

ANIONIC POLYMERIZATION: PRINCIPLES

AND PRACTICE

〔美〕 M. 莫顿 著

阴离子聚合的 原理和实践



烃加工出版社

阴离子聚合的原理和实践

〔美〕 M.莫顿 著

余鼎声 范治群 译

焦书科 校

烃加工出版社

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了阴离子聚合的特征、反应机理、性质及其在各方面的应用,同时结合理论,对实用性嵌段、星形和支化聚合物的合成技术及结构性能进行了详细地介绍和讨论。

本书适用于从事高分子材料合成的科研人员阅读,也可供大专院校高分子化学专业的师生参考。

Anionic Polymerization, Principles and
Practice 第一版

M. Morton

Academic Press, 1982

◆

阴离子聚合的原理和实践

〔美〕 M.莫顿 著

余鼎声 范治群 译

焦书科 校

◆

烃加工出版社出版

北方印刷厂排版

北方印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

◆

787×1092毫米32开本 $9\frac{1}{2}$ 印张218千字印1—2,500

1988年10月北京第1版 1988年11月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-02-0/TQ·016 定价: 3.20元

前 言

本书系美国阿克隆 (Akron) 大学M.莫顿教授根据多年的研究经验撰写的阴离子聚合方面的专著。它系统地介绍了阴离子聚合从机理起源、特性直到聚合机理论证和工业聚合物合成等方面的理论和实践,是一本有相当理论深度和丰富实践经验总结的有价值的参考书。本书篇幅不大,但简洁易读的文风特别适合于读者自学,引用的大量文献可供专业人员借鉴和查询。

本书内容分为两大部分:第Ⅰ篇(第二、三、四、五、六和七章)是关于阴离子聚合(包括共聚)的特性和机理的理论解析及论证;第Ⅱ篇(包括第八、九、十和十一章)则结合理论,对实用性嵌段、星形和梳形支化聚合物的合成技术及结构性能进行了介绍和讨论。相应章节都对阴离子聚合领域中的理论研究现状和合成技术关键作了客观地、经验性评述。

本书可供从事高分子化工专业的工程技术人员、科研人员阅读,也可供大专院校高分子专业教师、研究生参考。

本书第一、二、三、四、五和六章由余鼎声同志翻译,第七、八、九、十和十一章由范治群同志翻译,最后由焦书科同志校订全书。由于译者水平所限,翻译错误和不妥之处,敬请读者指正。

译 者

一九八六年六月

40781

序 言

在所有聚合反应机理中，只有阴离子机理可以给化学家提供一种精巧的工具以合成链长非常均一的大分子，并能预计其分子量。当然，这是增长链稳定性的结果，这种稳定性能可防止任何终止和转移反应的发生。阴离子机理的这种特性，也能用于合成嵌段共聚物、支化聚合物和末端带官能团的聚合物。所有这些聚合物均能可控地得到所要求的分子量和分子量分布。

虽然在涉及聚合物化学的著作中，阴离子机理通常与其它机理一起讨论，但其独特性和可能性并未受到应有的重视。因此本书的目的首先是为读者理解阴离子聚合机理的本质提供必要的基础知识，然后再详尽地描述该体系所固有的合成可能性方面的问题，按照这样的处理思路，本书实际上分为两大部分。此外，本书还概括了这两方面工作的一些最新评述。

可以预期，本书对那些在化学工业中工作的许多想利用阴离子聚合的独特性质去合成新产物的聚合物化学家来说，具有特殊意义和实用价值。当然，本书还将为其他化学家或研究生提供这一聚合物化学领域中的一些定义性基本知识。我希望本书简洁易读的文风将特别适合于读者自学，同时本书还为进一步的查询提供了必要的文献来源。

作 者

目 录

第 1 篇 阴离子聚合的性质和机理

第一章 概论	(1)
一、聚合反应的分类	(1)
二、阴离子聚合机理的起源	(5)
三、阴离子聚合和分子量	(7)
四、均相阴离子聚合的特征	(11)
参考文献	
第二章 单体、引发剂和溶剂	(13)
表 2-1 含碳-碳双键或叁键的单体	(14)
表 2-2 含碳-杂原子重键的单体(杂不饱和化合物)	(60)
表 2-3 环状单体(杂环化合物)	(67)
参考文献	
第三章 引发反应	(106)
一、碱金属的芳香族络合物	(106)
二、碱金属	(112)
三、有机锂引发	(114)
参考文献	
第四章 增长反应	(131)
一、乙烯类单体	(132)
二、极性乙烯类单体	(143)
三、杂环化合物	(143)
参考文献	
第五章 有机锂聚合中的缔合现象	(148)
一、在增长链端非极性溶剂中的缔合	(148)

