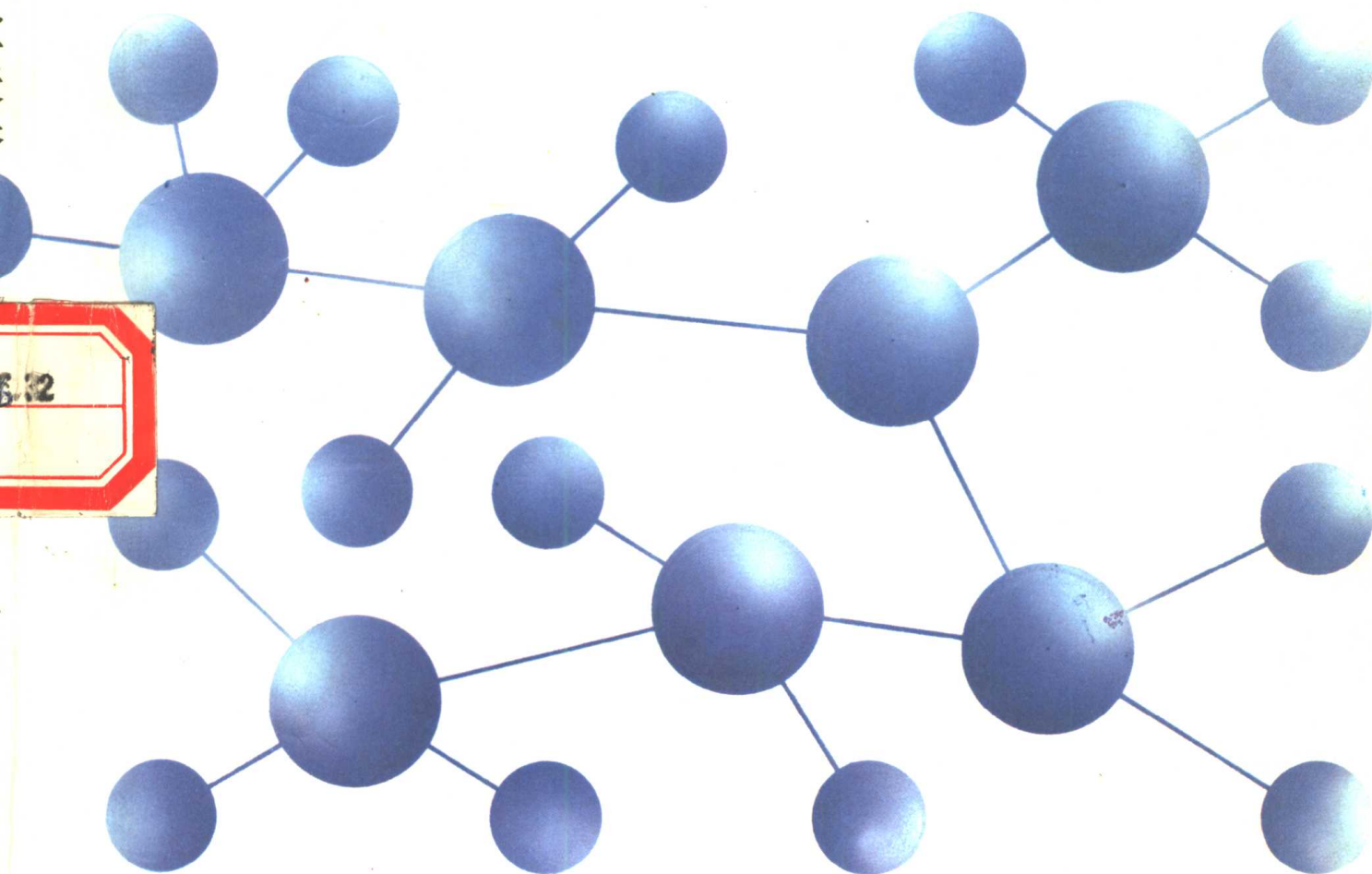


阴离子聚合的理论和应用

YINLIZI JUHE DE LILUN HE YINGYONG

美国 薛联宝 中国 金关泰 合著

中国友谊出版公司



内容简介

本书适合在 高分子材料科学中从事教学、科研、生产和管理等方面的人员，作为基础理论与产品开发的参考书。此专著特别适用于大专院校有关高分子专业的高年级学生、研究生和科研单位及工厂的工程技术人员，作为学习、研究和工作参考。

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷
ISBN7-5057-0011-1/TQ·7 定价：11.70元

前 言

在过去的35年里，阴离子聚合反应已受到世界范围的重视。现代阴离子聚合反应对聚合物的性能提供了史无前例的控制方法。当人们采用均相引发剂，如烷基锂化合物进行引发聚合反应时，这种控制最容易实现。它包括聚合物的组成，微观结构，宏观结构，分子量，分子量分布，官能端基的选择，以及共聚物中单体的序列分布。

在这段时期里，人们对阴离子聚合反应的基本原理进行了广泛的研究。前沿领域的探索已相当深入，但和其它很多学科一样，还有不少问题没有得到答案，同时某些分歧尚待解决。然而，由阴离子聚合方法所开发的一系列产品已实现了工业化。

