

研究生规划教材

高分子材料进展

张留成 闫卫东 王家喜 编 ●



化学工业出版社
教材出版中心

研究生规划教材

高分子材料进展

张留成 闫卫东 王家喜 编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料进展/张留成, 闫卫东, 王家喜编.
北京: 化学工业出版社, 2005. 4
研究生规划教材
ISBN 7-5025-6956-1

I. 高… II. ①张…②闫…③王… III. 高分子
材料-研究生-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 032412 号

研究生规划教材

高分子材料进展

张留成 闫卫东 王家喜 编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 28¼ 字数 709 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6956-1

定 价: 56.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高分子科学的迅速发展,新反应的发现,新材料的制备和新应用领域的拓展使高分子材料对国民经济有着重大影响,在21世纪已经成为社会进步和发展的重要技术支柱之一。

在对研究生和大学高年级学生的教学过程中,我们感到有必要编写高分子材料进展这样一部教材,以便能够帮助学生对异彩纷呈的高分子材料领域有一个相对完整的了解,达到扩展视野的目的。通过这部教材所列的参考文献,能够帮助学生较快地进入高分子材料的新研究领域。在硕士研究生和高年级本科生的教学基础上,对这些年的教学内容进行了一定的扩充,编写出这部教材。

这部教材主要分为5章。第1章高分子材料合成反应。除了介绍传统聚合反应中的新进展外,还介绍了新的聚合方法,如插烯亲核取代缩聚反应、自由基开环聚合及含金属单体的自由基聚合、基因转移聚合、开环易位聚合、活性/可控自由基聚合、变换聚合反应、端活性低聚物及大分子引发剂和烯烃聚合催化剂研究进展等内容。第2章高分子合成反应实施技术。主要介绍各种悬浮聚合方法、乳液聚合进展、模板聚合、等离子体聚合方法、超临界聚合技术和辐射聚合及其研究进展。第3章多组分高分子材料。主要介绍聚合物共混物和聚合物基复合材料、多组分高分子材料中的界面、聚合物之间的互溶性及聚合物共混物的相分离、互穿聚合物网络、高分子材料的增韧改性、聚合物基纳米复合材料和高性能高分子材料等方面的研究进展。第4章液晶高分子材料。主要介绍液晶高分子材料的基本问题、液晶高分子的分子设计与合成方法、液晶高分子的特性及应用、液晶高分子研究的进展与趋势,以及液晶高分子的应用。第5章功能高分子材料。主要介绍吸附树脂的合成与应用、配位高分子及螯合树脂、感光高分子、高吸水树脂与高吸油树脂、高分子功能膜、导电高分子、医用高分子、高分子催化剂、聚合物光纤和智能高分子材料。

1.7、2.4~2.6及5.1、5.2、5.5、5.9、5.10由闫卫东执笔,2.7、5.3、5.4、5.6~5.8由王家喜执笔,其余由张留成执笔,全书由张留成统一整理定稿。

科技文献浩如烟海、涉及面广、内容丰富,高分子材料研究的日新月异,加之作者有限的水平,在内容选择、处理及文字表述方面可能会存在错误和欠妥之处,敬请读者指正。

编者于天津
2005年2月

目 录

| | |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 高分子材料合成反应 | 1 |
| 1.1 传统聚合反应 | 1 |
| 1.1.1 概述 | 1 |
| 1.1.2 缩聚反应 | 4 |
| 1.1.3 自由基聚合..... | 10 |
| 1.1.4 离子型聚合..... | 13 |
| 1.1.5 配位聚合..... | 21 |
| 1.2 基团转移聚合反应..... | 25 |
| 1.2.1 概述..... | 25 |
| 1.2.2 单体..... | 26 |
| 1.2.3 引发剂及催化剂..... | 26 |
| 1.2.4 聚合反应机理..... | 27 |
| 1.2.5 醛醇基团转移聚合..... | 29 |
| 1.2.6 共聚合..... | 29 |
| 1.2.7 应用..... | 30 |
| 1.3 开环易位聚合..... | 32 |
| 1.3.1 单体..... | 33 |
| 1.3.2 催化剂..... | 33 |
| 1.3.3 反应机理..... | 35 |
| 1.3.4 产物分子量及结构..... | 37 |
| 1.3.5 开环易位均聚合与共聚合..... | 37 |
| 1.3.6 应用..... | 41 |
| 1.4 活性/可控自由基聚合反应 | 44 |
| 1.4.1 概述..... | 44 |
| 1.4.2 引发转移终止剂活性/可控自由基聚合 | 46 |
| 1.4.3 稳定活性自由基聚合..... | 51 |
| 1.4.4 可逆加成-裂解链转移自由基聚合 | 51 |
| 1.4.5 原子转移活性/可控自由基聚合 | 52 |
| 1.4.6 反向原子转移自由基聚合..... | 55 |
| 1.4.7 原子转移自由基聚合技术的应用..... | 56 |
| 1.5 变换聚合物反应..... | 59 |
| 1.5.1 阴离子聚合的变换..... | 60 |
| 1.5.2 阳离子聚合的变换..... | 63 |
| 1.5.3 配位聚合的变换..... | 65 |

