、 WCl_6 专用于环烯烃的开环聚合

- VIII族: Co、Ni、Ru、Rh 的卤化物或羧酸盐
主要用于二烯烃的聚合



❁ 共引发剂

- I ~ III 主族的金属有机化合物

主要有: RLi 、 R_2Mg 、 R_2Zn 、 AlR_3

R为1~11碳的烷基或环烷基

- 有机铝化合物应用最多:



$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

当主引发剂选同 TiCl_3 ，从制备方便、价格和聚合物质量考虑，多选用 AlEt_2Cl

- Al / Ti 的摩尔比是决定引发剂性能的重要因素

适宜的Al / Ti比为 1.5 ~ 2.5

Ziegler Natta Catalysts

Polymer Synthesis
CHEM 421

- Too numerous to describe all variants
- Two Components

– Transition metal compound
“catalyst”



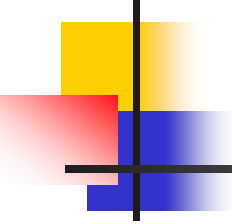
Group IV to VIII metals

– Organometallic compound
“co-catalyst”



Group I to III metals

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					I	II	III			
H															He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



第三组分

评价Z-N引发剂的依据 { 产物的立构规整度 质量
聚合速率 产量: g 产物 / g Ti

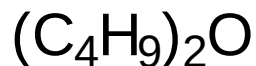
两组分的Z-N引发剂称为第一代引发剂

500~1000 g / g Ti

为了提高引发剂的定向能力和聚合速率，常加入第三组分(给电子试剂)——含N、P、O、S的化合物：



六甲基磷酰胺



丁醚



叔胺

加入第三组分的引发剂称为第二代引发剂

引发剂活性提高到 5×10^4 g PP / g Ti

第三代引发剂，除添加第三组分外，还使用了载体，

如： MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$

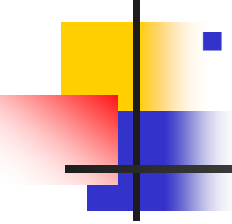
引发剂活性达到 6×10^5 g / g Ti 或更高

2. Z-N引发剂的类型

将主引发剂、共引发剂、第三组分进行组配，获得的引发剂数量可达数千种，现在泛指一大类引发剂

- 就两组分反应后形成的络合物是否溶于烃类溶剂

分为 { 可溶性均相引发剂
不溶性非均相引发剂，引发活性和定向能力高

- 
- 形成均相或非均相引发剂，主要取决于过渡金属的组成和反应条件。如：
-



或



与



或



组合

在 -78°C 反应可形成溶于烃类溶剂的均相引发剂

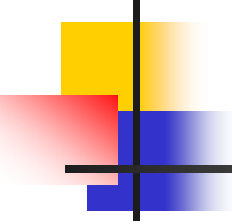
温度升高，发生不可逆变化，转化为非均相

低温下只能引发乙烯聚合

活性提高，可引发丙烯聚合



反应后仍为非均相， α -烯烃的高活性定向引发剂

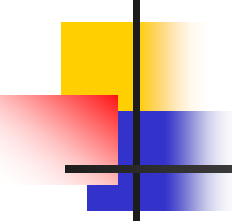


3. 使用Z-N引发剂注意的问题

- 主引剂是卤化钛，性质非常活泼，在空气中吸湿后发烟、自燃，并可发生水解、醇解反应
- 共引发剂烷基铝，性质也极活泼，易水解，接触空气中氧和潮气迅速氧化、甚至燃烧、爆炸

鉴于此：

- 在保持和转移操作中必须在无氧干燥的 N_2 中进行
- 在生产过程中，原料和设备要求除尽杂质，尤其是氧和水分
- 聚合完毕，工业上常用醇解法除去残留引发剂



8.4 α -烯烃的配位阴离子聚合

配位聚合机理，特别是形成立构规整化的机理，一直是该领域最活跃、最引人注目的课题

至今没有能解释所有实验的统一理论

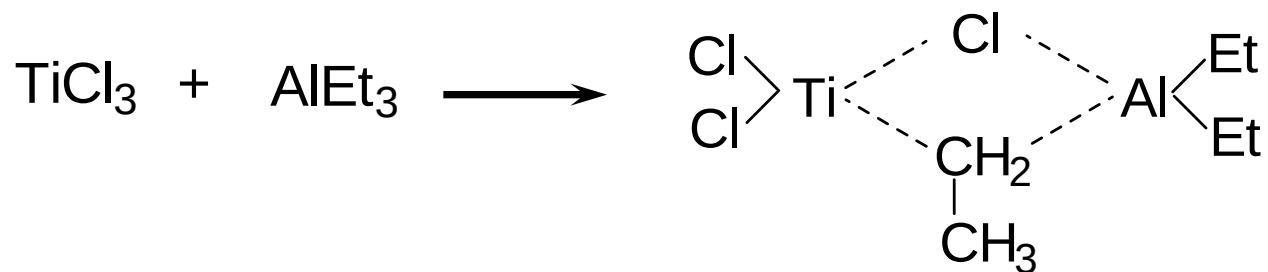
有两种理论获得大多数人的赞同

1. *Natta* 的双金属机理

于1959年由Natta首先提出，以后得到部分人的支持

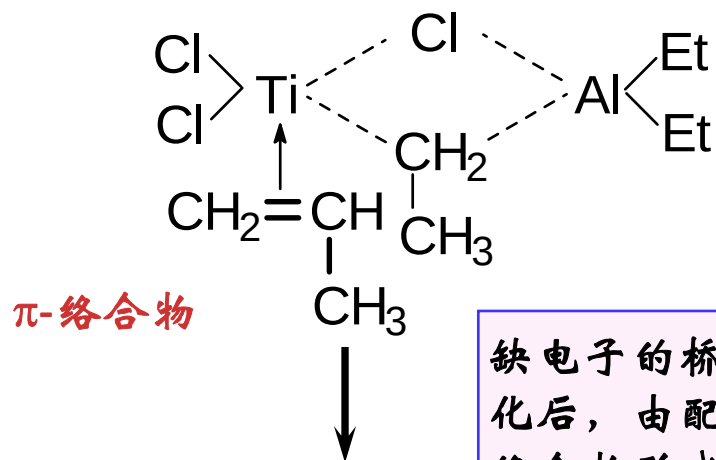
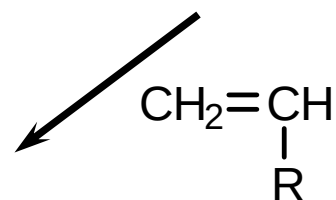
要点如下：

- 引发剂的两组分首先起反应，形成含有两种金属的桥形络合物——聚合活性中心

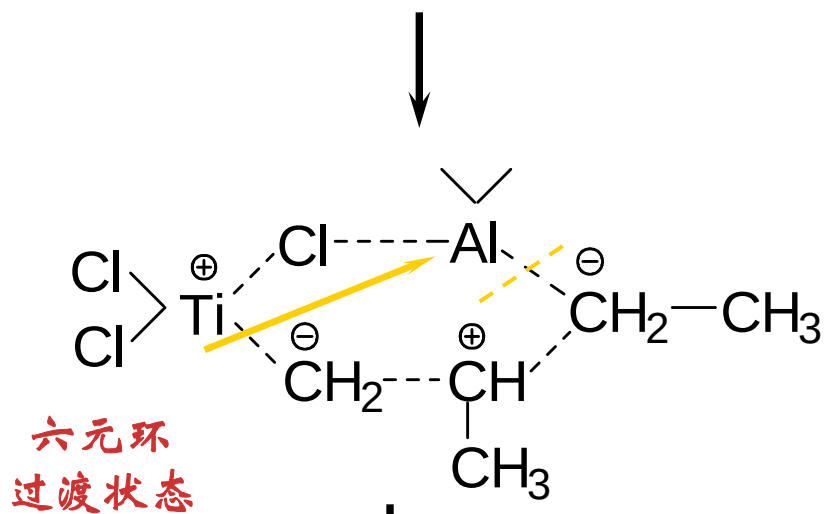


- α -烯烃的富电子双键在亲电子的过渡金属Ti上配位，生成 π -络合物

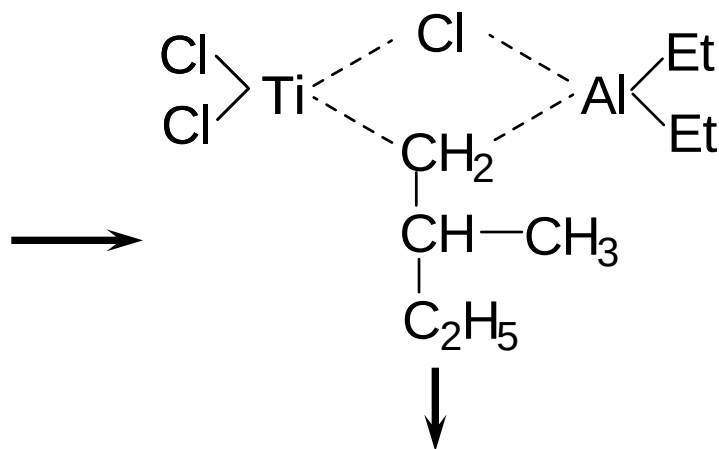
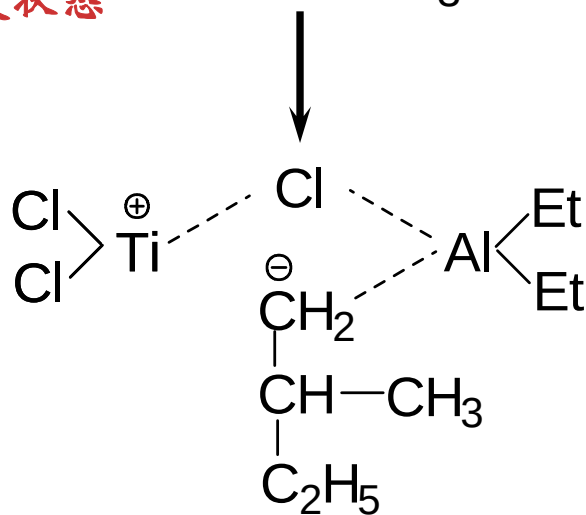
活性中心



缺电子的桥形络合物部分极化后，由配位的单体和桥形络合物形成六元环过渡状态

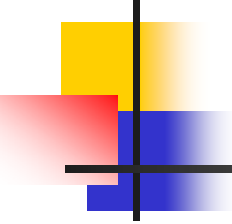


- 极化的单体插入Al—C键后，六元环瓦解，重新生成四元环的桥形络合物



↓

链增长



配位阴离子机理

- 由于单体首先在Ti上配位 (引发), 然后Al-CH₂CH₃键断裂, -CH₂CH₃碳负离子连接到单体的 α -碳原子上 (Al上增长), 据此称为配位阴离子机理。

存在问题:

对聚合物链在Al上增长提出异议;

该机理没有涉及规整结构的成因

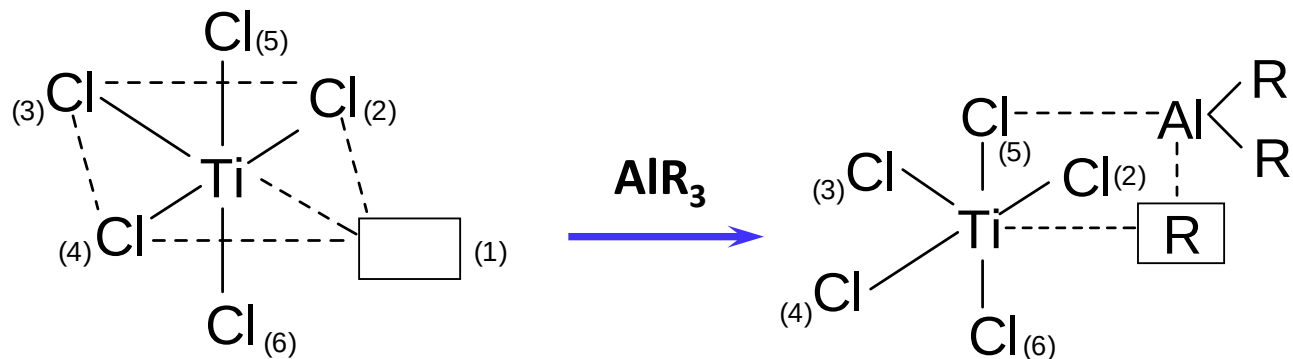
2. Cossee-Arlman单金属机理 (更为广泛接受)

Cossee (荷兰物理化学家) 于1960年首先提出, 活性中心是带有一个空位的以过渡金属为中心的正八面体

理论经 Arlman 补充完善, 得到一些人的公认

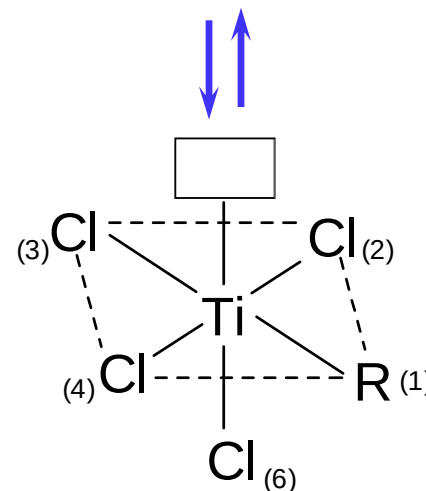
● 活性种的形成和结构 ($\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta) - \text{AlR}_3$ 体系)

要点:

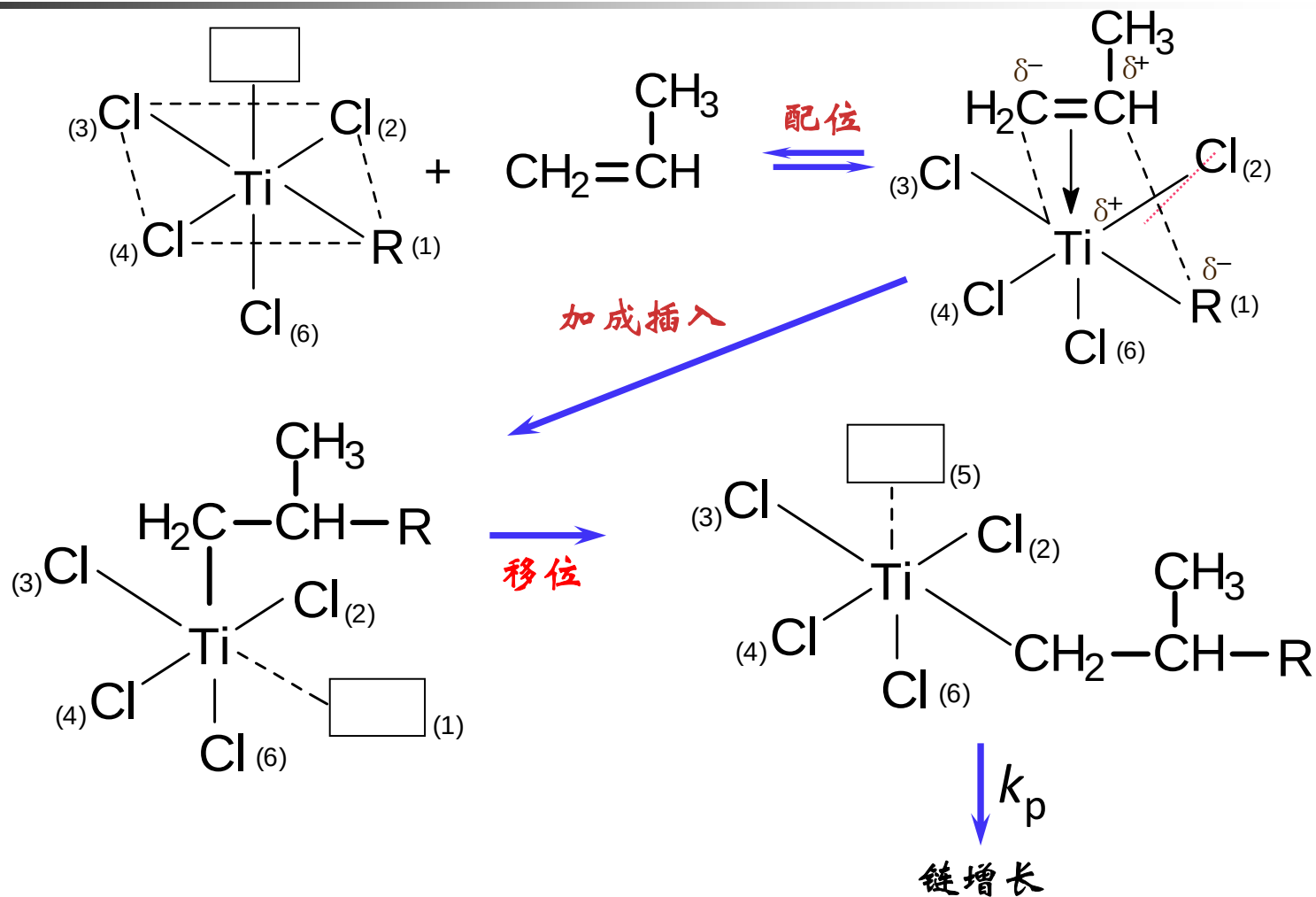


在晶粒的边、楞上存在带有一个空位的五氯配位体

活性种是一个Ti上带有一个R基、一个空位和四个氯的五配位正八面体
 AlR_3 仅起到使Ti烷基化的作用

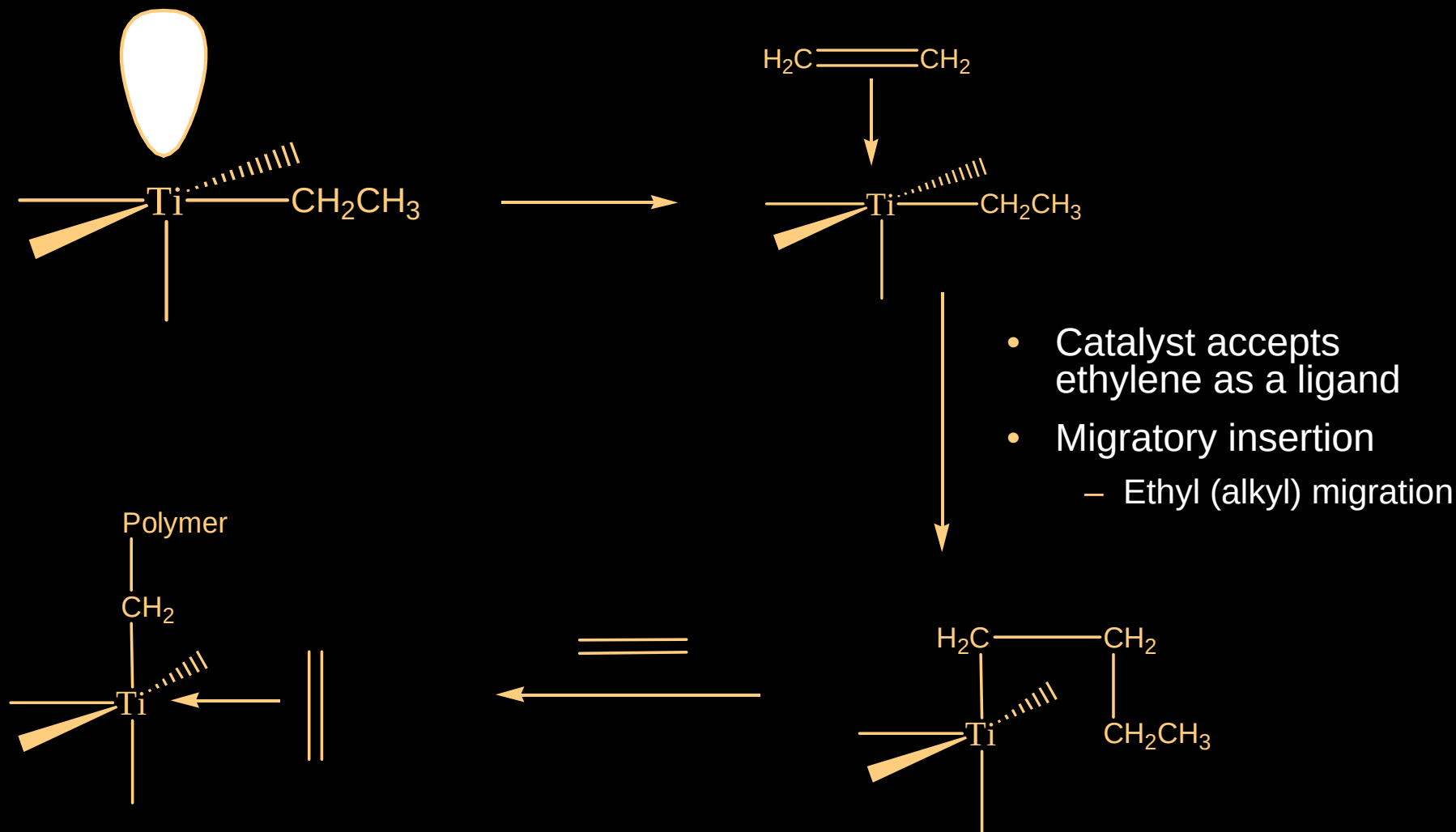


● 链引发、链增长



Mechanism of Ziegler Natta Polymerizations: Initiation and Propagation

Polymer Synthesis
CHEM 421



Cossee-Arlman Mechanism

◆ 插入反应是配位阴离子机理

由于单体 π 电子的作用，使原来的Ti—C键活化，极化的 $\text{Ti}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ 键断裂，完成单体的插入反应

