

GHC

高分子化学丛书

离子型聚合

应圣康 郭少华 等著

化学工业出版社

高分子化学丛书

离子型聚合

应圣康 郭少华 等著

内 容 提 要

本书分三篇。第一篇离子聚合基础, 详细介绍离子聚合的基础知识和实验方法; 第二篇阴离子聚合, 先介绍极性溶剂中阴离子聚合理论, 然后以著者自己的研究成果、经验和体会为主, 系统地阐述非极性溶剂中不同阴离子聚合活性种存在下的聚合动力学、热力学及共聚合反应规律以及探索这些规律的方法; 第三篇阳离子聚合, 在前二篇基础上介绍阳离子聚合的基本问题及其有别于阴离子聚合的动力学规律。

本书对不同学派的研究成果、学术观点、研究思路进行了较为全面的概括、比较和评述, 以期读者不仅对离子聚合这一领域的发展过程、研究成果及尚需解决的问题有较全面的了解, 且能从不同学派的研究思路、学术观点的比较中, 掌握分析问题和解决问题的方法。

本书供高等学校有关专业的教师、研究生和高年级学生阅读, 也可供从事高分子聚合理论研究和应用研究以及从事离子聚合工业生产的科技人员参考。

高分子化学丛书

离 子 型 聚 合

应圣康 郭少华 等著

责任编辑: 刘师学

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张12 $\frac{1}{2}$ 字数330千字
1988年12月北京第1版1988年12月北京第1次印刷

印数 1—1,000

ISBN 7-5025-0111/8TQ·73

定 价4.50元

出版说明

近年来，高分子科学与工艺发展很快，从事高分子合成的广大科技人员和有关高等院校师生，都迫切需要在普及的基础上进一步得到提高。为此，我们特组织有关院校、科研单位和工厂的专家、学者编写了《高分子化学丛书》，分为自由基聚合，离子型聚合，定向聚合，共聚合原理，嵌段、交替、接枝共聚合，开环聚合，本体聚合，悬浮聚合，乳液聚合，缩合聚合等册陆续出版。

本套丛书是在普及基础上侧重提高的读物。内容上力求理论联系实际，深入浅出；取材上，尽可能反映近年来国外科技成就，同时也尽量吸收国内已取得的成果。

本套丛书可作为高等学校有关专业的教学参考书，也可作为研究生的教材以及供从事高分子合成的科技人员参考。

化学工业出版社

前 言

聚合反应属连锁反应，它由链引发、链增长、链转移、链支化和链终止等基元反应所组成。链增长反应是形成高分子活性链的主要反应。其增长速率常数 k_{ti} 由高分子活性链 i 的结构和单体 i 的性质所决定。聚合反应按高分子活性链端的电子数(2,1,0)来区分,有阴离子、自由基和阳离子三大类,但聚合链端活性种上的电子云分布与它本身的结构(如取代基)和外界条件(如溶剂的极性、催化剂性质、络合试剂存在与否等)有关,也就是说,活性种本身应该是一个连续谱,所以在经典的自由基和阴、阳离子活性种之间的空间,已经和必将被不断发现的新的聚合类型所填补。

离子聚合应该包括阴离子聚合、阳离子聚合、开环聚合、定向聚合,以及近年来发现的基团转移聚合(G.T.P.)。按化工出版社的“高分子丛书”编写计划,定向聚合和开环聚合另有专书介绍,所以本书只限于讨论由碳阴离子和碳阳离子参与的离子聚合。

在所谓“知识激增”的时代,不可能、也无必要在一本字数有限的著作中介绍离子聚合的全部知识和理论上的成就。作为一本供高分子专业高年级学生参考、特别是为研究生选课使用而撰写的专著,除了介绍一些必要的基础理论和知识外,我们始终将重点围绕着聚合活性种的鉴别、动力学数据的处理和反应历程的描述等方面进行讨论。乍看起来,这样做似乎有理论脱离实践之嫌!但“不入虎穴,焉得虎子?”社会上对基础理论研究的偏见以及高等学校中以传授知识为主、忽视智能培养的陈旧的教育思想,恐怕是我国科学技术不能迅速发展的原因之一。本书的构想是企图由浅入深、由简单到复杂,逐步揭示出离子聚合体系的本质,最后达到能够掌握高分子设计技能和解决实际工业生产问题的目的。突出的例子是第七章末的溶液“元规”丁苯橡胶的分子设计框图。读者只有在消化第三

