



高分子化学 实验原理与技术

Experimental Principles and Technologies of
Polymer Chemistry

甘文君 张书华 王继虎 主编



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

主编

甘文君 张书华 王继虎

高分子化学 实验原理与技术

GAO FEN ZI HUA XUE
SHI YAN YUAN LI YU JI SHU

上海交通大学出版社

内 容 提 要

全书讲述的是高分子化学实验课程,共分7章,主要介绍高分子化学合成的基本原理、化学实验基础和分子化学实验的基本实验操作。涉及的内容有自由基聚合,包括本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合几种典型的聚合实验;离子聚合、配位聚合以及比较前沿的活性聚合实验;逐步缩聚反应,包括线形缩聚和体形缩聚,以及逐步加成聚合反应;聚合物化学反应,主要是聚合度不变或改变的几个典型实验。附录中是常见聚合物名称和缩写,单体物理常数,聚合物玻璃化温度和适用溶剂以及沉淀剂、常用聚合物鉴别方法,常见高分子化学名称解释和重要高分子学术期刊。

本书可作为高分子材料相关专业本科生和研究生的实验教材,创新实验、毕业论文(设计)过程中实验设计的参考用书,也可作为教师及相关研究人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学实验原理与技术/甘文君,张书华,王继虎
主编. —上海:上海交通大学出版社,2012
环境科学与工程系列规划教材
ISBN 978-7-313-08543-6

I. 高... II. ①甘... ②张... ③王... III. 高
分子化学—化学实验—高等学校—教材 IV. O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 106264 号

高分子化学实验原理与技术

甘文君 张书华 王继虎 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路951号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

上海交大印务有限公司 印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:15.25 字数:258千字

2012年7月第1版 2012年7月第1次印刷

印数:1~2030

ISBN 978-7-313-08543-6/O 定价:29.00元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:021-54742979

前 言

高分子化学实验课程是重要的实践科学,专业的实验技术是培养学生必不可少的环节。本书紧扣理论教材,比较系统、全面地介绍高分子化学实验领域相关知识、实验原理和实验基础,选编多种合成类型和实验技术,让学生从这些基本合成实验着手反复操练,掌握高分子化学合成的基本原理、基本技能和方法,培养学生独立工作的能力、创新能力和综合素质。

《高分子化学实验原理与技术》是在原有高分子化学实验讲义和教学实践改革基础上,参考国内外高分子化学实验的教材、专著及其他文献,为理工科高分子专业单独设置的高分子化学实验课程编写的。主要内容是从理工科高分子专业学生需要具备的知识出发,介绍高分子化学实验基本原理、基本实验技能、实验准备阶段、合成阶段、产物后处理阶段、实验现象观察、记录 and 数据处理阶段都应该具有的正确的认识和操作,培养学生仔细操作、认真观察、真实记录、综合思考分析的良好习惯和能力,为具备一个科技工作者应有的素质打好基础。

实验内容根据连锁聚合、逐步聚合归类,便于查找和参考。另外,从基本的、单个的实验出发,可以把前后相关的实验联系在一起,成为一个完整的综合性实验。除了作为专业实验的教材和论文设计的辅助参考书外,还可以作为低年级学生、非本专业学生在科研创新过程中设计实验的参考。

本书由上海工程技术大学化学化工学院甘文君、张书华、王继虎三位老师主编,限于编者的水平,书中存在的不足之处,恳请同行专家及使用本书的老师和学生随时给予批评指正。

目 录

1	高分子学科的发展趋势和基本合成原理	1
1.1	高分子学科的发展趋势	2
1.2	高分子化学实验的重要性	5
1.3	高分子材料合成的基本原理	6
1.4	高分子材料的设计	13
1.5	高分子材料的合成方法	15
2	高分子化学实验基础	23
2.1	化学试剂使用中的安全和防范	23
2.2	安全知识	24
2.3	危险药品的使用与保管	26
2.4	废弃物的处理知识	27
2.5	实验常用仪器及其洗涤和干燥	30
2.6	实验室安全守则	32
2.7	实验的准备与操作	33
3	高分子化学实验基本技能	35
3.1	高分子化学实验的基础操作	35
3.2	常用有机溶剂、引发剂和单体的纯化与精制	55
3.3	聚合物的分离和纯化	62
3.4	聚合反应装置	70