◆ 增长活化能的含义和实质

R基离 α 碳原子的距离大于形成C—C σ 键的平衡距离(1.54 Å)，需要移动1.9 Å，实现迁移需要供给一定的能量

◆ 立构规整性成因

单体如果在空位(5)和空位(1)交替增长，所得聚合物将是间同立构，实际上得到的是全同立构

假定：空位(5)和(1)的立体化学和空间位阻不同，R基在空位(5)上受到较多 Cl^- 的排斥而不稳定，因而在下一个丙烯分子占据空位(1)之前，它又回到空位(1)

按此假定，聚丙烯的全同与间同立构之比应取决于

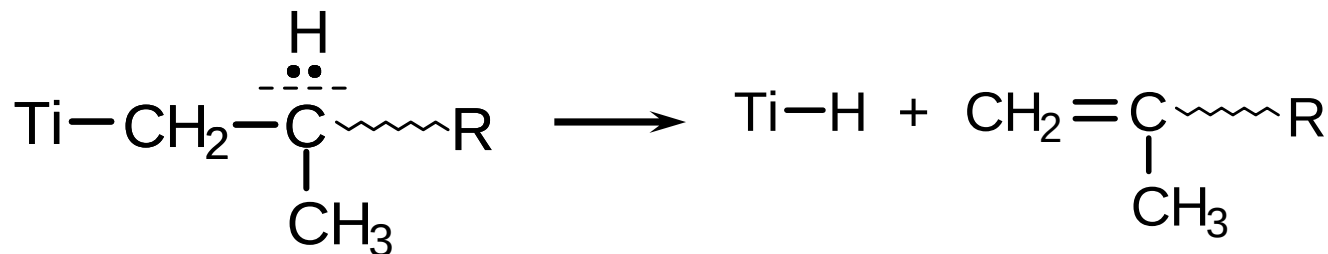
R的“飞回”速度 需要能量

单体配位插入速度 放出能量

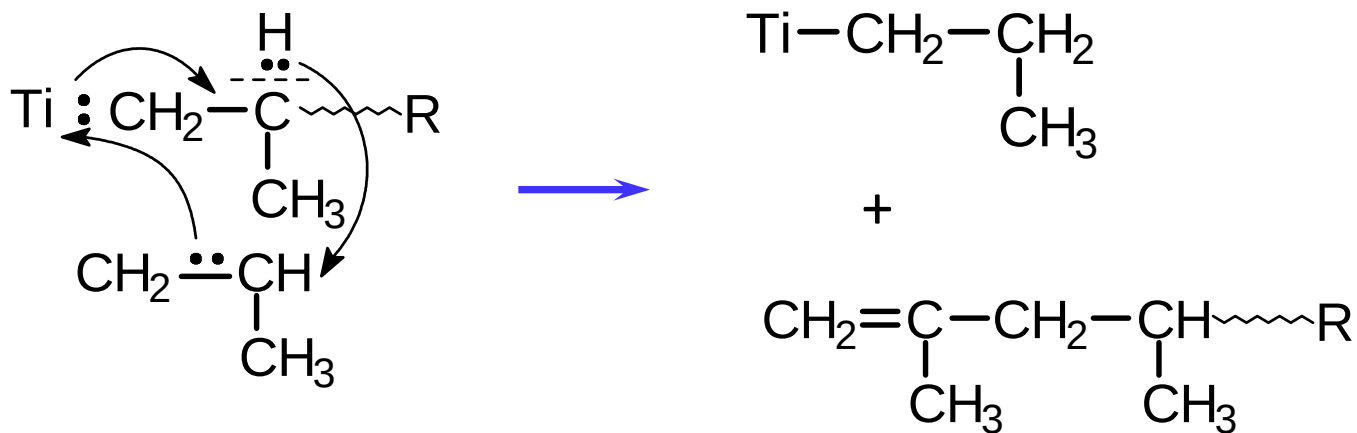
降低温度会降低R基的飞回速度，形成间同PP
实验证明，在-70度聚合可获得间同PP

- 链终止

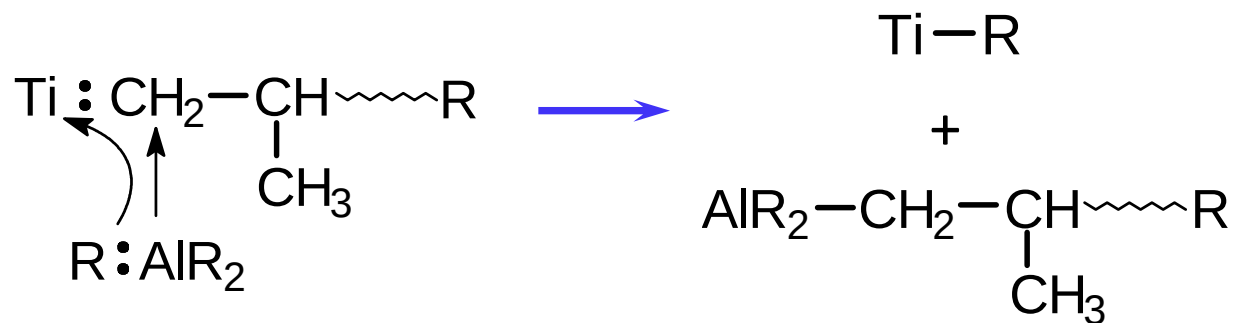
裂解终止(自终止)



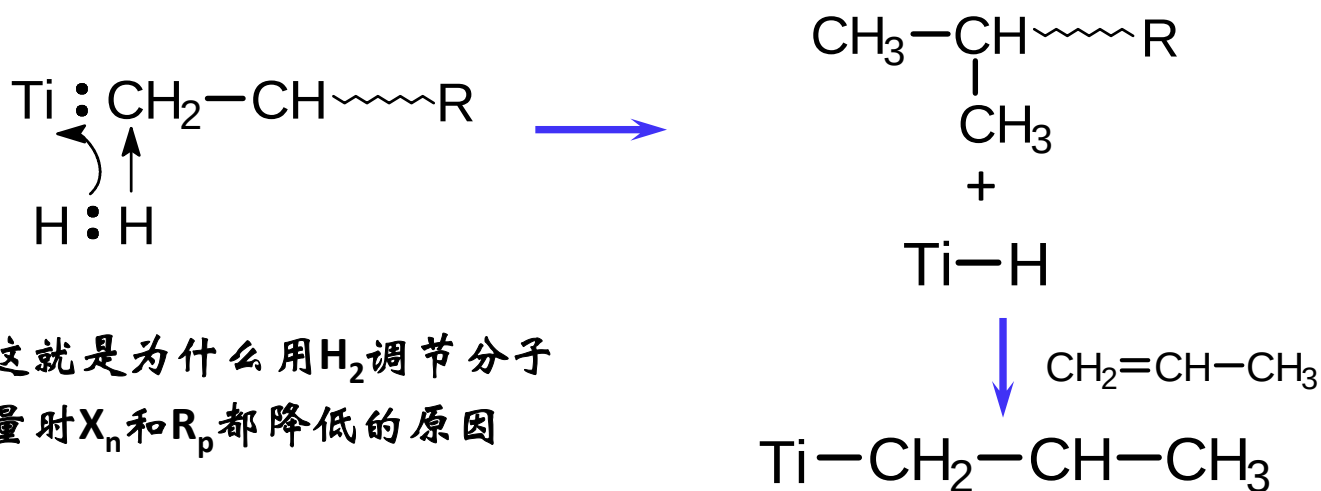
向单体转移终止



向共引发剂 AlR_3 转移终止



氢解



这就是为什么用 H_2 调节分子
量时 X_n 和 R_p 都降低的原因

活性种

需要一定活化能

存在问题：

增长链飞回原来的空位的假定，在热力学上不够合理

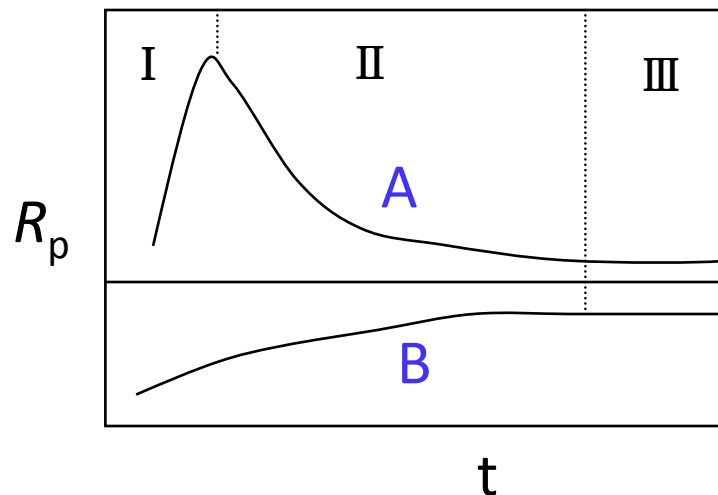
不能解释共引发剂对PP立构规整度的影响

3. 丙烯聚合动力学

丙烯以 $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 引发剂聚合的典型动力学曲线

A: 引发剂经研磨

B: 引发剂未经研磨

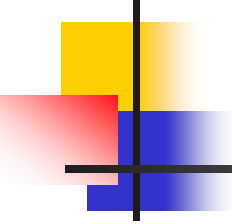


重点研究的是**稳定期** (Ⅲ期) 的动力学

特点是聚合速率不随聚合时间而改变

涉及非均相体系中引发剂表面吸附对聚合反应的影响

用两种模型处理



■ Langmuir-Hinschwood模型

■ 假定:

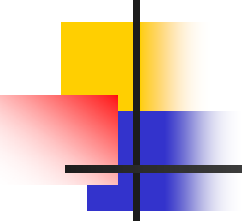
TiCl_3 表面吸附点既可吸附烷基铝 (所占分数 θ_{Al}), 又可吸附单体 (所占分数 θ_{M}), 且只有吸附点上的单体发生反应

溶液中和吸附点上的烷基铝、单体构成平衡

$$\theta_{\text{Al}} = \frac{K_{\text{Al}}[\text{Al}]}{1 + K_{\text{Al}}[\text{Al}] + K_{\text{M}}[\text{M}]} \quad \theta_{\text{M}} = \frac{K_{\text{M}}[\text{M}]}{1 + K_{\text{Al}}[\text{Al}] + K_{\text{M}}[\text{M}]}$$

K_{Al} 、 K_{M} 分别为烷基铝、单体的吸附平衡常数

$[\text{Al}]$ 、 $[\text{M}]$ 分别为溶液中烷基铝、单体浓度



当 TiCl_3 表面和 AlR_3 反应的活性点只与吸附单体反应时，则

$$R_p = k_p \theta_{Al} \theta_M [S]$$

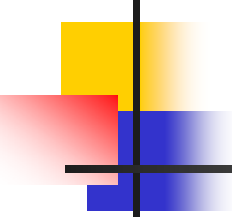
式中， $[S]$ 为吸附点的总浓度

将 θ_{Al} 、 θ_M 代入上式，

$$R_p = \frac{k_p K_M K_{Al} [M] [Al] [S]}{(1 + K_M [M] + K_{Al} [Al])^2}$$

实验表明：

当单体的极性可与烷基铝在 TiCl_3 表面上的吸附竞争时，聚合速率服从Langmuir 模型



■ *Rideal* 模型

- 假设：聚合活性种同未吸附的单体(溶液或气相中的单体)起反应

$$\theta_{Al} = \frac{K_{Al}[Al]}{1 + K_{Al}[Al]} \quad R_p = k_p \theta_{Al}[S][M]$$

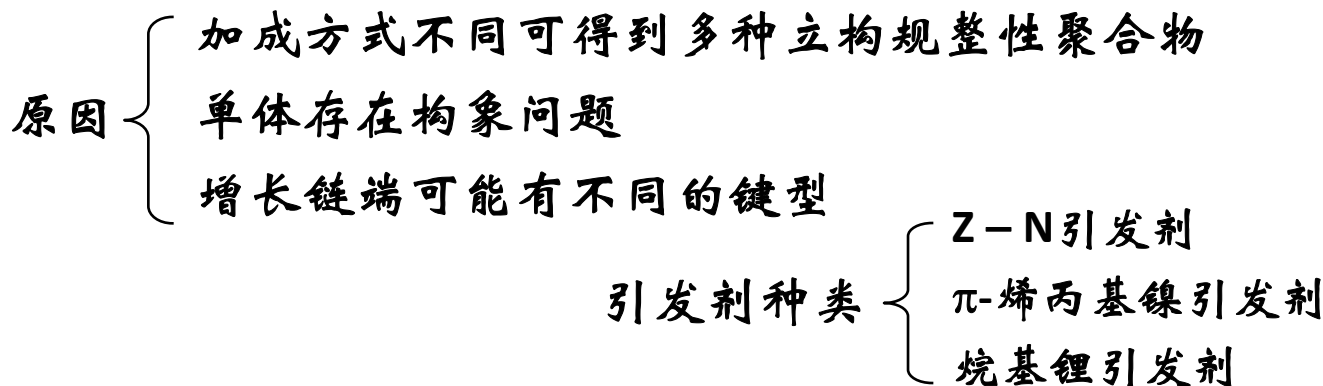
将 θ_{Al} 代入 R_p 式得

$$R_p = \frac{k_p K_{Al}[Al][M][S]}{1 + K_{Al}[Al]}$$

当单体的极性低，在 $TiCl_3$ 表面上吸附很弱时， R_p 符合 *Rideal* 模型

8.5 二烯烃的配位阴离子聚合

二烯烃的配位聚合比 α -烯烃更为复杂



■ π -烯丙基镍引发剂

过渡金属元素Ti、V、Cr、Ni、Co、Ru、Rh均与 π -烯丙基形成稳定聚合物

其中 π -烯丙基镍， $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ ，引发剂最主要

X是负性基团，可以是：

Cl、Br、I、 OCOCH_3 、 OCOCH_2Cl 、 OCOCF_3

它容易制备，比较稳定，只含一种过渡元素，单一组分就有活性，专称为 π -烯丙基镍引发剂

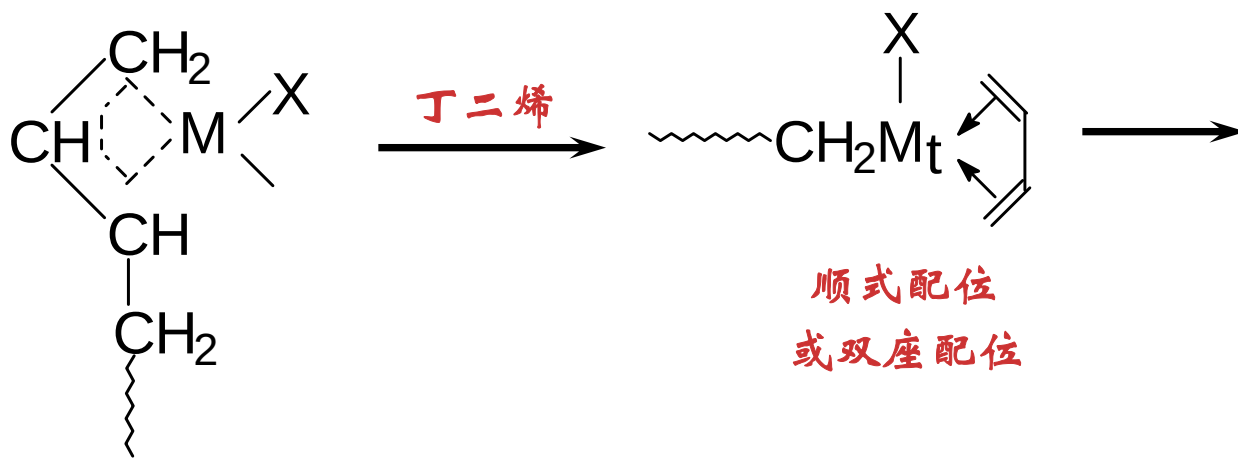
如无负性配体，无聚合活性，得环状低聚物

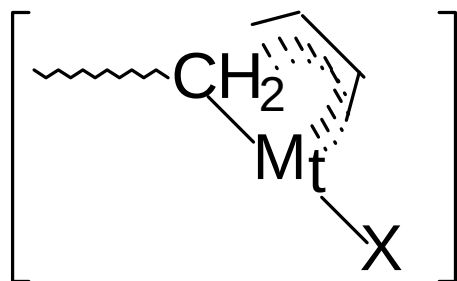
聚合活性随负性配体吸电子能力增大而增强

负性配体为I时，得反1,4结构(93%)，对水稳定

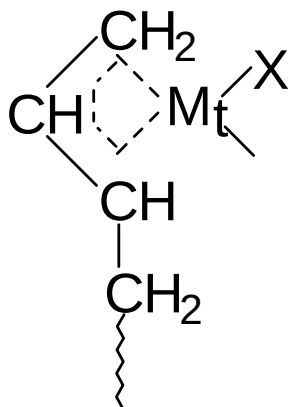
■ π -烯丙基镍引发丁二烯定向聚合机理

配位形式决定立体构型

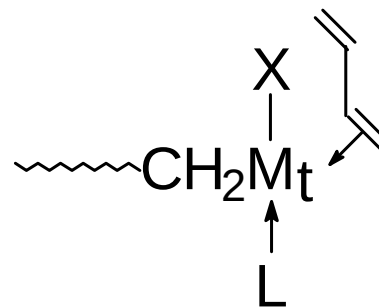




→ 顺1,4-聚丁二烯



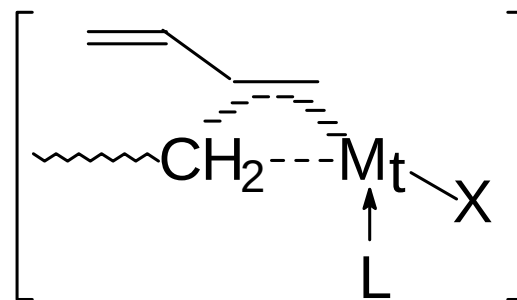
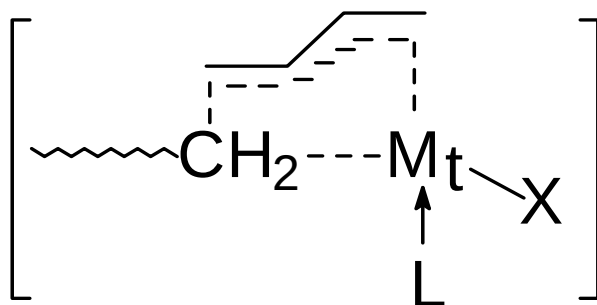
丁二烯
→
L
(给电子体)



