

 同济大学研究生教材

高分子现代合成方法与技术

The Modern Methods and Technology of
Polymer Synthesis

王国建 编著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

高分子现代合成方法与技术

The Modern Methods and Technology of Polymer Synthesis

王国建 编著

内 容 提 要

本书结合作者多年的教学和科研成果,系统阐述了 20 世纪下半叶以来高分子化学领域中出现的最重要的新技术和新方法。如阴离子活性聚合、活性可控自由基聚合、基团转移聚合、超支化聚合物的制备、点击化学、高分子自组装技术等的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向。

本书主要可用作硕士研究生教材,亦可供从事高分子合成方面的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子现代合成方法与技术/王国建编著. —上海:
同济大学出版社, 2013. 7
ISBN 978-7-5608-5155-6
I. ①高… II. ①王… III. ①高分子化学—合成化学
IV. ①O63
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 099411 号

高分子现代合成方法与技术

王国建 编著

责任编辑 季 慧 责任校对 徐春莲 封面设计 张 微

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)
经 销 全国各地新华书店
印 刷 同济大学印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 17.5
印 数 1—2100
字 数 436000
版 次 2013 年 7 月第 1 版 2013 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5608-5155-6

定 价 39.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前言

自从 1920 年 Schdeudinger 创建高分子学说以来,高分子化学一直是高分子科学领域中最活跃的部分。早期的高分子化学是一个必然王国,人们虽然通过高分子化学反应制备了很多有用的高分子化合物,但对其内在的本质和规律知之甚少。多年来,高分子化学家们一直在孜孜不倦地努力寻找能够制备具有指定结构和分子大小的高分子化合物的方法。20 世纪 50 年代初,配位聚合技术的出现,开辟了立构规整聚合的新天地,导致了线型聚乙烯和立构规整聚丙烯等一批高质量新材料的诞生,并由此带动了整个石油化学工业的发展。50 年代中期,阴离子活性聚合技术的发展又为进行高分子材料的分子设计、合成结构和组成可控的聚合物提供了可能性。特别是进入 20 世纪下半叶,各种高分子合成的新方法不断涌现,以适应科学技术日新月异的发展。高分子化学正在由必然王国向自由王国迈进。

本书最初为作者为硕士研究生开设的“高分子化学进展”课程的讲义,经过多年的补充、修改和完善,结合作者本人科研工作的实际经历,作者对高分子合成新技术的重要性的认识也不断加深,认为有必要对前人的这些成果进行总结并进行介绍,故在 2004 年编写了《高分子合成新技术》研究生教材,希望对高校的教师、研究生和高年级学生、科研机构的研究人员、厂矿企业的技术人员在从事教学、科研和技术工作时提供借鉴和参考。《高分子合成新技术》出版后,受到广大师生和科技工作者的厚爱。时至今日,部分当时因尚不太成熟而未编入教材的新技术,现已逐渐成熟;部分原先介绍的方法和技术有了新的发展,有必要对原有的教材进行修订和补充,因此,编写了本书。

本教材共分 11 章,内容包括 20 世纪下半叶以来高分子化学领域中出现的最重要的新技术和新方法。除保留原《高分子合成新技术》的主要内容外,补充了“离子型活性聚合”一章中的部分内容,重写了“ C_{60} 及其高分子化”一章,并改名为“碳纳米材料及其高分子修饰”,增添了“点击化学”和“高分子自组装”两章,其他章节则作了一定的修改。并将教材名称改为《高分子现代合成方法与技术》,以便与经典的高分子化学相呼应。本书在编著过程中,力图以通俗、简洁的语言介绍各种新方法和新技术的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向。对部分目前尚未形成体系的新方法和新技术,本教材暂不编入,待以后有机会再作补充和修订。

在本书编写过程中所用的材料,除了一部分来自于作者多年从事教学、科研所得的科研成果和心得体会外,还查阅了国内外大量的文献资料,并参考了有关的论著,如周其凤、胡汉杰等编著的《高分子化学》(2002 年,化学工业出版社)、马建标主编的《功能高分子材料》(2000 年,化学工业出版社出版)、何天白等编著的《海外高分子科学的新进展》(2001 年,化学工业出版社)、江明等编著的《大分子自组装》(2006 年,科学出版社)、辛菲编著的《碳纳米管改性及其复合材料》(2012 年,化学工业出版社)、朱宏伟等编著的《石墨烯:结构、制备方法与性能表征》(2011 年,清华大学出版社)等著作,在此一并表示感谢。