| | | |
|------------|--------------------|------------|
| 1.5.4 | 自由基聚合的变换 | 66 |
| 1.5.5 | 其他聚合反应的变换 | 68 |
| 1.6 | 端活性低聚物及大分子引发剂 | 68 |
| 1.6.1 | 遥爪低聚物 | 68 |
| 1.6.2 | 大分子单体 | 72 |
| 1.6.3 | 大分子引发剂 | 80 |
| 1.7 | 烯烃聚合催化剂研究进展 | 82 |
| 1.7.1 | 概述 | 82 |
| 1.7.2 | 茂金属催化剂 | 82 |
| 1.7.3 | 单活性中心非茂催化剂 | 89 |
| 1.7.4 | 乙烯低聚单活性中心非茂催化剂 | 94 |
| 1.7.5 | 单活性中心催化剂所用助催化剂 | 99 |
| | 参考文献 | 100 |
| 第2章 | 高分子合成反应实施技术 | 106 |
| 2.1 | 概述 | 106 |
| 2.2 | 悬浮聚合进展 | 109 |
| 2.2.1 | 微悬浮聚合 | 109 |
| 2.2.2 | 非水分散聚合 | 112 |
| 2.3 | 乳液聚合进展 | 119 |
| 2.3.1 | 非水介质中的乳液聚合 | 120 |
| 2.3.2 | 无皂乳液聚合 | 125 |
| 2.3.3 | 微乳液聚合 | 129 |
| 2.3.4 | 种子乳液聚合 | 136 |
| 2.3.5 | 乳液定向聚合 | 141 |
| 2.3.6 | 悬浮态乳液聚合 | 144 |
| 2.3.7 | 单分散大粒径聚合物微球 | 146 |
| 2.3.8 | 反应性聚合物微凝胶 | 148 |
| 2.4 | 模板聚合 | 151 |
| 2.4.1 | 概述 | 151 |
| 2.4.2 | 模板的合成 | 154 |
| 2.4.3 | 模板聚合 | 156 |
| 2.4.4 | 模板共聚合 | 159 |
| 2.5 | 等离子体聚合方法 | 161 |
| 2.5.1 | 概述 | 161 |
| 2.5.2 | 等离子体引发聚合的特征 | 164 |
| 2.5.3 | 低温等离子体对高分子材料的表面处理 | 167 |
| 2.6 | 超临界聚合技术 | 173 |
| 2.6.1 | 超临界流体概述 | 173 |
| 2.6.2 | 超临界聚合反应 | 174 |
| 2.6.3 | 超临界在聚合物加工中的应用 | 178 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 2.7 辐射聚合 | 179 |
| 2.7.1 概述 | 179 |
| 2.7.2 辐射聚合的主要方法 | 180 |
| 2.7.3 辐射接枝共聚 | 184 |
| 2.7.4 聚合物的辐照交联与降解 | 186 |
| 参考文献 | 187 |
| 第3章 多组分高分子材料 | 191 |
| 3.1 概述 | 191 |
| 3.1.1 聚合物共混物 | 191 |
| 3.1.2 聚合物基复合材料 | 193 |
| 3.2 多组分高分子材料中的界面 | 194 |
| 3.2.1 界面区聚合物链的形态 | 195 |
| 3.2.2 聚合物共混物的界面区 | 196 |
| 3.2.3 聚合物基复合材料的界面区 | 199 |
| 3.3 聚合物之间的互溶性及聚合物共混物的相分离 | 204 |
| 3.3.1 聚合物之间的互溶性 | 204 |
| 3.3.2 聚合物共混物的相分离 | 210 |
| 3.4 互穿聚合物网络 | 214 |
| 3.4.1 类型及合成 | 214 |
| 3.4.2 相分离及形态结构 | 218 |
| 3.4.3 物理及力学性能 | 223 |
| 3.4.4 填充 IPNs | 228 |
| 3.4.5 应用 | 230 |
| 3.4.6 进展和趋势 | 232 |
| 3.5 高分子材料的增韧改性 | 234 |
| 3.5.1 橡胶增韧塑料的增韧机理 | 234 |
| 3.5.2 橡胶增韧热塑性聚合物 | 242 |
| 3.5.3 橡胶增韧热固性树脂 | 245 |
| 3.5.4 非弹性体增韧 | 246 |
| 3.6 聚合物基纳米复合材料 | 248 |
| 3.6.1 概述 | 248 |
| 3.6.2 聚合物/无机纳米微粒复合材料 | 254 |
| 3.6.3 聚合物/蒙脱石纳米复合材料 | 260 |
| 3.6.4 聚合物/无机物纳米复合材料进展 | 274 |
| 3.7 高性能高分子材料 | 276 |
| 3.7.1 聚合物的热性能 | 277 |
| 3.7.2 高性能聚合物纤维 | 284 |
| 3.7.3 聚酰亚胺 | 287 |
| 3.7.4 梯形聚合物 | 295 |
| 3.7.5 其他耐高温聚合物 | 297 |