用阴离子方法进行工业化生产的增长速度是十分显著的。主要的产品有：通用弹性体，特种弹性体，热塑性弹性体，高抗冲透明热塑性树脂，粘合剂，供润滑剂用的粘度指数改进剂，固体火箭燃料的粘结剂等。这些产品的用途相当广泛。由于能对聚合物性能进行有效的控制，从而第一次能满足某一特定目的的需要而对具有一组独性性能的聚合物进行“量体裁衣”以获得最佳性能。新产品和新应用今后无疑将会不断地被开发出来和引入市场。

对本书作者来说，在其研究生涯中，所看到的阴离子聚合科学的进步和发展相当明显。早在1954~1957年，我第一次在普林斯顿大学（Princeton University）里，在已故的 A.V. Tobolsky教授领导下作为研究生，以及在完成博士论文、进入美国菲利浦石油公司（Phillips Petroleum Company）的实验室之后，有幸经历了“现代”阴离子聚合最新前沿的早期探索过程。从1957年以来的二十多年中，作者在菲利浦石油公司亲自积极参与了各种与阴离子聚合有关的研究与开发项目。无论是在聚合物和材料科学家还是在工业技术界中间，菲利浦石油公司在这个领域所取得的成就及其领导地位是众所周知的。至于本书作者，亲自参加这些研究项目是本人化学生涯中唯一最有收获和最令人欣慰的经历。

在这本书中，作者从各种来源和渠道，全面地收集了包括我们自己的研究成果在内的所有有关文献。作者还对基本理论，实验技术，某些主要产品的合成、分析和特性，以及工业应用作了系统的介绍。本书分三篇，共十七章，并附有大量的参考文献。

鉴于阴离子聚合在高分子科学中的独特地位，以及它在工业应用上的重要性，此书将有助于对基础科学和工业应用感兴趣的高分子科学家、工艺师、工程师和材料专家作为参考；此外，对那些有志于在这个领域进行深入学习的研究生，此书也将是有益的。

由于作者水平有限，兼之此书之手稿完成较早（1984年），因此近年来某些最新的科研成果未能及时收集在内，敬请读者指正和谅解。

目 录

第一篇 阴离子聚合的基础理论

第一章 概论	1	第五节 内酯类的阴离子型聚合	61
第一节 聚合反应的分类	1	第六节 内酰胺类的阴离子型聚合	62
第二节 阴离子型聚合的发展简史	4	第七节 N-羧基酸酐或刘琪氏(Leuch) 酸酐的阴离子型聚合	65
第三节 阴离子型聚合的单体	6	第八节 有机环硅氧烷的阴离子型聚合	67
第四节 阴离子型聚合反应的特点	11	参考文献	71
第五节 阴离子型聚合在高分子学科 中的地位	14	第四章 阴离子型聚合的影响因素 和反应机理	74
参考文献	15	第一节 引发剂、单体、溶剂、温度及 络合添加剂对反应速度的 影响	74
第二章 阴离子型聚合反应	17	第二节 聚合物微观结构的影响因素	89
第一节 阴离子型聚合的引发作用	17	第三节 聚合反应机理的探讨	96
第二节 阴离子型聚合的链增长反应	35	参考文献	109
第三节 阴离子型聚合的链终止和链 转移反应	41	第五章 阴离子型聚合反应的 动力学	113
参考文献	46	第一节 稳态体系	113
第三章 杂环开环及打开碳-氧双键 的阴离子型聚合	51	第二节 非稳态体系	115
第一节 概述	51	参考文献	129
第二节 环氧化合物的阴离子型聚合	53		
第三节 环硫化合物的阴离子型聚合	57		
第四节 醛类的阴离子型聚合	59		

第二篇 主要产品的合成、表征和性能

第六章 阴离子型聚合的实验技术	132	参考文献	150
第一节 引言	132	第八章 聚二烯烃	152
第二节 溶剂的处理	133	第一节 引言	152
第三节 单体的提纯	135	第二节 低顺-1,4 聚丁二烯	152
第四节 引发剂的制备及其分析	136	第三节 中乙烯基聚丁二烯	156
第五节 仪器设备	140	第四节 其他聚丁二烯产品	161
第六节 高真空度下聚合举例	143	第五节 顺-1,4 聚异戊二烯	166
参考文献	145	参考文献	171
第七章 阴离子型聚合和高分子的 分子设计	147	第九章 苯乙烯类热塑性弹性体的 合成	174
第一节 引言	147	第一节 概述	174
第二节 高分子设计概述	148	第二节 SBS的合成、分析鉴定及物理	

-机械性能.....	175	第二节 丁腈胶	244
第三节 (SB) ₂ R的合成、鉴定和物性.....	196	第三节 丁羟胶	250
第四节 S-EB-S的合成、鉴定和物性.....	204	第四节 端双氯基聚1,2-丁二烯	264
参考文献	211	第五节 端双羟基聚1,2-丁二烯	271
第十章 溶液丁苯橡胶	214	第六节 遥爪型预聚物的结构性能和 加工特点	276
第一节 概述	214	第七节 小结	278
第二节 溶液丁苯橡胶的合成	217	参考文献	278
第三节 溶液丁苯橡胶的结构与性能	222	第十三章 其他产品.....	282
参考文献	225	第一节 单分散性聚合物	282
第十一章 新型透明抗冲聚苯乙烯.....	228	第二节 星形聚合物	286
第一节 新型透明抗冲聚苯乙烯的合成	228	第三节 接枝共聚物	288
第二节 K-树脂的性能	231	第四节 交替共聚物	292
参考文献	237	第五节 高分子单体	299
第十二章 遥爪型预聚物	239	参考文献	303
第一节 概述	239		