本教材还得到同济大学研究生教材出版基金的资助和同济大学出版社的大力支持,在此深表感谢。

由于现代高分子化学的新方法和新技术涉及化学、材料、物理、电学、生物、医学等诸多学科的知识,加上作者才疏学浅,如书中有疏漏和谬误,敬请读者不吝指正。

王国建

2013年2月于同济大学

目 录

前言

第 1 章 离子型活性聚合	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 阴离子活性聚合	(2)
1.2.1 阴离子活性聚合的特点	(2)
1.2.2 阴离子活性聚合的基元反应	(4)
1.2.3 阴离子活性聚合反应动力学	(9)
1.2.4 阴离子聚合的实施方法	(12)
1.2.5 极性单体的阴离子活性聚合	(13)
1.2.6 阴离子活性聚合的应用	(16)
1.3 阳离子活性聚合	(23)
1.3.1 阳离子活性聚合的特点	(23)
1.3.2 阳离子活性聚合的机理	(23)
1.3.3 阳离子活性聚合的单体和引发剂	(25)
1.3.4 表观活性聚合和准活性聚合	(28)
1.3.5 阳离子活性聚合的应用	(31)
1.4 其他离子型活性聚合	(35)
1.4.1 配位阴离子活性聚合	(35)
1.4.2 活性离子型开环聚合	(37)
参考文献	(38)
第 2 章 基团转移聚合	(40)
2.1 概述	(40)
2.2 基团转移聚合的特点	(42)
2.2.1 单体	(42)
2.2.2 引发剂	(43)
2.2.3 催化剂	(44)
2.2.4 溶剂	(45)
2.2.5 反应温度	(45)
2.3 基团转移聚合的机理	(46)
2.4 基团转移聚合的应用	(47)
2.4.1 窄相对分子质量分布均聚物的合成	(47)
2.4.2 共聚物的合成	(49)
2.4.3 遥爪聚合物的合成	(51)

2.5 基团转移聚合的新进展	(52)
2.5.1 引发剂或催化剂	(52)
2.5.2 单体	(53)
2.5.3 嵌段共聚物	(54)
2.5.4 产品开发	(54)
参考文献	(55)
第3章 自由基活性可控聚合	(56)
3.1 概述	(56)
3.2 自由基可控聚合的难点及解决对策	(57)
3.2.1 自由基可控聚合的难点	(57)
3.2.2 实现自由基可控聚合的对策	(58)
3.3 无金属引发体系的可控自由基聚合	(60)
3.3.1 引发-转移-终止法(iniferter 法)	(60)
3.3.2 TEMPO 引发体系	(71)
3.3.3 可逆加成-断裂链转移自由基聚合	(73)
3.4 原子转移自由基聚合	(76)
3.4.1 基本原理	(76)
3.4.2 原子转移自由基聚合的引发剂	(77)
3.4.3 原子转移自由基聚合的催化剂和配位剂	(78)
3.4.4 原子转移自由基聚合的单体	(78)
3.4.5 反向原子转移自由基聚合	(79)
3.5 ATRP 研究的重点	(80)
3.5.1 ATRP 活性种本质问题的探索	(80)
3.5.2 非均相反应体系向均相反应的转变	(80)
3.5.3 反相 ATRP 的研究	(81)
3.5.4 利用 ATRP 制备多种结构的聚合物	(81)
3.6 ATRP 技术的应用	(82)
3.6.1 制备窄相对分子质量分布聚合物	(82)
3.6.2 制备末端官能团聚合物	(82)
3.6.3 制备嵌段共聚物	(82)
3.6.4 制备星状聚合物	(84)
3.6.5 制备接枝和梳状聚合物	(84)
3.6.6 制备梯度共聚物	(85)
3.6.7 制备超支化聚合物	(85)
3.7 ATRP 体系催化剂的脱除和回收	(86)
3.7.1 离子交换树脂技术	(86)
3.7.2 固定相催化剂技术	(87)
3.7.3 利用溶解度的差异脱除催化剂	(87)
3.8 ATRP 学术研究和工业开发的展望	(87)

