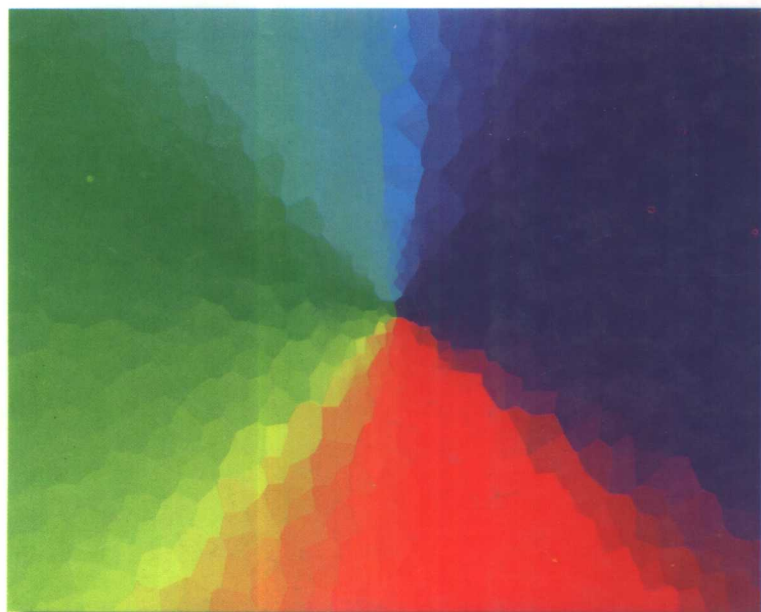


活性聚合

张洪敏 侯元雪 编著



中国石化出版社

活性聚合

张洪敏 侯元雪 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书总结了国内外近 15 年来活性聚合法开发与发展的最新成就。首章概述了活性聚合的发现、发展及其特点,以后各章对阳离子、阴离子、基团转移、羟醛基团转移、易位活性聚合,以及铜系金属有机络合物、金属-卟啉络合体系引发的活性聚合及不死聚合等进行了全面的论述。对每一活性聚合方法均详细介绍了其发展、聚合机理、活性聚合条件的控制,及其在高分子的分子设计和新型聚合物合成中的应用等。

本书可作为高等院校相关专业研究生教学参考书,也可供高分子专业的教师、科研人员及高年级学生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

活性聚合/张洪敏,侯元雪编著. - 北京:中国石化出版社, 1997

ISBN 7-80043-653-5

I. 活… II. ①张…②侯… III. 活性聚合-化学工艺-科技成果 IV. TQ316.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 16498 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 大 32 开本 14 印张 376 千字 印 1-3000

1998 年 1 月第 1 版 1998 年 1 月第 1 次印刷

定价:22.00 元

前 言

Szwarc 于 1956 年确立了活性阴离子聚合和活性聚合物的概念后, 虽然这一活性聚合法发展迅速, 但直至 70 年代末、80 年代初的大约 25 年中, 并未开发出其他新的活性聚合法。正是在此期间, 随着阴离子聚合的理论及应用的不断发展, 人们逐渐认识到了活性聚合的优越性, 即在控制聚合物的一次结构上是一般聚合方法无法比拟的。因此, 从 70 年代末、80 年代初开始, 人们一边致力于将一些传统的聚合方法(自由基、阳离子、配位、易位等)活性化, 同时研究开发出了多种新的活性聚合法(如基团转移、羟醛基团转移、镧系金属络合物引发的活性聚合及金属-卟啉络合体系引发的活性聚合及不死聚合)。各种活性聚合方法既有相似之处, 又各具特色, 均具有重要的理论研究价值和应用前景。因此, 活性聚合被誉为高分子化学的第三个迅速发展阶段。

活性聚合最突出的特点是能够控制聚合物的一次结构。由于不存在链的转移和终止等副反应, 因此在聚合物的分子设计中, 活性聚合为最有效、最方便的方法。通过活性聚合, 可以有效地控制所得聚合物的分子量、分子量分布、端基结构、侧基结构、单体的排列顺序及某些聚合物的立构规整性等, 还可通过分子设计而合成多种多样的、具有特定性能(或功能)的多组分共聚物及具有特殊几何形状模型聚合物等。这也正是活性聚合法能得以迅速发展的原因所在。