反式配位
或单座配位

1, 4插入

1, 2插入



反1, 4-聚丁二烯

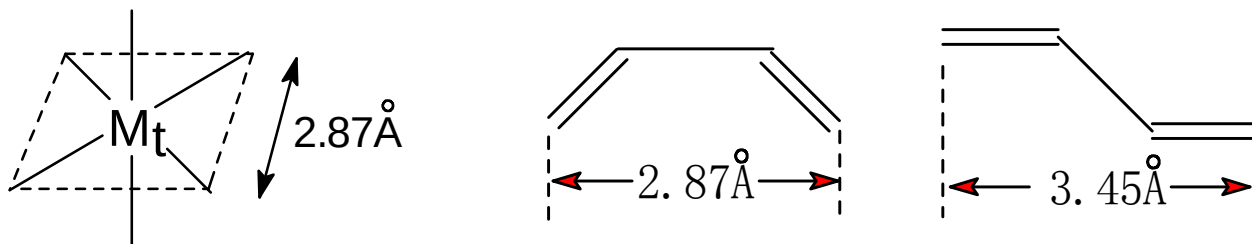
1, 2-聚丁二烯

■ 发生双座配位还是单座配位取决于两个因素：

- 中心过渡金属的配位座间距离

Ni, Co 过渡金属正八面体的配位座间距在 $2.87\text{\AA}$ 左右

单体丁二烯分子有顺、反两种构象：



很适合丁二烯分子的顺式构象配位，有利于双座配位

- 过渡金属轨道能级与单体分子轨道能级是否接近，接近时可进行双座配位

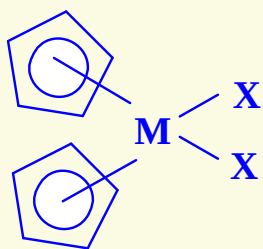
M_t 轨道能级取决于

{	金属的电负性
	配体的电负性，越强，降低多

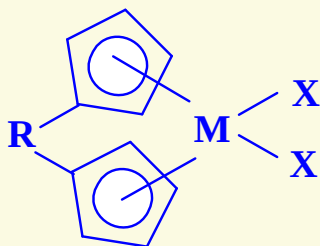
第八章 配位聚合

8.6 茂金属引发剂

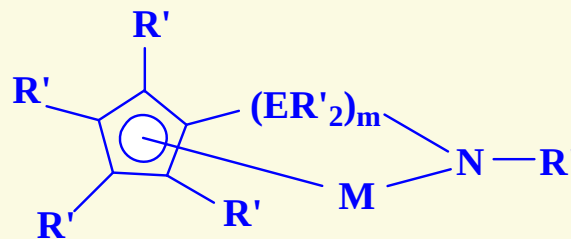
茂金属引发剂是由环戊二烯、IV B族过渡金属和非茂配体组成的有机金属络合物。是一类烯烃配位聚合高效引发剂。主要有三类结构：



普通结构



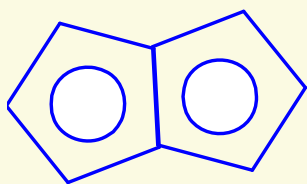
桥链结构



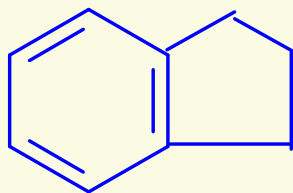
限定几何构型配位体结构

第八章 配位聚合

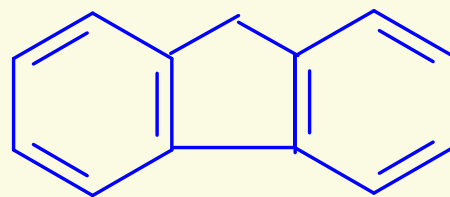
其中的五元环可以是单环，也可是双环。亦可为茚、芴等基团。



双环戊二烯



茚



芴

第八章 配位聚合

金属M主要为锆 (Zr)、钛 (Ti)、铪 (Hf)等，分别称为茂锆、茂钛和茂铪；

非茂配体X一般为氯或甲基；

桥链结构中的R为亚乙基、亚异丙基、二甲基亚硅烷基等；

限定几何构型配体结构中的R'为氯或甲基；N—R'为氨基； $(ER_2')_m$ 为亚硅烷基。

双(环戊二烯)二氯化锆和亚乙基双(环戊二烯)二氯化锆是普通结构和桥链结构茂金属引发剂的代表。

第八章 配位聚合

茂金属引发剂的优点：

1) 高活性：几乎100%金属原子可形成活性中心，而Z-N引发剂只有1—3%形成活性中心。

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 用于乙烯聚合时，活性为 10^5 kg/gZr.h ，而高效Z-N引发剂为 10^3 kg/gTi.h 。

第八章 配位聚合

2) 单一活性中心：产物的分子量分布很窄， $1.05 \sim 1.8$ 。共聚物组成均一。

3) 定向能力强：能使丙烯、苯乙烯等聚合成间同立构聚合物。

4) 单体适应面宽：几乎能使所有乙烯基单体聚合，包括氯乙烯、丙烯腈等极性单体。

第八章 配位聚合

茂金属引发剂单独使用时没有活性，须与**共引发剂甲基铝氧烷、三甲基铝或二甲基氯化铝**等共用。一般要求共引发剂大大过量。

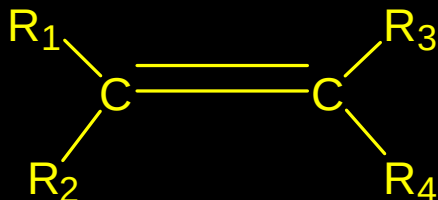
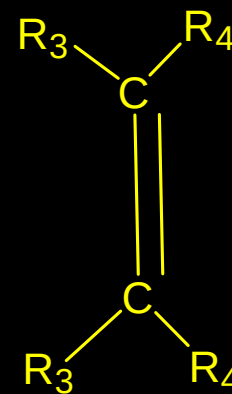
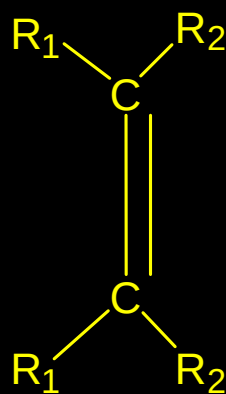
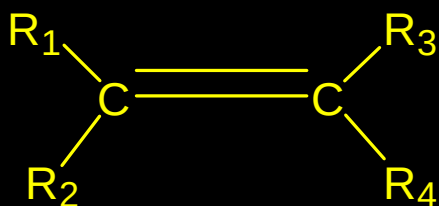
茂金属引发剂用于烯烃和乙烯基单体聚合，至今已经成功合成了线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯、间规聚苯乙烯、乙丙橡胶、聚环烯烃等。

发展迅猛，已形成与Z-N引发剂相争之势

8.7 Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421

Metathesis: Greek “meta” meaning “change” and “titheme” meaning “place”



2005 Nobel Prize in Chemistry

Polymer Synthesis
CHEM 421



Photo: U. Montan

Yves Chauvin

🏆 1/3 of the prize

France

Institut Français du

Pétrole

Rueil-Malmaison,

France

b. 1930



Photo: R. Paz

Robert H. Grubbs

🏆 1/3 of the prize

USA

California Institute of

Technology (Caltech)

Pasadena, CA, USA

b. 1942



Photo: L.B. Hetherington

Richard R. Schrock

🏆 1/3 of the prize

USA

Massachusetts

Institute of

Technology (MIT)

Cambridge, MA, USA

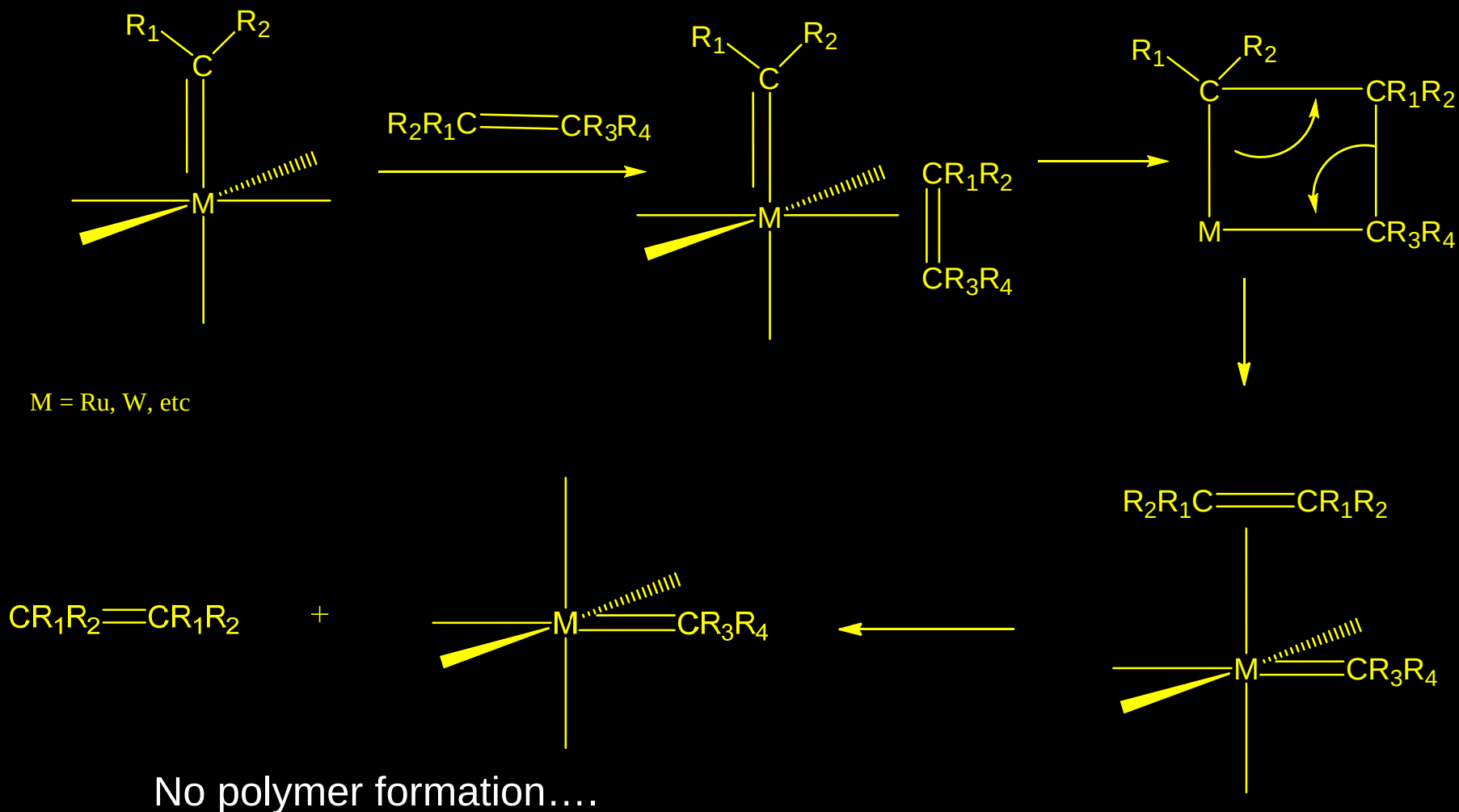
b. 1945

Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421

Transition metal catalyzed process

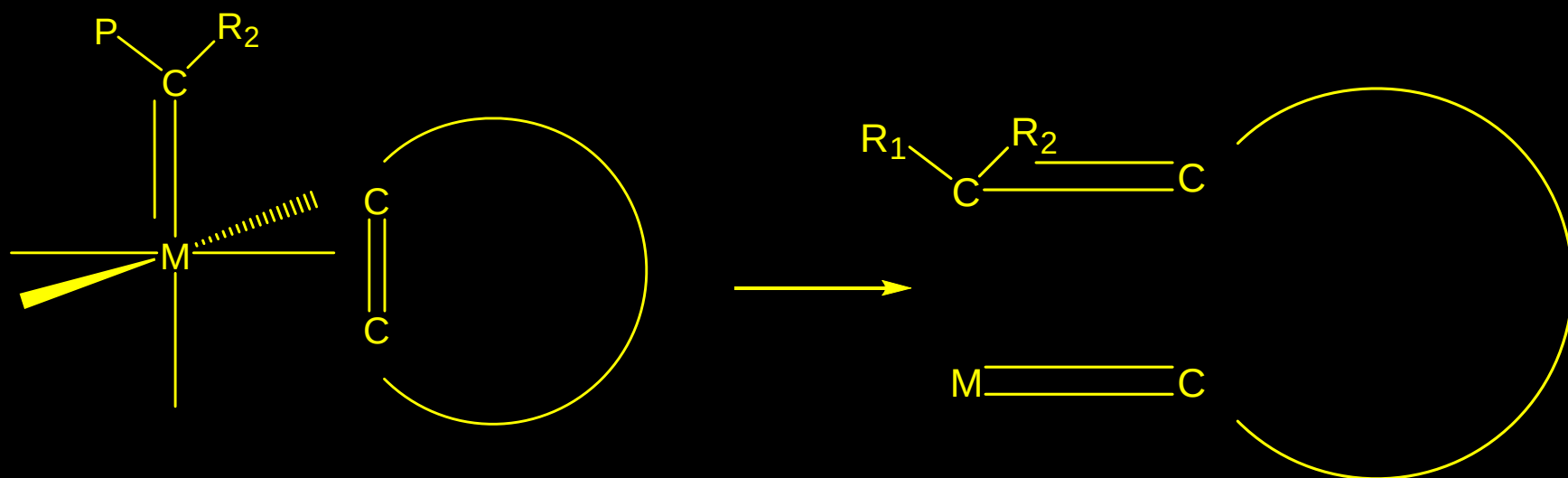
Metallocyclobutane
4-membered intermediate



Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421

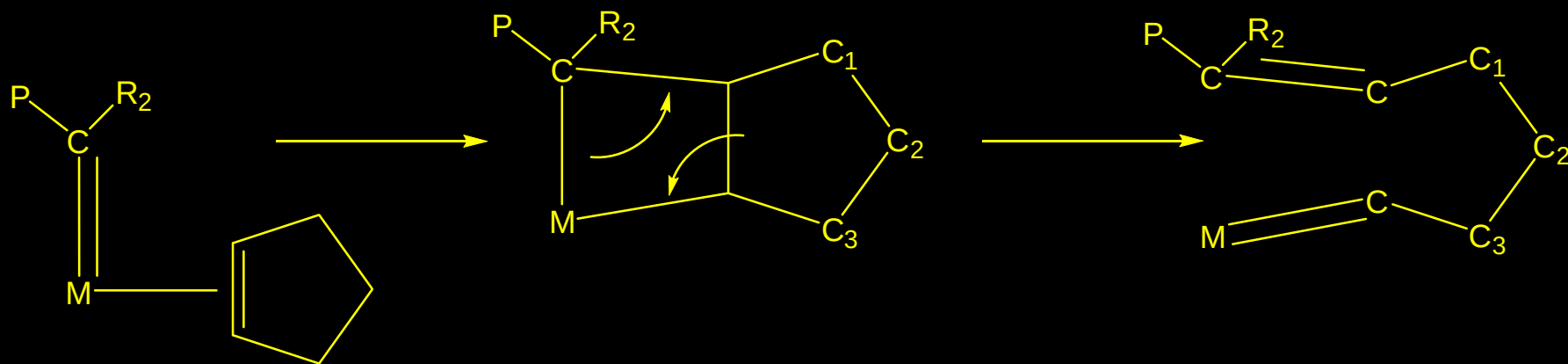
But what if....



Polymer formation...

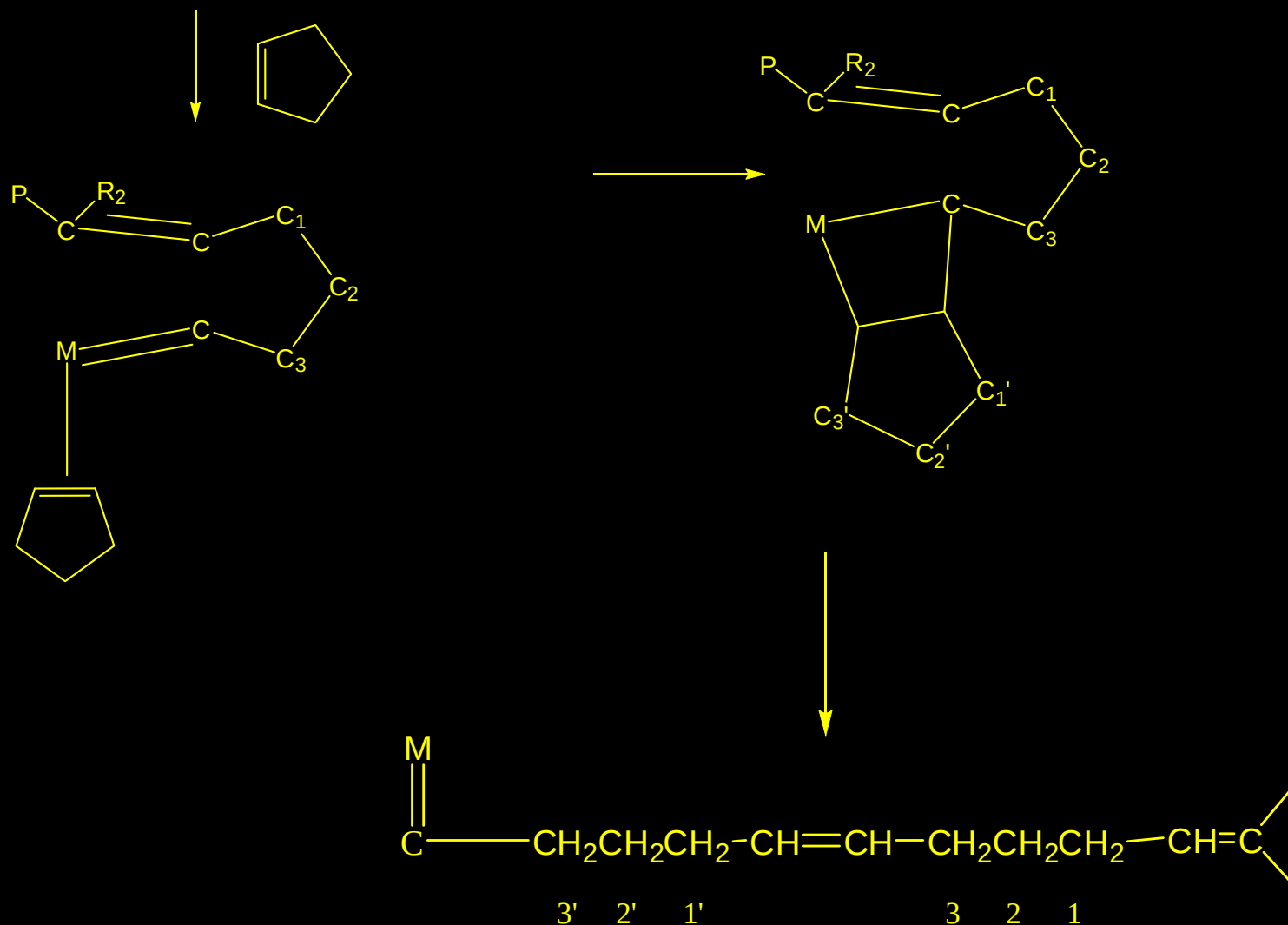
Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



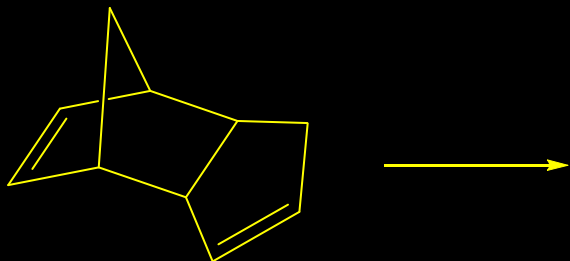
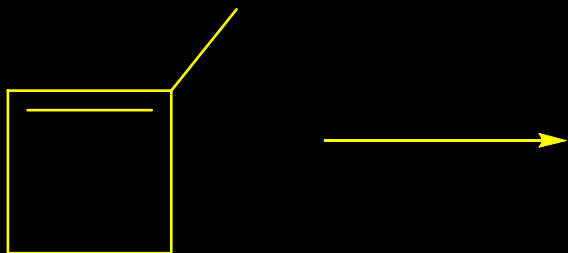
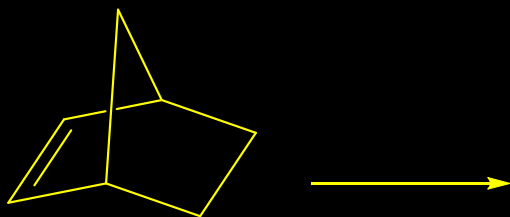
Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