参考文献	(88)
第 4 章 树枝状聚合物和超支化聚合物的合成	(90)
4.1 概述	(90)
4.2 聚合物的结构与支化聚合物	(90)
4.3 树枝状聚合物的合成	(91)
4.3.1 树枝状聚合物合成的基本方法	(91)
4.3.2 树枝状碳氢聚合物	(93)
4.3.3 树枝状聚醚	(94)
4.3.4 含磷树枝状高聚物	(95)
4.3.5 树枝状聚酰胺—胺	(95)
4.4 超支化聚合物的合成	(96)
4.4.1 Flory 理论的基本要点	(96)
4.4.2 AB_x 型单体的增长过程	(96)
4.4.3 通过 AB_x 型单体合成超支化聚合物的研究状况	(98)
4.4.4 超支化聚合物合成的新进展——自缩合乙烯基聚合(SCVP)	(99)
4.4.5 超支化聚合物的支化度	(100)
4.4.6 超支化聚合物的表征	(101)
4.5 树枝状聚合物和超支化聚合物的应用	(103)
4.5.1 树枝状聚合物在基因转染中的应用	(103)
4.5.2 树枝状聚合物作为药物和药物输送载体方面的应用	(104)
4.5.3 树枝状聚合物在医疗诊断方面的应用	(105)
4.5.4 超支化聚合物在涂料工业中的应用	(105)
4.5.5 树枝状聚合物作为表面活性剂的应用	(107)
4.5.6 树枝状聚合物和超支化聚合物在其他方面的应用	(108)
参考文献	(113)
第 5 章 大分子引发剂和大分子单体的制备与应用	(115)
5.1 概述	(115)
5.2 大分子引发剂的合成与应用	(115)
5.2.1 大分子引发剂的合成	(115)
5.2.2 大分子引发剂的分解特性	(117)
5.2.3 大分子引发剂的应用	(120)
5.3 大分子单体的合成与应用	(123)
5.3.1 大分子单体的合成	(123)
5.3.2 大分子单体的表征	(128)
5.3.3 大分子单体的聚合	(128)
5.4 功能性接枝共聚物的性能和应用	(136)
参考文献	(139)

第 6 章 等离子体聚合	(141)
6.1 概述	(141)
6.2 低温等离子体聚合	(142)
6.2.1 等离子体的概念	(142)
6.2.2 等离子体聚合的方法和装置	(144)
6.2.3 等离子体聚合反应特征	(146)
6.2.4 等离子体聚合的机理	(148)
6.2.5 等离子体聚合中的聚合物的沉积	(151)
6.2.6 碳氢化合物的等离子体聚合	(152)
6.2.7 碳氟化合物的等离子体聚合	(153)
6.2.8 有机硅化合物的等离子体聚合	(153)
6.3 等离子体引发聚合	(154)
6.3.1 等离子体引发聚合的特征	(154)
6.3.2 等离子体引发聚合的机理	(155)
6.3.3 乙烯基单体的等离子体引发聚合	(156)
6.4 非聚合性等离子体反应	(159)
6.4.1 非聚合性等离子体反应的概念	(159)
6.4.2 低温等离子体对高分子材料的表面处理	(160)
6.5 等离子体在高分子材料表面改性中的应用	(163)
6.5.1 等离子体高分子表面改性的特点	(163)
6.5.2 生物材料的改性	(164)
6.5.3 天然高分子物的表面处理	(164)
6.5.4 改善高分子材料的粘接性	(165)
6.5.5 接枝聚合	(166)
6.5.6 改善材料表面的亲水性	(166)
6.6 等离子体聚合膜	(167)
6.6.1 保护膜	(167)
6.6.2 导电膜	(167)
6.6.3 分离膜	(168)
参考文献	(170)
第 7 章 模板聚合	(172)
7.1 概述	(172)
7.2 模板的合成	(173)
7.2.1 模板的种类与特征	(173)
7.2.2 脂肪族模板合成举例	(173)
7.2.3 杂脂环族模板合成举例	(174)
7.3 模板聚合	(175)
7.3.1 模板聚合的类型	(175)
7.3.2 自由基模板聚合动力学	(175)