章到第七章的全部内容后,才有可能理解这个框图的真谛。

自从1978年以来,著者应圣康先后在大连工学院化工系和华东化工学院高分子材料系为教师进修班和研究生开设的“高分子化学选论”和“离子聚合”等课程。本书是以上述课程讲授内容为基础,由学生兼同事郭少华同志整理而成的。

在78年以前,离子聚合理论研究在国内还属空白,是禁区。当时有些同行认为离子聚合理论研究过于“娇气”,实验条件学术太高,有“谈虎色变”之感。78年4月开始,由著者应圣康的学生张洪金副教授带动下,在蹇锡高、刘炼等同志协助下,克服重重困难,花了一年半时间,建立了全部在高真空($10^{-5}\sim 10^{-6}$ mmHg)体系下操作的动力学研究设备,为以后的研究工作顺利开展创造了必要条件。陈伟洁副教授总结了这方面的经验,为本书撰写了第二章——离子聚合研究方法,对上述几位同志艰辛的劳动和坚韧不拔的精神,著者愿借此机会表示衷心的感谢和敬意。

第三篇的第九、十两章由张慰盛副教授负责撰写。

在早期的阴离子聚合研究工作和研究生培养方面,得到大连工学院余丰年教授、顾明初副教授、陈伟洁副教授和其他教师们的合作和支持,在此一并表示谢意。

离子聚合还是属于一门新兴的、发展的领域,特别是阳离子聚合理论,到目前为止还很不成熟,加以著者水平有限,书中错误的地方一定不少,尚希读者不吝予以指正。

应圣康 郭少华

1986.8. 于上海

目 录

第一篇 离子聚合基础

第 1 章 离子与离子对	1
1.1 离子及其溶剂化层	1
1.1.1 离子及其溶剂化的定义	1
1.1.2 溶剂化对离子性质的影响	2
1.1.3 溶剂化过程的热力学解释	2
1.2 离子对	4
1.2.1 离子对解离为自由离子的热力学	5
1.2.2 紧对和松对	7
1.3 离子对的缔合	9
1.3.1 有机锂的缔合状态	11
1.3.2 缔合对离子对活性的影响	13
1.3.3 缔合热力学	15
1.4 离子对的络合	17
1.4.1 络合离子对的种类	17
1.4.2 影响络合体结构的其它因素	22
1.4.3 络合过程热焓的测定	22
1.4.4 大分子络合平衡常数的求取	25
1.5 三重离子	28
1.6 离子对概念的局限性	29
1.7 碳阴离子	30
1.7.1 碳阴离子的结构	30
1.7.2 碳阴离子的稳定性	30
1.7.3 影响碳阴离子稳定性的因素	31
1.7.4 碳阴离子的制备	33
1.7.5 碳阴离子的反应	34
1.8 碳阳离子	35

1.8.1	碳阳离子的结构	35
1.8.2	碳阳离子的鉴别	36
1.8.3	碳阳离子的生成	38
1.8.4	碳阳离子的稳定性	40
1.8.5	碳阳离子稳定性的度量	41
1.8.6	碳阳离子的反应	43
	参考文献	44
第2章	离子聚合方法	46
2.1	高真空体系的实验技术	46
2.1.1	高真空实验装置及基本操作	46
2.1.2	溶剂的处理	49
2.1.3	单体的处理	50
2.1.4	引发剂的制备	54
2.1.5	聚合实验装置	61
2.2	小瓶聚合实验技术	62
2.2.1	氮气的净化	62
2.2.2	溶剂的处理	63
2.2.3	单体的处理	64
2.2.4	气体及液体中氧与水分分析	64
2.2.5	小瓶聚合实验操作	73
2.3	阴离子聚合动力学研究方法	73
2.3.1	膨胀计法	73
2.3.2	毛细管流动法	75
2.3.3	光谱法	77
2.3.4	电导法测自由离子的增长速率常数 (k_-)	80
	参考文献	86