| | |
|----------------------|------------|
| 参考文献 | 300 |
| 第4章 液晶高分子材料 | 304 |
| 4.1 概述 | 304 |
| 4.1.1 液晶态及液晶的化学结构 | 304 |
| 4.1.2 液晶高分子的类型 | 309 |
| 4.1.3 液晶高分子表征 | 309 |
| 4.1.4 液晶高分子理论 | 313 |
| 4.2 液晶高分子的分子设计与合成方法 | 315 |
| 4.2.1 液晶高分子分子设计的一般原则 | 315 |
| 4.2.2 主链型液晶高分子 | 316 |
| 4.2.3 侧链型液晶高分子 | 322 |
| 4.3 液晶高分子的特性及应用 | 329 |
| 4.3.1 流变特性及力学特性 | 329 |
| 4.3.2 功能性质 | 331 |
| 4.3.3 应用 | 333 |
| 4.4 进展与趋势 | 339 |
| 4.4.1 新型液晶高分子 | 340 |
| 4.4.2 高分子液晶态的研究 | 347 |
| 4.4.3 应用研究 | 349 |
| 参考文献 | 351 |
| 第5章 功能高分子材料 | 353 |
| 5.1 吸附树脂的合成与应用 | 353 |
| 5.1.1 合成 | 353 |
| 5.1.2 应用 | 355 |
| 5.2 配位高分子及螯合树脂 | 358 |
| 5.2.1 配位高分子的结构与合成 | 358 |
| 5.2.2 高分子金属螯合物 | 365 |
| 5.2.3 螯合树脂及配位高分子的应用 | 367 |
| 5.3 感光高分子 | 371 |
| 5.3.1 概述 | 371 |
| 5.3.2 感光高分子的合成 | 371 |
| 5.3.3 感光高分子的应用 | 378 |
| 5.4 高吸水树脂与高吸油树脂 | 379 |
| 5.4.1 高吸水树脂及其应用进展 | 379 |
| 5.4.2 高吸油树脂及其应用进展 | 384 |
| 5.5 高分子功能膜 | 388 |
| 5.5.1 概述 | 388 |
| 5.5.2 功能膜的制备技术 | 389 |
| 5.5.3 功能膜的应用进展 | 390 |
| 5.6 导电高分子 | 394 |

| | | |
|--------|-----------------------|-----|
| 5.6.1 | 导电高分子的主要类型及导电机理 | 394 |
| 5.6.2 | 导电高分子的掺杂 | 396 |
| 5.6.3 | 导电高分子分类及制备 | 397 |
| 5.6.4 | 导电高分子的研究及应用进展 | 400 |
| 5.7 | 医用高分子 | 402 |
| 5.7.1 | 医用高分子的分类 | 403 |
| 5.7.2 | 抗凝血材料 | 403 |
| 5.7.3 | 可生物降解高分子材料 | 405 |
| 5.7.4 | 高分子药物 | 406 |
| 5.8 | 高分子催化剂 | 410 |
| 5.8.1 | 概述 | 410 |
| 5.8.2 | 高分子金属络合物催化剂 | 411 |
| 5.8.3 | 高分子相转移催化剂 | 416 |
| 5.9 | 聚合物光纤 | 419 |
| 5.9.1 | 概述 | 419 |
| 5.9.2 | 聚合物光纤损耗 | 420 |
| 5.9.3 | 聚合物光纤材料 | 422 |
| 5.9.4 | 聚合非光纤的制备 | 427 |
| 5.10 | 智能高分子材料 | 428 |
| 5.10.1 | 概述 | 428 |
| 5.10.2 | 智能高分子凝胶 | 429 |
| 5.10.3 | 智能超分子结构与高分子结构 | 432 |
| | 参考文献 | 434 |

第 1 章 高分子材料合成反应

20 世纪 30~60 年代之间奠定了高分子材料合成反应的基础。目前工业生产的聚合物主要使用自由基聚合、离子聚合、配位加成聚合及逐步聚合反应（主要是缩聚反应）。相对新近发展的基团转移聚合、开环易位聚合等新的聚合反应，不妨将自由基聚合、离子聚合、配位加成聚合及逐步聚合反应称为传统聚合反应。

为连贯和对比起见，本章先对传统聚合反应及其具有重要实际价值的最新进展和研究热点作简要介绍，然后阐述新近发展的新型聚合反应。

1.1 传统聚合反应

1.1.1 概述^[1,2]

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。可以从不同角度对聚合反应进行分类。

根据聚合物和单体元素组成和结构的变化可将聚合反应分成加聚反应和缩聚反应两大类。单体加成而聚合起来的反应称为加聚反应。由加聚反应而生成的聚合物亦称为加聚物，其元素组成与单体相同，加聚物分子量是单体分子量与聚合度的乘积。

若在聚合反应过程中，除形成聚合物外，同时还有低分子副产物形成，则此种聚合反应称为缩聚反应，其产物亦称为缩聚物。由于有低分子副产物析出，所以缩聚物的元素组成与相应的单体不同，缩聚物分子量亦非单体分子量的整数倍。缩聚反应一般是官能团之间的反应，大部分缩聚物是杂链聚合物。