7.3.3 模板聚合实例	(177)
7.3.4 影响模板聚合的因素	(177)
7.4 模板共聚合	(181)
7.4.1 苯乙烯磺酸钠(SSS)与氯代丙烯酸钠(SCA)的溶液共聚合	(181)
7.4.2 苯乙烯磺酸和氯代丙烯酸酯模板聚合	(183)
7.5 阴离子模板聚合	(183)
参考文献	(185)
第8章 开环歧化聚合	(187)
8.1 概述	(187)
8.2 开环歧化聚合的原理	(188)
8.2.1 开环歧化聚合的催化剂	(188)
8.2.2 开环歧化聚合的活性中心及其引发机理	(191)
8.3 降冰片烯及其衍生物的开环歧化聚合	(192)
8.3.1 降冰片烯的开环歧化聚合	(192)
8.3.2 降冰片烯衍生物的开环歧化聚合	(193)
8.3.3 降冰片烯及其衍生物的共聚物的合成	(195)
8.4 开环歧化聚合在聚合物分子设计方面的应用	(198)
8.4.1 恒比共聚物的合成	(198)
8.4.2 理想交替共聚物的合成	(198)
8.4.3 全顺式和全反式聚合物的合成	(198)
8.4.4 全同立构全顺式和间同立构全反式聚合物的合成	(199)
8.4.5 嵌段和接枝共聚物的合成	(200)
8.4.6 梳状和星状共聚物的合成	(202)
8.4.7 遥爪聚合物的合成	(204)
8.4.8 导电高分子的制备	(204)
8.4.9 离子交换树脂的制备	(205)
8.4.10 特种性能聚合物的合成	(206)
参考文献	(207)
第9章 点击化学	(209)
9.1 概述	(209)
9.1.1 点击化学的基本概念	(209)
9.1.2 点击化学的类型	(210)
9.2 点击化学在材料科学中的应用	(211)
9.2.1 点击化学在制备功能高分子方面的应用	(212)
9.2.2 点击化学在材料表面处理方面的应用	(217)
9.2.3 点击化学反应在含能材料中的应用	(218)
参考文献	(220)

第 10 章 大分子自组装	(221)
10.1 概述	(221)
10.1.1 超分子化学	(221)
10.1.2 分子自组装	(221)
10.1.3 大分子自组装	(222)
10.2 分子自组装的原理	(223)
10.3 嵌段共聚物的溶液自组装	(224)
10.3.1 两亲性嵌段共聚物的自组装	(224)
10.3.2 全亲水性嵌段共聚物的自组装	(228)
10.4 诱导作用导致的大分子自组装	(229)
10.4.1 氢键诱导的大分子自组装	(229)
10.4.2 小分子表面活性剂诱导的大分子自组装	(231)
10.4.3 静电作用诱导大分子自组装	(231)
10.4.4 刚性链诱导大分子自组装	(233)
10.5 树枝状聚合物和超支化聚合物的自组装	(233)
10.5.1 树枝状聚合物的自组装	(233)
10.5.2 超支化聚合物的自组装	(236)
参考文献	(239)
第 11 章 碳纳米材料及其高分子修饰	(241)
11.1 概述	(241)
11.2 富勒烯的结构与性能	(244)
11.2.1 C_{60} 的结构与特性	(244)
11.2.2 富勒烯的物理性质	(245)
11.2.3 富勒烯的化学性质	(247)
11.3 碳纳米管和石墨烯的结构与性能	(250)
11.3.1 碳纳米管的结构与性能	(250)
11.3.2 石墨烯的结构与性能	(251)
11.4 碳纳米材料的高分子修饰	(252)
11.4.1 富勒烯的高分子化	(253)
11.4.2 碳纳米管的高分子修饰	(261)
11.4.3 石墨烯的化学修饰	(264)
参考文献	(265)

第1章 离子型活性聚合

1.1 概述

烯类单体在外来作用力的作用下进行的加成聚合通常属于连锁聚合。连锁聚合的基本特点为:反应需要活性中心,如自由基、阴离子、阳离子等;整个过程可分为链引发、链增长和链终止三个基元反应;各步反应的活化能相差很大;时间对分子量影响不大,主要影响转化率。

至今为止,连锁聚合中应用最多的是自由基聚合。这主要得益于自由基聚合的单体广泛、合成方法多样、制备工艺简便、工业化成本低等优点,目前约70%的聚合物材料源于自由基聚合。

自由基聚合过程可分为链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应。其引发活化能为105~150 kJ/mol,增长活化能为16~33 kJ/mol,终止活化能为8~21 kJ/mol。因此,慢引发、快增长、速终止是自由基聚合动力学的基本特征。

除此之外,自由基聚合还有以下特征:引发剂浓度很低,通常为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mol/L。引发剂浓度随转化率增长变化很大,呈一级动力学过程。时间对分子量影响不大,延长聚合时间主要是为了提高转化率。聚合过程中存在大量链转移反应和链终止反应,包括偶合终止、歧化终止,因此,分子量和分子量分布不可控制。

与自由基聚合反应一样,离子型聚合也可分为链引发、链增长、链终止三个步骤。离子型聚合与自由基聚合的根本区别在于聚合活性种不同。离子型聚合的活性种是带电荷的离子,通常是碳阳离子或碳阴离子,因此,离子型聚合可分为阳离子聚合和阴离子聚合两大类。离子的稳定性和反应活性不仅取决于离子本身的结构与性质,而且强烈依赖于其所处的环境,如温度、压力、溶剂性质等。同一离子在不同的环境中可以表现出完全不同的性质。另外,离子型聚合对实验条件的要求十分苛刻,微量的水、空气或杂质都会对聚合过程产生强烈的影响,因此,实验重复性很差。这些因素使得离子型聚合比自由基聚合复杂得多。