4	自由基聚合	73
4.1	引发剂的精制及纯度分析	73
4.2	本体聚合	75
4.3	溶液聚合	85
4.4	悬浮聚合	91
4.5	乳液聚合	103
5	离子聚合、配位聚合和活性聚合	111
5.1	苯乙烯的阳离子聚合	111
5.2	四氢呋喃的阳离子开环聚合	114
5.3	己内酰胺的阴离子开环聚合	116
5.4	烯类单体的阴离子聚合	119
5.5	苯乙烯的配位聚合	123
5.6	苯乙烯的可控自由基聚合	125
5.7	异丁烯的活性阳离子聚合	128
5.8	甲基丙烯酸甲酯的基团转移聚合	130
6	逐步聚合	135
6.1	线形聚合物的合成	135
6.2	体形聚合物的合成	154
7	聚合物的化学反应	174
7.1	羧甲基纤维素的合成	174
7.2	甲基丙烯酸甲酯对纤维素的接枝聚合	177
7.3	离子交换树脂制备	180
7.4	高抗冲聚苯乙烯的制备	184
7.5	原子转移聚合制备嵌段共聚物	186
7.6	聚乙烯醇缩甲醛制备	189
7.7	室温硫化硅橡胶	196
7.8	聚甲基丙烯酸甲酯的解聚反应	198

实验记录表格式	200
附录	201
附录 1 常见聚合物的英文名称和缩写	201
附录 2 常见单体的物理常数	204
附录 3 部分高聚物的玻璃化温度、适用溶剂和沉淀剂	206
附录 4 常用高聚物鉴别方法	209
附录 5 常用专业术语	215
附录 6 常见高分子化学名词解释	218
附录 7 重要的高分子学术期刊	230
主要参考文献	233



高分子学科的发展趋势 和基本合成原理

高分子学科是材料学科的一个重要分支,人类对高分子的认识可以追溯到 19 世纪或者更早,高分子学科的萌芽是在 H. Staudinger, H. Mark, K. H. Meyer, W. H. Carothers, G. V. Schulz, W. Kuhn, P. J. Flory 等杰出科学家坚持不懈的努力下逐渐建立起来的。学科的发展有力地推动了高分子工业的进步,从而使高分子材料在整个经济生活中发挥着越来越重要的作用。

从理论上讲,高分子化学是一门研究高分子合成及其反应的科学;从实践上讲,高分子化学是一门实验性科学。正是通过这种实践应用(实验性研究或工业化开发、生产)与理论研究的相互关联、相互促进,高分子科学才达到了今天的水平。纵观半个世纪人类对高分子材料的快速开发和应用历史,可以清晰地看出这种实践应用与理论探索相互促进、共同发展的过程。

20 世纪 50 年代是现代高分子工业确立高分子合成化学的快速发展时期。在 高分子工业方面,石油化工产品的 80% 用于高分子工业,塑料以 2 倍于钢铁的速率增长(每年 12%~15%),开发出高密度聚乙烯(HDPE, 1953~1955)、聚丙烯(PP, 1955~1955)、聚碳酸酯(PC, 1957)、聚丁二烯橡胶(BR, 1959);在 高分子科学方面,主要是发现了催化剂和配位阴离子聚合(1953~1956, Ziegler-Natta)、活性阴离子聚合(1956, Szwarc)和聚乙烯单晶(1957, A. Keller)等。