第三篇 产品的工业应用

第十四章 产品的工业应用概况	306	第五节 鞋靴的涂饰剂——亮油	320
第一节 引言	306	参考文献	321
第二节 一般用途的丁苯共聚物	306	第十六章 塑料改性	322
第三节 特殊用途的丁苯共聚物	307	第一节 聚苯乙烯类的改性	322
第四节 放射型热塑性丁苯嵌段共聚物	308	第二节 聚烯烃类的改性	323
第五节 K-树脂.....	309	第三节 片状模塑料(Sheet Molding Compounds简称SMC)改性	325
第六节 润滑油添加剂	312	第四节 沥青改性	326
参考文献	312	参考文献	337
第十五章 制鞋工业.....	314	第十七章 胶粘剂	338
第一节 引言	314	第一节 二烯烃-苯乙烯嵌段共聚物.....	338
第二节 配料	315	第二节 遥爪预聚物	343
第三节 混料	316	参考文献	346
第四节 成型加工	318		

第一篇 阴离子聚合的基础理论

第一章 概 论

第一节 聚合反应的分类

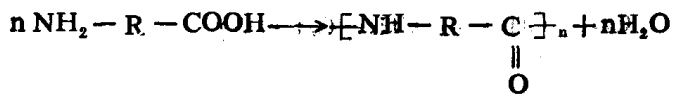
从小分子单体出发,合成高分子化合物,根据两种完全不同的反应机理,习惯上,可以分成截然不同的两大类聚合反应⁽¹⁾。

一、缩聚反应

1. 缩聚反应的分类

根据参与聚合单体种类之多寡,又可细分成下列3种

(1) 均缩聚:这是最简单的一种缩聚反应,它只需要一种单体就能进行反应,最后形成高分子均聚物。例如,含有两个不同官能团的氨基酸单体,相互参与缩合聚合,分子间联成共价键的高聚物——聚酰胺



属于这类的单体可以有多种,其通式为 aAa' 。

(2) 混缩聚:这是必须有两种不同的单体为原料进行的反应,而其中每一种单体均带有相同的活性基团。例如二元酸 $[\text{R}(\text{COOH})_2]$ 与二元醇 $[\text{R}'(\text{OH})_2]$,或二酰氯 $[\text{R}(\text{COCl})_2]$ 与二胺 $[\text{R}'(\text{NH}_2)_2]$ 之间的缩聚反应即属此例。关于这类单体的通式,可以 aAa 及 bBb 表示之。

(3) 共缩聚:这是3种以上不同的单体,如 aAa 、 bBb 、 cCc 及 dDd 缩合共聚的反应。这种情况不多。

2. 缩聚反应的特点

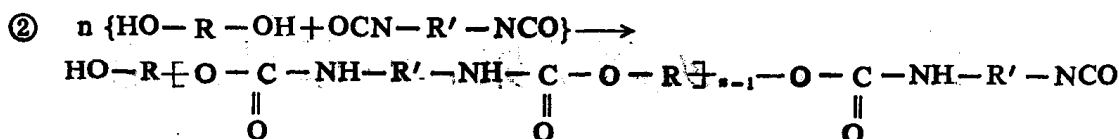
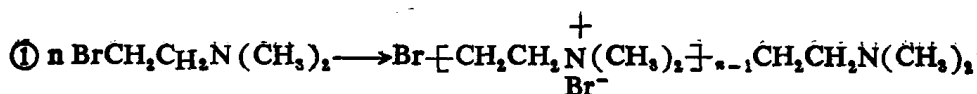
(1) 在整个缩聚反应过程中,无活性中心存在,它是官能团之间的相互作用,即属于经典有机化学中多次缩合反应的结果。

(2) 反应相对较慢。这是由单体分步加至高分子链上进行的缩合聚合。在反应过程中产生化学平衡,为了使反应朝着有利于聚合方向进行,加热乃是十分必要的。

(3) 一般从引发、增长、终止的机理及其速率而言,与自由基或离子型聚合完全不同,3个基元反应的情况基本类似,所以弗洛里(Flory)对此提出了等活性理论(不包括开环缩聚在内)。

(4) 对原料来说,缩聚反应要求化学等当量进行配比,否则高聚物的分子量提不高,也就难以满足合成材料性能的要求,对化学纤维的合成来说更是如此。此外,缩聚产物的分子量分布自然也较宽。

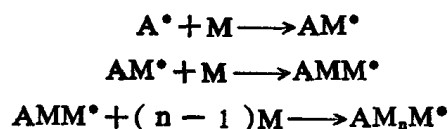
(5) 在缩聚反应中,常伴随着生成 n 个小分子,如 H_2O 、 HCl 等,但不绝对,下面两个例子就是例外



二、加聚反应

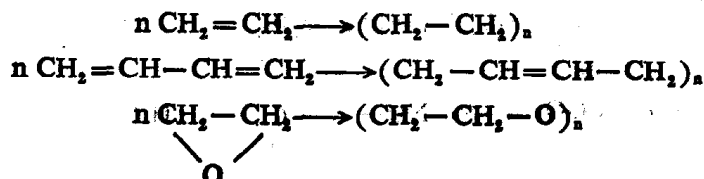
1. 一般概念

加聚反应的特点之一是，首先必须形成活性中心，这是原来单体所没有的，然后无数单体分子与之结合，活性中心不断转移，分子链不断增长，最后形成高聚物。其反应历程可简要表示为