阳离子聚合的特点是快引发、速增长、易转移、难终止。它的工业实施相对比较困难,因此,实际应用的例子不多。阴离子聚合近年来发展十分迅速,它的动力学基本特点是快引发、慢增长、无终止,这里的所谓慢增长是相对引发而言,实际上它的增长速率比自由基聚合要远远快得多。阴离子聚合最引人注目的特点是无终止,由此引出了活性聚合的概念。活性聚合是高分子发展史上最值得歌颂的伟大发现之一。这一概念的提出,开创了高分子材料分子设计的新纪元,是高分子合成技术从必然王国向自由王国进发迈出的最有意义的一步。

活性聚合发现至今已有近50年,它已成为高分子化学领域最具有学术意义和工业价值的研究方向之一。根据Szwarc最初对活性聚合所下的定义,所谓的活性聚合是指那些不存在任何使聚合链增长反应停止或不可逆转副反应的聚合反应。可是,完全满足这样条件的反应体系很少。自20世纪80年代初发现基团转移反应(GTP)以后,人们发现,尽管这类聚合反应存在链转移和链终止反应,但相对于链增长反应而言,可以忽略不计,因此仍可获得各种预计结构的聚合物,并且相对分子质量在一定范围内可设计,相对分子质量分布指数小于1.1,具有明显活性聚合的特征。这就大大扩大了活性聚合的概念。为了与真正意义上的活性聚合区

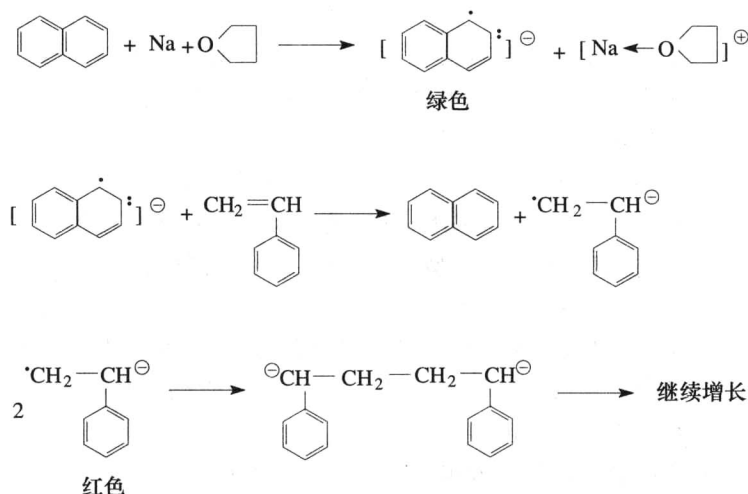
别,这些宏观效果类似于活性聚合,但实际上仍存在链终止或链转移的聚合,通常被称为活性/可控聚合。本章着重介绍具有真正活性聚合意义的离子型活性聚合,以后各章再分别介绍其他类型的活性/可控聚合。

1.2 阴离子活性聚合

1.2.1 阴离子活性聚合的特点

阴离子活性聚合是最早被人们发现,而且是目前唯一一个得到工业应用的活性聚合方法。1956年,由美国科学家 Szwarc 等人在研究萘钠在四氢呋喃中引发苯乙烯聚合时发现的一种具有划时代意义的聚合反应。Szwarc 等人发现,在无水、无氧、无杂质、低温条件下,以四氢呋喃为溶剂,萘钠引发剂引发的苯乙烯阴离子聚合不存在任何链终止反应和链转移反应,得到的聚合物溶液在低温、高真空条件下存放数月,其活性种浓度保持不变。若再加入苯乙烯,聚合反应可继续进行,得到更高相对分子质量的聚苯乙烯。而若加入第二种单体(如丁二烯),可得到纯的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。基于此发现,Szwarc 等人第一次提出了活性聚合(living polymerization)的概念。

Szwarc 在他的实验中发现,在四氢呋喃溶剂中,首先萘钠引发剂中的钠将外层电子转移给萘,形成绿色的萘钠络合物。四氢呋喃中氧原子上的未共有电子对与钠离子形成比较稳定的络合阳离子,更有利于萘自由基——阴离子引发苯乙烯聚合。聚合开始后,绿色溶液立刻转变为苯乙烯阴离子特有的鲜红色,直到全部单体消耗完毕也不消退。引发和聚合过程如下列反应式所示。