第二篇 阴离子聚合

第3章	阴离子聚合概论	88
3.1	引言	88
3.2	阴离子聚合特征	89
3.3	引发反应	96
3.3.1	烷基金属化合物引发	96

3.3.2	用碱金属直接引发	101
3.3.3	用碱金属络合物引发	103
3.3.4	用“活性”高分子引发	104
3.3.5	用碱金属与醚类的“断裂”反应而引发	107
3.3.6	用Lewis碱引发	107
3.3.7	电化学引发	108
3.4	链增长反应	108
3.5	链转移反应	110
3.5.1	向溶剂转移	110
3.5.2	向单体转移	112
3.5.3	向大分子链的转移反应	113
3.6	活性聚合物链端的官能团化	113
3.6.1	羧基化反应	114
3.6.2	卤化反应	116
3.6.3	羟基化反应	116
3.6.4	胺基化反应	118
3.6.5	与氧或硫的终止反应	119
3.6.6	用活性聚合物制备带双键的“大单体”	119
3.7	嵌段与星形聚合物	120
3.7.1	嵌段聚合物的合成	120
3.7.2	星形聚合物的合成	122
3.8	链终止反应	123
3.8.1	与杂质的终止反应	123
3.8.2	活性聚合物链的异构化	123
	参考文献	125
第4章	极性溶剂中的阴离子聚合	128
4.1	仅由离子对参与的聚合	128
4.2	由离子对和自由离子共同参与的聚合	132
4.2.1	表观动力学研究的结果	133
4.2.2	K_D , k_- 及 $k_{\pm}$ 值的求得	136
4.2.3	温度对聚合速度的影响	139
4.3	仅由自由阴离子参与的聚合反应	145
4.4	二烯烃在极性溶剂中聚合	148

4.5 混合溶剂中的阴离子聚合	150
4.6 三重离子在阴离子聚合中的作用	152
4.7 聚合物碱土金属盐在极性溶剂中的增长反应	153
参考文献	157
第5章 非极性溶剂中的阴离子聚合	159
5.1 缔合体与单量体共存体系的聚合动力学	159
5.1.1 聚合速度对单体的反应级数	159
5.1.2 聚合速度对引发剂的反应级数	163
5.2 活性种的缔合度及其与动力学级数的关系	165
5.2.1 活性种的缔合度	165
5.2.2 缔合度与反应级数的关系	171
5.3 聚合物的微观结构及其形成机理	173
5.3.1 在非极性溶剂中影响聚二烯烃微观结构的因素	174
5.3.2 微观结构的形成机理	182
参考文献	188
第6章 络合添加剂存在下的阴离子聚合	190
6.1 络合添加剂存在下极性溶剂中阴离子聚合	190
6.2 分子内络合的离子对	197
6.3 络合添加剂存在下非极性溶剂中阴离子聚合	199
6.3.1 THF作络合添加剂	200
6.3.2 2G作络合添加剂	206
6.3.3 叔胺作络合添加剂	210
6.3.4 不同活性种对聚合物微观结构形成的贡献	215
参考文献	219
第7章 阴离子共聚合反应	221
7.1 非极性溶剂中阴离子共聚合	221
7.1.1 非极性溶剂中阴离子共聚单体的相对活性	221
7.1.2 共聚动力学及活性种之间的缔合	222
7.1.3 O'Driscoll与Kuntz理论的讨论	227
7.2 添加剂对阴离子共聚合的影响	230
7.2.1 醚类添加剂对丁苯共聚的影响	231
7.2.2 [添加剂] / [BuLi] 比值与丁苯共聚结构的关系 (^{13}C -NMR研究)	240