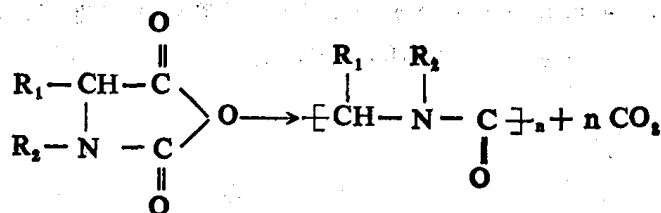


式中 $\text{A}^\bullet$ 为活性中心； M 为单体。

此种聚合反应适用于各种类型的单体，如包含一个或多个双键的分子或环状单体等



加聚反应的另一特点是，除分子结构受引发剂、终止剂及链转移的影响外，基本上是 n 个单体重复结合，每个单体分子在高聚物中成为一个基本单位——链节。所以加聚反应一般不会有小分子产生，但也有例外，如



式中 R_1 、 R_2 为 H 原子或低级烷基基团。

2. 加聚反应的分类

(1) 自由基聚合反应：

这方面的研究工作已有30余年之久，人们对它了解得比较深刻，其反应历程，可简单以下列通式表示

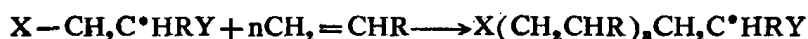
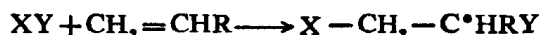


式中 $\text{A}^\bullet$ 为由引发剂形成的活性中心； R 为 H、 CH_3 、 CN 、 COOH 、 C_6H_5 等基团的代表符号。

(2) 离子型聚合：

亦称极性聚合。它是通过酸、碱、盐的引发剂或催化剂产生活性中心来进行的。它可以

包括无机的、有机的以及广义的路易士酸、碱、盐三大类。其聚合的特点是，单体首先插入到或多或少离子化的、或者极化的引发剂分子的两个原子或基团之间，产生链的引发，然后再不断插入至增长链末端，从而实现加聚反应，即

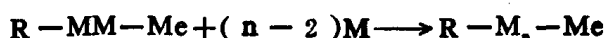
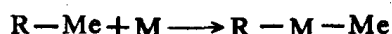


式中 X、Y 为引发剂分子的代表符号。

这种离子型聚合，又可细分成下列 3 种^[2, 3]

① 配位阴离子聚合反应：

亦称络合催化聚合，或定向聚合。其反应历程，可简要表示为



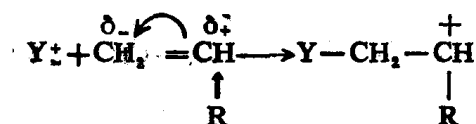
式中 R 为与 Me 配位的烷基；

Me 为活性中心的过渡金属；

R-Me 为路易士酸，如部分极化的碳-钛化合物 (C-Ti)，属齐格勒-纳塔型催化剂。

② 阳离子型聚合反应：

这种反应的普遍形式可写成

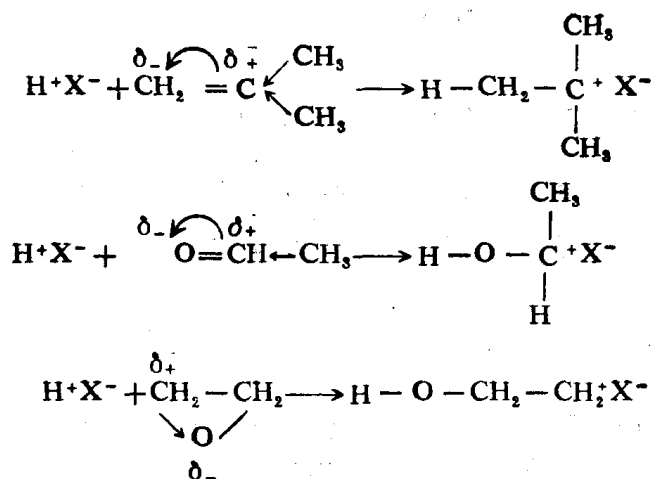


式中 Y⁺ 为 H⁺、R⁺、R'-C⁺ 等的代表符号；

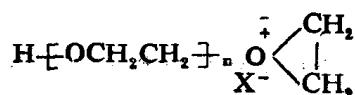


R 为推电子基团。

下面，可举几个具体例子说明



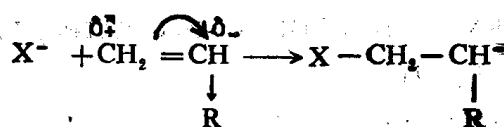
事实上，在上述最后一例中，正碳离子与单体的极性原子或基团络合，其活性中心呈𬺍离子



四氢呋喃 (THF) 进行阳离子型聚合的机理, 也可用上述环氧乙烷聚合的类似表达方法。

③ 阴离子型聚合反应:

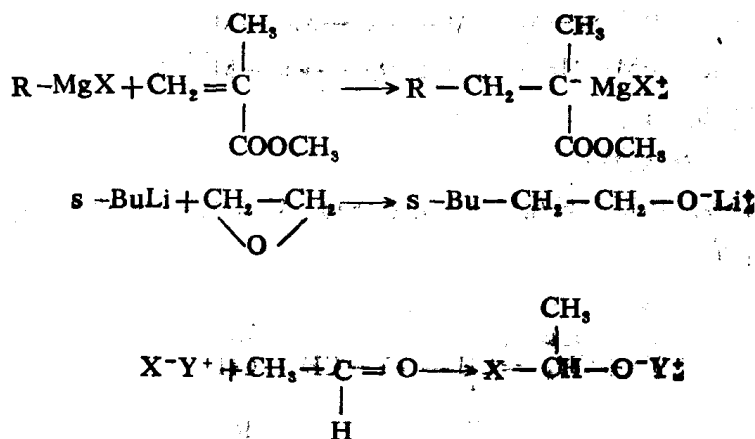
其通式可表示为



式中 X^- 为 R'^- 、 RO^- 、 OH^- 等的代表符号;

R 为吸电子基团。

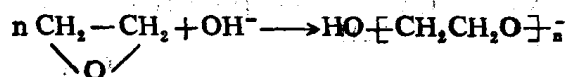
补充举例如下



这种阴离子型聚合反应, 下面将要详细讨论。

第二节 阴离子型聚合的发展简史

远在1877年, 武茨 (Wurtz)^[4] 发现环氧乙烷 (EO) 在碱的引发下可开环聚合, 生成高分子化合物



这也许是阴离子型聚合的最先叙述, 至今已百年有余。

1914年刊载了有关用金属钠引发单体丁二烯 (Bd)、异戊二烯 (Ip) 以及苯乙烯 (St) 的聚合报道^[5]。

类似地, 在1927年, 人们将环氧丙烷 (PO) 在氢氧化钾存在并加热下, 制得了高聚物^[6]。

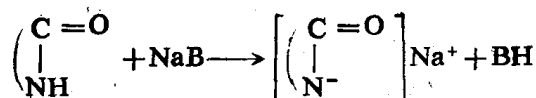
以后, 齐格勒 (Ziegler)^[7] 于1929年, 用有机碱金属 (RMe) 使丁二烯聚合。

在1930年, 又发表了用碱金属锂使2,3-二甲基丁二烯 (2,3-DMB) 进行聚合的文献^[8]。

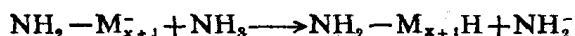
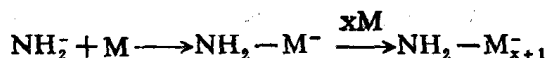
至于用丁基锂 (BuLi) 使乙烯 (E) 在低压下聚合, 爱里斯 (Ellis)^[9] 在1940年取得了美国专利。

环酰胺 (CA) 在碱性催化剂作用下的引发聚合, 于1948年发现^[10]。其反应可用下列方

程式表示



然而, 大概在 1950 年以前, 还一直没有人提出过阴离子型聚合的概念。在 1952 年, 希金森 (Higginson) 等^[11]用氨基钾 (NH_2K) 引发苯乙烯, 同时在液氨中首次进行阴离子型聚合的动力学研究。其反应历程可简单叙述为



这里, 引发剂 NH_2K 首先进行离解, 生成 NH_2^- 活性中心分子, 借助它再引发单体 M 。从上述历程中不难看出, 由于在反应体系中溶剂液氨的存在, 使高分子链段因活性中心的转移而告终止。

真正引起高分子化学工作者的重视, 并且首先证实和明确指出阴离子型聚合是无终止和无链的转移反应, 即所谓活性高聚物 (Living Polymer) 这一概念, 还是在 1956 年茨瓦克 (Szwarc)^[12, 13]发表了关于苯乙烯的聚合实验以后。尽管齐格勒早对这种可能性曾经有过预言, 但由于缺乏实验数据^[14]而未引起重视。

指出阴离子型聚合是无终止反应的特点, 显然在合成高分子化学方面具有非常重要的理论意义和实际价值。20 多年来的历史, 证实了阴离子型聚合所取得的惊人成就。从 60 年代以后, 用该法生产的工业产品——三嵌段热塑性弹性体聚苯乙烯-聚二烯烃-聚苯乙烯 (SDS), 相继在科学技术比较发达的各资本主义国家, 如美、西德、意、日本、英、法等近 10 个国家投产^[15]。目前, 开发此类弹性体的厂商已有 30 多家, 商品牌号近 40 个。此外, 近年来热塑性弹性体 SBS (聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯) 及 SIS (聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯) 的产量正以每年 15~20% 的速度在大幅度增长。例如 1966 年总生产量仅为 7 kt, 而 1978 年则猛增至 100kt, 即在短短 12 年间提高了 13 倍, 超过了其他所有橡胶品种的发展速度。为此, 有人宣称, 苯乙烯类等热塑性弹性体, 目前已构成了一个新的工业原料体系, 并冠之以“第三代橡胶”的美名^[16]。