20 世纪 60 年代,各种合成材料的品种有了长足发展,如通用塑料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、酚醛树脂(PF)、脲醛树脂(UF)、聚氨酯(PU)、不饱和树脂(UP);工程塑料有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚丙醚(PPO)、聚甲醛(POM)、聚酯(PET);合成橡胶有丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶;合成纤维有涤纶(PET)、腈纶(PAN)、丙纶(PP)、聚乙烯醇(PVA)、尼龙(PA)等。在 高分子分析科学方面有各种色谱、光谱、电镜、红外等分析手段的应用,高

分辨率 NMR(1960)、GPC 的使用(1964)等。70 年代是高分子工程科学大发展和拓展的时期。高分子工业向着生产的高效化、自动化和大型化发展,如塑料约 6000 万吨、橡胶约 7000 万吨、化纤约 6000 万吨。新材料问世,如 HIPS、碳纤维增强复合材料、导电聚乙炔(1971,白川英树等)、芳族聚酰胺及液晶纺丝技术(1972,Kevlar 纤维)等。

20 世纪末是高分子科学的扩展与深化时期。在 20 世纪 80 年代初三大合成材料产量超过 10 亿吨,其中塑料 8500 万吨,以体积计超过钢铁的产量;在品种上向精细高分子、功能高分子、生物医学高分子扩展;在高分子科学方面,提出了分子设计与组装概念,发现基团转移聚合(GTP,1983,O. W. Webster)、开环移位聚合(ROMP,1989, Grubbs 和 Schrock)和原子转移自由基聚合(ATRP,1995,王锦山)等。

多年以来,人们一直是先通过新的聚合机理和加工技术,合成出一种新的聚合物,再研究这种聚合物的结构及相关性能,最后由聚合物的性能去开发其所能应用的领域。随着人们对高分子材料性能要求的不断提高,按传统方法制备出来的聚合物已不能满足实际需要,20 世纪末,提出了高分子设计合成的概念。所谓分子的设计合成,是指按特定的使用要求和性能,设计出具有此种性能聚合物的结构,再有目的地合成具有此种结构的聚合物。

实现高分子设计合成,需要掌握已积累的高分子结构与性能、合成与结构、性能与加工等各种相互关系的大量理论、实验数据和规律。其主要步骤是:①采用数理统计方法推出能满足指定性能的高分子结构模型;②根据高分子结构选择适宜的单体、反应机理及聚合方法,确定合成工艺路线、工艺参数、加工方法及加工工艺参数等;③对所得高分子材料进行性能分析测试,以验证是否合乎目标产物要求,并进行信息反馈;④对合成及加工进行调整,直至获得满意的目标产物。

高分子学科过去和今后的发展都可以说明实验和理论的重要性。牢固地掌握理论,熟练地把握实验技术,自如地进行实验设计,对每一位高分子专业的学生和科学工作者是极其重要的。

1.1 高分子学科的发展趋势

1. 通用高分子材料向高性能、多功能、低污染、低成本方向发展

通用高分子材料主要是指塑料、橡胶和纤维三大类合成高分子材料及涂料、

黏合剂等精细高分子材料。高性能、多功能、低成本、低污染(环境友好)是合成高分子材料的发展趋势。

在聚烯烃树脂研究方面,通过新型聚合催化剂的研究开发、反应器内聚烯烃共聚合合金技术的研究等来实现聚烯烃树脂的高性能、低成本化。高性能工程塑料的研究方向主要集中在研究开发高性能与加工性能兼备的材料。通过分子设计和材料设计,深入、系统地研究芳杂环聚合物材料制备中的基本化学和物理问题,研究其多层次结构及控制技术,认识结构与性能之间的本质联系,寻求在加工性能和高性能两方面都适合的材料。