二、极性溶剂对非极性溶剂中有机锂聚合物缔合的影响..... (156)

三、缔合和溶剂化平衡..... (157)

四、烷基锂引发剂对链端缔合的影响(交叉缔合)..... (159)

参考文献

第六章 共聚合反应..... (162)

一、早期的研究..... (163)

二、近期的工作..... (164)

三、苯乙烯和1,3-二烯烃的共聚合..... (173)

参考文献

第七章 二烯烃的有机锂聚合..... (178)

一、链的微观结构:引发剂和溶剂的影响..... (179)

二、1,3-二烯烃聚合中增长的碳-锂键的性质..... (186)

三、链结构和聚合机理..... (198)

参考文献

第 I 篇 阴离子聚合在聚合物合成中的应用

第八章 分子量及其分布..... (202)

一、阴离子聚合和分子量的泊松分布..... (202)

二、影响分子量及其分布的因素..... (203)

三、窄分子量分布的聚合物的合成..... (208)

参考文献

第九章 嵌段共聚物..... (213)

一、阴离子聚合法合成嵌段共聚物..... (213)

二、两种或多种单体的阴离子型嵌段共聚物..... (215)

三、ABA三嵌段共聚物的形态和结构-性能的关系..... (216)

参考文献

第十章 支化聚合物的合成..... (269)

一、接枝共聚物和梳形-支化聚合物..... (269)

二、“星形”支化聚合物..... (276)

参考文献

第十一章 α, ω -双官能团聚合物 (284)

参考文献

附录 本书中常用缩略语表

第 I 篇

阴离子聚合的性质和机理

第一章 概 论

一、聚合反应的分类

在历史上，聚合物被分为缩聚物和加聚物两大类。

Carothers⁽¹⁾对它们作了如下的定义⁽²⁾(P37)●：

…缩聚物，是指那些结构单元的分子式中缺少其单体中某些原子的聚合物，或指用化学方法可被降解的聚合物。加聚物结构单元的分子式与其单体完全相同。

缩聚物的一个例子就是聚酯，它是由二元醇和羧酸进行缩合反应（同时析出水）而生成的；加聚物，如聚苯乙烯，是由苯乙烯单体自身加成而形成的。这些定义显然是以聚合物链结构为基础，而没有考虑它们的形成方式。事实上，Flory⁽²⁾认为(P40)●：

需适当扩大缩聚物的定义，它不仅包括按上述定义由缩聚过程所形成的产物，而且应包括这样一些聚合物，它们在化学降解（如水解）时，产生在组成上不同于结构

●摘自Paul J. Flory“聚合物化学原理”，Cornell大学1953年版。

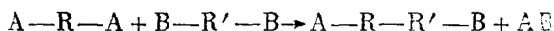
单元的单体的最终产物。

虽然这种考虑结构的分类方法，在过去是非常有用的，但从目前的观点来看，特别是考虑到出现了各种各样的聚合物合成方法，这种分类方法存在着严重的缺点。例如，尼龙-6是个缩聚物，但现在可通过己内酰胺的开环加成聚合方法来合成，而且也发现这种合成方法对最终聚合物的性质影响很大。当然这主要是由于这种方法得到的聚合物的分子量很大。这种极大的聚合物分子赋予了聚合物以独特的性质，这就提示我们应该按照影响最终产物分子量和分子量分布的合成方法来分类聚合过程。基于此点，大分子的合成显然有两种基本方法：（1）官能团聚合^①；（2）链式加成聚合。

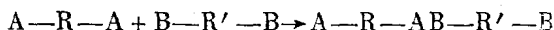
1. 官能团聚合

这些反应又可分成两类：

（1）缩聚反应



（2）聚加成反应



这里A和B是相互反应的官能团。缩聚反应的例子可从聚酯和聚酰胺的形成反应看到，此时A和B基团就是羟基和氢，它们相互结合，同时析出水。聚加成反应最好的实例是二异氰酸酯与多元醇或端羟基的聚酯合成聚氨酯的反应，在这种情况下，无副产物生成。