在 60 年代后期, 菲利浦石油公司 (Phillips Petroleum Co.) 的苯乙烯类放射型 (星形) 嵌段共聚物 (SB)_R 实现了工业化, 其商品牌号为 Solprene[®]^[17]。此类热塑性弹性体与线型 SBS 相比, 具有粘度低、熔融指数大、热稳定性好等优点, 适合作热熔胶粘合剂、涂料等使用。同时, 因为成型加工方便, 可用于塑料改性及制鞋等行业。

应该指出, 用阴离子型聚合方法合成无规溶液丁苯, 对轮胎行业的迅速发展具有重要的现实意义。它是在 1969 年由美国的费尔斯通 (Fire-stone) 及菲利浦两家公司首先开始生产的^[18, 19]。关于无规溶液丁苯与乳液丁苯相比所具有的特点, 将在以后章节中详细介绍。

至于 70 年代初期, 用阴离子型聚合工艺开始大规模生产的高聚物, 更是犹如雨后春笋。例如壳牌化学公司 (Shell Chem. Co.) 的 Kraton G, 它是线型三嵌段共聚物 SBS 加氢改性的产物, 其分子结构可以用 S-EB-S 来表示, 即中间嵌段为原来聚丁二烯-1,4 及-1,2 结构加氢后, 转化成的聚乙烯和聚丁烯-1 的无规共聚嵌段^[20]。这种 Kraton G 因为在分子链中不再包含双键, 所以与 SBS 性能不同。它不容易老化, 可作电缆用。其他如中乙烯基聚

丁二烯，目前已成为橡胶工业中的一个重要品种，它可以代替丁苯和顺丁的混合胶而单独使用，其性能与混合胶相媲美，已由西德许耳斯 (Huls)、美国的飞利浦及费尔斯通公司等投产^[21]。苏联急起直追，在1977年也进行了开发工作。有关低顺丁及聚异戊二烯橡胶，也无不都是以锂系引发剂为基础，用阴离子型聚合作为工艺路线进行生产的70年代初期产品，目前同样引起了各国高分子科学工作者及厂商企业家的重视。

最后值得一提的是，除了橡胶产品以外，在1972年一种新型的热塑性塑料——K-树脂也已问世^[22]；这种树脂也属于丁苯嵌段共聚物，不过它的单体配料比与弹性体的相反，其中苯乙烯含量达2/3以上。K-树脂具有耐冲击强度良好；透明度高；成型加工方便等特点。它的综合性能可与ABS匹敌。

总之，阴离子聚合实际上是属于古老的一种聚合方法，它经历了漫长曲折的道路后，终于一鸣惊人地登上了高分子舞台，大有后来者居上之势。

在表1—1中列出了阴离子型聚合的发展简史，供读者参考。

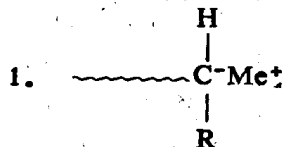
表1—1 阴离子型聚合发展简史一览表

年份	单 体	引 发 剂	备 注
1877	EO	OH ⁻	
1914	Bd, Ip, St	Na	丁钠胶由此得名
1927	PO	KOH	
1929	Bd	RMe	
1930	2,3-DMB	Li	
1940	E	BuLi	
1948	CA	NaB	
1952	St	NH ₄ K	首次动力学研究
1956	St	BuLi	发现活性高聚物
1963, 1965	St, Bd, Ip	s-BuLi	工业生产SDS
1967	St, Bd	n-BuLi	工业生产(SB) ₄ R
1969	St, Bd	s-BuLi, t-PuOK	无规溶液丁苯
70年代初	St, Bd, Ip	n-BuLi或s-BuLi	Kraton G, 低顺丁, 中乙烯基 聚丁二烯, 异戊二烯橡胶 K 树脂

第三节 阴离子型聚合的单体

一、阴离子型聚合物的分类

到目前为止，可以进行阴离子型聚合的单体很多，计有单烯烃类、共轭双烯烃类、丙烯酸酯类、环氧化物、环硫化物、环酯类、环酰胺类、环硅氧烷类以及某些有机酸酐类化合物等^[23]。综合以上所有单体，根据高分子增长链末端与金属阳离子（反离子）相对应的不同原子的特点，阴离子型聚合物主要可以分成下列4类^[24]



这是一种高分子链末端为负碳离子与金属正离子（阳离子）结合的高聚物。这个类别最大，属于这类的高聚物有聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯以及相应的同类共聚物。有关这类高聚物的相应单体，不言而喻，也属于双键烯烃的同一大类。

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{B} : (\text{t-BuO}^-) \longrightarrow \text{B}-\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longrightarrow$$

表1—2 碱金属的电负性及其离子半径

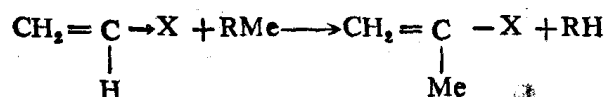
碱金属原子		Li	Na	K	Rb	Cs
电负性		1	0.9	0.8	0.8	0.7
离子半径 (10^{-10}m)	Pauling值	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
	Gourary-Adrian值	0.94	1.17	1.49	1.63	1.86

表1—3 阴离子型聚合的主要单体

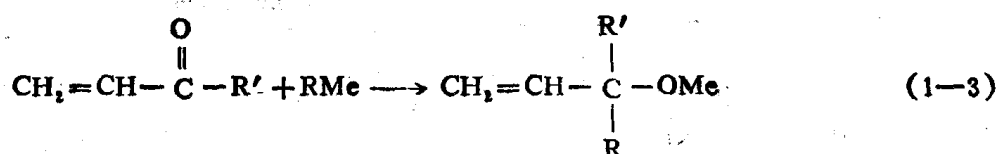
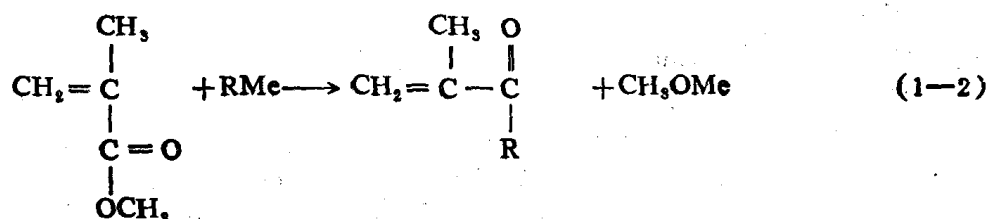
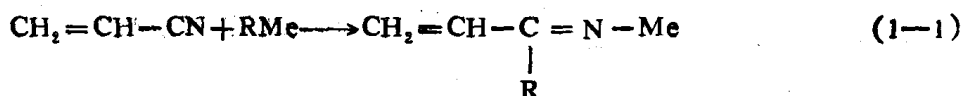
第一类	第二类	第三类
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NR}_2$ $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CN} \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CN}$ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}$  $\text{CH}_2=\text{CH}$  $\text{CH}_2=\text{CH}$  $\text{CH}_2=\text{CH}$  $\text{CH}_2=\text{CH}$  	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{O}$ $\text{C}_n\text{H}_{7n+1}\text{CH}=\text{O}$ $(n' = 0, 1, 2, 3)$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ $\text{RCH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}_2$ $(\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$ $\text{R}-\underset{\text{S}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ $(\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$ CH_2-CH_2 CH_2-S $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$  $\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_x$ $(x = 3, 4)$ $(\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5)$ $(\text{CH}_2)_5 \begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \end{array}$

9

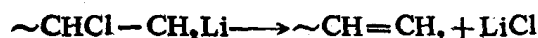
因有3点, 其一是, 极性基团使单体 α -氢原子活化, 即提高其酸值, 从而易与引发剂发生取代反应



其二是, 单体之极性基团直接与引发剂RMe相互作用



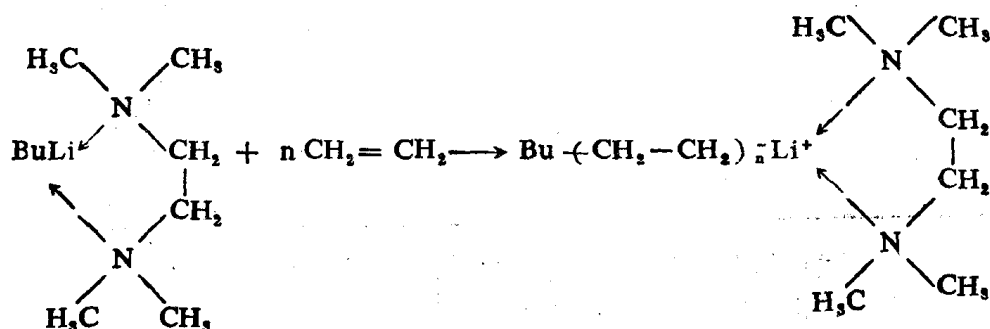
其三是, 在聚合过程中产生增长链的动力学断裂反应



第二类单体比较倾向于阴离子型聚合, 人们对它研究得最多, 主要是苯乙烯、丁二烯及异戊二烯3种。前面提到的商品Kraton (或称Cariflex TR)、Solprene等, 正是由这3种单体分别作为原料的。这类单体不论从实用价值还是理论研究意义来说, 都占有首要地位。

第三类单体则大部分为带一个杂原子(氧、硫、氮、硅)的环状有机物, 它们既能进行阴离子型聚合, 也能参与阳离子型聚合, 但反应大多数比较缓和。例如 α -甲基苯乙烯(α -mS), 由于含有推电子基团 CH_3 及其空间位阻的缘故, 所以主要倾向于阳离子型聚合, 而进行阴离子型聚合的速度甚慢。其他含多杂原子的环状单体能参与阴离子型聚合的, 因为原料来源不多, 研究得相对较少, 这里不予讨论。

应该指出, 随着科学研究的不断深入, 能够参与阴离子型聚合的单体与日俱增。例如, 原来认为以乙烯为单体, 用丁基锂为引发剂, 难以通过此种聚合以制取高分子量聚乙烯。然而, 目前凭借四甲基乙二胺(TMEDA)为活化剂, 在一定温度和压力下, 可以制得分子量为140 000的聚乙烯, 且其结晶度 $>90\%$ ^[33, 34]。其反应可用下列形式表示

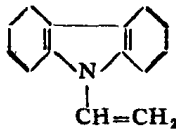
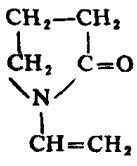
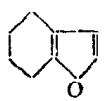
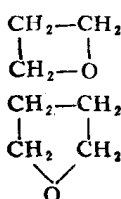
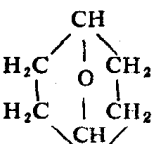
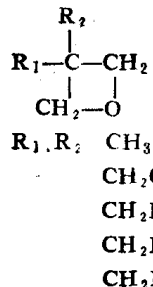