Ring Opening Metathesis Polymerization

Polymer Synthesis
CHEM 421



第九章 聚合物的化学反应

刘世勇

第九章 聚合物的化学反应

9.1 概述

意义：研究和利用聚合物分子内或聚合物分子间所发生的各种化学转变具有重要的意义，具体体现在两方面：

(1) 不仅可合成高附加价值和特定功能的新型高分子，如利用高分子的化学反应对高分子进行改性从而赋予聚合物新的性能和用途：离子交换树脂；高分子试剂及高分子固载催化剂，化学反应的高分子载体；在医药、农业及环境保护方面具有重要意义可降解高分子；阻燃高分子等等。

(2) 有助于了解和验证高分子的结构

第九章 聚合物的化学反应

9.2 高分子化学反应的分类、特性及其影响因素

9.2.1 分类

根据高分子的功能基及聚合度的变化可分为两大类：

(i) **聚合物的相似转变**：反应仅发生在聚合物分子的侧基上，即侧基由一种基团转变为另一种基团，并不会引起聚合度的明显改变。

(ii) **聚合物的聚合度发生根本改变的反应**，包括：

聚合度变大的化学反应，如扩链(嵌段、接枝等)和交联；

聚合度变小的化学反应，如降解与解聚

第九章 聚合物的化学反应

9.2.2 聚合物的化学反应的特性

虽然高分子的功能基能与小分子的功能基发生类似的化学反应，但由于高分子与小分子具有不同的结构特性，因而其化学反应也有不同于小分子的特性：

(1) 高分子链上可带有大量的功能基，但并非所有功能基都能参与反应，因此反应产物分子链上既带有起始功能基，也带有新形成的功能基，并且每一条高分子链上的功能基数目各不相同，不能将起始功能基和反应后功能基分离开来，因此很难象小分子反应一样可分离得到含单一功能基的反应产物。

第九章 聚合物的化学反应

(2) 聚合物化学反应的复杂性。由于聚合物本身是聚合度不一的混合物，而且每条高分子链上的功能基转化程度也不一样，因此所得产物是不均一的，复杂的。其次，聚合物的化学反应可能导致聚合物的物理性能发生改变，从而影响反应速率甚至影响反应的进一步进行。

9.2.3 聚合物的化学反应的影响因素

(1) 物理因素：如聚合物的结晶度、溶解性、温度等。

结晶性：对于部分结晶的聚合物而言，由于在其结晶区域（即晶区）分子链排列规整，分子链间相互作用强，链与链之间结合紧密，小分子不易扩散进晶区，因此反应只能发生在非晶区；

第九章 聚合物的化学反应

溶解性：聚合物的溶解性随化学反应的进行可能不断发生变化，一般溶解性好对反应有利，但假若沉淀的聚合物对反应试剂有吸附作用，由于使聚合物上的反应试剂浓度增大，反而使反应速率增大；

温度：一般温度提高有利于反应速率的提高，但温度太高可能导致不期望发生的氧化、裂解等副反应。

(2) 结构因素

聚合物本身的结构对其化学反应性能的影响，称为**高分子效应**，这种效应是由高分子链节之间的不可忽略的相互作用引起的。

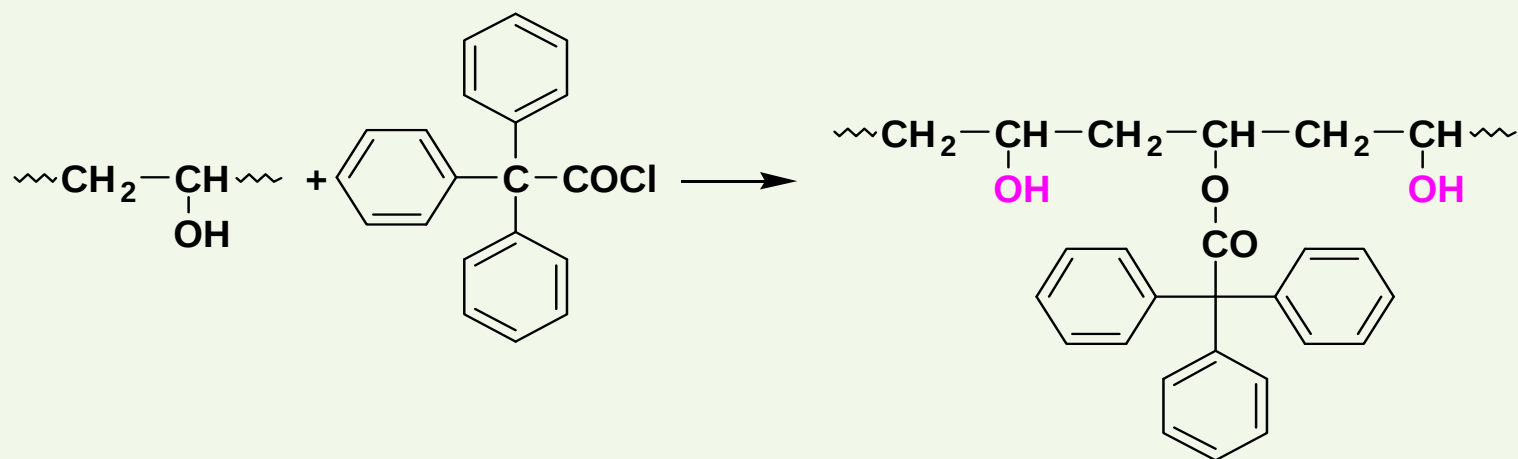
第九章 聚合物的化学反应

高分子效应主要有以下几种：

(i) 邻基效应

a. 位阻效应：由于新生成的功能基的立体阻碍，导致其邻近功能基难以继续参与反应。

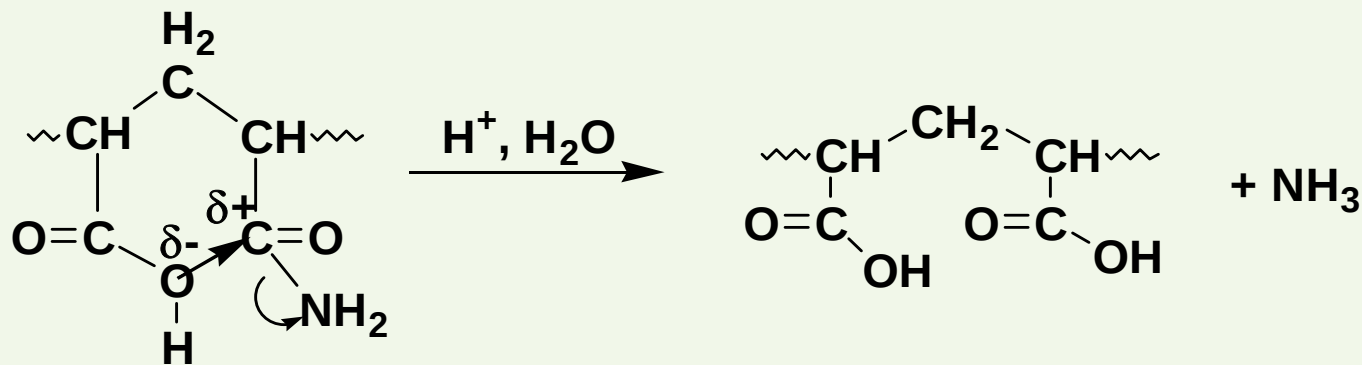
如聚乙烯醇的三苯乙酰化反应，由于新引入的庞大的三苯乙酰基的位阻效应，使其邻近的-OH难以再与三苯乙酰氯反应：



第九章 聚合物的化学反应

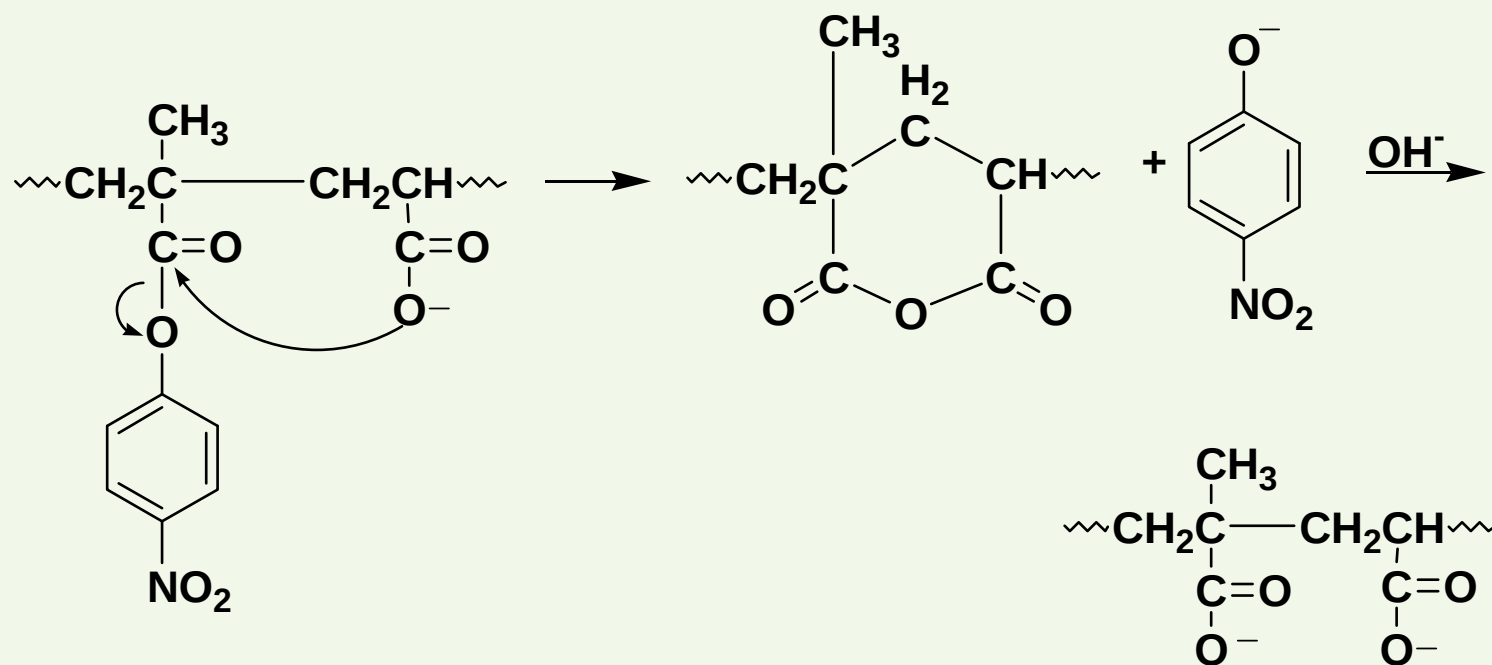
(ii) 静电效应：邻近基团的静电效应可降低或提高功能基的反应活性。

如聚丙烯酰胺的水解反应速率随反应的进行而增大，其原因是水解生成的羧基与邻近的未水解的酰胺基反应生成酸酐环状过渡态，从而促进了酰胺基中 -NH_2 的离去加速水解。



第九章 聚合物的化学反应

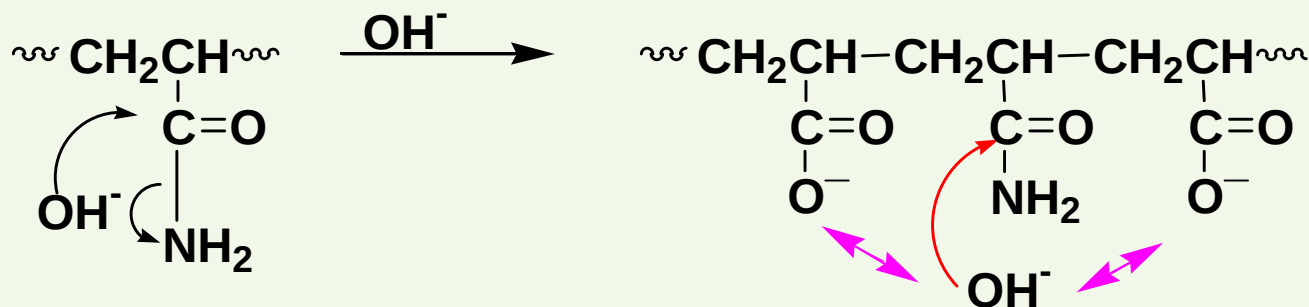
再如丙烯酸与甲基丙烯酸对硝基苯酯共聚物的碱催化水解反应，其中的对硝基苯酯的水解反应速率比甲基丙烯酸对硝基苯酯均聚物快，这是由于邻近的羧酸根离子参与形成酸酐环状过渡态促进水解反应的进行：



第九章 聚合物的化学反应

如果反应中反应试剂与聚合物反应后的基团所带电荷相同，由于静电相斥作用，阻碍反应试剂与聚合物分子的接触，使反应难以充分进行。

如聚甲基丙烯酰胺在强碱条件下水解，当其中某个酰胺基邻近的基团都已转化为羧酸根后，由于进攻的 OH^- 与高分子链上生成的 $-\text{COO}^-$ 带相同电荷，相互排斥，因而难以与被进攻的酰胺基接触，不能再进一步水解，因而聚甲基丙烯酰胺的水解程度一般在70%以下：

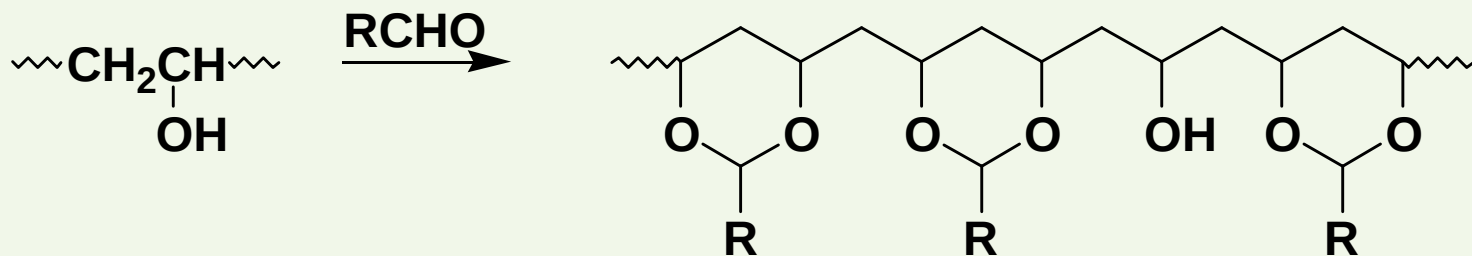


第九章 聚合物的化学反应

(ii) 功能基孤立化效应(几率效应)

当高分子链上的相邻功能基成对参与反应时，由于成对基团反应存在几率效应，即反应过程中间或会产生孤立的单个功能基，由于单个功能基难以继续反应，因而不能100%转化，只能达到有限的反应程度。

如聚乙烯醇的缩醛化反应，最多只能有约80%的-OH能缩醛化：

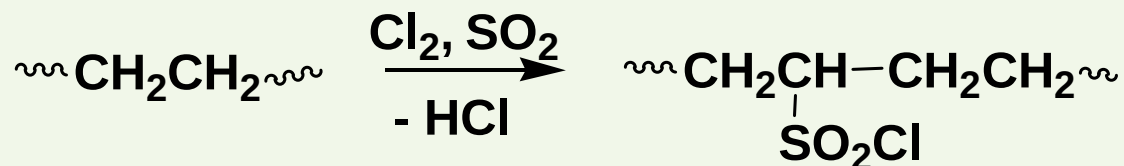
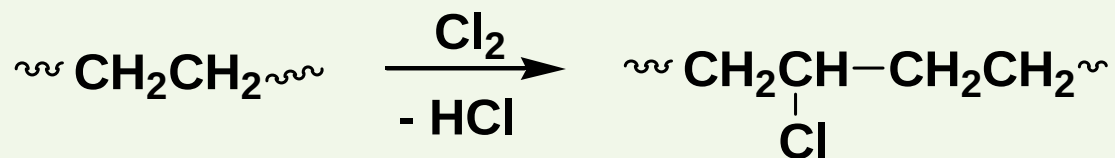


第九章 聚合物的化学反应

9.3 聚合物的相似转变及其应用

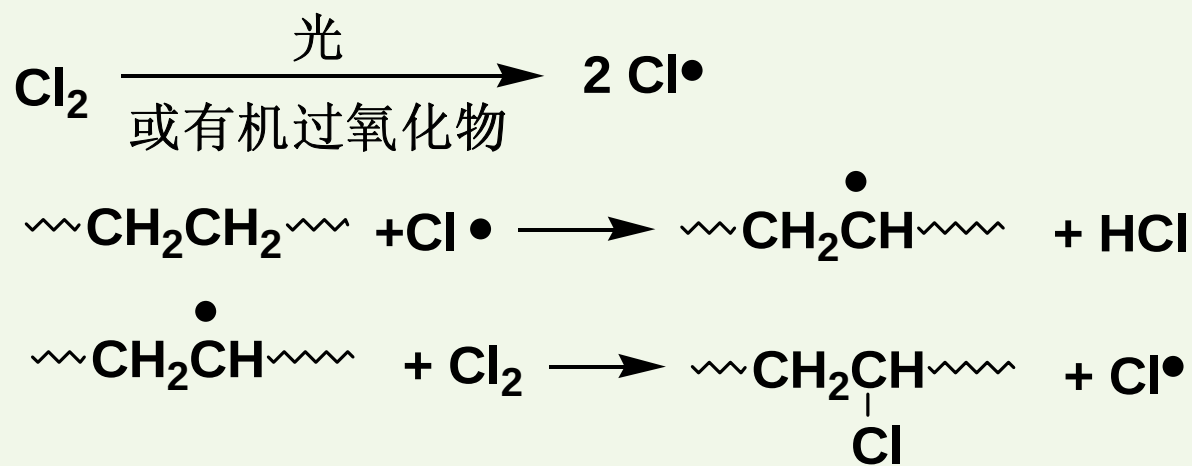
9.3.1 引入新功能基

聚合物经过适当的化学处理在分子链上引入新功能基，重要的实际应用如聚乙烯的氯化与氯磺化：



第九章 聚合物的化学反应

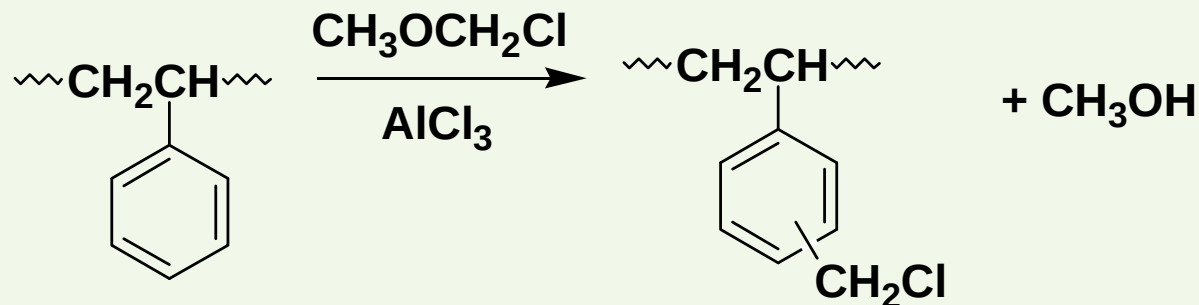
其反应历程跟小分子饱和烃的氯化反应相同，是一个自由基链式反应：



聚乙烯是塑料，经氯化或氯磺化处理可用作橡胶。

第九章 聚合物的化学反应

聚苯乙烯的功能化、改性：聚苯乙烯芳环上易发生各种取代反应（硝化、磺化、氯磺化等），可被用来合成功能高分子、离子交换树脂以及在聚苯乙烯分子链上引入交联点或接枝点。特别重要的是聚苯乙烯的氯甲基化，由于生成的苄基氯易进行亲核取代反应而转化为许多其它的功能基。