到目前为止, 国内尚没有全面总结各种活性聚合法的专著出版。作者在总结国内外近 15 年来活性聚合法的开发及研究成果的基础上, 结合自己的研究工作编著成此书奉献给读者, 以期使

大家对活性聚合有一个较全面、细致的了解。但活性聚合的发展十分迅速，成果异常之多，将其全部收入此书是不现实的。另外，在其他参考书中已有的内容，在此尽量不再重复。敬请广大读者对书中错误和疏忽之处给予批评指正。

本书承蒙北京化工大学焦书科教授审阅，在此表示衷心的感谢。另外，程翀、徐日炜等同志在本书的誊清过程中给予了大力协作，在此一并表示感谢！

编著者 1996 年 1 月

目 录

第一章 概论	(1)
1.1 高分子科学发展简史	(1)
1.1.1 萌芽	(1)
1.1.2 诞生	(2)
1.1.3 发展	(4)
1.1.4 展望	(5)
1.2 活性聚合及活性聚合物的诞生	(5)
1.3 活性聚合法的发展	(8)
1.3.1 活性阴离子聚合的发展	(8)
1.3.2 其他活性聚合法的开发	(10)
1.4 活性聚合的基本概念	(11)
1.5 活性聚合的特点	(14)
1.5.1 分子量及分子量分布	(14)
1.5.2 侧基	(15)
1.5.3 末端基	(15)
1.5.4 聚合物的立构规整性	(19)
1.5.5 嵌段共聚物的合成	(19)
1.5.6 模型聚合物的合成	(21)
参考文献	(22)
第二章 活性阳离子聚合	(25)
2.1 活性阳离子聚合开发背景	(25)
2.2 活性阳离子聚合的开发	(27)
2.2.1 用反离子使碳阳离子安定化	(27)
2.2.2 添加弱碱使碳阳离子安定化	(31)
2.3 反离子的亲核性及其对活性阳离子聚合的影响	(35)
2.3.1 不同酸根离子的影响	(35)

2.3.2	不同活化剂(金属卤化物)的影响	(38)
2.3.3	添加盐的影响	(41)
2.4	单体结构对活性聚合的影响	(45)
2.4.1	对甲基苯乙烯	(46)
2.4.2	对甲氧基苯乙烯及对叔丁氧基苯乙烯	(47)
2.4.3	<i>N</i> -乙烯基咪唑	(48)
2.4.4	异丁烯	(49)
2.5	苯乙烯、 α -甲基苯乙烯的活性阳离子聚合	(50)
2.5.1	苯乙烯	(50)
2.5.2	α -甲基苯乙烯	(59)
2.6	活性阳离子聚合在聚合物合成中的应用	(65)
2.6.1	带有各种不同侧基的单分散聚合物	(65)
2.6.2	带有特定端基的聚合物	(70)
2.6.3	大单体	(76)
2.6.4	嵌段共聚物	(79)
2.6.5	接枝共聚物	(85)
2.6.6	星状共聚物	(86)
2.6.7	环状聚合物	(96)
	参考文献	(97)
第三章	活性阴离子聚合	(103)
3.1	活性阴离子聚合的特点	(103)
3.2	活性阴离子聚合实施方法	(104)
3.2.1	试剂的精制	(104)
3.2.2	常用引发剂	(106)
3.2.3	实验操作	(108)
3.3	极性单体的活性阴离子聚合	(117)
3.3.1	极性单体的精制	(118)
3.3.2	极性单体活性阴离子聚合条件	(119)
3.3.3	立构规整性聚合	(130)
3.3.4	不对称聚合	(137)
3.3.5	丙烯酸酯及2-丁烯酸酯的阴离子聚合	(143)
3.4	侧基官能性聚合物	(148)