上述的聚合反应实际上代表了人们所熟知的小分子反应。唯一的区别是，在聚合反应时，为使每一步反应产物能

^①这种方法曾被称为“逐步聚合反应”，但这种叫法也有些混淆不清，因为所有的聚合反应都含有“逐步”的概念。

进一步反应下去，起码要求单体是具有双官能度的。作为一般规则，官能团的反应性与链长无关^①，所以这些反应和简单分子反应的动力学规律是相同的。与加聚反应相比，缩聚反应由于副产物（如水）的累积，往往可能导致严重的可逆反应（即水解，或“解聚反应”）。这一点必须予以注意。

在这些聚合反应中决定聚合物分子量的两个因素是：

（1）起始当量比；（2）反应程度。

显然，一种类型端基的过量，必将控制可能得到的最大链长，如果已知起始官能团的配比的话，就可预测其最大链长。另一方面，如两种端基是等当量的，那末在理论上最终链长将是无限的，也即分子尺寸可无限大。不过在上述这两种情况下，链长都随反应程度，即反应时间的增加而增加，这是因为带有必要官能团的任何分子都可与任何其它分子起反应。

通常，A和B基团的数目是相等的，在严格的线型聚合物里，链长作为反应程度的函数可以很容易地预算出来。但是实际上，能达到的链长却取决于可达到的反应程度，它是影响聚合物最终分子量的重要因素。所以，即使这样的反应进行到99%的程度（从有机反应角度来说，这是非常高的转化率），在所得到的聚合物链中，平均每个链也往往只有100个单元，也即分子量大约是10,000左右。这还不能算是真正的高分子量的聚合材料。

因为这种聚合完全是个无规的过程，所有的分子都有着相等的反应几率，所以分子量分布也就符合“最可几”或

①见Flory^[2]，P.69.

“二项分布”●。

2. 链式加成聚合

这种反应是单体相继加到由某些反应物种引发的增长链上。加成反应既包括着重键又包括着开环。引发链式反应的活性物种必须是能打开单体的一个键的物种。它可以是自由基、亲电试剂或亲核试剂。因而这种聚合就存在三种机理●，它们可分成（1）自由基型；（2）阳离子型和（3）阴离子型三种机理。但是，不论是何种机理，所有这些反应都具有链反应的特征，即每一个单独的链（无论是动力学链还是物理链）都由引发阶段开始，随后进行一系列的增长反应。所以，聚合物链长及分子量都与单体转化为聚合物的程度无关，即使在很低的转化率下，也可得到高分子量的聚合物。此外，任何时候体系中反应物种都仅仅是增长链和单体，而任何聚合物分子之间的反应，都被视为“副”反应。

链式反应的速度极快，例如按自由基或阳离子机理进行的链反应，增长链在几秒钟内就增加几千个单体链节。但另一方面，也有一些阴离子聚合体系的反应速度很慢，增长链要达到高分子量，往往需要几小时的时间。尽管如此，所有这些生成链状分子的链式反应都取决于引发步骤和随后的一系列增长反应。

●见Flory (2), P318.

●最近，以有机金属络合物作催化剂（如齐格勒-纳塔催化剂）的立体定向聚合发展得很快。在讨论它们的机理时，人们认为是“配位阴离子”机理，意思是引发剂和单体反应生成络合有机金属活性种，这些络合物然后形成增长的链端。但是由于这些包含碳-金属键在内的活性种仍然具有金属有机化合物的性质，所以它仍被认为属于阴离子机理的范畴。

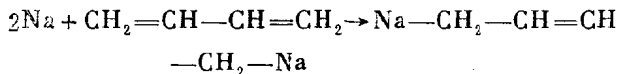
二、阴离子聚合机理的起源

一种概念性思想的出现，通常一开始是缓慢而曲折的，一旦确立以后，却又觉得很简单明了。例如我们现在就很容易接受不饱和（或环状）单体按三种机理（自由基、阳离子、阴离子）进行加聚反应的概念。其中每一种机理都是以增长链端的性质来定义的，也即看它是否分别带有未成对电子、正电荷（真正的或形式上的）或负电荷。由于直观上很难确定这些机理的存在，所以对它们的认识也经历了一个漫长的过程。