按照反应机理分类，可将聚合反应分成连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类。

烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应，其特征是整个反应过程可划分成相继的几步基元反应，如链引发、链增长、链终止等。此类反应中，聚合物大分子的形成几乎是瞬时的，体系中始终由单体和聚合物大分子两部分组成，聚合物分子量几乎与反应时间无关，而转化率则随反应时间的延长而增加。根据连锁聚合反应中活性种的不同，此类反应可分为自由基聚合反应、阴离子聚合反应及阳离子聚合反应等。

绝大多数缩聚反应和合成聚氨酯的反应都属于逐步聚合反应。其特点是在低分子单体转变成高分子的过程中，反应是逐步进行的。反应早期，大部分单体很快生成二聚体、三聚体等低聚物，这些低聚物再继续反应，分子量不断增大。所以随反应时间的延长，分子量增大，而转化率在反应前期就达到很高的值。连锁聚合反应亦称链式聚合反应。

烯类单体对不同的连锁聚合机理具有一定的选择性，这主要是由取代基的电子效应和空间效应所决定的。

烯类单体上的取代基是推电子基团时，使碳碳双键 π 电子云密度增加，易与阳离子结合，生成碳阳离子。碳阳离子形成后，由于推电子基团的存在，使碳上电子云稀少的情况有所改变，体系能量有所减低，碳阳离子的稳定性就增加。因此，带有推电子基团的单体有利于阳离子聚合。异丁烯是个典型的例子。

相反，取代基是吸电子基团时，使碳碳双键上 π 电子云密度降低，这就容易与阴离子结合，生成阴碳离子。阴碳离子形成后，由于吸电子基团的存在，密集于阴碳离子上的电子云相对分散，形成共轭体系，使聚合继续进行下去。因此，带有吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合。丙烯腈是个典型例子。



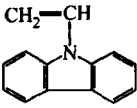



自由基聚合有些类似阴离子聚合。如有吸电子基团存在，碳碳双键上 π 电子云密度降低，易与含有独电子的自由基结合。形成自由基后，吸电子基团又能与独电子形成共轭体系，使体系能量降低。这样，链自由基有一定的稳定性，而使聚合反应继续进行下去。这是丙烯腈既能阴离子聚合，又能自由基聚合的原因。丙烯酸酯类也有类似的情况。但基团的吸电子倾向过强，如偏二腈乙烯，就只能阴离子聚合，而难进行自由基聚合。

乙烯分子无取代基，结构对称，偶极矩为零。须在高温高压的苛刻条件下才能进行自由基聚合，或在特殊的配位络合催化剂作用下进行聚合。

带有共轭体系的烯类，如苯乙烯、丁二烯， π 电子流动性大，易诱导极化，往往能按上述三种机理进行聚合。

烯类单体对不同聚合类型的选择性如表 1-1 所示。

表 1-1 烯类单体和聚合反应类型

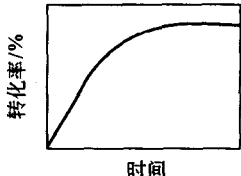
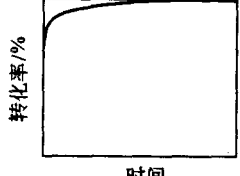
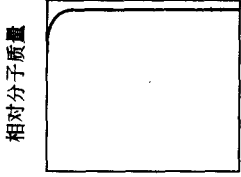
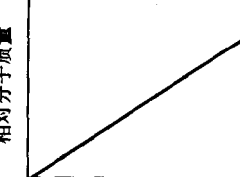
| 阴离子聚合 $\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ | 自由基聚合 $\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ | 阳离子聚合 $\text{H}_2\text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ |
|--|---|--|
| $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2 - \text{CHOR}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{OR}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OR})_2$   $\text{CH}_2 - \text{CH}$  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2$ | $\text{CH}_2 - \text{CHX}$ X 为 F, Cl $\text{CH}_2 - \text{CHX}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CHF}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CHFCI}$ $\text{CH}_2 - \text{CHOCOR}$ $\text{CH}_2 - \text{CClCH} - \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CHCOOR}$ $\text{CH}_2 - \text{CHCONH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CHCN}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{COOR})_2$ $\text{CH}_2 - \text{CH}$  $\text{CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} - \text{CH}_2$ | $\text{CH}_2 - \text{CHNO}_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ $\text{CH}_2 - \text{CCl} \cdot \text{NO}_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CN})\text{SO}_2\text{R}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{COOR})\text{SO}_2\text{R}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$   $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2 - \text{CHCOCH}_3$ |

除了取代基的电子效应对聚合性能有很大的影响外，取代基的数量、体积和位置所引起的空间位阻效应也有显著的影响。

逐步聚合反应包括缩聚反应和逐步加聚反应。与连锁聚合相比，这类反应没有特定的反应活性中心，每个单体分子的官能团，都有相同的反应能力。所以在反应初期形成二聚体、三聚体和其他低聚物。随着反应时间的延长，分子量逐步增大。增长过程中，每一步产物都能独立存在，在任何时候都可以终止反应，在任何时候又能使其继续以同样活性进行反应。显然这是连锁反应的增长过程所没有的特征。