3.4.1	保护性基团阴离子聚合法	(148)
3.4.2	双官能性单体选择性聚合法	(166)
3.5	端基官能性聚合物	(171)
3.5.1	终止剂法	(171)
3.5.2	引发剂法	(177)
3.6	多组分共聚物及模型聚合物的分子设计	(180)
3.6.1	嵌段共聚物	(180)
3.6.2	接枝共聚物	(186)
3.6.3	星状聚合物	(190)
3.6.4	环状聚合物	(195)
	参考文献	(198)
第四章	基团转移聚合	(206)
4.1	引言	(206)
4.2	活性中心结构及聚合机理	(207)
4.2.1	活性中心结构	(207)
4.2.2	聚合机理	(208)
4.3	影响 GTP 活性特征的因素	(211)
4.3.1	催化剂	(211)
4.3.2	引发剂	(215)
4.3.3	单体	(218)
4.3.4	聚合条件	(223)
4.4	GTP 在聚合物合成中的应用	(223)
4.4.1	端基官能性聚合物	(223)
4.4.2	侧基官能性聚合物	(228)
4.4.3	共聚物	(228)
4.4.4	梳状、接枝及星状聚合物	(233)
4.4.5	不同立构规整性聚合物	(235)
4.5	功能性高分子的分子设计	(236)
4.5.1	生理活性高分子载体	(236)
4.5.2	高分子-抗体复合型药物载体	(239)
4.5.3	功能性共聚物	(244)
	参考文献	(245)

第五章 羟醛基团转移聚合	(248)
5.1 引言	(248)
5.2 聚合机理	(250)
5.3 影响 Aldol-GTP 过程的因素	(251)
5.3.1 催化剂	(251)
5.3.2 引发剂	(252)
5.3.3 单体	(254)
5.3.4 溶剂及聚合温度	(255)
5.4 Aldol-GTP 法在合成新型聚合物中的应用	(255)
5.4.1 嵌段共聚物	(255)
5.4.2 梳状共聚物	(259)
5.4.3 星状聚合物	(260)
5.5 Aldol-GTP 与阳离子聚合的比较	(261)
参考文献	(263)
第六章 铜系金属有机络合物引发的活性聚合	(264)
6.1 引言	(264)
6.2 活性聚合特征及聚合机理	(265)
6.2.1 活性聚合特征	(265)
6.2.2 活性中心稳定性	(267)
6.2.3 聚合机理	(268)
6.3 引发剂对聚合反应的影响	(271)
6.3.1 三价中心金属离子络合引发体系	(271)
6.3.2 二价中心金属离子络合引发体系	(274)
6.3.3 配位体的影响	(274)
6.4 单体的选择性	(275)
6.4.1 甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯	(275)
6.4.2 内酯	(277)
6.4.3 烯类单体	(279)
6.5 共聚合	(280)
6.5.1 甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯之间的共聚合	(280)
6.5.2 甲基丙烯酸酯与内酯的嵌段共聚	(282)
6.5.3 乙烯与极性单体的共聚	(283)

参考文献	(286)
第七章 活性易位聚合	(290)
7.1 引言	(290)
7.2 聚合机理	(292)
7.3 催化剂及其分子设计	(294)
7.3.1 Mo、W 或 Re 作为中心金属离子	(294)
7.3.2 Ta 作为中心金属离子	(297)
7.3.3 Ti 作为中心金属离子	(297)
7.4 开环易位聚合	(299)
7.4.1 单体结构的影响	(299)
7.4.2 活性易位聚合体系	(302)
7.4.3 官能性聚合物的合成	(310)
7.4.4 星状聚合物	(314)
7.4.5 可控性链转移反应	(316)
7.5 炔类及非环二烯的易位聚合	(317)
7.5.1 非环二烯	(317)
7.5.2 炔类	(321)
7.5.3 其他易位聚合	(326)
7.6 易位聚合的应用	(326)
7.6.1 导电高分子	(326)
7.6.2 工业化产品	(330)
参考文献	(331)
第八章 金属-卟啉络合体系引发的活性聚合及不死聚合	(336)
8.1 引言	(336)
8.2 聚合体系和聚合条件	(338)
8.2.1 引发体系的开发	(338)
8.2.2 引发体系的组成	(339)
8.2.3 单体种类	(341)
8.2.4 聚合条件	(342)
8.3 金属-卟啉络合体系引发的活性聚合	(343)
8.3.1 环氧烷及环硫烷	(343)
8.3.2 内酯	(348)