阴离子聚合也是属于最早被人们所应用、但又最晚被认识的一种聚合体系。因为在Staudinger提出大分子学说前几十年，人们就对合成橡胶发生了兴趣（把异戊二烯转变成橡胶的第一次尝试是由Bouchardat (1879年) 和Tilden (1882年) 报道的），所以1910年英国人Matthews与Strange⁽³⁾和1911年德国人Harries用钠和钾去聚合异戊二烯是不足为奇的。随后在二十年代，用金属钠聚合丁二烯已成为德国和苏联生产合成橡胶的主要方法。钠系聚丁二烯之所以成为最重要的合成橡胶，主要是由于它具有其它聚合方法达不到的高分子量。我们现在可以从聚合机理的角度来理解这种现象，钠能导致一个很少或没有链终止的阴离子聚合反应。而“其它”的聚合方法，例如用热、过氧化物或强酸产生的自由基或阳离子的聚合反应，则经常发生链终止或链转移反应。

尽管有这些工业的进展，但是阐明以碱金属引发的聚合反应机理还是在很多年以后。1934年，Ziegler和其合作者发表了一系列论文^(5~7)，阐述了用钠、锂或烷基锂活性种聚合丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯和间戊二烯的

反应。看来，这是第一次明确地报道用锂和其衍生物来聚合二烯烃。他们认为，所有这些反应都包含着二烯烃“逐步地”加成到有机金属活性种上。他们提出钠和丁二烯反应时，最初形成如下的双钠加合物：



随后，这个双加合物相继逐步地加到其它丁二烯分子上。他们也证实了这些反应还包括1,2-加成和1,4-加成。

同时，Ziegler⁽⁸⁾实际还提出了目前被接受的二烯烃和苯乙烯用有机锂引发剂聚合的反应机理，也即引发剂加成到双键上开始引发，随后单体连续不断地加到增长链上。他甚至强调指出，只要系统无杂质（如水）存在，这种链反应偶然的终止也不会发生。实际上，这就是现在所谓的“活性的”聚合物的概念。

但是，对阴离子反应机理的真正认识，则是在第二次世界大战之后。Blomquist, Tapp和Johnson⁽⁹⁾证实，高极性单体硝基丙烯可以用碱性钾盐进行聚合；而Beman⁽¹⁰⁾则证实，另一种极性单体，甲基丙烯腈，可在格林尼亚（Grignard）试剂和三苯基甲基钠这样的强碱作用下迅速聚合。他提出，这种聚合的进行是增长的碳阴离子对亲电的（electrophilic，亦即亲电子的）单体双键的亲核进攻。随后，Sanderson和Hauser⁽¹¹⁾指出，即使是非极性单体，如苯乙烯，也可用氨基钠进行聚合，但必须是用液氨作溶剂。他们仅得到低分子量的聚合物，这大概是氨溶剂的质子转移造成的。他们还提出了一个氨阴离子引发的碳阴离子机理。

与此同时，Walling、Briggs、Cummings和Mayo⁽¹²⁾在研究苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚合的基础上，对加成聚合

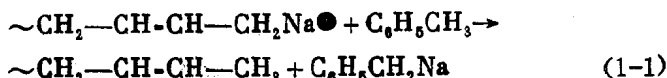
三种可能的机理的存在及它们之间的区别提出了确凿的证据。他们的研究结果如表1-1所示。共聚物组成的明显差别，表明存在着三种不同的反应机理，即自由基型过氧化物引发剂将两种单体都结合在共聚物中，而阳离子型 SnCl_4 强烈地倾向苯乙烯的聚合，阴离子型碱金属则对亲电的甲基丙烯酸酯单体有高度的选择性。这个明确的研究结果，不仅证实了三种聚合机理的作用，而且也表明共聚合可以做为一个有力的鉴别工具。

表 1-1 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯50/50混合物的共聚合⁽¹²⁾

引 发 剂	共聚物中苯乙烯的重量，%
过氧化二苯甲酰	51
四氯化锡	99
钠	1
钾	1

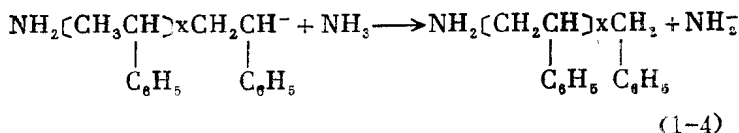
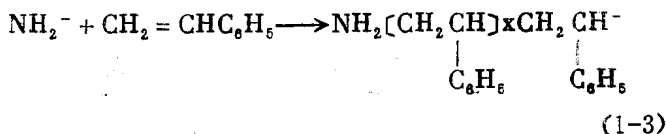
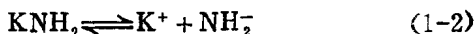
三、阴离子聚合和分子量