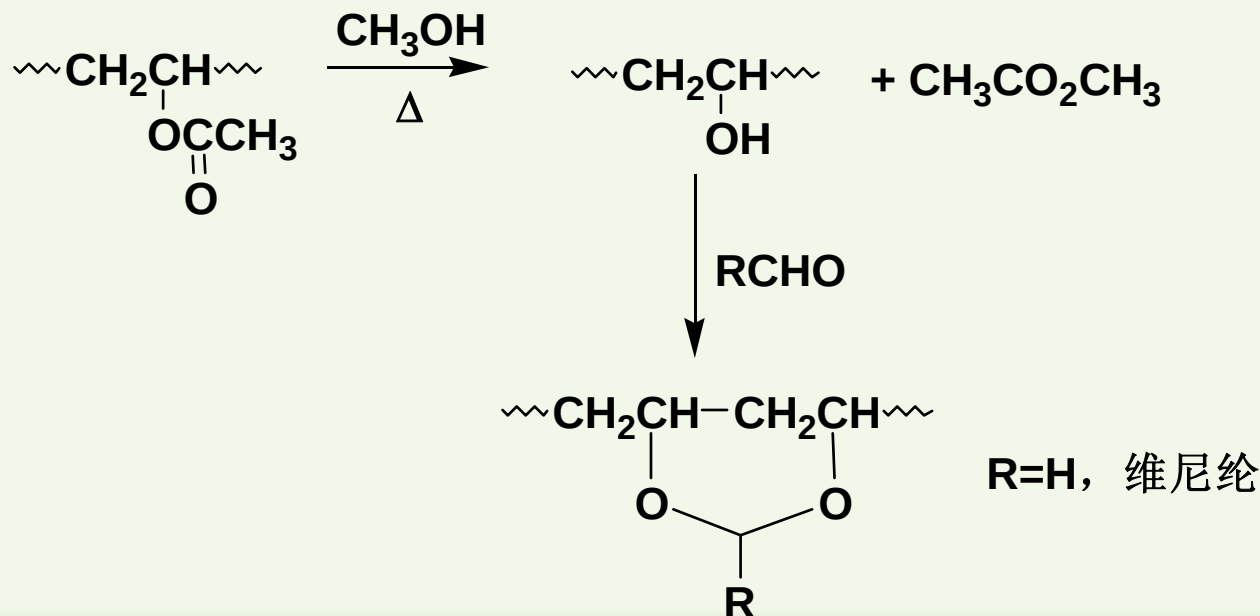


第九章 聚合物的化学反应

9.3.2 功能基转化

通过适当的化学反应将聚合物分子链上的功能基转化为其它功能基，常用来对聚合物进行改性。典型的有：

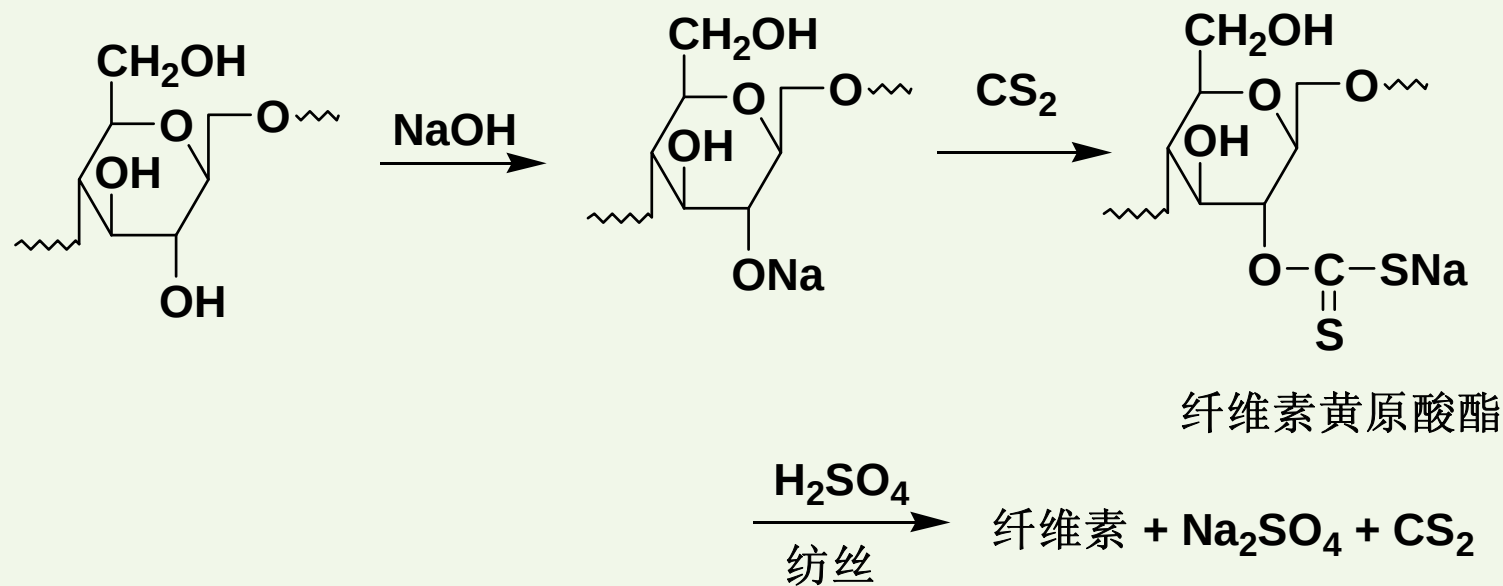
(1) 聚乙烯醇的合成及其缩醛化：



第九章 聚合物的化学反应

(2) 纤维素的化学改性

(i) 粘胶纤维的合成

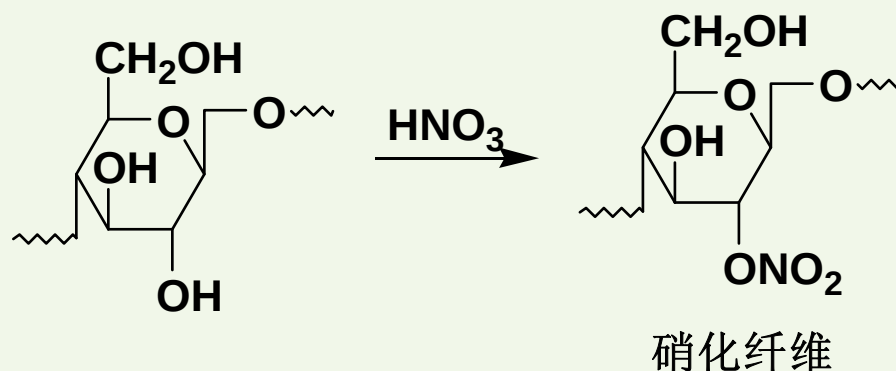


第九章 聚合物的化学反应

(ii) 纤维素酯的合成

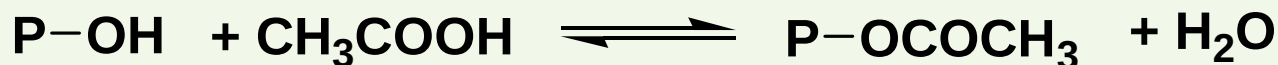
纤维素与酸反应酯化可获得多种具有重要用途的纤维素酯。重要的有：

a. 硝化纤维素：纤维素经硝酸和浓硫酸的混合酸处理可制得硝化纤维素：



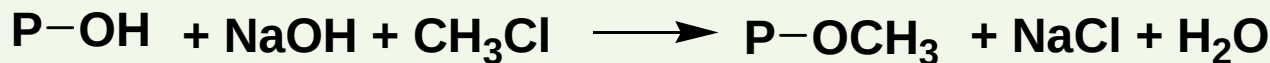
第九章 聚合物的化学反应

b. 纤维素乙酸酯：常称醋酸纤维素，物性稳定，不燃，除火药外已全部取代硝化纤维素。由乙酸酐和乙酸在硫酸催化下与纤维素反应而得：

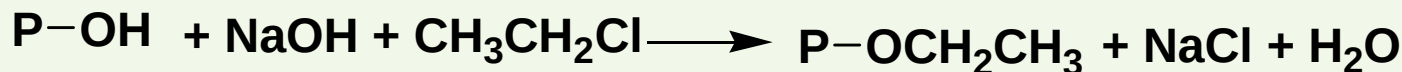


(iii) 纤维素醚的合成

将碱纤维素与卤代甲烷、卤代乙烷反应可分别制得甲基、乙基纤维素，主要用做分散剂：



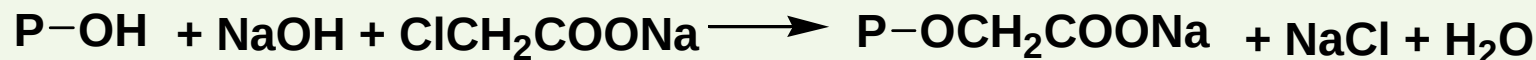
甲基纤维素



乙基纤维素

第九章 聚合物的化学反应

将碱纤维素与氯乙酸钠反应可制得具有多种重要用途(胶体保护剂、粘结剂、增稠剂、表面活性剂等)的羧甲基纤维素:

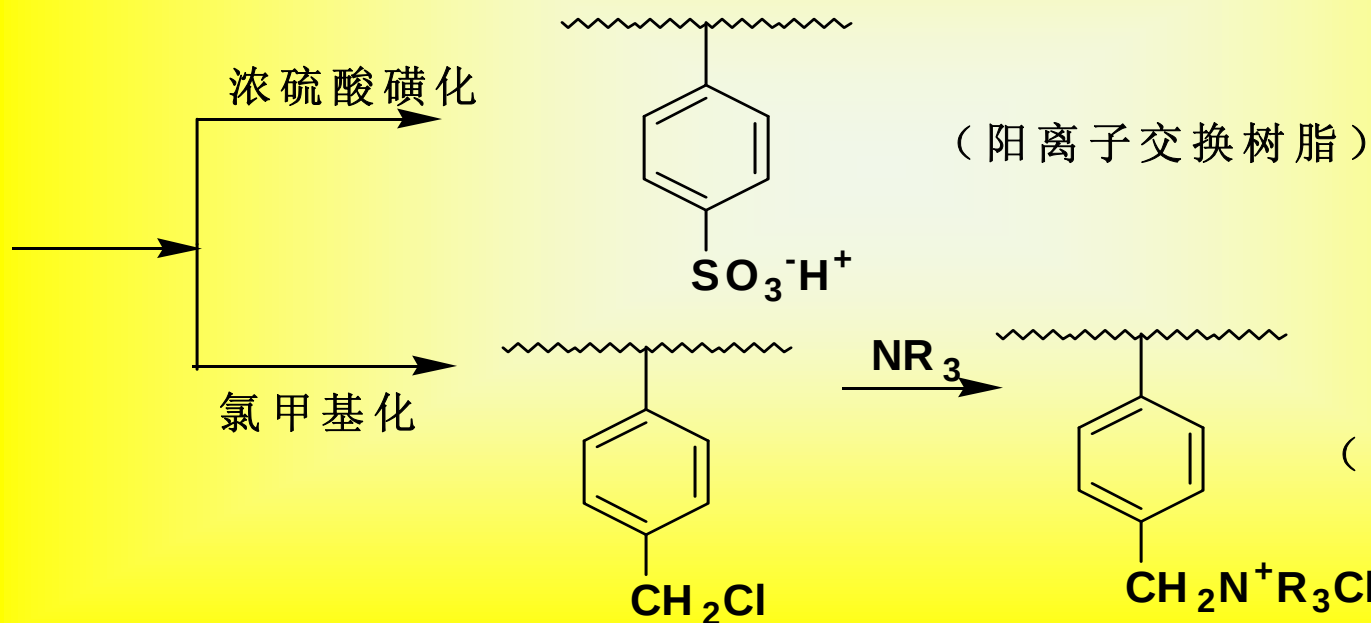
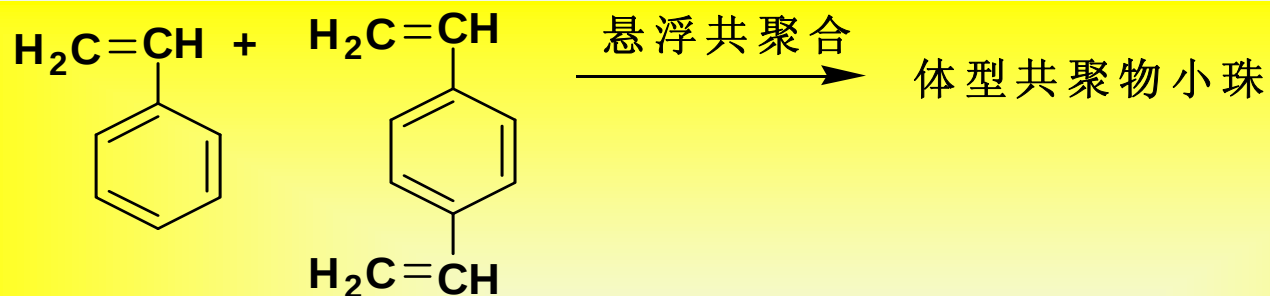


(3) 离子交换树脂的合成:

离子交换树脂的单元结构由三部分组成: 不溶不熔的三维网状骨架、固定在骨架上的功能基和功能基所带的可交换离子。

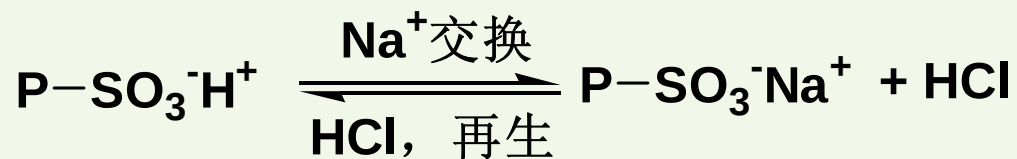
最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂, 它是由苯乙烯与二乙烯基苯的悬浮共聚得到体型共聚物小珠, 再通过苯环的取代反应及功能基转化而制成:

第九章 聚合物的化学反应



第九章 聚合物的化学反应

离子交换树脂的离子交换过程也是化学反应，如磺酸型聚苯乙烯阳离子交换树脂与水中的阳离子如 Na^+ 作用时，由于树脂上的 H^+ 浓度大，而 $-\text{SO}_3^-$ 对 Na^+ 的亲合力比对 H^+ 的亲合力强，因此树脂上的 H^+ 便与 Na^+ 发生交换，起到消除水中 Na^+ 的作用。交换完的树脂又可用高浓度的盐酸处理再生重复使用：



9.4 聚合度变大的化学转变及其应用

聚合度变大的化学转变包括：交联反应、接枝反应和扩链反应。

第九章 聚合物的化学反应

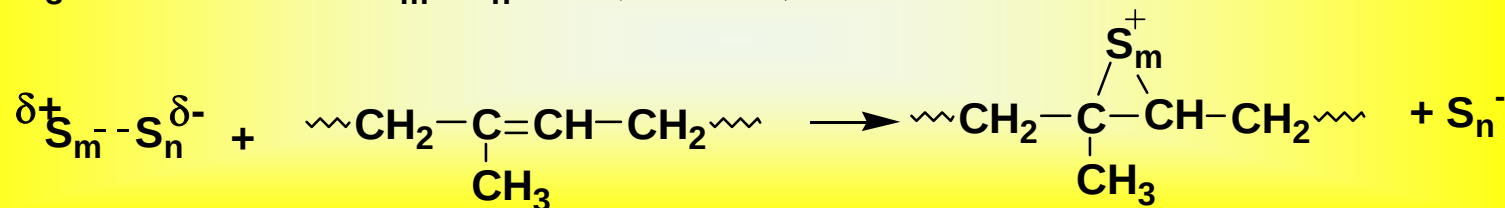
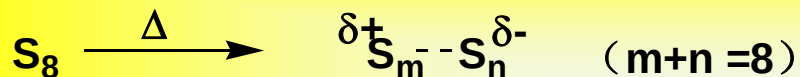
9.4.1 交联(crosslinking)

(1) 橡胶硫化(vulcanization): 含双键橡胶的硫化和不含双键橡胶的硫化。

(i) 含双键橡胶的硫化

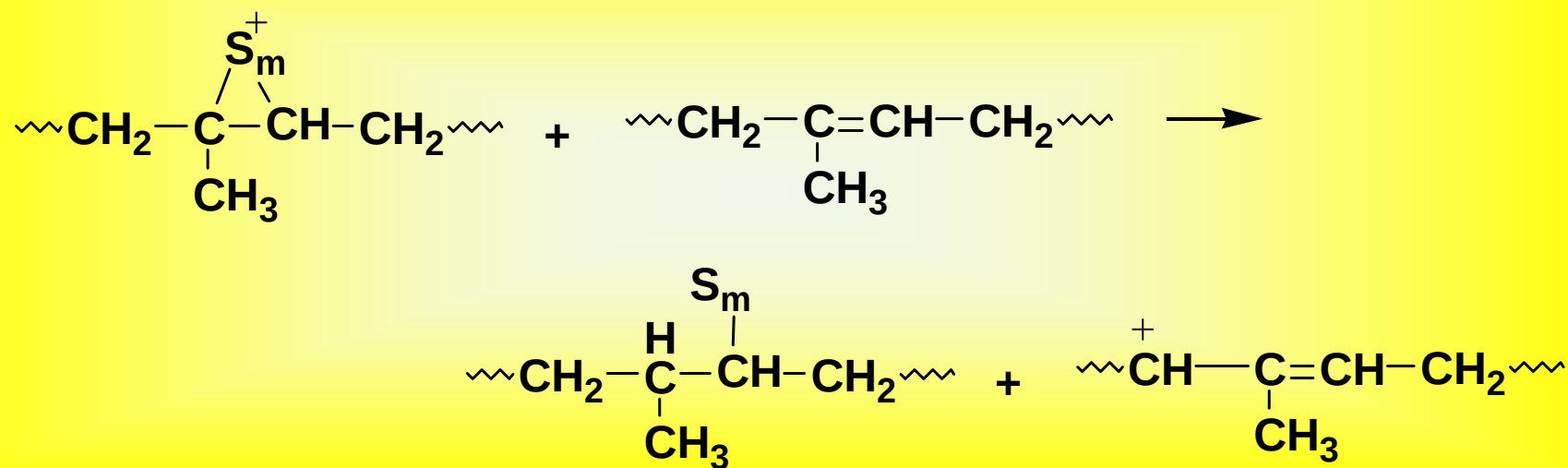
工业上多采用硫或含硫有机化合物进行交联，以天然橡胶的硫化为例：

引发



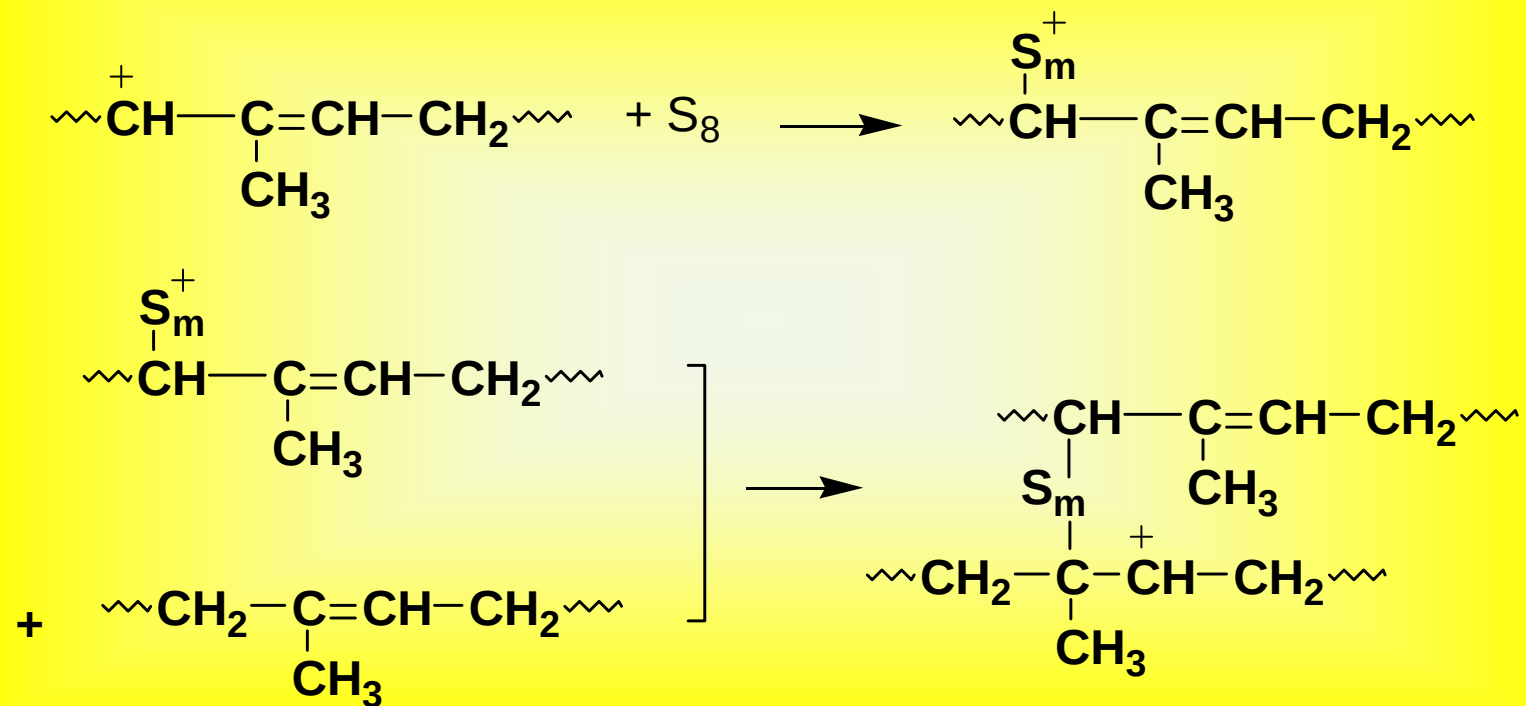
第九章 聚合物的化学反应

生成碳阳离子



第九章 聚合物的化学反应

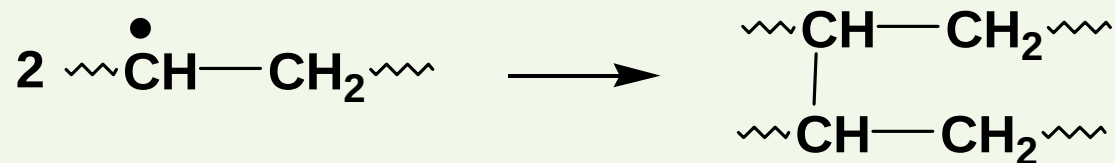
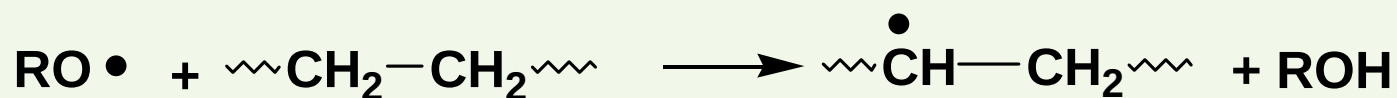
交联