合成橡胶方面,通过研究合成方法、化学改性技术、共混改性技术、动态硫化技术与增容技术、互穿网络技术、链端改性技术等来实现橡胶的高性能化。

合成纤维方面,特种高性能纤维、功能性、差别化、感性化纤维的研究开发仍然是重要的方向。同时生物纤维、纳米纤维、新聚合物纤维的研究和开发也是纤维研究的重要领域。在涂料和黏合剂方面,环境友好及特殊条件下使用的高性能涂料和黏合剂是发展的两个主要方向。

2. 功能高分子材料将从科学发明、发现走向实际应用

在有机/高分子光电信息功能材料领域,光、电、磁等功能高分子材料作为新一代信息技术的重要载体,在 21 世纪整个信息技术的发展中将占有极其重要的地位。非常值得关注并可能取得突破的重要方向是:有机/高分子显示材料,特别是电致发光材料、超高密度高分子存储材料、高分子生物传感材料等。此外,还有新型功能高分子材料的设计、模拟与计算、合成与组装以及分子纳米结构的构筑、高分子的组装、自组装以及在分子电子器件上的应用研究等也是重点研究领域。

在生物医用高分子材料领域,总的发展趋势是:从简单的植入发展到再生和重建有生命的组织和器官;从大面积的手术损伤发展到微创手术治理;从暂时性的组织和器官修复发展到永久性的修复和替换;从药物缓释发展到控释、靶向释放。生物医用材料研究的重点是:基于生物学原理,赋予材料和植入人体生物结构和生物功能的设计;可靠地试验材料生物安全性和预测材料长期寿命的科学基础;先进的工艺制造方法学。

在吸附分离材料领域,分离膜的发展重点是在研究聚合物分离膜制备、成膜机理及其与聚合物结构关系基础上实现膜结构与膜分离性能的预测、调控与优化;通过分离膜与生化技术的集成,实现合成高分子膜材料的强度与可加工性能以及天然生物膜的特殊选择性与生物活性的有机组合。对于吸附分离树脂,不

直接利用生物配体,而是通过模拟亲和作用及超分子化学的多重作用(分子识别)来设计合成具有分子识别特征的高选择性吸附树脂材料,具有重要的理论意义和实用价值。新型印迹聚合物材料的设计与制备及选择性分离功能的研究也是重要的发展方向。

3. 高分子材料科学与资源、环境的协调发展越来越受到重视

基于石油资源的合成高分子材料已得到了大规模的应用,在带给人们方便的同时也带来了环境污染问题,50年后将面临石油资源逐渐枯竭的威胁。因此,可再生的动物、植物和微生物资源的天然高分子将有可能成为未来高分子材料的主要化工原料。其中最丰富的资源有纤维素、木质素、甲壳素、淀粉、各种动植物蛋白质以及多糖等。它们具有多种功能基团,可通过化学、物理方法改性成为新材料,也可通过化学、物理及生物技术降解成单体或齐聚物用作化工原料。为解决环境污染问题,一方面生物降解高分子材料的研究已成为研究热点,另一方面废弃高分子材料的回收利用也成为重要研究方向。生物降解高分子材料在20世纪末和21世纪初得到迅速的发展,特别是一些发达国家的政府和企业投入巨资开展生物可降解高分子材料的研究与开发,已取得可喜的进展。生物降解高分子材料要求具有良好的成型加工性及使用性能,在完成其使用功能后容易降解,同时还应具有可接受的成本。而实现废弃高分子材料的回收利用,建设高分子材料绿色工程,是保护人类生态环境、实现资源充分利用、保证经济和社会可持续发展必须确实解决的全球性战略问题。

4. 高分子材料加工领域的研究不断拓展并深化

高分子材料的最终使用性能在很大程度上依赖于经过加工成型后所形成的材料形态。聚合物形态主要包括结晶、取向等,多相聚合物还包括相形态(如球、片、棒、纤维等)。聚合物制品形态主要是在加工过程中复杂的温度场与外力场作用下的形成的。因此,研究高分子材料在加工过程中外场作用下的形态形成、演化、调控及最终“定构”,发展高分子材料加工与成型的新方法,对高分子材料的基础理论研究和开发高性能化、复合化、多功能化、低成本化及清洁化高分子材料有重要意义。目前这一学科前沿研究领域的主攻方向是:研究在加工成型过程中材料结构的形成与演变规律,实现对材料形态的调控;探索新型加工原理和开发新加工方法。