与自由基聚合相比,阴离子聚合有以下几个明显的特征:

1. 聚合反应速度极快

在引发阶段,引发剂可迅速全部转变为活性种,浓度可高达 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mol/L,而在自由基聚合中自由基浓度为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ mol/L。因此,阴离子聚合的速度极快,通常在几分钟内即可完成。

2. 单体对引发剂有强烈的选择性

在自由基聚合中,引发剂对各种单体基本上是通用的。而对阴离子聚合来说,单体对引发

剂有强烈的选择性。对于 A, B 两种都能进行阴离子聚合的单体, 某种引发剂能引发单体 A 聚合, 但不一定能引发单体 B 聚合。如烷基锂能引发苯乙烯和硝基乙烯聚合, 而吡啶只能引发硝基乙烯聚合。

阴离子聚合的引发剂可看作 Lewis 碱, 碱性越强越活泼。单体可看作是 Lewis 酸, 其酸值用 pK_a 表示。 pK_a 为电离平衡常数的负对数。其值越小, 酸性越强, 所对应的阴离子越稳定。因此单体的 pK_a 越小越活泼。

碱性强的引发剂可引发酸性弱的和强的单体, 碱性弱的引发剂只能引发酸性强的单体, 实例见图 1-1。

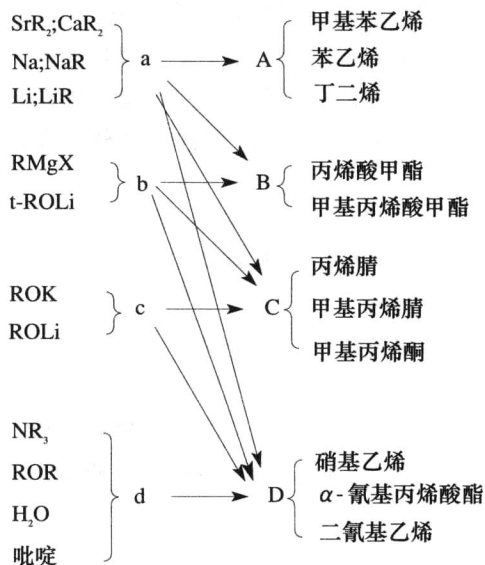


图 1-1 阴离子聚合中引发剂与单体的匹配

3. 无链终止反应

阴离子聚合最典型的特征是在特定条件下不存在链终止反应。在自由基聚合中, 链终止反应速率常数比链增长反应速率常数约大 10^4 倍, 偶合和歧化反应的活化能接近于零, 自由基的平均寿命只有 1 至数秒, 因此链终止反应不可避免。而阴离子聚合的活性链端带有相同的电荷, 不可能发生偶合或歧化终止反应。而且从活性链上脱去 H^- 十分困难, 用烷基锂引发苯乙烯、丁二烯在脂肪烃、苯或醚类溶剂中聚合基本上不存在链转移反应, 因此活性种不会自动消失。

阴离子活性链极易被水、酸、醇等带有活泼氢的化合物所终止。因此, 如果体系不纯时也得不到活性聚合物。

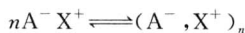
4. 多种活性种共存

阴离子聚合的另一个特征, 是在同一个反应体系中, 可同时存在两种或两种以上的活性种。

例如, 在极性溶剂中, 可存在共价键、离子紧对、离子松对和自由阴离子等离子形式。聚合活性顺序依次为: 自由离子 > 离子松对 > 离子紧对 > 共价键。随着溶剂介电常数和给电子指数的增加 (极性增加), 有利于松对和自由离子的形成。

在非极性溶剂中, 引发剂往往可存在单量体和缔合体两种形式。单量体的聚合活性大于

缔合体。随着溶剂的极性增加,平衡相左移动,有利于单量体的形成。



溶剂性质的改变影响活性种的类型和相对量,因此对聚合速率有极大影响。例如,正丁基锂引发苯乙烯的聚合,在四氢呋喃中聚合比在环己烷中聚合的表观速率大 1000 倍左右。同时溶剂的改变还影响聚合产物的微观结构。