8.3.3	α, β - 不饱和酯	(356)
8.3.4	活性交替共聚	(358)
8.4	高速活性聚合	(362)
8.4.1	高速活性聚合开发背景	(362)
8.4.2	高速活性聚合体系	(364)
8.4.3	高速活性聚合原理	(372)
8.5	金属-卟啉络合体系引发的不死聚合	(375)
8.5.1	基本概念和聚合机理	(375)
8.5.2	不死聚合的特点及与其他活性聚合的区别	(378)
8.5.3	不死聚合体系	(381)
8.6	金属-卟啉络合体系引发聚合反应的分子设计	(387)
8.6.1	嵌段共聚物	(387)
8.6.2	端基官能性聚合物及星状聚合物的合成	(391)
	参考文献	(394)
第九章	其他活性聚合法	(397)
9.1	引言	(397)
9.2	活性自由基聚合	(397)
9.2.1	自由基寿命及活性聚合开发背景	(397)
9.2.2	iniferter 的概念及活性自由基聚合机理	(399)
9.2.3	光活化型 iniferter 活性聚合体系	(403)
9.2.4	iniferter 法的分子设计	(410)
9.3	活性配位聚合	(413)
9.3.1	丙烯的活性聚合	(414)
9.3.2	活性 PP 末端结构及聚合机理	(418)
9.3.3	活性 PP 的反应性	(421)
9.3.4	嵌段共聚物的合成	(425)
9.4	活性聚合法之间的相互结合与转换	(429)
	参考文献	(434)

第一章 概 论

1.1 高分子科学发展简史

对某一科学分支的诞生和发展进行历史回顾,不仅有助于理解、判断这一科学分支的本质,也有助于预见其将来。为了更好地了解活性聚合在高分子科学中的地位,有必要首先对高分子科学的发展史作一简要回顾。

1.1.1 萌芽

高分子物质从古代开始便作为动植物的基本成分而存在着,现在我们则将高分子物质作为食品、衣类、居所等而利用。随着时代的发展,人类不断开发出各种新的加工技术,从而成功地制造出了当今的纤维、塑料、橡胶等材料。天然物质的人工改性和人工合成新材料的尝试是从 19 世纪中叶开始的。而聚合物这一概念的出现则在 1930 年以后,至今不过几十年。但就聚合物这一名词本身,1833 年 Berzelius 最初用过,但与当今的概念不相一致。

1845 年,Shönbein 用棉质围裙擦去撒在床上的混合酸,然后欲将其挂在火炉上方烘干,但围裙很快便消失了。他由此而得到启示,从而合成了硝化纤维素。1868 年,Hyatt 则为了争得所谓“用象牙以外的物质制作台球”比赛的奖金,将纤维素部分硝化得低氮硝化棉(焦木素或火棉),然后与樟脑混合而发明了赛璐珞。Bakeland 将从煤焦油得到的苯酚与煤或木材燃烧后烟中的甲醛反应,于 1907 年合成了从天然物质而得不到的透明、坚硬的琥珀状树脂。发明者 Bakeland 称该树脂为 Bakelite。以上便是塑料的萌芽阶段。

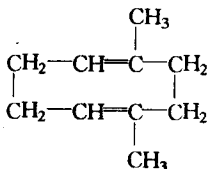
1884 年, Chardonnet 成功地将硝化纤维素溶液(火棉胶)从一细口挤出, 制成了最早的人造丝(rayon)。另外, Schweizer 于 1857 年将硝化棉用氧化铜的氨溶液溶解, 为再生纤维(本伯格铜氨人造丝)的问世奠定了基础。之后, Cross、Bevan、Beadll 等于 1891 年发明了粘胶人造丝。

1839 年, Goodyear 不慎将橡胶胶乳与硫磺的混合物撒在了火炉上, 发现橡胶出现了硬化现象。由此得到启迪而发明了橡胶硫化法。直至如今, 轮胎以及其他弹性体的制造大多沿用这一方法。之后进一步发现, 橡胶中掺入百分之几十的硫磺并加热, 可得黑而硬的胶块。因其美丽的光泽与印度产煤炭(ebony)相似, 所以被命名为 ebonite(硬质橡胶), 并作为优良的绝缘材料而被利用。

可见, 从 19 世纪中叶开始, 人们已开始利用化学手段对高分子进行改性与合成, 并使其成为生活中有用的材料, 也就是说, 此时高分子已在化学工作者的手中, 但却不清楚它究竟是什么样的物质。进入 20 世纪后, 人们才着重于其结构的探讨。

1.1.2 诞生

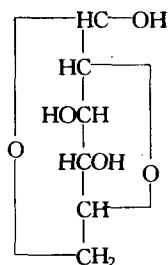
1890 年至 1900 年期间, 人们试图测定纤维素、淀粉、橡胶等的分子量[●], 主要想了解是否是由于分子间力的作用而相互缔合在一起。1894 年, Fisher 阐述了纤维素、淀粉的高分子性质, 但否认了它们为分子量达数万的大分子的可能性。1904 年, Harries 设想了异戊二烯橡胶的环状结构(I - 1):