另外,对于功能高分子材料和自组装超分子结构材料的加工正成为新兴的研究领域。例如通过新型的加工方法得到不同微米、纳米尺寸的结构已应用于光电器件等领域。

5. 高分子材料科学与其他学科的交叉不断加强

高分子材料科学与生物科学、生物工程、化学、物理、信息科学、环境科学等的交叉既促进了高分子材料科学本身的发展,又扩大了高分子材料的应用范围。例如,仿效生物体的结构或其特定功能的仿生高分子材料,是发展生物材料的重要途径。对有机/高分子材料电子过程的研究使有机高分子材料科学与信息科学紧密结合,使有机塑料电子学成为一个重要研究方向。扫描探针显微镜和超高分辨率等现代检测技术的发展使有机/高分子纳米材料的研究得以深入开展。

1.2 高分子化学实验的重要性

高分子化学实验是高分子材料与工程专业必须开设的实验课程,是高分子化学、高分子合成课程的重要实践和验证,是一门实践性很强的课程。高分子化学实验是高分子材料专业学生了解、熟悉和掌握高分子材料的最直接、最有效的方法和途径。

高分子化学实验是在掌握有机化学的基本知识、基本设备仪器、基本操作规范,掌握实验的流程、顺序和步骤,掌握有机化学实验的反应、分离、提纯等基本方法的基础上开设的一门专业实验。

高分子化学实验是在牢固掌握高分子化学和高分子合成知识的前提下,使学生能了解高分子合成的设备、仪器和操作规范,掌握单体提纯、高分子合成的原理、聚合工艺、操作流程、分离干燥等方法,牢固掌握高分子合成的理论知识,是理论联系实际的有效方法。

高分子化学实验能够进一步培养和锻炼学生的实验能力和操作技能。由于高分子化学实验具有一定的复杂性,往往需要采用多种方法和步骤,而且在合成实验中,经常需要长时间地加温、加压、减压、抽真空等,因此要正确掌握这些操作技能和要领以及安全要点,掌握预防和处置实验可能发生事故的方法。同时,通过实验可以锻炼和培养学生分析问题和解决问题的能力,锻炼和提高学生对工作处事的严密性、逻辑性和周全性。此外,实验还能够培养学生之间的团队合作精神。

如今,在各种高分子材料中,无论是作为已经规模生产的商品还是研究中的新材料或是需要改进的材料,都要事先通过实验室微型的原理性实验来实现。只有经过微型的原理性实验,才能从中取得经验,获得重要的原料配方数据、合

成工艺数据,才能进一步进行放大试验,逐步由微型实验到小型试验,再由小型试验发展到中试规模生产,最终实现工业化生产。由此可见,高分子化学实验是高分子材料工业化过程中重要的必不可少的基础性实验,也是人们进一步研究开发高分子材料的重要途径。

在 高分子化学实验中,应当考虑到实验的准确性和真实性。在确定了实验的组分配方和工艺后,为了确保实验的质量,验证实验的可行性和真实性,必须保证实验的每一种原材料的纯度质量,严格规范实验的方法步骤,排除实验由于原料、仪器设备和具体操作带来的误差,以尽可能完整、真实地反映实验的真实性、可靠性。因此一个实验配方工艺,一般均要重复数次乃至数十次,对于探索性、试验性的实验,尤其应当如此。