7.2.3 添加烷氧基金属化合物合成“无规”丁苯共聚物	252
7.3 丁苯橡胶的玻璃化温度及分子设计	259
参考文献	260
第8章 伴有解聚反应的阴离子聚合	262
8.1 伴有解聚反应的阴离子均聚	262
8.1.1 阴离子平衡聚合体系中平衡的种类	262
8.1.2 平衡单体浓度及其影响因素	263
8.1.3 平衡单体浓度与聚合度的关系	267
8.1.4 伴有解聚反应的阴离子聚合动力学和反应机理	271
8.2 伴有解聚反应的阴离子共聚合	278
参考文献	285

第三篇 阳离子聚合

第9章 阳离子聚合概述	287
9.1 阳离子聚合反应的发展简史	287
9.2 阳离子聚合反应机理	288
9.3 单体结构	289
9.4 阳离子嵌段及接枝共聚	292
9.4.1 几个新术语	292
9.4.2 嵌段共聚物	293
9.4.3 接枝共聚物	297
参考文献	303
第10章 阳离子聚合的基元反应	305
10.1 链引发反应	305
10.1.1 稳定碳阳离子盐类	306
10.1.2 质子酸	306
10.1.3 弗里德尔-克拉夫茨酸	309
10.1.4 电荷转移络合物	315
10.1.5 自由基直接氧化法	320
10.1.6 高能辐射引发	320
10.1.7 电引发	321
10.2 链增长反应	322

10.2.1	链增长活性中心的状态	323
10.2.2	假阳离子聚合反应	325
10.2.3	异构聚合	329
10.2.4	链增长过程的立体化学	335
10.3	链转移反应	340
10.3.1	链转移反应的分类	340
10.3.2	与含有 π 键化合物间的链转移反应	341
10.3.3	与含有 σ 电子化合物间的链转移反应	344
10.3.4	与含有未共享电子对化合物间的链转移反应	345
10.3.5	与反离子间的链转移反应	346
10.4	链终止反应	349
10.4.1	活性链自行中和失去活性的反应	350
10.4.2	生成稳定碳阳离子的终止反应	351
	参考文献	356
第11章	阳离子聚合动力学	359
11.1	绪言	359
11.2	非稳态下阳离子聚合动力学	360
11.2.1	活性种是否处于稳态的判据	360
11.2.2	活性种处于非稳态条件下的动力学研究	363
11.3	多活性种共存下的阳离子聚合动力学	367
11.4	辐射阳离子聚合	372
	参考文献	375

第一篇 离子聚合基础

本篇介绍离子型聚合中的基本概念和实验方法。

第1章 离子与离子对

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，通常是碳阴离子或碳阳离子。离子的结构、稳定性及反应活性不仅取决于离子本身的性质，而且强烈依赖于周围的环境，如温度、压力及溶剂等。同一离子在不同环境中可以表现出迥然不同的性质。这使得离子聚合比自由基聚合复杂得多。

本章介绍离子及其溶剂化、离子对、离子对的缔合及络合等基本概念。这些不同的离子形态在离子型聚合中体现为不同的聚合活性种。活性种的研究是离子聚合研究的核心，所以也是本书要讨论的核心问题，因而掌握上述基本概念对于以下各章节的学习是极为重要的。

1.1 离子及其溶剂化层

1.1.1 离子及其溶剂化的定义

原子、分子或分子碎片接受电荷形成离子；接受质子或释出电子形成阳离子，接受负电荷形成阴离子。例如： $\text{PhCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{PhC}^+\text{H}-\text{CH}_3$ ， $\text{RCO}_2\cdot + \text{e} \longrightarrow \text{RCO}_2^-$ 。

离子带电荷，可与周围的极性分子或可极化的分子发生强烈的相互作用，这种相互作用称为溶剂化；靠近离子周围的溶剂分子氛称为溶剂化层。没有被溶剂化的离子称为裸离子。实验表明：即使