第九章 聚合物的化学反应

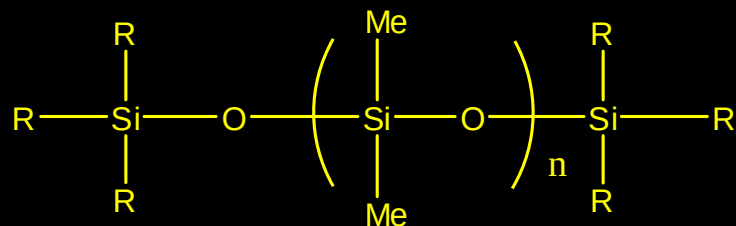
(ii) 不含双键橡胶的硫化

如乙丙橡胶不含双键，不能采用以上方法进行硫化，而通常采用过氧化物作引发剂，在分子链上产生自由基，通过链自由基的偶合产生交联：



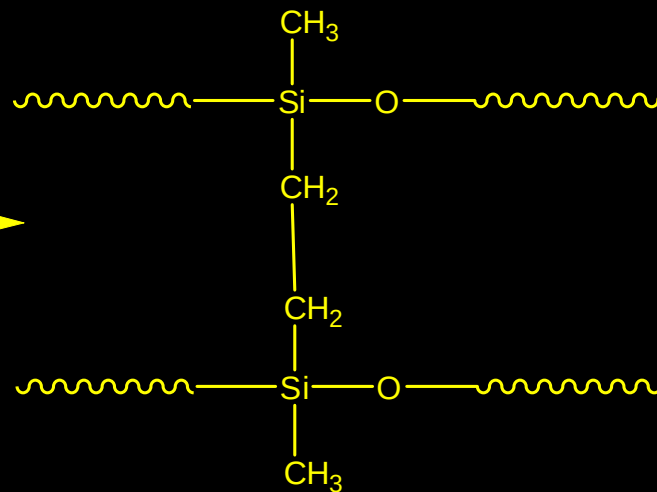
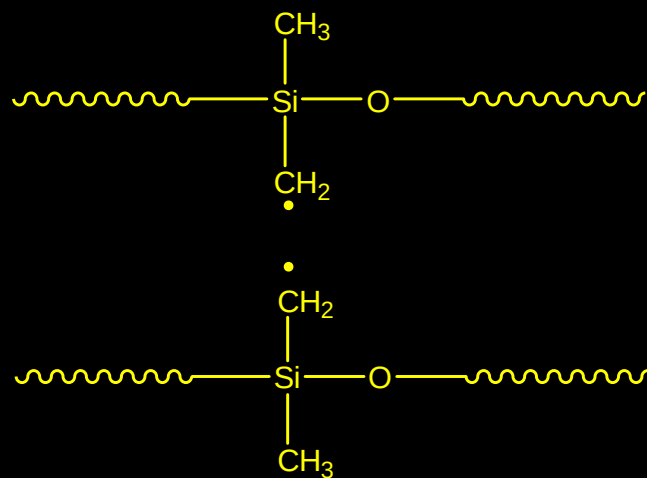
Elastomers

Polymer Synthesis
CHEM 421



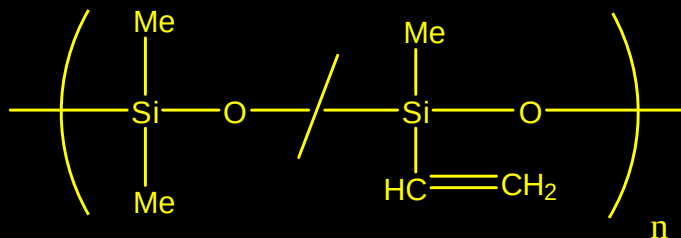
High MW PDMS

Peroxide Cure



Elastomers

Polymer Synthesis
CHEM 421



High MW PDMS

Peroxide

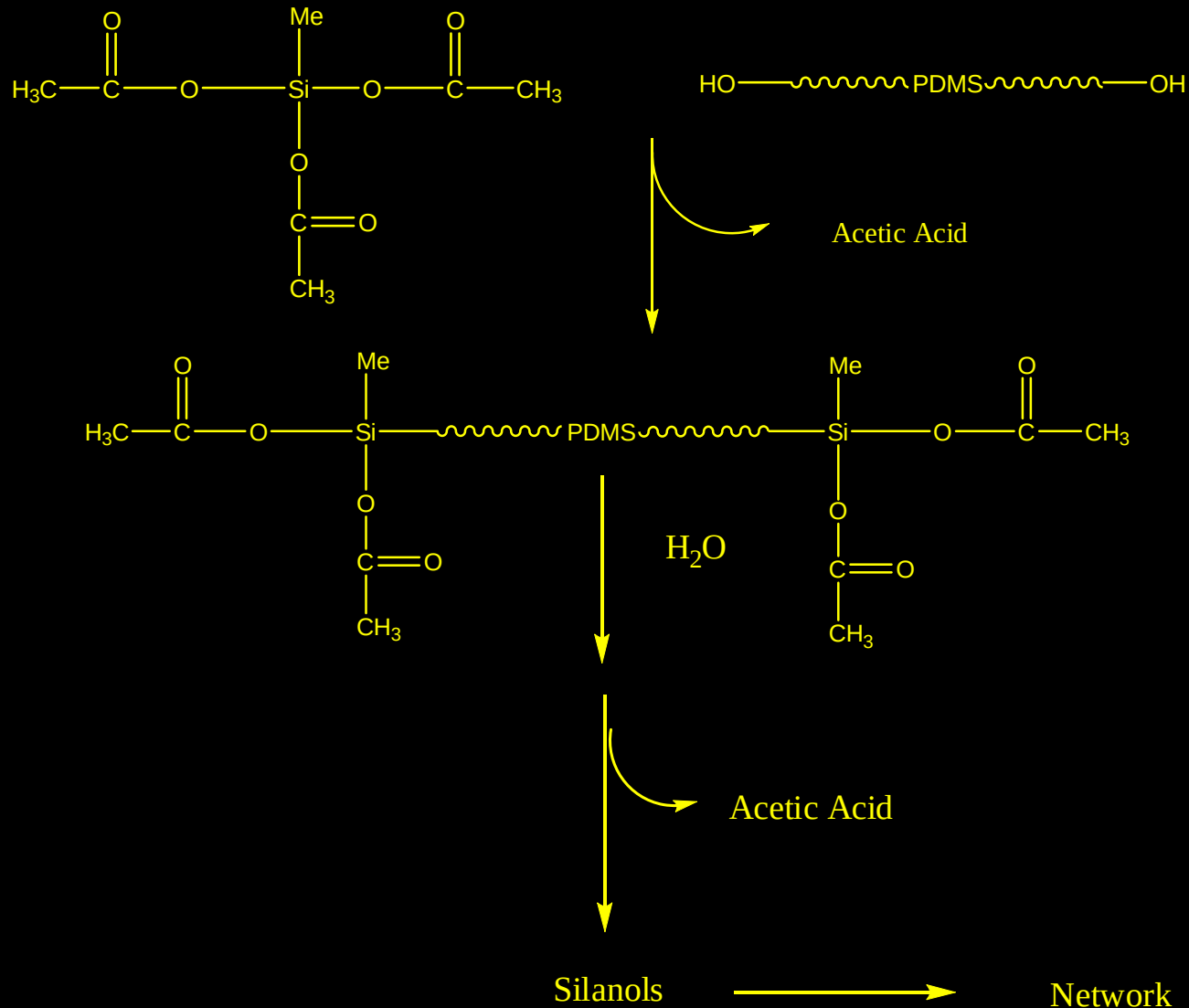


Network

Elastomers: RTV

room temperature vulcanizing

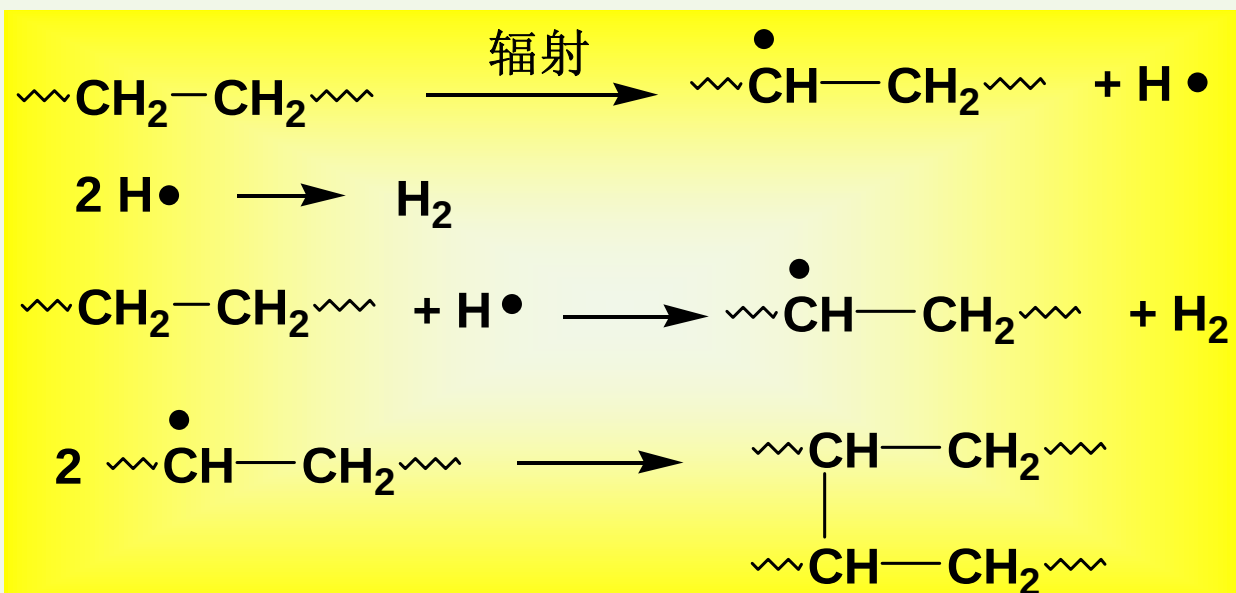
Polymer Synthesis
CHEM 421



第九章 聚合物的化学反应

(2) 聚合物的高能辐射交联

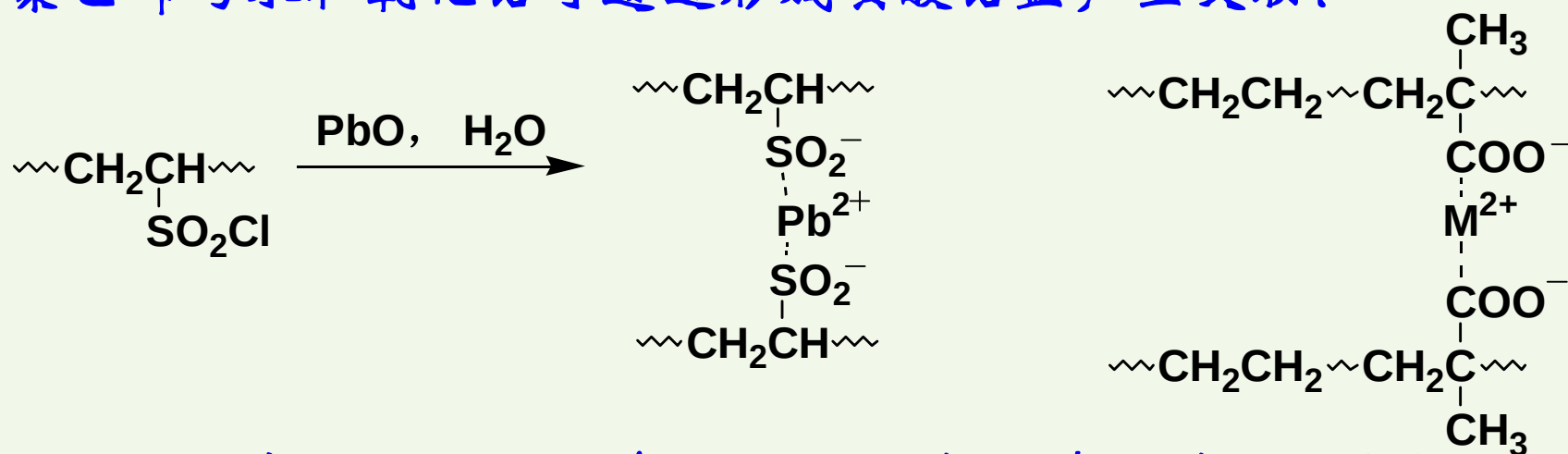
聚合物可在高能辐射下产生链自由基，链自由基偶合便产生交联。



第九章 聚合物的化学反应

(3) 离子交联

聚合物之间也可通过形成离子键产生交联，如：氯磺化的聚乙烯与水 and 氧化铅可通过形成磺酸铅盐产生交联：



再如已被Du Pont公司商品化的乙烯-甲基丙烯酸共聚物的二价金属盐。

这一类离子交联的聚合物通常叫**离聚物**(Ionomers)。

第九章 聚合物的化学反应

9.4.2 接枝反应

聚合物的接枝反应通常是在高分子主链上连接不同组成的支链，可分为两种方式：

- (1) 在 高分子主链上引入引发活性中心引发第二单体聚合形成支链，包括有 (i) 链转移反应法；(ii) 大分子引发剂法；(iii) 辐射接枝法；
- (2) 通过功能基反应把带末端功能基的支链连接到带侧基功能基的主链上。

第九章 聚合物的化学反应

(i) 链转移反应法

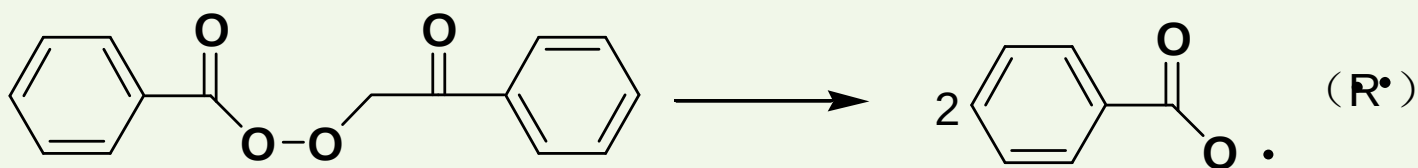
链转移接枝反应体系含三个必要组分：聚合物、单体和引发剂。利用引发剂产生的活性种向高分子链转移形成链活性中心，再引发单体聚合形成支链。

接枝点通常为聚合物分子链上易发生链转移地方，如与双键或羰基相邻的碳等。

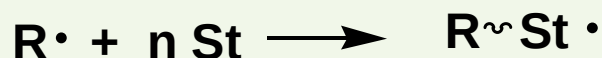
如聚丁二烯接枝聚苯乙烯：将聚丁二烯溶于苯乙烯单体，加入BPO做引发剂。

第九章 聚合物的化学反应

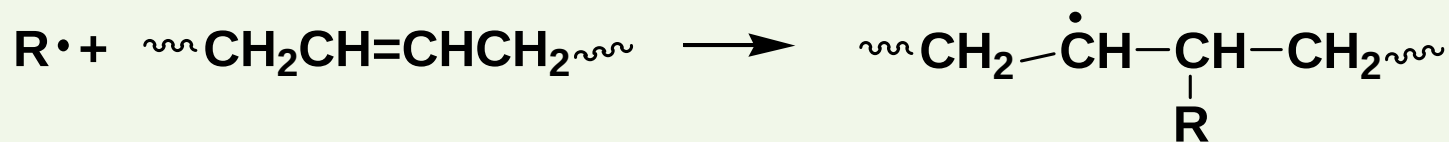
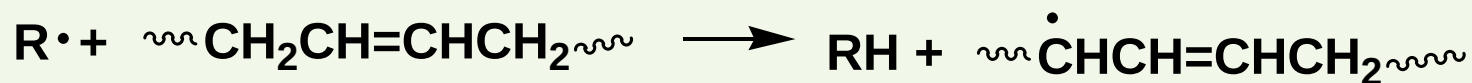
初级自由基的生成



聚苯乙烯链自由基的形成

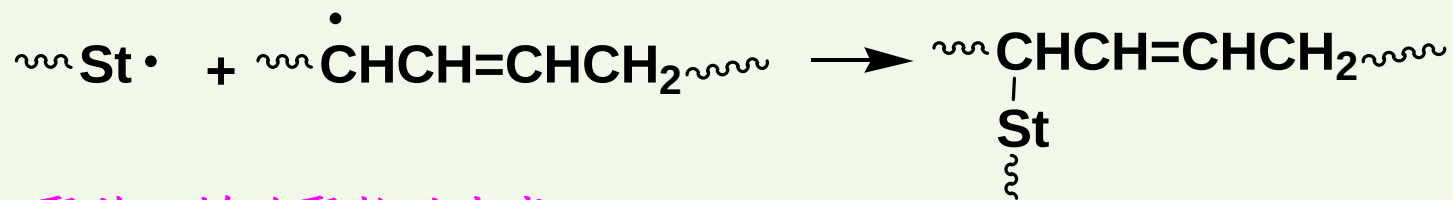
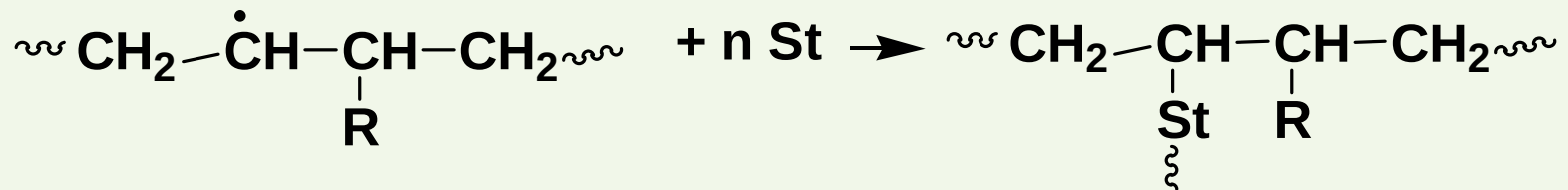
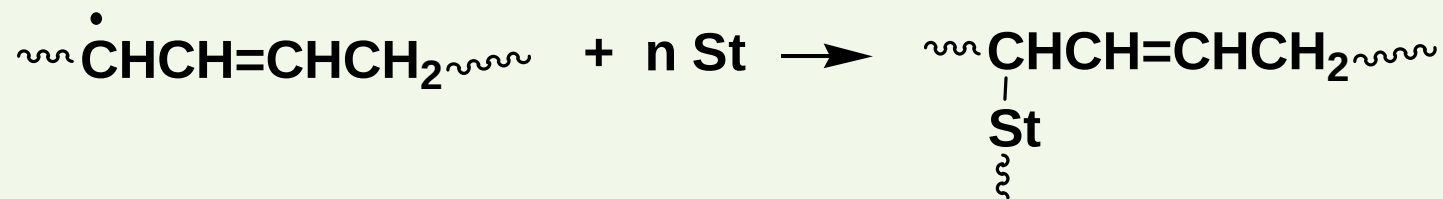