5. 相对分子质量分布很窄

在自由基聚合中,由于瞬间自由基浓度随转化率上升而变化,以及聚合活性链存在各种形式的终止和转移,因此,聚合产物的相对分子质量分布很宽。

由于阴离子聚合中存在多种活性种,每种活性种的增长速率常数不同。如果活性种之间的转换速率比增长速率慢,则最终的相对分子质量分布就会出现多个峰。但在通常情况下活性种之间的转换速率远远大于链增长速率,因而多种活性种的存在并不影响产物的相对分子质量分布。

许多阴离子聚合的相对分子质量分布接近 Poisson 分布,其前提是:

- ① 相对于链增长反应,引发反应的速率非常快;
- ② 无链终止反应或链转移反应;
- ③ 与链增长反应相比,链解聚反应速率非常慢;
- ④ 体系中各试剂能有效混合。

Poisson 分布非常窄,平均相对分子质量为 500 000 的聚合物,有 95% 的聚合物分子量与平均相对分子质量相差在 10% 以内。按此计算,相对分子质量分布指数等于 1.002。实际上的相对分子质量分布指数 ≤ 1.1 。

1.2.2 阴离子活性聚合的基元反应

1.2.2.1 引发剂与链引发反应

阴离子聚合的引发过程实际上是引发剂向单体进行电荷转移的过程,通常可分为以下几种类型。

1. 烷基金属化合物

烷基金属化合物是一类重要的阴离子聚合引发剂,其引发活性与金属的电负性有关。金属与碳原子形成的 M—C 键极性越强,越倾向于形成离子键,则引发剂活性越大,越易引发阴离子聚合。

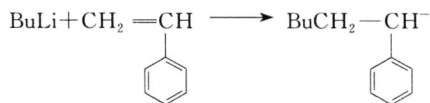
钾、钠的电负性分别为 0.8 和 0.9,属于强碱金属,Na—C 和 K—C 键带有离子性,因此烷基钠和烷基钾是非常活泼的阴离子聚合引发剂。由于活性太大,容易引起副反应,因此较少应用。

锂的电负性为 1.0,与碳原子形成的 Li—C 键为极性共价键,因此烷基锂的引发活性较为适中,目前是最重要的阴离子活性聚合引发剂。

镁的电负性较大,达到 1.2~1.3,因此 Mg—C 键的极性更弱,一般不能直接用于引发阴离子聚合。格利雅试剂 RMgX 中的 Mg—C 键极性较大,引发活性增加,但通常也只能引发活性较大的单体。

由此可见,烷基锂是目前最重要、最常用的阴离子活性聚合引发剂。烷基锂属于极性共价化合物,这种化合物在溶剂中会发生键的极化。随着溶剂的极性增强,共价键向离子键过渡。

烷基锂能与水、 CO_2 及醇迅速反应而失去活性,反应速率远远大于引发单体聚合的速率。因此活性聚合体系中对水分和杂质的要求很高,操作通常应在高真空或惰性气体保护下进行,否则不能得到聚合物。丁基锂引发苯乙烯的反应可示意如下:

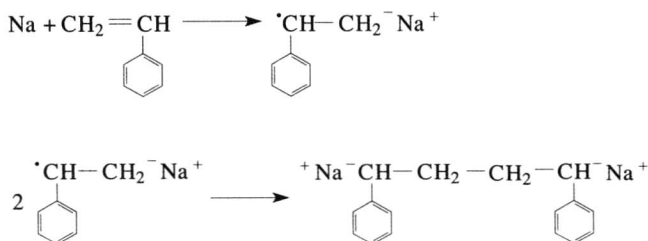


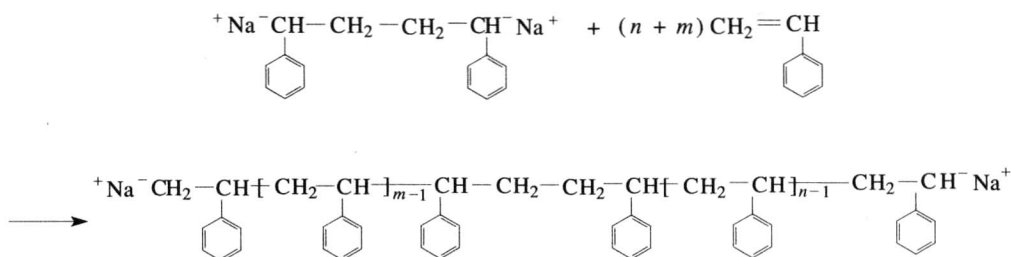
在某些诱导期很长,甚至单体不能被引发的非极性溶剂体系中,适量加入极性添加剂,如二甲氧基乙醚、四甲基乙基二胺等,可促使烷基锂缔合体解缔合,使引发反应大大加速。如在 $n\text{-BuLi}$ 的烃类溶剂中加入约 2% 的四氢呋喃,就可大大提高引发速率。