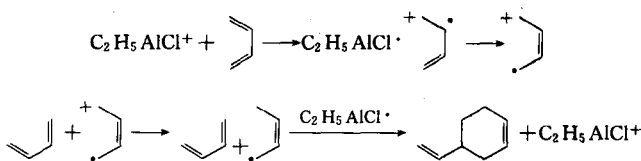
对于逐步聚合反应与连锁聚合反应，可以从表 1-2 几个方面的比较中看出它们的主要差别。

表 1-2 逐步聚合反应与连锁聚合反应的比较

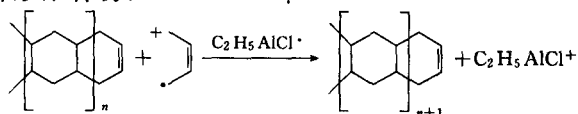
| 特 性 | 连锁聚合反应 | 逐步聚合反应 |
|-----------------|---|--|
| 单体转化率与反应时间的关系 |  <p>单体随时间逐渐消失</p> |  <p>单体很快消失,与时间关系不大</p> |
| 聚合物的分子量与反应时间的关系 |  <p>大分子迅速形成,不随时间变化</p> |  <p>大分子逐步形成,分子量随时间增大</p> |
| 基元反应及增长速率 | 引发、增长、终止等基元反应的速率和机理截然不同,增长反应活化能较小, $E_p \approx 21 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 增长速率极快,以秒计 | 无所谓引发、增长、终止等基元反应,反应活化能较高,例如,酯化反应 $E_p \approx 63 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 形成大分子的速率慢,以小时计 |
| 热效应及反应平衡 | 反应热效应大 $-\Delta H = 84 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合临界温度高(200~300℃)。在一般温度下为不可逆反应,平衡主要依赖温度 | 反应热效应小 $-\Delta H = 21 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合临界温度低(40~50℃)。在一般温度下为可逆反应,平衡不仅依赖温度,也与副产物有关 |

除缩聚反应以外,逐步加聚反应还包括各种逐步加成反应。例如二异氰酸酯和二元醇生成聚氨基甲酸酯的反应;双环氧化物、双亚乙基亚胺化合物、双内酯等二官能环状化合物以及某些烯炔化合物都可按逐步加成反应形成聚合物。Diels-Alder反应也可视作一种逐步加聚反应。

Diels-Alder反应是一个双烯烃与一个烯类化合物发生的1,4加成反应形成环状结构,可用以制备梯形聚合物、稠环聚合物等。例如1,3-二烯炔在 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 所形成的有效催化剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}^+$ 存在下可制得梯形聚合物。



如此反复进行可得到梯形聚合物:



传统聚合反应已应用于工业规模生产各种高分子材料,其发展和改进概括起来主要集中在以下三个方面:

- ① 更好地控制聚合物分子量及其分布;
- ② 更好的控制聚合物的微结构,如立体异构、几何异构、区域异构(regiosomerism)以及共聚物的序列分布等;

③ 扩大这些聚合物反应的应用范围，采用新型单体合成新型聚合物以及筛选高效催化剂或引发剂等。

1.1.2 缩聚反应

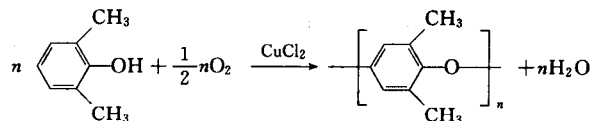
缩聚反应是早已用于工业化生产、研究的较为成熟的一类高分子材料合成反应，已有不少专著、教科书和综述发表^[1~4]。

与加成聚合物相比，缩聚物热稳定性高，其微观结构也易于由其单体结构预测，所以热稳定性高、力学强度大的工程材料，大都由这类反应合成。近期的进展主要集中在合成高性能的芳香聚酯和芳香聚酰胺，聚芳砜和聚芳酮以及星状聚合物的合成^[5]，仿生合成也是一个重要的方向。这些方面除在以后相关的章节中介绍外，这里就有关不平衡缩聚、插烯亲核取代缩聚反应等方面的进展作一简要介绍。

1.1.2.1 不平衡缩聚反应

某些缩聚反应在一定条件下，逆反应速率很小或等于0，反应过程可进行到底，这称为不平衡缩聚反应。与一般的平衡缩聚相比，其基本特点是在反应中缩聚物不被低分子产物降解，不发生任何形式的交换反应。就此意义上讲，用界面缩聚和低温溶液缩聚方法进行的缩聚反应一般就是属于不平衡缩聚，这属于在一定条件下使原来属于平衡缩聚的反应变成不平衡缩聚反应的问题。以下主要介绍几种本身就是不可逆的非平衡缩聚反应。

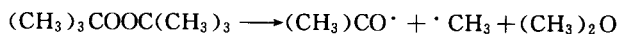
(1) 脱氢缩聚 脱氢缩聚是将单体中的氢原子经氧原子脱出后形成聚合物的过程。一般用氯化铜、二氯化铁作氧化催化剂。利用此反应已制得商品化的聚苯醚 (PPO)：