主链自由基的形成

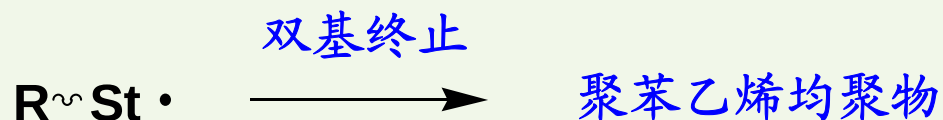


第九章 聚合物的化学反应

接枝反应

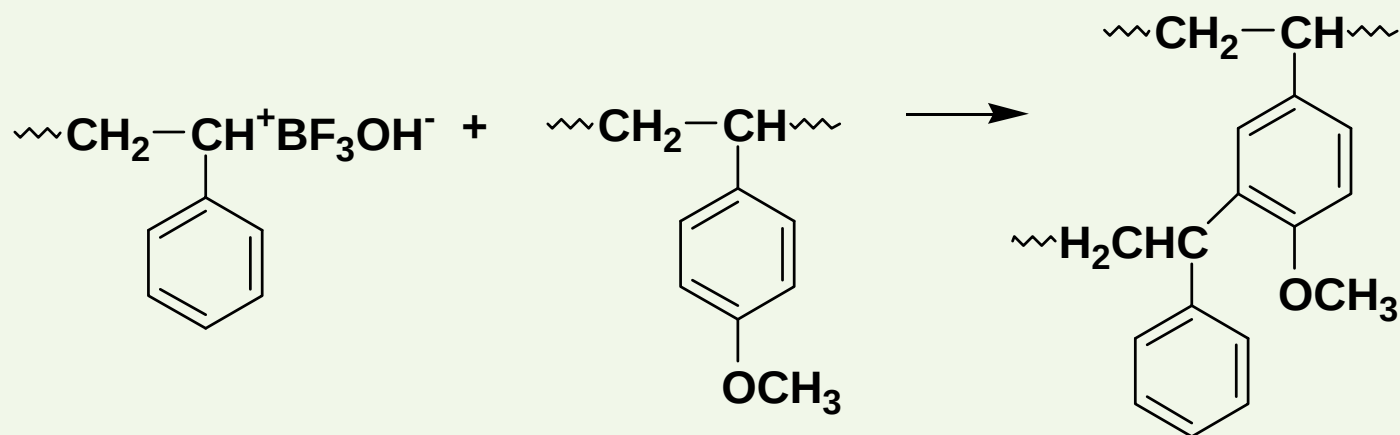


聚苯乙烯均聚物的生成



第九章 聚合物的化学反应

再如以 BF_3 为引发剂在聚对甲氧基苯乙烯上接枝聚苯乙烯：

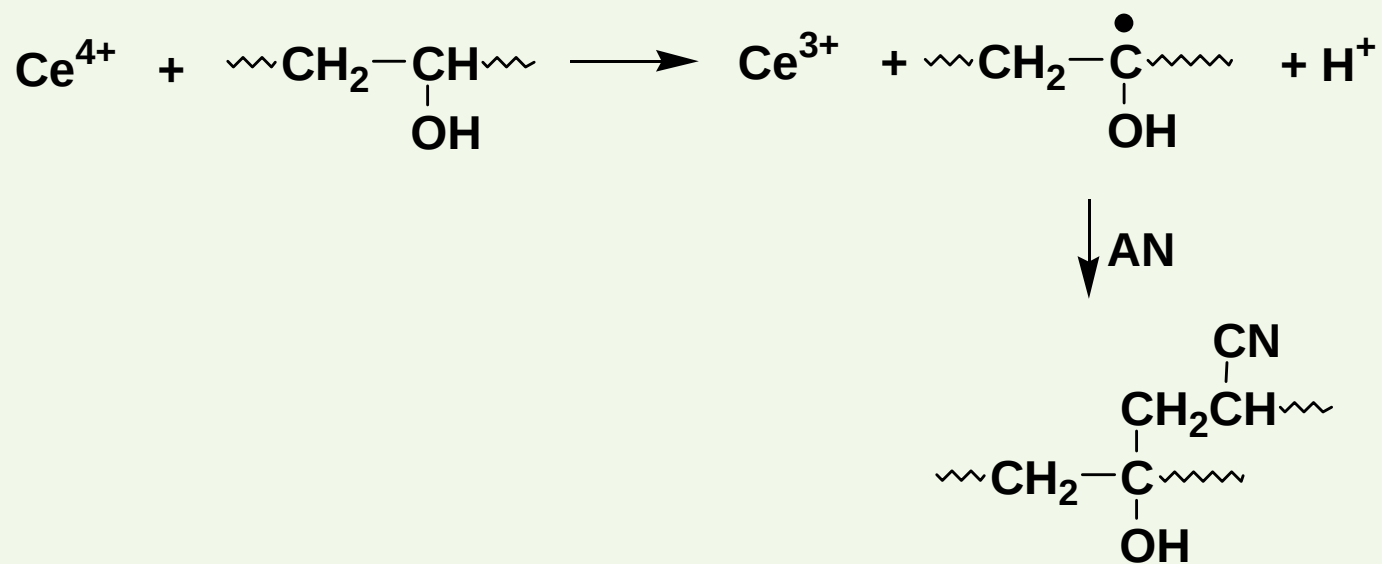


聚苯乙烯的阳碳离子链末端与聚对甲氧基苯乙烯的苯环发生Friedel-Crafts反应，形成接枝链。

这一类的接枝反应在生成接枝聚合物的同时，难以避免地同时生成均聚物，接枝率一般不高，常用于聚合物改性，特别适合于不需分离接枝聚合物的场合，如制造涂料、胶粘剂等。

第九章 聚合物的化学反应

要避免均聚物的生成，应选用不能引发单体聚合的引发剂，如用铈盐(Ce^{4+})作引发剂，在含羟基的聚合物上接枝聚丙烯腈，由于 Ce^{4+} 很难引发丙烯腈的均聚反应，因此接枝效率高。



第九章 聚合物的化学反应

(ii) 大分子引发剂法

所谓大分子引发剂法就是在主链大分子上引入能产生引发活性种的侧基功能基，该侧基功能基在适当条件下可在主链上产生引发活性种引发第二单体聚合形成支链。

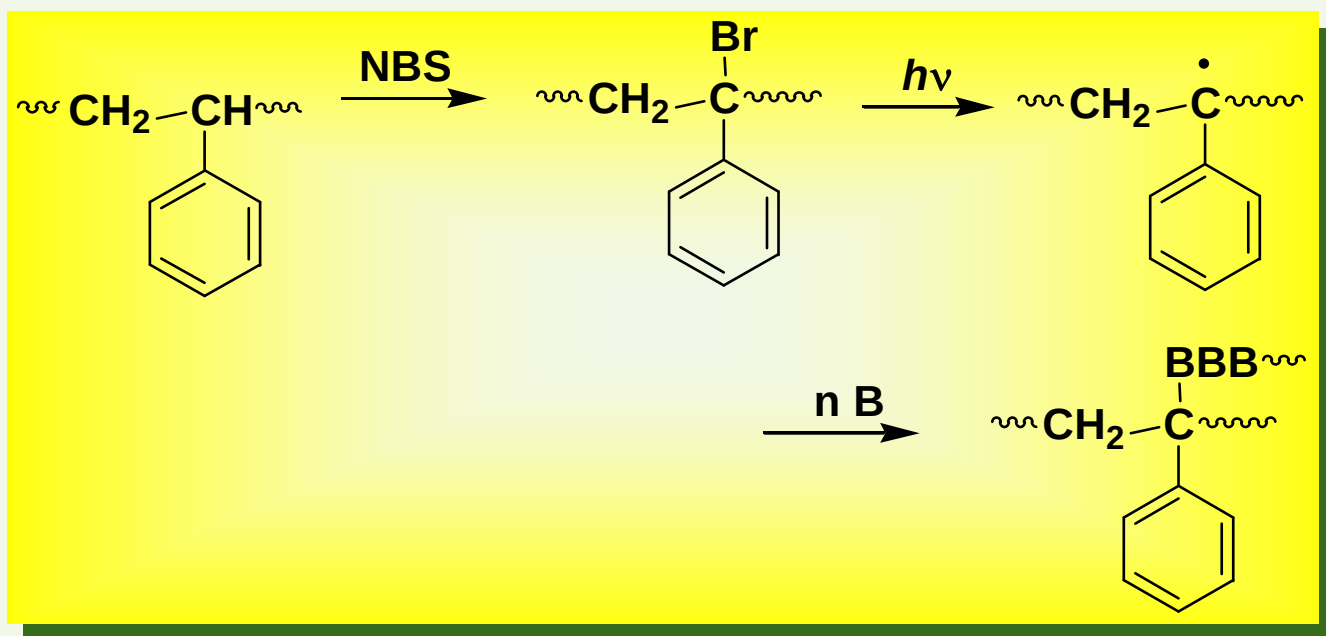
主链上由侧基功能基产生的引发活性种可以是自由基、阴离子或阳离子。取决于引发基团的性质。

(a) 自由基型

在主链高分子上引入易产生自由基的基团，如 $-OOH$ ， $-CO-OOR$ ， $-N_2X$ ， $-X$ 等，然后在光或热的作用下在主链上产生自由基在引发第二单体聚合形成支链。

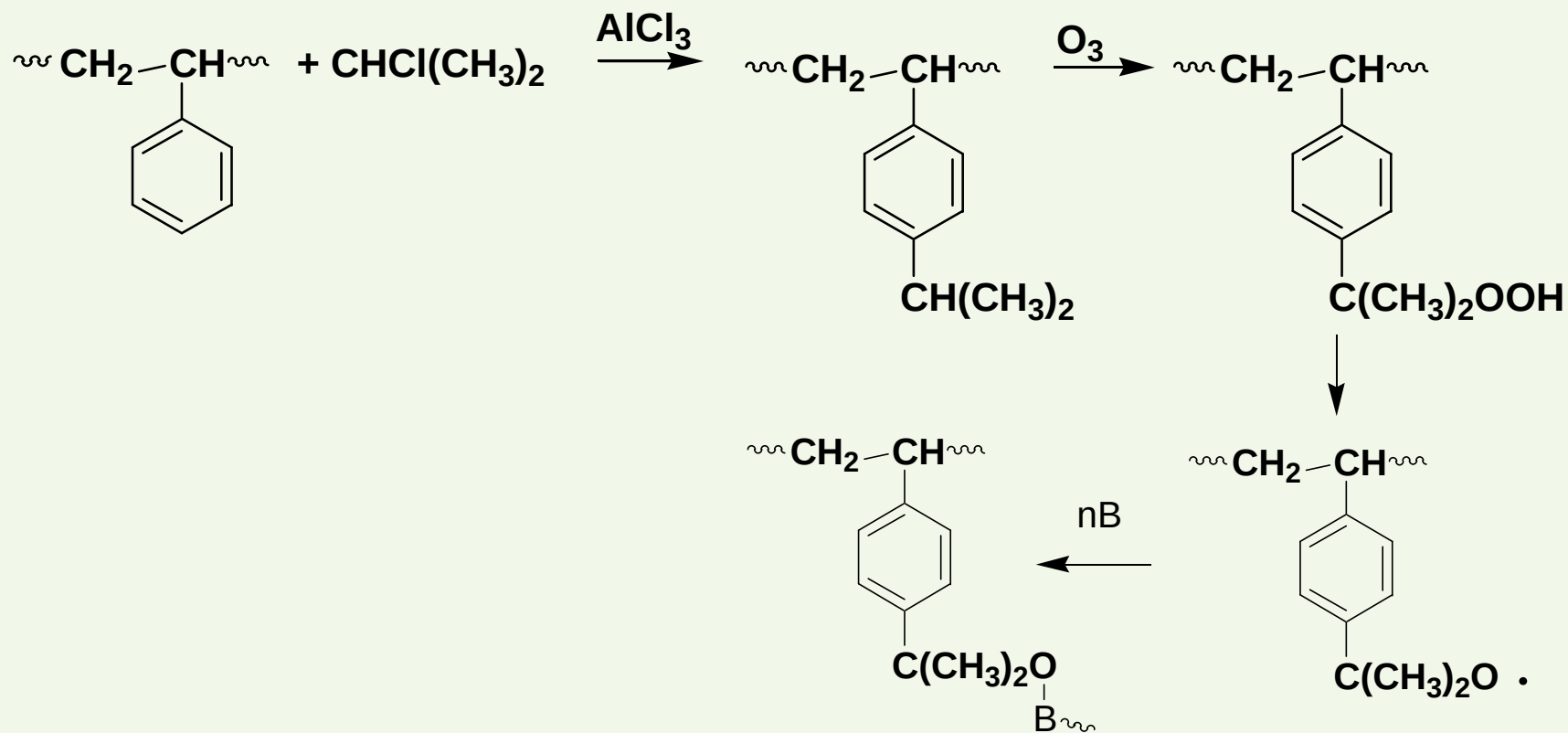
第九章 聚合物的化学反应

如在聚苯乙烯的 α -C上进行溴代，所得 α -溴代聚苯乙烯在光的作用下C-Br键均裂为自由基，可引发第二单体聚合形成支链：



第九章 聚合物的化学反应

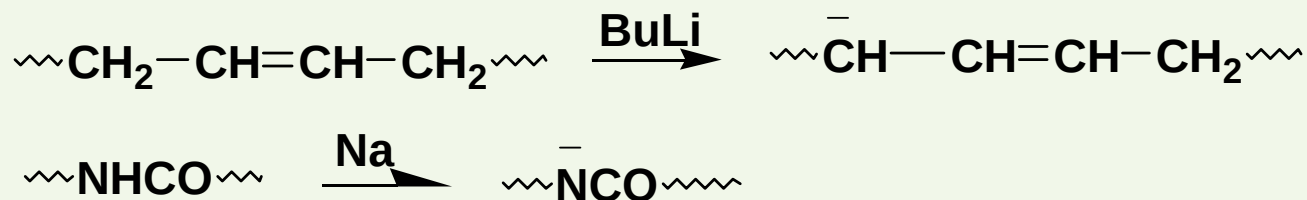
此外还可以通过臭氧化反应在聚合物主链上引入过氧化氢基团，如：



第九章 聚合物的化学反应

(b) 阴离子型

如聚1,4-丁二烯与丁基锂反应、聚酰胺与钠反应可在主链上产生阴离子引发活性中心，可引发能进行阴离子聚合的单体聚合形成接枝聚合物：

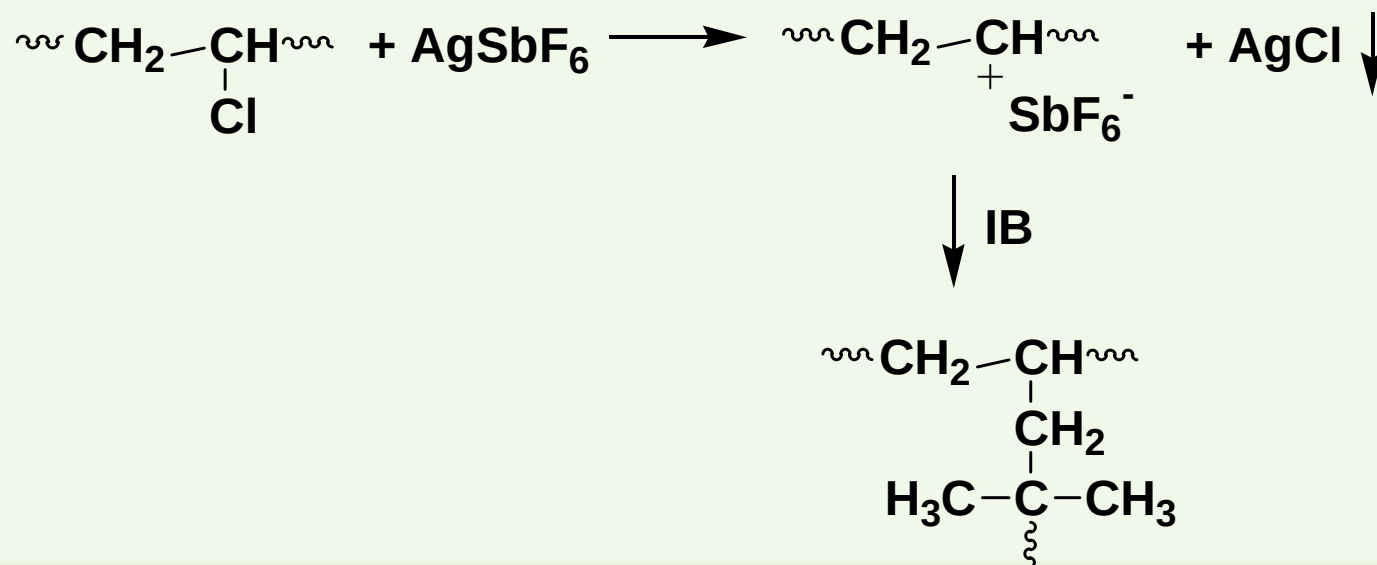


阴离子接枝聚合的优点：由于阴离子聚合一般无链转移反应，因此可避免均聚物的生成，获得高的接枝效率。

第九章 聚合物的化学反应

(c) 阳离子型

如聚氯乙烯等含氯聚合物可在 BCl_3 、 R_2AlCl 或 AgSbF_6 等的作用下，在主链上产生碳阳离子引发活性种，引发可进行阳离子聚合的单体聚合形成支链：

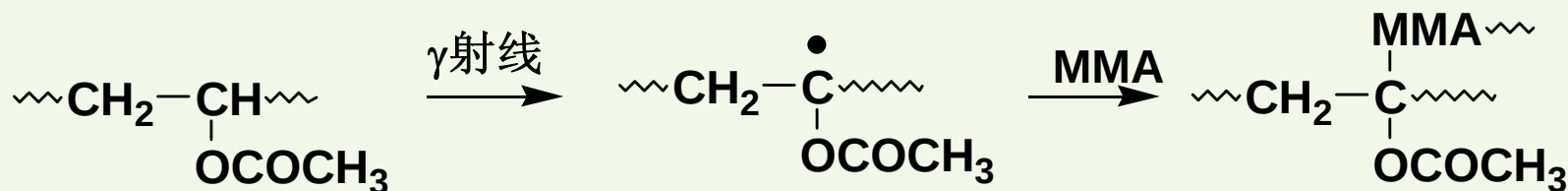


第九章 聚合物的化学反应

阳离子接枝聚合反应易发生向单体的脱质子链转移反应导致均聚物的生成，为了提高接枝率可在体系中加入“质子阱”或Lewis碱等抑制向单体的链转移反应。

(iii) 辐射接枝法

利用高能辐射在聚合物链上产生自由基引发活性种是应用广泛的接枝方法。如聚醋酸乙烯酯用 γ 射线辐射接枝聚甲基丙烯酸甲酯：



第九章 聚合物的化学反应

如果单体和聚合物一起加入时，在生成接枝聚合物的同时，单体也可因辐射而均聚。因此必须小心选择聚合物与单体组合，一般选择聚合物对辐射很敏感，而单体对辐射不很敏感的接枝聚合体系。