I - 1

● 根据 GB 3102.8 - 93, “分子量” 应称为 “相对分子质量”。

同年, Green 也提出了纤维素的低分子结构 (I - 2):



I - 2

当时认为只不过是这些分子的缔合体而已。1907 年 Ostwald 根据 Graham 用半透膜法来区别结晶与胶体的实验, 提出了“并非物质自身的差异、而是状态的差异”的观点, 并承认了大分子量的真胶体 (eukolloid: 一个分子便可形成胶体的物质, 即今天的高分子)。经历了上述过程后, 在 1926 年召开的 Düsseldorf 学会上, Staudinger 终于提出了高分子学说。

Staudinger 将从苯乙烯合成的聚苯乙烯加氢变为聚乙烯基环己烷, 用粘度法测定其加氢前后的聚合度并进行比较, 发现聚合度并无差异。即苯环中双键的分子间力用加氢法消除后, 其聚合度并未下降, 说明苯乙烯分子之间并非通过分子间力结合在一起, 而是形成了共价键化合物。Staudinger 由此而首次证实了高分子量物质的存在。但在当时的学会上, Hess、Bergmann、Mark 等大学者全部主张低分子学说, 与 Staudinger 截然对立, 学会上只其一人坚持高分子学说而未让步。然而, 1930 年在 Frankfurt 召开的胶体学会上, 与 1926 年的学会相反, 坚持低分子学说者则只剩 Hess 一人, 其他人全部承认了高分子学说, 争论的焦点变为聚合度为 10^3 还是 10^4 上。此后, 从纤维素的分解物中得到了纤维丙糖、四糖类、六糖类等, 进一步证实了高分子学说的正确性, 高分子的概念得以确立。Staudinger 因确立了高分子的概念而获得 Nobel 奖。

1.1.3 发展

Carothers 做了大量关于缩合聚合的研究工作，于 1931 年和 1934 年分别合成了氯丁橡胶和尼龙 66，并成功地进行了纤维纺丝。尼龙 66 于 1938 年实现工业化，当时报道该纤维“由煤、水、空气而合成，细若蚕丝，坚如钢铁”，开创了缩合聚合法合成高分子的先例。1939 年，樱田一郎首次发表了维尼纶合成纤维（聚乙烯醇纤维）的制造方法。Whinfield 与 Dickson 从 Carothers 的论文得到启示，从而于 1940 年合成了聚酯纤维——特丽纶（Terylene，聚对苯二甲酸乙二醇酯）。

1940 年，神原周发表了腈纶混酸纺丝法，1942 年 Rein 发现了溶剂 N, N -二甲基甲酰胺，同年实现了腈纶的工业化。

自 1933 年 Fawcett 与 Gibson 发现利用高压反应合成聚乙烯的方法后，人们采用连锁聚合法制造合成树脂，进行了大量的研究与开发。1953 年 Ziegler 发现了具有划时代意义的有机金属催化剂，在低压下便可合成聚乙烯，从而为通用塑料的生产奠定了基础。不久，1955 年 Natta 由 Ziegler 的催化剂得到启示，成功地进行了聚丙烯的立构规整性聚合。由此合成的聚乙烯、聚丙烯两大树脂成为后来塑料工业发展的基础。Ziegler 与 Natta 因此而获得 Nobel 奖。

至于橡胶工业，虽在制造合成橡胶方面进行了许多尝试，如 Buna-S、GR 橡胶等，但具有类似于天然橡胶的顺式(cis)结构的合成橡胶迟迟未能工业化。直到 Ziegler-Natta 新的立构规整性聚合催化剂问世后，才合成了顺式聚异戊二烯、顺式聚丁二烯，并作为有规立构橡胶而工业化。

与高分子工业相呼应，高分子科学迅速发展。30 年代确立了自由基聚合原理，各种连锁聚合及缩合聚合法相继出现，多种多样的聚合物被开发出来。特别是 Ziegler 催化剂的问世，高分子中引入了立体化学，开拓了控制聚合物立体结构的研究领域。在高分子的结构与物性方面，在进一步确立 Staudinger 提出的高