在分压很低, 温度极高的情况下, 溶剂分子也能在离子周围聚集, 在 10^{-6} 秒内, 使离子溶剂化。从这个意义上说离子总是处于溶剂化状态。但一般情况下, 离子溶剂化只是就离子性能受到溶剂强烈影响的情况而言。

1.1.2 溶剂化对离子性质的影响

1) 对离子活动性的影响 离子发生溶剂化后, 其半径增加, 因而其淌度和扩散系数下降。根据流体力学理论推导离子淌度和离子半径之间的关系式, 即Stoke—Einstein方程。

$$\text{Stoke-Einstein方程: } r_s = 0.819 / \lambda_0 \eta \quad (1-1)$$

式(1-1)是一个近似的表达式, 式中 η 表示溶液的粘度, λ_0 为离子淌度, r_s 称为Stoke半径。用粘度法测得 η , 用电导法测得 λ_0 后, 用式(1-1)即可计算出 r_s 。Stoke方程并无明确意义, 它暗示离子发生溶剂化以后, 其半径增加, 淌度下降, 即活动能力下降。但Stoke半径的计算为比较溶剂化离子和裸离子之间的差异提供了一个有价值的方法。例如。 Na^+ 和 Cs^+ 的裸离子半径分别为0.12nm和0.19nm, 而在四氢呋喃中 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Na}^+$ 的 Na^+ 离子半径为0.42nm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-\text{Cs}^+$ 的 Cs^+ 离子半径为0.24nm, 因此可认为, Na^+ 在THF中是被溶剂化了的, 而 Cs^+ 在THF中则是裸离子。

2) 影响离子的反应能力 溶剂化程度大小影响离子反应能力, 溶剂化程度越大, 离子的反应活性越小。如氯离子在二甲基甲酰胺中不形成溶剂化络合物, 显示出极强的碱性, 但氯离子在水中, 由于被水分子溶剂化, 其反应活性显著下降。

3) 影响离子的光学性能 溶剂化程度的增加使得正、负离子间的库仑作用力降低, 离子所处的能态发生变化, 因而离子的吸收光谱发生变化。增加溶剂的极性或降低温度经常引起离子的吸收光谱向长波方向移动。

1.1.3 溶剂化过程的热力学解释

为解释离子的溶剂化行为, Born^[1]提出了“连续介质的球状模型”, 假设离子是一个半径为 r 的带电荷为 e 的球, 将其从真空中转移到介电常数为 D 的介质中, 根据经典静电理论, 体系自由焓变化

为:

$$\Delta G = - \left(\frac{e^2}{2r} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

..... (1-2)



根据热力学基本关系 $\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ 则溶剂体系熵变

$$\Delta S = \left\{ \frac{e^2}{2rD} \right\} \frac{\partial \ln D}{\partial T} \text{ (1-3)}$$

D 是温度 T 的函数, 一般情况 $\frac{\partial \ln D}{\partial T} < 0$, 所以 ΔS 是一个负值。

从(1-2)式可以看出, 离子半径 r 越小, 溶剂的介电常数越大, ΔG 值越负, 所以越容易发生溶剂化。

根据Born的关系式, 可以计算离子溶剂化的自由焓和熵, 例如: 半径分别为0.2nm或0.3nm的单价离子在介电常数为10的介质中, 溶剂化的自由焓分别为-74kcal/mol和-50kcal/mol, 若 $\partial \ln D / \partial T$ 等于 -3×10^{-3} , 则溶剂化熵分别为-25eV和-16eV。

Born的连续介质模型只考虑了溶剂的介电常数对离子溶剂化的影响。然而离子的溶剂化过程是离子将电荷向介质分散的过程。在非质子溶剂中, 溶剂对离子的溶剂化能力不依赖于介电常数, 而依赖于向阳离子提供电子(阳离子溶剂化)或从阴离子接受电子(阴离子溶剂化)的能力。这种能力由给电子指数(Donacity)来度量。表1-1列出了各种常见的非质子溶剂的给电子指数和介电常数, 可见, 介电常数大的溶剂, 给电子指数不一定大。在质子型溶剂中, 分子与离子形成氢键的能力对阴离子的溶剂化过程也起着重要的作用。