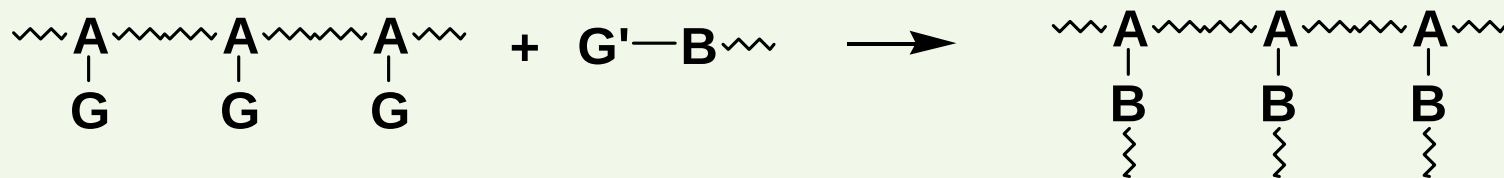
此外为了减少均聚物的生成，可采用先对聚合物进行辐射，然后再加入单体。

(iv) 功能基偶联法

通过功能基反应把带末端功能基的支链接到带侧基功能基的主链上。

第九章 聚合物的化学反应

功能基偶联法的可用通式示意如下：

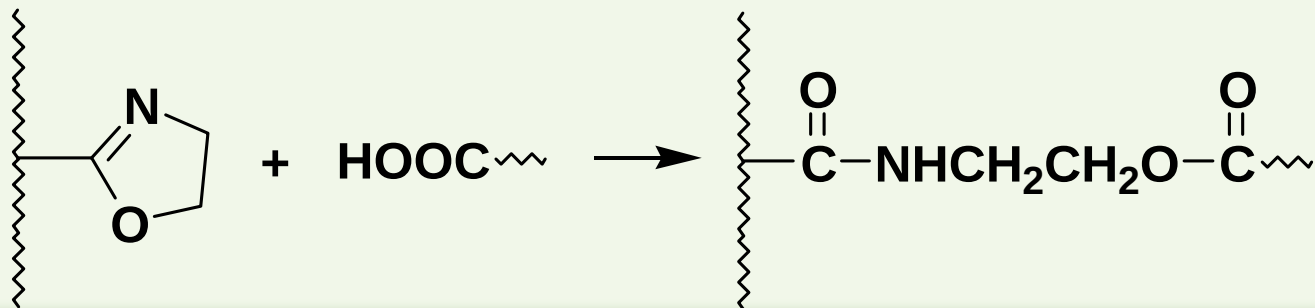


侧基聚合物

端基聚合物

接枝聚合物

如已经商品化的噁唑啉取代聚苯乙烯，所带的噁唑啉侧基可与多种功能基发生加成反应，如羧酸、酸酐、醇、胺、环氧基以及酚类等。因此利用噁唑啉取代聚苯乙烯与带以上末端基聚合物反应合成接枝聚合物，如：



第九章 聚合物的化学反应

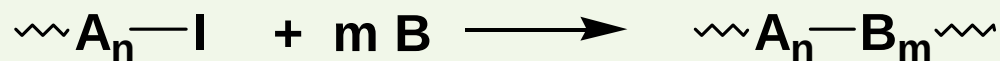
9.4.3 扩链反应

所谓扩链反应是通过链末端功能基反应形成聚合物增大了的线形高分子链的过程。

末端功能化聚合物可由自由基、离子聚合等各种聚合方法合成，特别是活性聚合法。

扩链反应的一个重要应用是嵌段共聚物的合成。可分以下几类：

(1) 末端引发功能基引发第二单体聚合



I: 引发功能基

第九章 聚合物的化学反应

(2) 末端功能化聚合物偶合



9.5 聚合度变小的化学转变—聚合物的降解

聚合物的降解反应是指聚合物分子链在机械力、热、高能辐射、超声波或化学反应等的作用下，分裂成较小聚合度产物的反应过程。

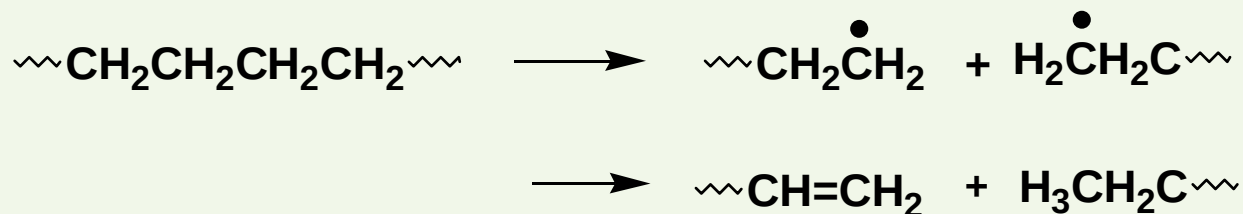
聚合物的降解可分为三种基本形式：(1) 热降解；(2) 化学降解和(3) 光降解。

第九章 聚合物的化学反应

(1) 热降解

指聚合物在单纯热的作用下发生的降解反应，可有三种类型：

a. 无规断链反应：在这类降解反应中，高分子链从其分子组成的弱键发生断裂，分子链断裂成数条聚合度减小的分子链。分子量下降迅速，但产物是仍具有一定分子量的低聚物，难以挥发，因此重量损失较慢。如聚乙烯的热降解：

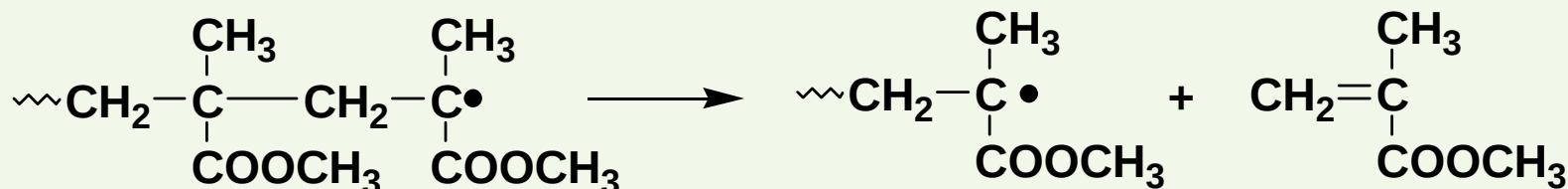


第九章 聚合物的化学反应

b. 解聚反应：在这类降解反应中，高分子链的断裂总是发生在**末端单体单元**，导致单体单元逐个脱落生成单体，是聚合反应的逆反应。解聚反应是自由基链式反应。

发生解聚反应时，由于是单体单元逐个脱落，因此聚合物的分子量变化很慢，但由于生成的单体易挥发导致重量损失较快。

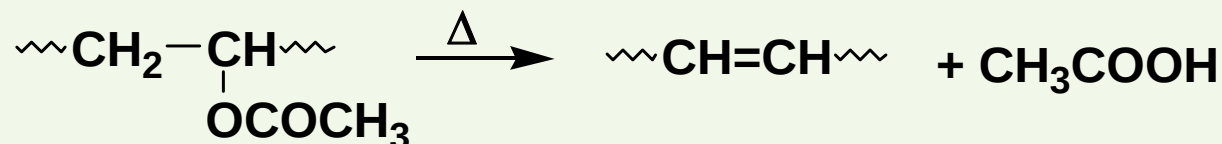
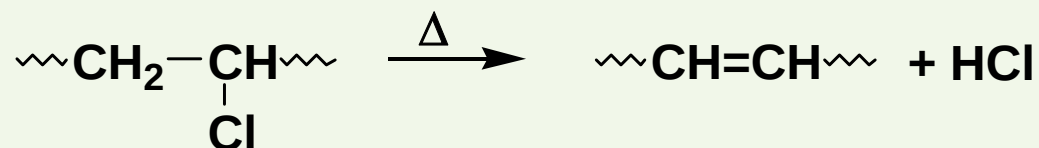
典型的例子如聚甲基丙烯酸甲酯的热降解：



解聚反应主要发生于1,1-二取代单体所得的聚合物。

第九章 聚合物的化学反应

c. 侧基脱除热降解：聚合物热降解时主要以侧基脱除为主，并不发生主链断裂。典型的如聚氯乙烯的脱HCl、聚醋酸乙烯酯的脱酸反应：



第九章 聚合物的化学反应

(2) **化学降解**：聚合物暴露在空气中易发生氧化作用在分子链上形成**过氧基团或含氧基团**，从而引起分子链的断裂及交联，使聚合物变硬、变色、变脆等。可在较低温条件下发生。

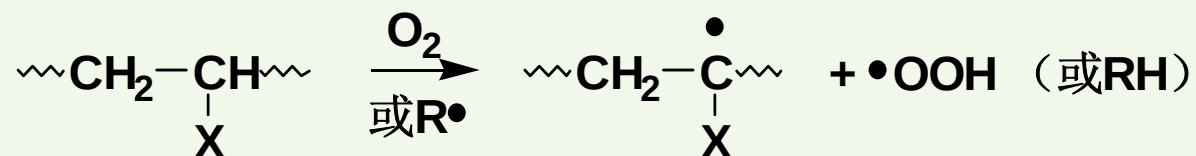
化学降解包括**热氧化降解**和**光氧化降解**。

饱和聚合物的化学降解较慢，饱和聚合物在发生氧化反应时，三级碳最易被进攻。而不饱和聚合物的氧化反应要快的多，因为所含的烯丙位碳易遭受进攻，并形成稳定的自由基。

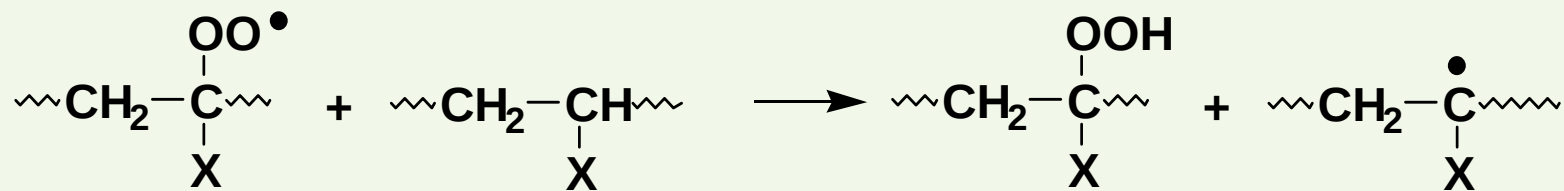
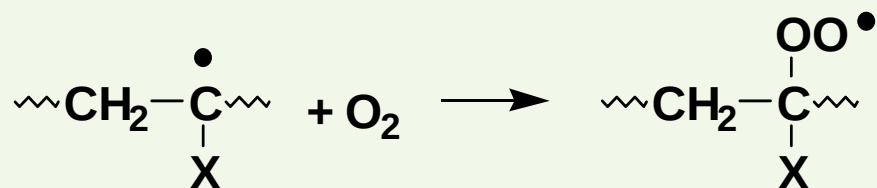
化学降解过程是一个自由基链式反应。

第九章 聚合物的化学反应

链引发



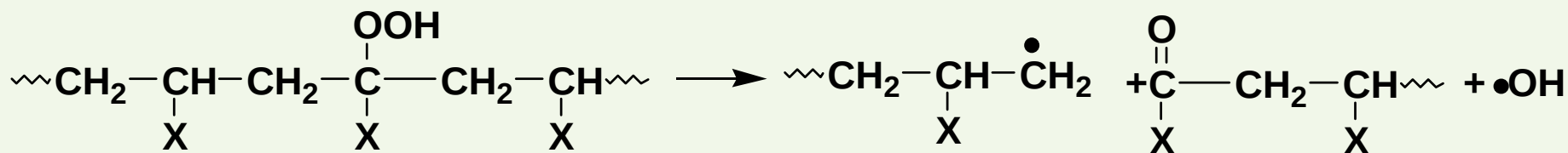
链增长



第九章 聚合物的化学反应

链终止：各种自由基发生偶合或歧化反应。

在高温条件或光照条件下，还将发生过氧化氢的分解、主链断裂等反应：



聚合物的结构与其耐氧化性之间有关联，一般地：

- (i) 饱和聚合物的耐氧化性 > 不饱和聚合物；
- (ii) 线形聚合物 > 支化聚合物；
- (iii) 结晶聚合物在其熔点以下比非结晶性聚合物耐热性好；
- (iv) 取代基、交联都会改变聚合物的耐氧化性能。

第九章 聚合物的化学反应

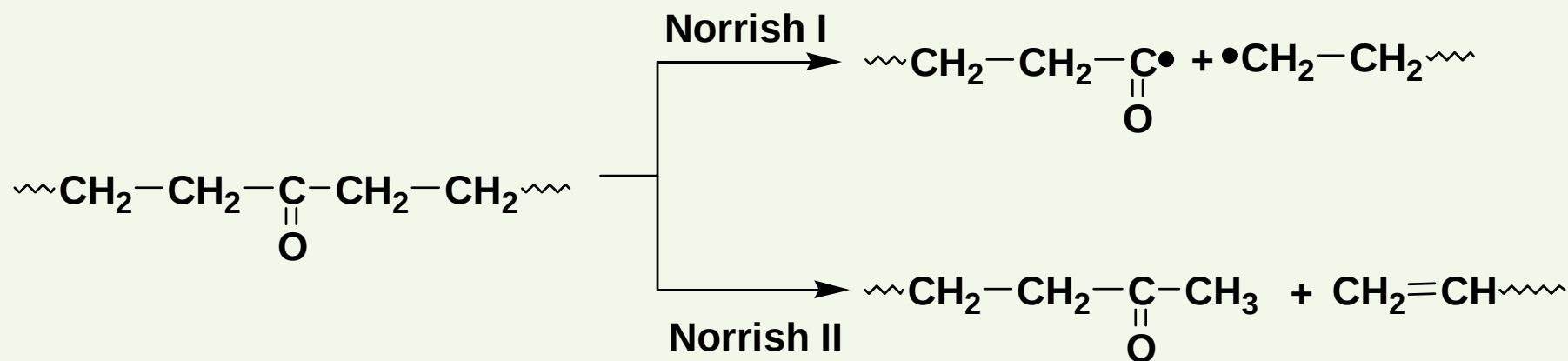
化学降解的根本原因是氧化反应产生的过氧自由基，因此可在聚合物中加入能与过氧自由基迅速反应形成不活泼自由基的化合物，以防止聚合物的化学降解，这类化合物常称**抗氧化剂**。常用的抗氧化剂是一些酚类和胺类化合物。

(3) 光降解：聚合物受光照，当吸收的光能大于键能时，便会发生断键反应使聚合物降解。

光降解反应存在三个要素：聚合物受光照；聚合物吸收光子被激发；被激发的聚合物发生降解。

以含羰基聚合物的光降解反应为例，羰基易吸收光能被激发，然后发生分解，其断键机理有Norrish I和Norrish II型两种。

第九章 聚合物的化学反应



由于聚合物对太阳光辐射的吸收速度慢，量子产率低，因而光降解的过程一般较缓慢，为了加快聚合物的光降解(包括光氧化降解)，可加入吸收光子速度快、量子产率高的光敏剂，通过光敏剂首先吸收光子被激发形成激发态，再与聚合物反应生成自由基。

但在聚合物的使用过程中，一般希望其性能稳定，必须防止或延缓聚合物的光降解，为此可在聚合物中加入光稳定剂。

第九章 聚合物的化学反应

光稳定剂对应聚合物的光降解反应的三个要素可分三类：

(i) 光屏蔽剂

又分两类，一类是防止光照透入聚合物内，如聚合物外表面的铝粉涂层；另一类是能降低光能的吸收的紫外线吸收剂，如炭黑和一些有机紫外线吸收剂：如邻羟基二苯甲酮等。

(ii) 猝灭剂

这类稳定剂能与被激发的聚合物分子作用，把激发能转移给自身并无损害地耗散能量，使被激发的聚合物分子回复原来的基态。常用的有过渡金属的络合物。

第九章 聚合物的化学反应

(iii) 过氧化氢分解剂

能分解光氧化降解过程中生成的过氧化氢基团，从而终止断链反应的发生。如 $(\text{RO})_3\text{P}$ 等。

另外一类光稳定剂是自由基清除剂(或抗紫外光氧化剂)，它们并不吸收光能，但能有效地捕捉自由基防止光氧化降解反应的发展。

9.6 聚合物的防老化

聚合物的老化：是指聚合物在加工、贮存及使用过程中，其物理化学性能及力学性能发生不可逆坏变的现象。

第九章 聚合物的化学反应

热、光、电、高能辐射和机械应力等物理因素以及氧化、酸碱、水等化学作用，以及生物霉菌等都可导致聚合物的老化。因此聚合物的老化是多种因素综合的结果，并无单一的防老化方法。

聚合物的防老化的一般途径可简单归纳如下几点：

- (1) 采用合理的聚合工艺路线和纯度合格的单体及辅助原料；或针对性的采用共聚、共混、交联等方法提高聚合物的耐老化性能；
- (2) 采用适宜的加工成型工艺(包括添加各种改善加工性能的助剂和热、氧稳定剂等)，防止加工过程中的老化，防止或尽可能减少产生新的老化诱发因素；

第九章 聚合物的化学反应

- (3) 根据具体聚合物材料的主要老化机理和制品的使用环境条件添加各种稳定剂，如热、氧、光稳定剂以及防霉剂等；
- (4) 采用可能的适当物理保护措施，如表面涂层等；

9.7 自然降解高分子的设计

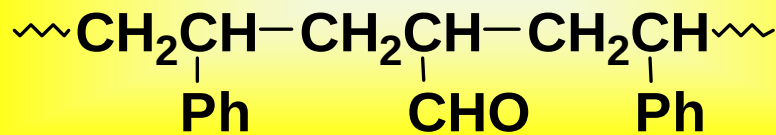
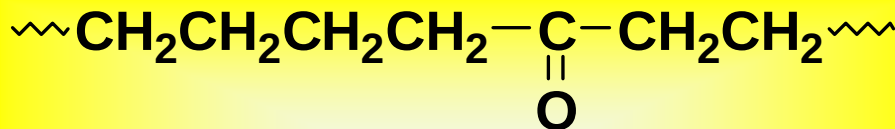
防老化是为了提高高分子制品的耐久性，随着高分子工业的发展，应用领域的扩大，合成高分子的废弃量大量增大，对环境保护造成极大的压力。因此开发自然降解高分子使之能在自然条件下分解回归大自然具有重要的意义。

第九章 聚合物的化学反应

研制自然降解高分子的基本方法是在原料聚合物中引入或造成感光性和感氧性结构或可发生微生物降解的结构。如

(1) 通过共聚在聚合物链结构中引入极少量的羰基

如乙烯与一氧化碳、苯乙烯与丙烯醛共聚：

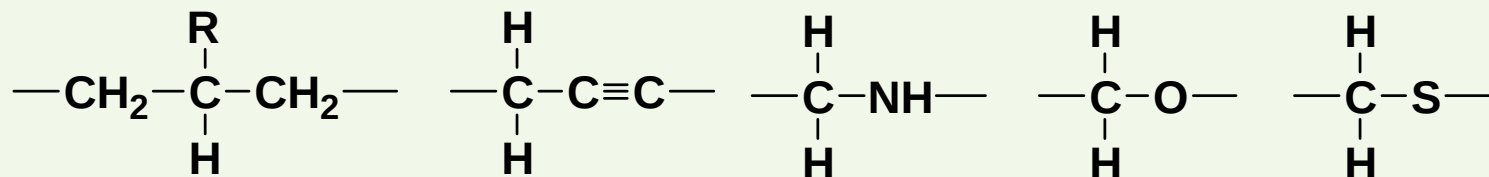


第九章 聚合物的化学反应

(2) 加入缓发性光活化剂

本身在一定阶段起抗氧化剂作用，当其消耗完以后，其分解产物起光敏剂作用，累积到一定浓度后，便开始转变为光敏降解过程。

(3) 合成感氧性的高分子：在分子链结构中引入电负性小的结构单元可提高感氧性能，如：



(4) 合成可微生物分解的聚合物：如把少量亲水性基团引入聚烯烃分子中，使微生物能够渗入高分子制品内部从而发生微生物降解。

第九章 聚合物的化学反应

但目前能够真正实现生物降解的合成材料尚不多，研究较多的主要有三类：

(1) 微生物合成的聚羟基丁酸酯：是真氧产碱菌种在好氧状态下以糖发酵而产生的聚酯；可完全分解。

人工合成的两类：

(2) 脂肪族聚酯：环酯类开环聚合而成，其中的酯键容易被微生物产生的酯酶分解；

(3) 聚乳酸：由乳酸的羟基和羧基聚合，或由乳酸交酯开环聚合而成；常用于医用材料。