分子概念的同时，逐渐发现并提出了不同于低分子的结构与物性关系的基本问题，而且这种关系越来越明朗。对于链状分子的形态、弹性、溶液物性、橡胶弹性、粘弹性流变、结晶结构、结晶形态等方面，在 60 年代虽仍有较多问题尚待解决，但高分子的结构与物性理论基本趋于成熟。1976 年，为高分子科学系统化做出巨大贡献的 Flory 获得 Nobel 奖。

1.1.4 展望

1960 年前后开始了生物高分子及功能性高分子的研究工作。为探讨生物高分子的反应机理而大力着眼于蛋白质的合成及酵素反应的研究。1963 年 Merrifield 利用高分子作载体成功地进行了蛋白质的固相合成。另外，开发了部分核酸的合成法，通过遗传因子组合替换操作向 DNA 中导入人工遗传因子的方法，使合成新的蛋白质的可能性大大增加。

在以高分子的精细化为目的的研究中，性能优良的功能性材料的研究开发，如电性能（导电性、压电性、焦电性等）、光性能、耐热性、耐药性、能量转换性能等，吸引了大量研究工作者。这些研究工作与金属、新陶瓷、生物体等材料科学之间在异常广阔的边缘领域中有着紧密的联系。伴随新概念的创立，正在开拓比原子、分子水平更加精密的科学领域。

高分子工业方面，随着通用材料的大量生产与大量消费而带来的废物处理已成为社会问题。因此，高分子材料的再生利用成为重大的研究课题。从现在开始，高分子科学应积极解决这一课题，为创造良好的生活环境做出贡献，也只有如此，才能保证高分子科学本身的未来发展。

1.2 活性聚合及活性聚合物的诞生

首例活性阴离子聚合是由 Michall Szwarc 研究开发的。他虽然只是确立了阴离子聚合法，但其指导思想为后来其他活性聚合

法的研究开发奠定了基础。Szwarc 作为活性聚合的创始人功绩卓著。

Szwarc 关于活性聚合的最初报道^[1,2] 见于 1956 年。由 1.1 中所述可见, 50 年代高分子科学已处于蓬勃发展阶段。在此之前已经有人用阴离子聚合法合成聚合物, 如 1877 年 Wurtz^[3] 发现环氧乙烷在碱的引发下可开环聚合生成高分子化合物。1914 年报道了用金属钠引发丁二烯、异戊二烯及苯乙烯的聚合^[4]。之后, Ziegler^[5] 于 1929 年用有机碱金属 RMe 使丁二烯聚合。1930 年发表了用碱金属 Li 使 2,3-二甲基二丁烯聚合的文章^[6]。Ellis 于 1940 年用 $n\text{-BuLi}$ 引发乙烯低压聚合而获得美国专利^[7]。环酰胺在碱性催化剂作用下的聚合发现于 1948 年^[8]。但在 1950 年以前无人提出过阴离子型聚合的概念。直至 1956 年, Szwarc 根据苯乙烯聚合实验结果, 首次证实并明确提出了阴离子型无终止、无链转移聚合反应, 即活性聚合 (Living Polymerization) 的概念。因为所得聚合物在所有单体全部耗尽后仍具有

活性, 加入新单体后还可继续聚合, 因此 Szwarc 同时提出了所谓活性聚合物 (Living Polymer) 的概念。这是一具有划时代意义、并引起高分子化学工作者高度重视和广泛关注的研究成果。

Szwarc 在第一例活性阴离子聚合实验中所用装置示于图 1-1。B、C 中装有苯乙烯的 THF 溶液, D 中为 THF, E 中是萘钠的 THF 溶液。首先将装置内抽真空至 $1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 在保持该压力下打碎 D、E 的可

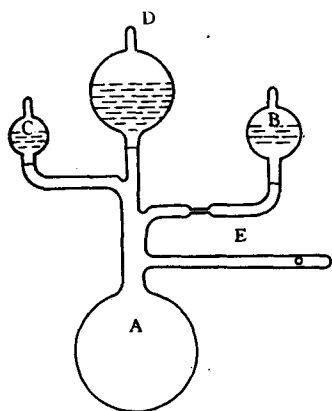


图 1-1 苯乙烯高真空
阴离子聚合装置

碎性封口, 将 THF 及萘钠的 THF 溶液转移至 A 中, 此时体系颇