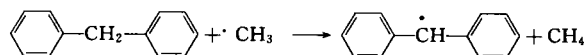
也可用乙炔及其衍生物，通过氧化脱氢制备在主链上含有三键的线性缩聚物，如 $-(\text{C}\equiv\text{C})_n$ 及借助 $-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_n$ ，此类反应还可由苯制取聚亚苯基。此外，聚苯甲醛、聚对苯二胺等一系列芳环耐高温聚合物都是通过这类反应制备的。

(2) 自由基缩聚 把由自由基偶合作用构成的缩聚反应称为自由基缩聚。此类反应的单体必须有活性原子（如 H、Cl、Br 等），在初级自由基作用下，单体给出它的活性原子形成自由基并进行偶合反应。例如二苯甲烷在过氧化叔丁基的作用下生成聚合物的反应。

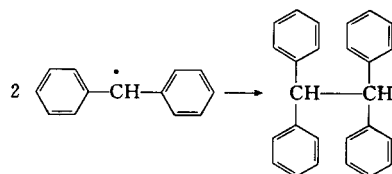
首先是过氧化叔丁基分解形成自由基：



所形成的自由基与单体作用，夺取活泼的氢原子







由单体形成的自由基通过偶合作用生成二聚体：



二聚体在丁氧基或甲基自由基作用下重新变成自由基，再经偶合形成三聚体、四聚体等，最后形成高聚物。

(3) 环化缩聚 环化缩聚反应是通过缩合反应使聚合物分子链上形成环状结构的聚合反应。反应总的来说属于不平衡缩聚。反应有两个阶段，第一阶段是形成线性聚合物，一般为平衡缩聚；第二阶段为成环反应，是不平衡反应。例如由均苯四酸二酐与4,4-二氨基二苯醚制备聚酰亚胺的反应（见3.7节），首先在室温下反应形成聚酰胺酸。然后加热第一步反应产物，进行环化反应，在聚合物链中引入亚胺环。

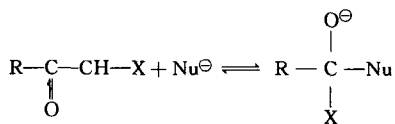
利用环化缩聚反应引入的环状结构还有噻唑 、咪唑 、吡唑 、三嗪  等。

1.1.2.2 插烯亲核取代缩聚反应^[3]

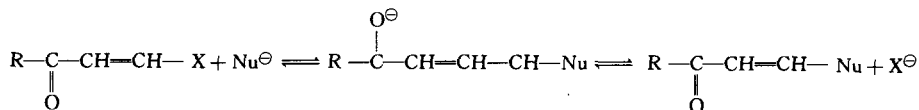
例如结构为 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$ 的化合物，是一种在 β 位置上具有脱离基（EtO—）的 α, β -不饱和酮，可看作是在羧酸酯的羰基和脱离基之间插入了双键。把这种类型的化合物与亲核试剂之间所进行的反应称之为“插烯亲核取代反应”。对双官能的这类单体形成缩聚物的反应称之为插烯亲核取代缩聚反应。

这种反应的机理与通常的酰基亲核取代反应是一样的。

酰基类亲核取代：

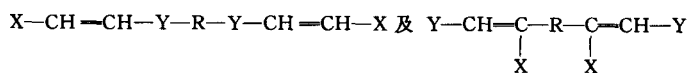


插烯类的亲核取代：



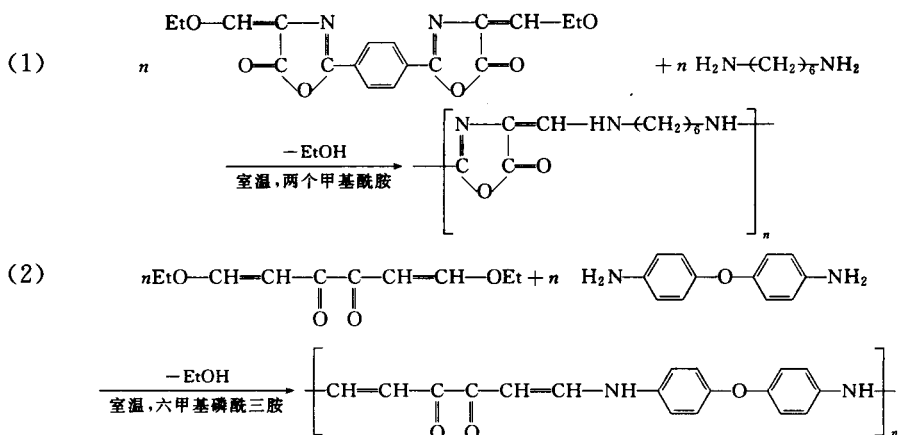
可见，两者的反应机理基本上是相同的。第一阶段是生成过渡状态的四面体，再进一步放出脱离基而得最终产品。总的结果是，插入的烯键对亲核取代反应并无大的影响。这就是说，这类单体是按缩聚反应形成缩聚产物而非按加聚反应形成加聚物。