显然, 这里丁基锂由于TMEDA的络合作用, 使C-Li产生极化, 从而在很大程度上提高

了引发剂的活性，在必要的温度和压力下，就能使乙烯单体顺利聚合。

综上所述，若单体中存在吸电子基团，则它有利于阴离子型聚合反应；强吸电子基团的单体只能参与阴离子型聚合，而不会发生阳离子型聚合反应。从这里不难得出相反的结论，即推电子基团（或称给电子基团）的单体，无疑适合进行阳离子型聚合，而对阴离子型聚合不利，如对-甲基苯乙烯、对-甲氧基苯乙烯、对-二甲氨基苯乙烯等就是很好的例子^[35]。此外，根据报道，在表1—4中列出了到目前为止，只能参与阳离子型聚合的某些单体。

表1—4 只能参与阳离子型聚合的某些单体^(1, 32)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ $\text{R}_1\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_2$ $(\text{R}_1, \text{R}_2 \text{——烷基})$    	   	CH_2-CH_2 NH $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ NH CH_2-CH_2 N CH_3
--	---	--

总之，进行阴离子型聚合的单体，必须满足的条件是：

此单体能形成相对比较稳定的阴离子，如 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}^-$ ；



由单体形成的阴离子能进一步参加增长反应，而不能象1, 1-二苯基乙烯（1,1-DPE）那样，只能被引发而不能自聚；

单体不能包含有受阴离子攻击的反应性基团或原子（如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 中的 $-\text{COOH}$ ）；

单体所形成的阴离子，不会很快异构化成为不活泼的稳定形式。如异戊二烯或苯乙烯单体形成的聚合物，在一定条件下异构化为不活泼的锂盐（参阅第二章中“终止反应”一节）。

第四节 阴离子型聚合反应的特点

20多年来，高分子科学工作者的主要兴趣已经有了根本的改变，由原来的自由基聚合反应逐渐转向离子型聚合。事实上，此种聚合反应与缩合聚合和自由基聚合都不同。阴离子型聚合作为离子型聚合的一部分，情况亦不例外。

一、开环聚合

前面已经谈到了参与阴离子型聚合的环状化合物，如环氧、环硫化合物，内酯和内酰胺化合物，以及环硅氧烷和N-羧基酸酐等单体^[28]。到目前为止，大量实验证明，用阴离子型聚合方法，它揭示了大部分此类单体开环聚合的可能性，而自由基聚合则至今尚无成功的报道。

二、定向聚合

自从50年代中期齐格勒-纳塔型催化剂被发现以后，定向聚合取得了重大进展，它为高分子三大合成材料的工业化生产作出了卓越的贡献。然而，近年来随着阴离子型聚合所获得的光辉成就，已经动摇了配位阴离子定向聚合的垄断地位，这是因为阴离子型聚合同样具有类似的作用。兹分别举例说明。

1. 单烯烃类

(1) 如以RLi为引发剂，苯乙烯为单体，用非极性溶剂（甲苯），在有LiOH存在下，-30℃低温聚合，可得全同型聚苯乙烯；无LiOH时，则得间同型。显然，它们与无规聚苯乙烯相比，具有不同的物理性能^[36]。

(2) 在上述类似条件下，以甲基丙烯酸甲酯为单体，用C₆H₅MgBr为引发剂，可得全同型PMMA；如果在极性溶剂中，以Li系为引发剂，低温聚合得间同型结构^[37~39]。其聚合工艺条件及所得聚合物的微观结构见表1—5。

表1—5 甲基丙烯酸甲酯的聚合条件及产物结构^[27]

引发剂体系	溶 剂	温 度 (℃)	聚 合 物 构 型 (%)		
			全 同	间 同	无 规
联苯-锂	DME	-70	0	97	3
丁基锂	甲苯	0	81	5	14
	THF	0	31	37	32
C ₆ H ₅ MgBr	甲苯	30	99	0	1
LiAlH ₄	甲苯	-70	99		
自由基聚合		60	6	58	36

2. 双烯烃类

(1) 例如以RLi为引发剂，异戊二烯为单体，在非极性溶剂中室温以上聚合，可得高顺-1, 4结构的弹性体（92~94%），与天然橡胶的结构和性能十分类似^[39]。

(2) 用同样的引发剂，以丁二烯为单体，在烃类溶剂中聚合，可得低顺丁橡胶。如果在聚合体系中添加某些强极性物质，如乙二醇二甲醚，可获得高1, 2结构的聚丁二烯。此外，若添加中等极性的THF等，则可以控制合成乙烯基含量在35~55%的中乙烯基聚丁二烯橡胶^[21]。

(3) 以BuLi为引发剂，2, 3-DMB为单体，用正己烷为溶剂，在30℃聚合，可得70%反-1, 4结构产物；如果在80℃聚合，则得94%高反-1, 4含量的聚合物^[40]。

三、交替共聚

用路易斯酸进行交替共聚，可以打破过去两种单体的竞聚率必须等于或接近零的界限，扩大了单体间的组合范围；同样，用Li系引发剂可以组织某些单体之间的阴离子型交替共聚