用作阴离子聚合引发剂的碱金属主要包括钾、钠、锂、铷、铯等。碱金属在阴离子聚合常用溶剂中一般不溶解,因此属于非均相引发剂。

非均相引发剂的引发速率正比于引发剂的表面积。因此,为了增加引发剂的表面积,提高引发剂效率,通常将碱金属制成“镜”。实验室中有两种制镜方式:①直接升华法。即将碱金属直接加热升华,使其在反应器壁上冷却成镜。②溶液法。即将碱金属溶解在适当溶剂中,然后将溶剂蒸干,使碱金属沉积在反应器壁上成镜。钾、钠、铷、铯等碱金属通常采用第一种方法制镜,而金属锂的蒸气因易与玻璃反应,通常采用第二种方法制镜。例如,将锂溶解在液氨中,然后使氨挥发成镜。工业上的大规模制镜一般采用熔融法,即将碱金属在惰性烃类中加热至沸腾,然后在强烈搅拌下使其骤冷,可得到碱金属的微粒镜面。

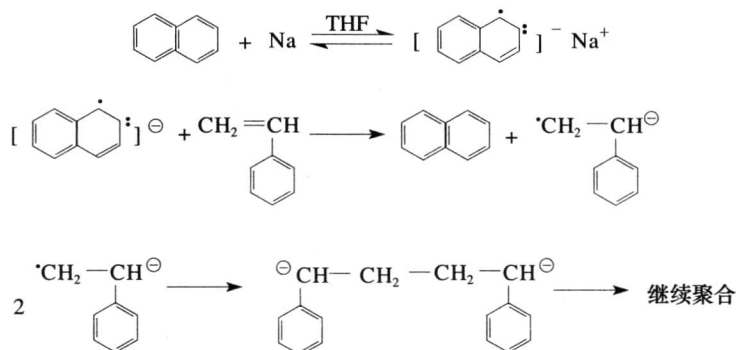
在碱金属引发苯乙烯聚合的体系中,碱金属与苯乙烯直接接触,带有易极化的 π 电子的苯乙烯从碱金属原子上夺取电子而形成自由基阴离子,自由基阴离子再进行偶合反应形成双阴离子,然后引发反应从双阴离子的两端开始,形成双活性种分子链。聚合过程如下列反应式所示。





3. 碱金属络合物

在醚类等极性溶剂中,碱金属与萘、蒽等芳烃或酮(如二苯甲酮)能形成络合物。碱金属上的电子转移到萘、蒽等芳烃的最低空轨道上,形成阴离子自由基。当体系中存在单体,如苯乙烯时,阴离子自由基将电子转移给苯乙烯单体,形成苯乙烯的阴离子自由基,萘则被还原。苯乙烯的阴离子自由基进一步偶合成为双阴离子。例如,钠与萘引发的苯乙烯聚合的反应过程如下列反应式所示。



由此可见,碱金属络合物引发剂与烷基金属化合物引发剂的区别在于前者在引发单体时只发生电子转移反应,而后的阴离子部分在引发后形成聚合物的首端。

所形成的阴离子自由基浓度取决于碱金属的活性、溶剂的溶剂化能力和芳香族化合物的还原能力等。例如,萘钠在常温四氢呋喃中可得到95%的自由基阴离子,而在常温乙醚中只能得到低于1%的自由基阴离子。

蒽能从碱金属上夺取两个电子而形成双阴离子。双阴离子不显示自由基的性质,即不是顺磁物质。

碱金属络合物作引发剂时,只要引发剂与单体的相对电子亲和性能匹配,反应就极易进行。典型的例子如:萘钠引发剂在四氢呋喃中引发苯乙烯的反应。在绿色的萘钠四氢呋喃溶液中加入苯乙烯,体系立即变为红色,即形成了苯乙烯阴离子自由基。

碱金属作为阴离子聚合引发剂时,对单体有很强的选择性。例如,二苯甲酮钾 $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5]^- \text{K}^+$ 能使甲基丙烯酸甲酯引发,却不能引发苯乙烯。但在四氢呋喃溶剂中,二苯甲酮钾能接受第二个电子,形成双阴离子,可引发苯乙烯聚合。

4. Lewis 碱

对某些活性很大的单体,Lewis 碱可直接引发其阴离子聚合。例如,三烷基磷可引发硝基乙烯或丙烯腈的聚合(如下式所示),引发生成的阴离子可进一步使单体增长。