1.3 高分子材料合成的基本原理

高分子材料的合成作为高分子材料科学的一个重要组成部分,在 高分子材料的发展中起重要作用。高分子合成反应按聚合反应机理和动力学分类,可以分为连锁聚合和逐步聚合。

1.3.1 连锁聚合

连锁聚合需要活性中心,活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子等,因此连锁聚合又可以分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、配位聚合和开环聚合等。连锁聚合反应的特点是:整个聚合过程由链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应组成,各基元反应的反应速率和活化能差别很大。链引发是活性中心的形成;链增长是大量单体通过与活性中心的连续加成,最终形成聚合物的过程,单体彼此间不能发生反应;链转移是活性中心与其他物质反应,生成新的活性中心继续反应,而原有的活性中心失去活性;如果不生成新的活性中心,同时原有的活性中心失去活性,就成了链终止。

1. 自由基聚合

活性中心是自由基的连锁聚合称为自由基聚合。自由基聚合的引发方式有引发剂引发、热引发、光引发和辐射引发等。光引发和辐射引发具有所得产物纯度高、引发效率高等特点,颇受人们的青睐,近年来对此研究应用增多。

目前,在聚合反应中,多采用引发剂引发,常用的引发剂主要有偶氮化合物

类、过氧化物类和氧化-还原体系等。引发剂的选择和用量将决定聚合反应的成败,因此,引发剂的选择至关重要。不同的聚合方法,应选择不同的引发剂。本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合选择偶氮化合物类和有机过氧化物类油溶性引发剂;乳液聚合、水溶液聚合多选择如过硫酸盐等无机过氧化物类水溶性引发剂。此外,乳液聚合还可以选用氧化-还原体系,引发剂可以是水溶性或油溶性的,但是还原剂必须是水溶性的物质。

另外,引发剂品种比较多,在不同温度下聚合应选择活化能、半衰期、分解速率适宜的引发剂,以下是一些常用引发剂的适用温度范围。

(1) 聚合温度高于 100°C , 可选用的引发剂有异丙苯过氧化氢、特丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化二特丁基等。

(2) 聚合温度在 $30\sim 100^{\circ}\text{C}$, 可选用的引发剂有过氧化二苯甲酰、过氧化十二碳酰、偶氮二异丁腈、过硫酸盐等。

(3) 聚合温度在 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$, 可选用的引发剂一般为氧化-还原体系, 有过氧化氢/亚铁盐体系、过硫酸盐/酸式亚硫酸盐体系、异丙苯过氧化氢/亚铁盐体系、过氧化二苯甲酰/亚铁盐体系等。

(4) 聚合温度在 -10°C 以下, 可选用的引发剂有过氧化物/烷基金属(二乙基铝、三乙基硼、三乙基铅)等。

活化能过高, $t_{1/2}$ (半衰期) 过长, 则分解速率过低, 会延长聚合时间; 反之活化能低, $t_{1/2}$ 过短, 则分解速率过快, 可能会引起爆聚, 有时也会出现引发剂过早分解完毕, 在低转化率下, 聚合反应停止。因此, 选择引发剂应根据聚合要求而定。

在聚合反应中, 链增长阶段大多存在自动加速现象, 这是由于随着转化率的提高, 体系黏度逐渐增大, 阻止了链自由基的运动, 从而使双基链终止困难, k_t (链终止速率常数) 下降, 自由基反应的几率下降, 寿命延长; 另一方面, 此时体系黏度不足以妨碍单体扩散, k_p (链增长速率常数) 变动不大, 从而使 $k_p/k_t^{1/2}$ 增加近 7~8 倍, 导致聚合速率加快。

在自由基聚合中存在着大量的链转移反应, 主要是向单体、引发剂、溶剂等小分子以及已经形成聚合物的转移反应, 向小分子的链转移反应会使平均分子量下降, 正是利用这一特点, 可以采用链转移常数适宜的链转移剂来调节控制聚合物的平均分子量。另外, 向引发剂转移, 还使得引发效率下降, 而向聚合物链转移则产生支链。

简而言之, 自由基聚合反应的特征可以概括为:

(1) 在微观上可以分为链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应,引发速率最小,是控制总聚合速率的关键,其特点可概括为慢引发、快增长、有转移、速终止。

(2) 一个单体分子从引发、经增长到终止,转变为大分子,时间极短,不能停留在中间聚合度阶段,反应混合物仅由单体和聚合物组成。

(3) 在聚合过程中,随着单体浓度的逐步降低,聚合物的浓度相应逐渐提高,期间只有链增长反应才能使聚合度增加。

(4) 在聚合过程中,只要存在很少量的阻聚剂或杂质就足以使自由基聚合反应终止。

2. 阴离子聚合

活性中心是阴离子的连锁聚合称阴离子聚合。阴离子聚合的特点是快引发、慢增长、无终止。

在一定条件下,阴离子聚合可实现无终止的活性计量聚合,即反应体系中所有活性中心同步开始链增长,不发生链终止和链转移等反应,活性中心能长时间保持活性。这是阴离子聚合较之其他聚合的显著特点,是目前实现高分子材料设计合成的最有效手段,据此可以聚合得到分子量分布很窄的聚合物。另外,加入二氧化碳、环氧乙烷、二异氰酸酯等,使活性链终止形成带有羧基、羟基、氨基等官能团端基的聚合物。如果是双阴离子引发,则大分子两端都有这些端基,就成为遥爪聚合物。

阴离子聚合的单体一般是带吸电子取代基的单体,如共轭烯类、羰基化合物、含氧二元杂环化合物以及含氮杂环化合物等都可以成为阴离子聚合的单体。阴离子聚合的引发剂主要是碱金属、有机碱金属化合物等广义碱,各种引发剂的引发反应能力与它们的亲核性以及单体的结构有关,因此选择时应注意其与单体的匹配。

阴离子聚合大多采用溶液聚合的方法,所用溶剂一般为烷烃、芳烃等,如硝基苯、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醚等。由于活性中心极易与活泼氢等反应,因此对参与聚合反应的各组分要求严格,需高度纯化,应完全隔绝并除去空气、水分和杂质等。加上活性中心以多种离子对平衡的形式存在,因而影响阴离子聚合的因素很多,工艺比较复杂。

3. 阳离子聚合

聚合反应的活性中心是阳离子的连锁聚合称为阳离子聚合。通常具有推电子基的烯类、羰基化合物、含氧杂环化合物等单体可以进行阳离子聚合。

阳离子聚合的特点是快引发、快增长、易转移、难终止。阳离子聚合引发剂(在阳离子聚合中习惯又称催化剂)均为电子接受体即亲电物质,主要有 Lewis 酸和质子酸等。阳离子聚合的引发方式主要有两种:一种是由引发剂生成阳离子,由阳离子再引发单体,生成碳阳离子;另一种是电荷转移引发。

阳离子聚合大多采用溶液聚合的方法,所用的溶剂一般为极性、低沸点类溶剂,如烷烃、卤代烷烃等。由于反应活化能低,链转移严重,一般阳离子聚合多采用低温聚合来得到分子量高的聚合物,聚合反应速度受温度的影响比较小,而在高温下进行阳离子聚合,会明显促进各种类型的链终止,会导致聚合物分子量降低。

一般情况下,阳离子聚合的转化率和反应速率与引发(催化)剂的浓度大致成正比。聚合物的分子量与引发剂的浓度无关,而与引发剂的品种和性质密切相关。不同的引发剂在不同的温度下显示的反应活性差异很大。阳离子聚合与阴离子聚合类似,聚合工艺控制比较复杂。

4. 配位聚合

配位聚合是指单体分子的碳-碳双键先在过渡金属催化剂活性中心的空位上配位,形成某种形式的配位化合物,随后单体分子相继插入过渡金属-烷基键中进行增长,因此称配位聚合。配位聚合最重要的是催化体系,通常称齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂。其主要特点是可以聚合得到立构规整的聚合物。聚合物的立构规整性首先影响大分子堆砌的紧密程度和结晶能力,进而影响到密度、熔点、溶解性能、强度等一系列物理机械性能。