如前所述，除了Ziegler⁽⁸⁾的观察以外，阴离子聚合的分子量特点直至最近还未能被清楚地认识。这主要是由于在所研究的体系中，存在着两种特性（非均相反应和与溶剂的副反应）而产生的复杂性所致。第一种特性在丁二烯用钠聚合时是普遍存在的，因而使分子量的关系变得模糊不清。第二种作用可以在一些研究中看到，如Robertson和Marion⁽¹³⁾在甲苯中用钠聚合丁二烯时，经常发生与甲苯的链转移，生成短链的聚合物。例如：



这个反应在经典的有机化学中定义为甲苯的金属化，但在聚合物化学家看来这是链转移。

Higginson和Wooding⁽¹⁴⁾的工作也证明有类似的情况，他们研究了苯乙烯在均相的液氨溶液中用钾氨聚合的动力学。由于需要用液氨作溶剂，所以正如下面假定的机理所表明的那样，此时发生了高度的溶剂链转移：

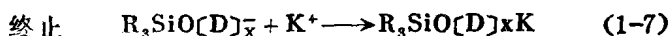
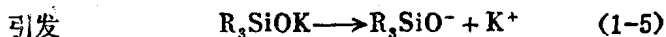


由此得出结论，反应 (1-4) 是一个链转移步骤而不是链终止步骤，它强烈地影响着产物的分子量。

在上例中，仅有的真正的“终止”步骤，应是 (1-2) 反应的逆反应，即增长的解离离子种的再结合。假若这个反应是真正可逆的，它将不会影响分子量。但是，链转移步骤 (1-4) 对控制链长是起决定性作用的，在这种情况下，无链终止反应也就显得不重要了。

Grubb和Osthoﬀ⁽¹⁵⁾把类似的动力学解析应用于环硅烷的碱催化聚合，他们提出的反应机理如下：

●这里的聚丁二烯链结构表示为1,4-结构，实际上它是含有大量1,2-结构单元的混合物。



这里, $R_3\text{SiOK}$ 代表硅烷醇钾引发剂 (例如, 可由 KOH 与环状单体反应生成)。 D_x 代表环状单体, 例如八甲基环四硅氧烷时, D 就代表 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 基。

显然, 反应 (1-5) 和 (1-7) 只是代表一个离子解离的可逆性, 所以反应 (1-7) 不是一个真正的永久的终止步骤。当然, 这种聚合反应的特点是有有一个可逆的增长步骤 [反应 (1-6)] , 但这并不影响增长链的“活”性。

实际上, 对这个体系的动力学研究, 无论是在未稀释单体⁽¹⁵⁾还是在溶剂^{(16)、(17)}中, 都证实了上述的动力学机理。例如聚合速度对引发剂浓度呈 1/2 级关系, 与单体浓度呈一级关系, 同时也受溶剂介电常数的影响⁽¹⁶⁾。如反应 (1-5) 和 (1-7) 所示, 溶剂介电常数决定着离子的解离平衡, 因而也就决定着增长链的浓度。遗憾的是, 这个体系由于存在两种特殊现象, 使它不能从分子量数据很好地说明活性聚合物链的概念。第一种情况, 即当用未稀释单体聚合时⁽¹⁵⁾, 由于反应温度高 ($\sim 150^\circ\text{C}$), 副反应激烈, 就会使每一引发剂分子产生一条链的化学计量预测变得模糊不清; 另一方面, 用甲醇钾代替 KOH 的低温溶液聚合^{(16)、(17)}, 却能得到预期的分子量。

但是, 即使这个体系可以达到正确的化学计量的分子量, 它仍然缺少活性聚合的其它重要特性, 例如泊松型的窄分子量分布。这是由于硅烷醇钾链端和链内的硅氧烷链之间可能发生硅氧烷键的内交换, 导致聚合物链长度的变化, 因而通常得到最可几分布。