况且, 把溶剂假设为无尺寸的连续的介质是违反分子运动论的。事实上, 溶剂分子的大小往往与离子相仿, 甚至比离子大, 溶剂分子与离子间的相互作用力不能用点电荷偶极力来描述。分子中偶极起因于其结构中的某些原子或基团。这些原子或基团靠近离

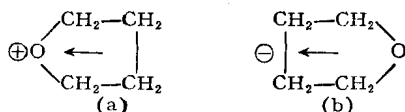
表 1-1 几种非质子溶剂的介电^[2]常数 D 和给电子指数 (N)

溶 剂	N	D	溶 剂	N	D
CH_3COOCl	0.7	15.8	THF	20.0	7.6
CH_3NO_2	2.7	35.9	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	29.8	45.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4.4	34.8	DMF*	30.9	35.0
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	19.5	20.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	33.1	12.3
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	17.0	20.7	HMPTA**	38.8	30
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	19.2	4.3			

* DMF——二甲基甲酰胺。

** HMPTA——六次甲基磷酸胺。

子的相互作用依赖于离子相对于原子或基团的位置。例如：

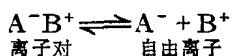


正离子趋向于靠近四氢呋喃的氧原子，这样有利于与其孤对电子产生强烈的偶极作用(a)。负离子与氧原子产生排斥作用，因而位于四氢呋喃的另一端 (b)。

后来，Bernal和Fowler^[3]根据分子理论提出了与离子毗邻的溶剂分子选择取向的分子模型，这一模型在理论上更趋完善。但要通过实验加以验证就困难重重了。

1.2 离 子 对

1926年在制造离子扬声器时，发现氯化钠这种典型的离子型化合物，当其溶解于液氨时，显示了弱电解质的特征，氯化钠氨溶液的电导符合弱电解质在水溶液中的电导规律。为解释这一现象，Bjerrum^[4]提出了离子对的概念，即带有相反电荷的离子当它们之间的距离小于某一临界距离时，成为离子对，离子对对溶液的电导无贡献。而大于这一距离时，即成为自由离子。



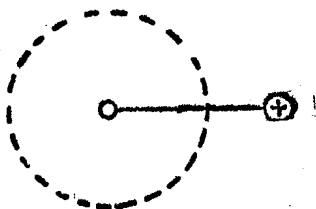
根据库仑定律, 两个相距为 r , 电荷为 e 的离子之间的静电作用力 f 为:

$$f = \frac{e^2}{D^2 r^2} \quad (1-5)$$

D 为介质的介电常数

依据波耳茨曼配分函数, 得到在半径为 r 的球体内, 某个离子周围对离子分布函数:

$$F(r) = 4\pi r^2 \exp(-e^2/rDKT) \quad (1-6)$$



K 为波耳茨曼常数, T 为绝对温度。当 $r=r_c=e^2/2DKT$, $F(r)$ 有最小值。 r_c 即为Bjerrum用来划分离子对和自由离子的临界距离。

尽管Bjerrum的理论在离子对概念的建立上有重大贡献, 但是设有足够理由把分布函数中的最小值与区分离子和离子对的临界距离联系起来, 而且它也不能说明分子状态的离子对。自由离子和离子对的区别必须从热力学角度来阐明。

1.2.1 离子对解离为自由离子的热力学

设处于离子对的正负离子间距在化学键距的范围内, 解离为自由离子后, 正负离子相距无穷远, 即正、负离子之间无相互作用力, 则离子对解离为自由离子时系统的静电能变化为:

$$\Delta G'_e = \frac{Ne^2}{(r_1 + r_2)D} \quad (1-7)$$

根据热力学基本方程,

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ 及 } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

可得到解离过程的熵变和热效应:

$$\Delta S'_{\text{dis}} = \left[\frac{Ne^2}{(r_1 + r_2)D} \right] \left[\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right] \quad (1-8)$$