20 世纪 50 年代,发现双(环戊二烯基)二氯化钛(Cp_2TiCl_2)与烷基铝配合成为可溶性引发剂,但直到 20 世纪 80 年代应用甲基铝氧烷(MAO)作共催化剂后才显示出对乙烯有超高的活性,从而得到突破性发展。所谓茂金属引发剂(metallocene)是由五元环的环戊二烯基类(简称茂)、IV B 族过渡金属、非茂配体三部分组成的有机金属络合物的简称,具有以下特点:催化活性高,几乎所有催化剂均为活性中心;催化活性中心单一,可得到分子量分布窄的聚合物;改变催化剂结构可以有效地控制产物的分子量及其分布、共聚组成、序列结构、支化度、密度、熔点等指标,即可实现可控聚合;催化剂稳定,可在空气中长期存放而不失活;基本为均相体系,便于对活性中心状态、立构规整聚合物的形成机理等进行研究。茂金属催化剂的一个主要缺点是共催化剂 MAO 的用量过大,而且 MAO 合成困难、成本过高以及很难从聚合物中脱除等也导致用茂金属催化剂合成的聚合物在市场上竞争力下降。

5. 开环聚合

环状单体在某种引发剂或催化剂的作用下,不断地开环进行反应,形成线形聚合物的过程称为开环聚合。环烷烃、环醚、环缩醛、环酯、环酰胺、环硅氧烷和环硫化物等可以成为开环聚合的单体。开环聚合的最大特点是聚合前后化学键的性质不发生变化,而仅仅是键的空间位置发生了变化。

开环聚合既具有加成聚合的某些特征,也具有缩合聚合的某些特征。开环聚合从表面上看,存在着链引发、链增长和链终止等基元反应。在链增长阶段,单体只与增长链进行反应,这一点与连锁聚合相似。但开环聚合也具有逐步聚合特征,在聚合过程中,分子量随着聚合反应的逐步进行,增长比较缓慢。在缩合聚合的整个过程中都有高聚物生成,聚合体系中只存在高聚物、单体及少量的增长链,单体只能与增长链进行反应。

6. 新的聚合反应

1) 自由基活性聚合

与阴离子聚合相比,实现可控自由基聚合有很大的难度。用于引发的自由基由于活性高,寿命一般很短(为零点几秒到几秒),必须采取一定的措施才能使自由基不失活。实现可控自由基聚合的关键在于克服以下不足:一方面要避免各种链终止和链转移反应,尽可能延长自由基的寿命,使每一个大分子链都在同样的条件下形成;另一方面要控制自由基的活性以及生成与消失速率,使体系中自由基活性中心数目保持在一个可控的恒定值。

目前的研究主要分为物理方法和化学方法。物理方法是人为制造一个非均相体系,将链自由基用沉淀或微凝胶包住,使其在固定场所聚合,阻止双基终止,但这种方法对聚合的可控程度差;化学方法为均相体系,通过向体系中加入某些化合物 X 与链自由基形成可逆钝化的休眠种来实现。

X 是可人为控制的外加物,X 本身不能引发单体聚合及发生其他反应,但可与链自由基反应生成一个稳定的、不引发单体聚合的休眠种。在一定条件下休眠种再均裂为有引发活性的链自由基及 X。通过控制 X 可控制体系中休眠种的浓度,使链自由基保持在较低的、稳定的水平。在这种情况下,聚合物分子量将不由链自由基浓度决定,而是由休眠种浓度决定。分子量分布则由引发反应速率及活性中心与休眠种之间交换速率共同决定。

这方面的最新进展是原子(基团)转移自由基聚合(ATRP)。基本原理是处于低氧化态的转移金属配位化合物(盐)从一有机卤化物中夺取卤原子,生成有