目前已合成出一系列具有双功能的缩聚产物，可由插烯亲核取代缩聚反应在相当温和的条件下制得高分子量的缩聚体。这些单体有以下两种模式：



式中，X 表示—OH，OEt，—Cl 等脱离基；Y 表示 >C=O ， >SO_2 ，—COOEt，—CN，—NO₂ 等吸电子基团。

兹举两例以作说明：

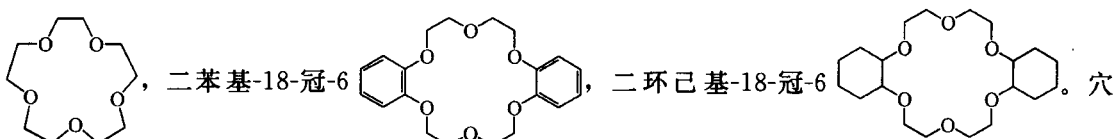


1.1.2.3 相转移催化剂在缩聚反应中的应用^[6~10]

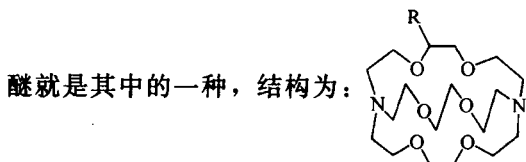
相转移催化法 (phase-transfer catalysis, PTC) 是 20 世纪 70 年代发展起来的一种有机合成的新方法, 该法利用一种特殊的催化剂, 使水相或固相中的反应物能顺利地转入有机相中, 从而为不具有共同溶剂的反应物找到了反应场所, 而且反应条件温和, 操作简便, 反应速度较快, 产率较高。目前, 在 高分子合成中已开始使用这一方法。相转移催化法所用的催化剂可分为以下三类。

第一, 铊盐类。主要有季铵盐 ($\text{R}_3\text{N}^+\text{RX}^-$)、季磷盐 ($\text{R}_3\text{P}^+\text{R}'\text{X}^-$)、季砷盐 ($\text{R}_3\text{As}^+\text{R}'\text{X}^-$)。其中以季铵盐应用最广, 季磷盐次之, 季砷盐的毒性最大, 使用上受到一定的限制。铊盐类多用于液-液相转移反应。

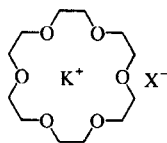
第二, 大环多醚类。这是近年发展起来的具有特殊络合性能的化合物, 主要有冠醚和穴醚。冠醚的特征是分子中具有重复单元 $-(\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$, 其中 Y 为氧或其他杂原子。由于它们的形状似皇冠, 故俗称为冠醚 (crown ether)。常用的冠醚有: 15-冠-5



醚 (cryptates) 则是具有三度空间的大环多醚, 对金属离子的络合能力更为突出。2,2,2-穴



上述这些大环多醚由于其空穴尺寸不同, 因而具有不同的络合性能。如 18-冠-6 的空穴半径为 0.26~0.32nm, 与钾离子半径 (0.266nm) 相适应, 能形成共平面的 1:1 的大阳离子, 从而削弱了对阴离子的影响, 这类络合物的图示如下:

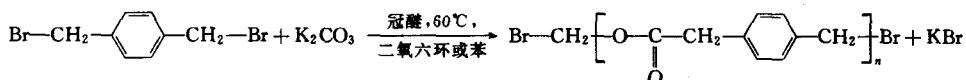


(其中 X=CN, F, MnO_4 等)

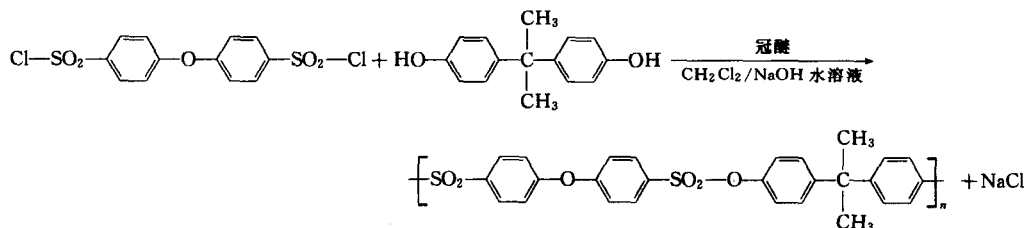
当上述络合物转入有机相后, 不仅能使反应在均相进行, 而且其中阴离子成为活性很高的所谓裸阴离子 (naked anion), 因而活性大大提高。前已述及, 镨盐的相转移催化剂只能在液-液相中进行, 而大环多醚类却能使一些固相试剂转入有机相, 从而实现了固-液相转移催化反应。

第三, 高分子催化剂。以高分子为骨架 (如部分交联的聚苯乙烯), 将镨盐或大环多醚“挂”到高分子链上作为相转移催化剂应用, 这种催化剂反应后易于从反应体系中除去, 所以, 很有实用意义。

相转移催化法在缩聚反应中已有一些成功的例子。例如, 分别将双酚 A 溶于 NaOH 水溶液中, 光气溶于二氯乙烷中, 用镨盐 (氯化三乙基苯基铵) 作为相转移催化剂, 可制得聚碳酸酯。更有趣的是, 用 18-冠-6 作为相转移催化剂时, 不用光气, 直接把固体粉末状 K_2CO_3 与对位二溴甲基苯在二氧六环中进行固-液相转移反应, 便可得到白色粉末状聚碳酸酯:



使用冠醚催化的液-液相催化转移系统还可制得高分子量的磺酸酯。



上述反应若在没有冠醚存在时, 反应速度很慢, 反应 24h, 所得聚合物的对数比黏度为 0.2, 而加入少量的冠醚, 则 3h 后便可得到黏度为 1~1.5 的聚合物, 产率在 90% 以上。

由于相转移催化反应的特点是用简单的方法得到活性很高的负离子或亲核试剂, 因而在此有关的缩聚反应中的应用近几年有了很大进展^[7~10]。例如, 用 PTC 法通过缩聚反应合成了聚羟基氨基甲酸酯^[7]、含有二乙基醚的液晶聚合物^[8]、具有高折射率的透明的 2,2'-巯基乙基硫化二甲基丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物树脂、各种聚醚以及三烯酚三嗪及其与顺丁烯二酰亚胺的共聚物。最近 Yokoqawa 等^[10]用四丁基碘化胺为相转移催化剂, 将 4-溴甲基苯甲酸盐分散在有机相溶剂中, 以活性苄基溴为引发剂, 通过缩聚反应合成了具有精确分子量且分子量分布很窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.3$) 的聚酯。

总之 PTC 法在缩聚反应中的应用主要集中在各种芳香聚醚和聚酯的合成上。

1.1.2.4 缩聚反应机理的研究进展^[3,12,13]

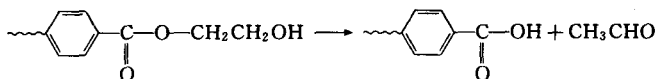
有重大工业价值的缩聚反应大都是可逆平衡反应。反应平衡、单体的活性、反应机理和反应动力学等一直都是缩聚反应研究的焦点问题。就当前的应用价值而言, 金属化合物催化剂催化机理及其对缩聚产物热稳定性的影响问题, 是缩聚反应研究的前沿领域。由于聚酯、聚酰胺等都是工业生产的高分子材料的重要品种, 研究对象大都集中在这类缩聚反应。以下就以聚酯反应为例, 简要阐述一下金属化合物的催化机理以及对聚酯反应过程中副反应的影响。

(1) 聚酯缩聚过程中的副反应 和其他缩聚反应一样, 聚酯在缩聚的同时, 还存在热降解以及热氧化凝胶等副反应。

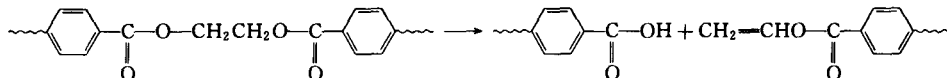
聚酯热降解使分子量下降, 羧基含量增加, 大分子中醚键含量也会增加。热降解可发

生于链端亦可发生在链间。

发生于链端：



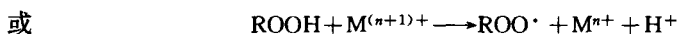
发生于链间：



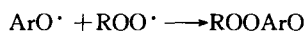
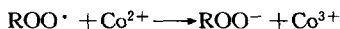
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在空气中受热, 由于热氧化降解, 分子量下降, 色泽发黄, 深度氧化后变成棕色凝胶状物质。凝胶的生成是分解产物乙烯基酯自由基反应的产物。

凝胶物含有共轭双键, 所以为深色, 这已为红外色谱所证实 (1600cm^{-1} 处有吸收峰)。催化剂的种类、用量以及热氧化时间、温度、样品的比表面等, 都会影响凝胶的生成量。

热氧化是自由基反应, 金属离子的存在会加速过氧化物的分解:



另一方面, 电子给予体或氢给予体可抑制自由基链反应, 如:



因此, 在 PET 合成中加入钴盐和阻碍酚可防止热氧化作用, 但实验表明, 必须在稳定剂磷酸酯存在下才有明显的效果。这就是说, 只有在电子给予体、氢给予体和磷酸酯同时存在时才能发挥协同效应, 有效地阻碍热氧化反应。

由于酰胺基团中 —NH— 上的 H 更容易生成过氧化氢。所以聚酰胺比聚酯更容易发生热氧化反应。在合成聚酰胺时, 加入亚磷酸可减轻产物的热氧化。

(2) 金属化合物的催化机理 对于聚酯合成中所用金属化合物的催化机理已提出不少模式。在 H^+ 催化机理的基础上, Zimmermann 认为, 对苯二甲酸乙二醇酯 (BHET) 中的羟乙酯基容易形成内环状络合物。此内环的形成是靠羟基氢原子与羰基氧生成分子内氢键而形成的。在缩聚条件下, 氢原子被金属化合物催化剂中的金属取代而形成螯合物, 螯合物中的金属提供空轨道与羰基氧的孤对电子配位, 从而提高羰基氧的正电性, 这样就易于另一个羟乙酯基上的羟氧基的进攻并与其结合, 完成缩合反应。这就是其催化作用的实质, 可表示如下:

