

参 见 条

J

聚环氧丙烷
聚降冰片烯

聚硫橡胶
聚醚橡胶
聚乙烯
军用毒气
军用化学品

见聚醚
见聚双环庚烯及相关聚合物
见橡胶 2. 合成橡胶
见橡胶 2. 合成橡胶
见聚烯烃
见化学战剂
见化学战剂

K

咖啡因
卡介苗
康铜
抗癌药
抗胆碱能药

见兴奋剂
见免疫药物
见镍和镍合金
见抗肿瘤药
见平喘药

抗动脉粥样
硬化药物
抗高血压药物
抗坏血酸
抗焦虑药
抗精神分裂症药
抗丝虫病药
抗绦虫病药
抗心绞痛药物
抗心率失常药
抗休克药
抗血栓药物
抗忧郁药
钨
苛性钠
颗粒分离
氦

见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见维生素
见精神病治疗药物
见精神病治疗药物
见寄生虫感染化疗药物
见寄生虫感染化疗药物
见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见精神病治疗药物；兴奋剂
见稀土元素
见烧碱
见颗粒技术；矿物分选
见氮系气体

目 录

主 词 条

J

聚合机理和方法	1
聚合物	23
聚合物测试	55
聚合物共混物	71
聚合用助剂	95
聚甲醛树脂	105
聚氯乙烯	117
聚醚	145
聚双环庚烯及相关聚合物	199
聚四氟乙烯和其它含氟聚合物	213
聚碳酸酯	283
聚烯烃	309
聚烯烃纤维	393
聚酰胺	407
聚酰胺纤维	455
聚酰亚胺和其它芳杂环聚合物	475
聚乙烯醇	517

聚乙烯醇缩醛	529
聚乙烯醇纤维	545
聚酯 1. 饱和聚酯	561
聚酯 2. 不饱和聚酯	571
聚酯纤维	585
决策技术	597

K

咖啡	611
抗病毒药物	623
抗癫痫药	655
抗静电剂	667
抗生素	691
抗氧化剂和抗臭氧剂	835
抗原虫药物	865
抗真菌药和抗立克次氏体药	893
抗肿瘤药	903
颗粒技术	939
空间化学	965

目 录

主 词 条

J

聚合机理和方法	1
聚合物	23
聚合物测试	55
聚合物共混物	71
聚合用助剂	95
聚甲醛树脂	105
聚氯乙烯	117
聚醚	145
聚双环庚烯及相关聚合物	199
聚四氟乙烯和其它含氟聚合物	213
聚碳酸酯	283
聚烯烃	309
聚烯烃纤维	393
聚酰胺	407
聚酰胺纤维	455
聚酰亚胺和其它芳杂环聚合物	475
聚乙烯醇	517

聚乙烯醇缩醛	529
聚乙烯醇纤维	545
聚酯 1. 饱和聚酯	561
聚酯 2. 不饱和聚酯	571
聚酯纤维	585
决策技术	597

K

咖啡	611
抗病毒药物	623
抗癫痫药	655
抗静电剂	667
抗生素	691
抗氧化剂和抗臭氧剂	835
抗原虫药物	865
抗真菌药和抗立克次氏体药	893
抗肿瘤药	903
颗粒技术	939
空间化学	965

参 见 条

J

聚环氧丙烷
聚降冰片烯

聚硫橡胶
聚醚橡胶
聚乙烯
军用毒气
军用化学品

见聚醚
见聚双环庚烯及相关聚合物
见橡胶 2. 合成橡胶
见橡胶 2. 合成橡胶
见聚烯烃
见化学战剂
见化学战剂

K

咖啡因
卡介苗
康铜
抗癌药
抗胆碱能药

见兴奋剂
见免疫药物
见镍和镍合金
见抗肿瘤药
见平喘药

抗动脉粥样
硬化药物
抗高血压药物
抗坏血酸
抗焦虑药
抗精神分裂症药
抗丝虫病药
抗绦虫病药
抗心绞痛药物
抗心率失常药
抗休克药
抗血栓药物
抗忧郁药
钨
苛性钠
颗粒分离
氦

见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见维生素
见精神病治疗药物
见精神病治疗药物
见寄生虫感染化疗药物
见寄生虫感染化疗药物
见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见心血管疾病药物
见精神病治疗药物；兴奋剂
见稀土元素
见烧碱
见颗粒技术；矿物分选
见氮系气体

juhe jili he fangfa

聚合机理和方法 Polymerization Mechanisms and Processes

戚银城 北京化工大学高分子系

凌 琰 北京化工大学高分子系

1. 概述.....	1	2. 2. 5. 共聚反应	13
2. 聚合反应机理.....	2	2. 2. 6. 立体化学	14
2. 1. 逐步聚合反应.....	2	3. 聚合方法	18
2. 1. 1. 线型缩聚.....	3	3. 1. 本体聚合	18
2. 1. 2. 线型缩聚动力学.....	4	3. 2. 溶液聚合	18
2. 1. 3. 界面缩聚.....	6	3. 3. 悬浮聚合	18
2. 1. 4. 体型缩聚.....	7	3. 4. 乳液聚合	19
2. 1. 5. 其它逐步聚合反应.....	7	3. 5. 沉淀聚合	19
2. 2. 链式聚合反应.....	7	3. 6. 淤浆聚合	20
2. 2. 1. 自由基聚合机理.....	9	3. 7. 固相聚合	20
2. 2. 2. 阳离子聚合机理.....	9	3. 8. 气相聚合	20
2. 2. 3. 阴离子聚合机理	10	参考文献	20
2. 2. 4. 阴离子配位聚合机理	12		

1. 概 述

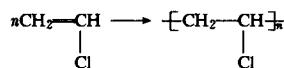
由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。聚合物是由许多相同的,简单的结构单元通过共价键重复连接而成,最简单的聚合物是由一种结构单元重复多次形成的线型均聚物,可用下式表示:



式中M是结构单元,又叫重复单元或链节;X、Y是端基。聚合物的端基只占聚合物总重的很小一部分,因此它的存在常被忽略,但是无论如何它们会对聚合物性质有很大影响,特别是对热稳定性。聚合物链的结构单元通常与制备时所用的单体结构密切相关。线型聚合物结构并不仅限于由同一结构单元形成的那些聚合物,由两种或多种不同的混合物能得到线型共聚物,大多数的合成共聚物是具有二种结构单元的共聚物,它们沿分子链或呈无规序列排布,或呈比较有序的嵌段或交替排列,显然,能成为聚合链结构单元的单体必须至少具有能和其它单

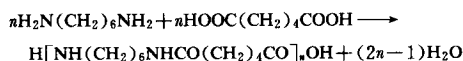
元成键的两个位置,即双官能性,也即官能度为2(官能度指单体实际参加反应的官能团数)。如果是双官能团之间的反应,则仅能得到线型聚合物,如是双官能团与多官能团之间的反应,则会得到支化和/或交联的聚合物,这种能生成聚合物的单体不可缺少的双官能团性可用多种方法获得,但形成聚合物的最普通方式即聚合反应主要是加聚反应和缩聚反应,它是高分子发展早期,根据单体和聚合物的组成和结构上发生的变化定义的。

单体加成而聚合起来的反应称为加聚反应,如氯乙烯加聚成聚氯乙烯:

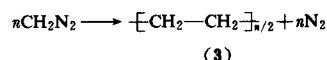
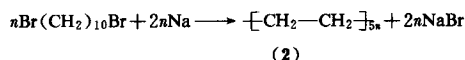
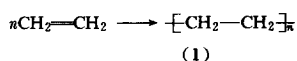


加聚物的元素组成与其单体相同,仅仅是电子结构有所改变,加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。而缩聚反应往往是官能团间的反应,除了形成缩聚物外,根据官能团种类的不同,还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生,由于低分子副产物的析出,缩聚物结构单

元要比单体少若干原子,其分子量不再是单体分子量的整数倍,己二胺和己二酸合成尼龙66是缩聚反应的典型例子:



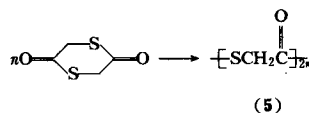
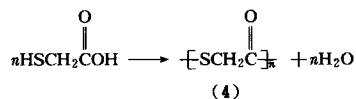
一般来说,这种分类方法对大多数聚合反应是成功的,但是在某些情况下,特别是随着高分子化学的发展,陆续出现了许多新的聚合反应,如开环聚合,氢转移聚合等^[1],这种分类方法就显得不足,甚至会出现错误。因为这种分类方法注重的是从表面上来看单体和聚合物的组成和结构上发生的变化,并不涉及形成聚合物的机理和聚合物的性能。许多聚合物可以通过不止一种聚合反应制得,如加聚和缩聚。而不同的聚合反应合成的聚合物分子量,性能是显著不同的。通常,对于既可用加聚反应又可用缩聚反应合成的聚合物,加聚反应所生成的聚合物比通过缩聚反应制得的聚合物,其分子量要高得多,所以,其聚合物具有较好的物理或机械性能。例如,聚乙烯可由下列3种方法制得^[2]:



按照上面的聚合反应的分类,聚乙烯(1)通常由加聚反应制得,具有相同分子式的聚乙烯(2)是由二溴癸烷与金属钠由Wurtz反应缩聚而成。而元素组成基本上相同的聚乙烯(3)是由重氮甲烷缩聚得到的。从化学角度看,这3种方法制备的聚合物是相同的,但从外观和物理性能看(1)、(3)与(2)有着明显的差异。聚合物(1)是具有一定硬度、韧性的固体物质,在温度115~135℃熔化而形成相当粘的液体,而聚合物(2)是易脆的蜡状物,在温度87~105℃即熔化成为可以自由流动的液体。聚合物(3)的性质几乎与加聚物(1)相同而与缩聚物(2)不同。聚合物(1)、(3)与(2)性质上的差异是由于其分子量不同造成的。聚合物(2)的分子量不到5000,比聚合物(1)、(3)(大于100000)要低得多,造成这种差异的根本原因是聚合过程的链增长机理不同,乙烯加聚生成聚合物(1)和重氮甲烷聚合生成聚合物(3)的反应机理可以使其聚合物分子量显著增加,而二溴癸烷和金属钠的Wurtz反应,其聚合机理限制了聚合物(2)分子量的提高。正是这种聚合机理的差异,决定了所得聚合物分子量的不同。因而,从50年代开始,人们根据聚合机理和动力学将聚合反应分成逐步聚合和连锁聚合两大类。

聚硫代乙交酯的合成可以通过巯基乙酸的自酯化聚

合和二硫代乙交酯的开环转移酯化聚合而实现^[2]:



忽略端基的影响,聚合物(4)、(5)的化学组成是完全一致的,然而由于自酯化是逐步增长机理,而开环转移酯化是连锁增长机理使得聚合物(4)和(5)的物理性能如熔点,溶解性和熔体粘度等显著不同,连锁聚合物(5)与(4)相比具有较高的分子量,因而表现出较高的熔点,溶解性能较差和较高的熔体粘度。

绝大多数缩聚反应属于逐步聚合反应,其特征是在低分子转变成高分子的过程中,反应是逐步进行的,即每一步的反应速率和活化能大致相同,反应早期,大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物,短期内转化率很高,随后,低聚物间继续反应,分子量缓慢增加,直到转化率很高(>98%)时,分子量才达到较高的数值,在逐步聚合全过程,体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成,中间产物的任何两分子间都能反应。而烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应,连锁聚合需要活性中心,活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子,因而有自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。连锁聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成,各步的反应速率和活化能相差很大,链引发是活性中心的形成,单体与活性中心反应而使链增长,活性中心的破坏就是链终止,体系中始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成,没有分子量递增的中间产物,所变化的是聚合物量(转化率)随时间而增加,而单体则随时间而减少。对有些阴离子聚合,则是快引发、慢增长、无终止的所谓活性聚合,有分子量随转化率增加的情况。可见,按聚合机理分类十分重要,因为涉及聚合反应的本质,根据这两类反应的机理特征,就有可能按照不同的规律来控制聚合速率、分子量等重要指标,进而合成出性能各异的聚合物。

2. 聚合反应机理

2.1. 逐步聚合反应

属于逐步聚合机理的反应以缩聚为主。缩聚在分子合成工业中占有很重要的地位,通过这一反应已经合成了大量的有工业价值的聚合物,如涤纶、尼龙、不饱和聚酯、聚碳酸酯等。

按照生成聚合物的结构可分为线型缩聚和体型缩

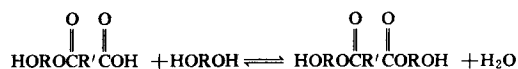
聚。聚酰胺树脂、聚碳酸酯、聚砜、聚氨酯等重要合成纤维和工程塑料都是由线型缩聚或逐步聚合反应合成的。缩聚速率和缩聚物的分子量是两大重要指标, 各类线型缩聚物要求有不同的分子量, 同类缩聚物用作纤维和工程塑料时对分子量的要求也有差异, 因此, 影响分子量的因素和分子量的控制是线型缩聚中的核心问题, 而阐明缩聚机理将有助于这一问题的解决。

2.1.1. 线型缩聚

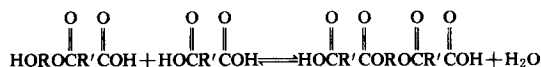
以二元醇和二元酸合成聚酯为例来说明线型缩聚的机理。二元醇和二元酸第一步反应生成二聚体(羟基酸):



二聚体可以同二元醇或二元酸进一步反应, 形成三聚体:



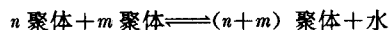
或



二聚体也可相互反应, 形成四聚体:



三聚体和四聚体还可以相互反应、自身反应或与单体、二聚体反应, 即含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以进行缩聚反应, 通式如下:



缩合反应就这样逐步进行下去, 聚合度随时间或反应程度而增加。值得指出的是, 在一定条件下, 缩聚反应会同时伴随着环化反应, 环化反应既可发生在单体分子内和分子间, 又可发生在低聚物和高聚物内, 取决于环的稳定性、官能团距离、分子链的挠曲性、温度和反应物浓度等^[3,4]。在缩聚反应中, 带不同官能团的任何两分子都能相互反应, 无特定的活性体, 各步反应的速率常数和活化能基本相同, 并不存在链引发、链增长、链终止等基元反应, 这和连锁聚合是明显不同的。由于许多分子可以同时反应, 缩聚早期, 单体很快消失, 转变成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物, 转化率很高, 以后的缩聚反应则在低聚物之间进行, 分子量分布也较宽。在缩聚过程中, 聚合度稳步上升, 这样, 延长聚合时间主要目的在于提高产物分子量, 而不是提高转化率。

由于在缩聚早期, 单体转化率就很高, 而分子量却

很低, 因而在缩聚或逐步聚合反应中, 应用反应程度来描述反应进行的深度, 而用转化率则无甚意义。我们把缩聚反应中参加反应的官能团数与起始官能团数的比值称做反应程度 P , 同时把每个大分子链中平均所含的结构单元数定义为聚合度 $\bar{X}_n$ 。考虑 2-2 或 2 官能度单体等当量进行逐步聚合时, 设起始官能团数为 N_0 , 当反应进行到一定程度之后, 剩余的官能团数为 N , 这些值均可由实验测定, 根据反应程度和聚合度的定义, 可得到反应程度 P 和聚合度 $\bar{X}_n$ 的关系如下:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} \quad \text{或} \quad P = 1 - \frac{1}{\bar{X}_n} \quad (1)$$

按照上式可作出 $\bar{X}_n$ 和 P 的关系, 见图 1、表 1。

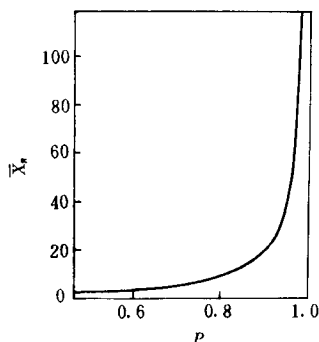


图 1 缩聚中反应程度 P 与聚合度 $\bar{X}_n$ 关系

表 1 缩聚中反应程度与聚合度的关系

P	0.5	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99
$\bar{X}_n$	2	5	10	20	50	100
P	0.995	0.996	0.998	0.999	1	
$\bar{X}_n$	200	256	512	1024	∞	

由图 1 和表 1 中可以看出, 当反应程度不高时, 尽管聚合度随着反应程度的增高而提高, 但变化不大, 可是, 到反应后期, 反应程度虽然提高不大, 但聚合度却急剧增加, 如当 P 由 99.8% 增加到 99.9% 时, $\bar{X}_n$ 却由 512 增至 1024, 这进一步说明了缩聚反应是逐步的迭加式的增长机理, 而且, 从表 1 中可清楚地看出, 反应程度达 0.9 时, 聚合度还只有 10, 远未满足材料的要求, 这时残留单体已少于 1%, 转化率已达 99%。一般说来, 合成纤维和工程塑料的聚合度一般要在 100~200 以上, 这样就将反应程度提高到 0.99~0.995 以上。实际上有许多因素阻碍着反应程度的提高, 如两单体非等当量比, 可逆反应等, 从而使分子量增大受到限制。

造成两单体非等当量比的原因是多种多样的, 首先由于称量和投料不准造成两单体之一过量, 其次由于原

料纯度(特别是含单官能团杂质的存在)和反应过程中出现挥发、分解等副反应(如尼龙66生产中,己二胺挥发和己二酸脱羧),非等当量比的结果是造成聚合物链过早地被过量官能团占据(即封端),从而影响聚合物分子量的提高,然而,正是利用这一点,人们可以做到有效地控制聚合物的分子量。具体做法是,在两官能团等当量的基础上,使某官能团(或单体)稍过量或另加入少量单官能团物质,使端基封锁,不再反应,反应程度被稳定在某一数值上,就可以制得预定聚合度的产物。定量计算表达式如下:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} = \frac{q+2}{q+2(1-P)} \quad (2)$$

式中 r ——两官能团数之比,称为摩尔分数;

q ——过量分率。

对于常见的 $aAa+bBb$ 反应类型,假设 bBb 过量,则 $r=N_a/N_b$, $q=[(N_b-N_a)/2]/[N_a/2]=(1-r)/r$,对于其它反应类型, r, q 表达式作相应调整,这样在 $\bar{X}_n$ 和 P 的关系中,考虑到了两官能团(或单体)的相对量的影响。通过调整 r 或 q 的值,则可达到控制聚合物分子量的目的。如果两单体等当量,即 $r=1, q=0$,则(2)式转变为前面的(1)式。

逐步特性是大多数缩聚反应所共有的,然而各类缩聚反应的可逆平衡程度有着明显的差别。根据平衡常数大小,通常可分为3类:

(1) 平衡常数小。如聚酯化, $K \approx 4$,低分子副产物如水的存在对分子量影响很大。

(2) 平衡常数中等。如聚酰胺化, $K \approx 300 \sim 500$,水对分子量有所影响。

(3) 平衡常数很大或看作不可逆。如合成聚碳酸酯和聚砜一类的缩聚,平衡常数总在几千以上,可视作不可逆反应,在封闭体系中也不必排除掉低分子产物。

在封闭体系和开放体系,两单体等当量的情况下,聚合度和反应程度的关系式如下:

封闭体系

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{K+1} \quad (3)$$

开放体系

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K}{n_w} \cdot P} \cdot \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (4)$$

式中 n_w ——为低分子副产物的残留浓度;

K ——为平衡常数。

由上可见,在封闭体系中, $\bar{X}_n$ (或 P) 只与平衡常数 K 有关;而在开放体系中,可采用减压、加热或通惰性气体等措施来排除水分子等副产物来减少逆反应,提高反应程度和聚合度。

2.1.2. 线型缩聚动力学

缩聚动力学的研究,可揭示缩聚反应的微观机理,还可在生产实际上,为合成反应条件的控制奠定科学的理论基础。

研究缩聚反应动力学,一个主要问题是,达到一定的聚合度如大于 $100 \sim 200$,逐步缩合须进行 $100 \sim 200$ 次,那么每步的速率常数是否相等?否则缩聚反应动力学的研究处理将是十分困难的。幸而已经从理论和实验上证明:在缩聚反应中,官能团的反应活性基本上是等同的,与链的长短无关,这就是等活性概念。以 Flory^[5~8] 为代表的科学家们建立了官能团等活性理论,是缩聚反应动力学分析的基础,它的统一的前提条件是:

(1) 反应在均相的流体介质中进行,全部反应物、中间产物和最终产物都溶于这个介质中;

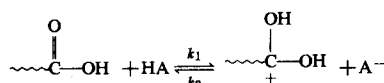
(2) 官能团的“周围环境”(主要包括邻近官能团的静电效应、空间立体效应和其它特殊效应)应完全相同;

(3) 聚合物的分子量不能太高,反应速率常数也不能太大,反应体系的粘度不能太高,以致影响小分子产物的逸出,不妨碍建立平衡为限,不能使扩散成为控制速度的主要因素。

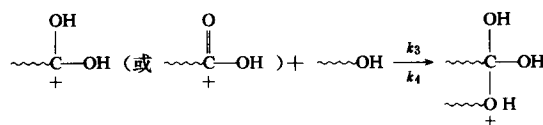
这样在整个缩聚过程中就可以用两个官能团之间的反应来表征,而不必考虑各个具体的反应步骤,因为每一步的反应速率常数都相等。

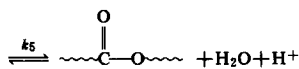
动力学研究是建立聚合机理的主要手段之一,由假设的机理所推导的动力学方程必须与实验所测出来的动力学方程一致,这是该机理正确的必要条件(注意,不是充分条件)。缩聚反应的微观机理可分为“羰基加成消除”(如聚酯、聚酰胺)、“羰基加成取代”(如聚缩醛)、“亲核取代”(如环氧树脂)、“重键亲核加成”(如聚氨基甲酸酯类)等^[4]。其中聚酯、聚酰胺的羰基加成消除机理和动力学是研究得最为成熟的。下面以二元酸和二元醇的聚酯化反应来说明缩聚或逐步聚合动力学。

2.1.2.1. 不可逆条件下的缩聚动力学 聚酯化反应的第一步是羧酸质子化:



接着质子化的分子链与另一分子链上的羟基 ~OH 进行羰基加成反应,最后进行消去反应生成聚酯和水,并放出氢离子:





聚酯化反应每一步都是可逆平衡反应,要获得高分子量产物,须使反应平衡不断向生成聚合物的方向移动,这可以用不断除去反应生成的小分子物——水来达到。在这种情况下,聚酯反应可认为是不可逆反应,即忽略逆反应的影响,聚酯化反应的总速率可以用羧基消失速率来表示,因为第二步最慢(k_3 最小),所以:

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 [\text{C(OH)}_2^+][\text{OH}^-] \quad (5)$$

根据质子的平衡常数 $K(=k_1/k_2)$ 和 HA 的电离平衡常数 K_{HA} , 则(5)式变为:

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot K_{\text{HA}}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \quad (6)$$

根据 HA 是外加强酸还是反应物之一的羧酸,又可分为以下两种情况。

(1) 自催化聚酯反应动力学 无外加酸时,二元酸单体本身做催化剂, $[\text{HA}] = [\text{COOH}]$, 则聚酯动力学方程可写为:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot K_{\text{HA}}} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}]$$

$$= K \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] \quad (7)$$

对大多数聚酯反应,反应物的官能团都是接近等当量的,则:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K \cdot [\text{COOH}]^3 \quad \text{或} \quad -\frac{dC}{dt} = C^3 \quad (8)$$

式中 C ——时间 t 时羧基或羟基的浓度;

K ——为 $k_1 \cdot k_3 / (k_2 \cdot K_{\text{HA}})$ 。

即自催化的聚酯反应特征是反应级数为三级反应,将上式不定积分,并引入反应程度 P 或数均聚合度 $\bar{X}_n$, 则得:

$$\frac{1}{(1-P)^2} = 2C_0^2 \cdot K \cdot t + 1 \quad (9)$$

或

$$(\bar{X}_n)^2 = 2C_0^2 \cdot K \cdot t + 1 \quad (10)$$

式中 C_0 ——起始时($t=0$)的羧基或羟基浓度。

由上可见,若按三级反应来处理, $1/(1-P)^2$ 或 $\bar{X}_n$ 应与时间 t 成直线关系。图2是己二酸与一缩二乙二醇在 166°C 下,无外加酸时进行聚酯反应时, $1/(1-P)^2$ 与 t 的关系图。由图可见, $1/(1-P)^2$ 与 t 并不完全成线性关系。当 $80\% < P < 92.7\%$ 时, $1/(1-P)^2$ 与 t 成线性关系,符合三级反应动力学方程;当 $P < 80\%$ 或 $P > 92.7\%$ 时,就与直线产生偏差。其它的反应体系也有类似情况。在低转化率出现偏差的原因是只用羧基的浓度不能正确反映体系供应质子的能力,而应用酸度函数 h_0 来表示(h_0 定义为 $h_0 = a_{\text{H}^+} + \tau_{\text{AH}^+}, a_{\text{H}^+}, \tau_{\text{H}^+}$ 和 τ_{AH^+} 分别为 H^+ 在反应体系中活度、活度系数和共轭酸的活度系数),而高转化率区域偏离直线的原因一是二元醇的分解、二元羧酸的

脱羧等造成反应物损失在反应后期对反应官能团的浓度影响很大,使动力学方程中表达官能团浓度与实际浓度有很大的差别,二是因为在反应后期,体系粘度增大,低分子副产物如水移去困难,导致逆反应增加。

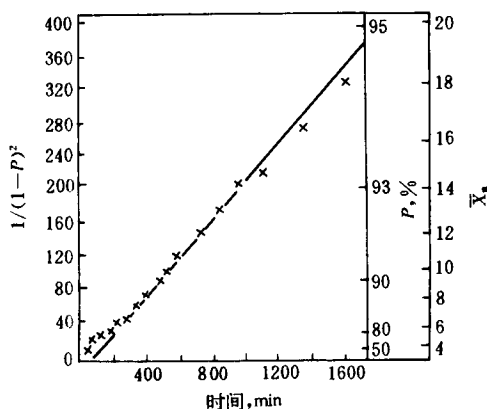


图2 在无外加酸催化,己二酸与一缩二乙二醇在 166°C 下进行聚酯反应, $1/(1-P)^2$ 与时间 t 的关系

尽管按三级动力学方程处理,只有 12.7% 的反应过程 ($80\% < P < 92.7\%$) 是正确的,但从时间来看,这 12.7% 的转化却占了总反应时间的 45% ,而在其它反应程度区域,实验点偏离直线也较少。从生产实际出发,只有在高转化率的区域内,才会获得有应用价值的高分子量聚酯。 80% 以下的转化率生成的是低聚物,因此,在无外加酸催化剂的情况下,聚酯反应应用三级反应动力学方程来表达是比较恰当的。

(2) 外加酸催化聚酯反应动力学 若想在较短时间内获得高分子量聚酯,就要靠外加强酸催化剂(如硫酸、对甲苯磺酸等)。这一方面可加速聚酯反应速率缩短到达平衡的时间,另一方面还可减少副反应,如聚酯化反应中加入对甲苯磺酸可减少醇的醚化反应。聚合速率由自催化和酸催化二部分组成,即:

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^3 + K_a \cdot [\text{H}^+] \cdot C^2 \frac{K' \cdot C^2}{K_a \cdot [\text{H}^+] \gg K \cdot C} \quad (11)$$

式中 $K' = K_a \cdot [\text{H}^+]$ 。

上式表明外加酸催化聚酯是二级反应。同样可得:

$$\frac{1}{1-P} = K' \cdot C_0 \cdot t + 1 \quad (12)$$

$$\bar{X}_n = K' \cdot C_0 \cdot t + 1 \quad (13)$$

即 $1/(1-P)$ 或 $\bar{X}_n$ 与 t 成线性关系。Flory^[6]将乙二醇和己二酸在加入 0.4% (摩尔)的对甲苯磺酸于 109°C 下进行反应,实验结果如图3所示。可以看出 $1/(1-P)$ 与时间 t 的关系,直到反应程度为 90% 以上(此时聚酯分

子量约为 10000 左右), 都成直线关系。反应初期不符合二级反应动力学方程, 其原因是由于没有用酸度函数 h_0 去代替羧酸的浓度的缘故。由图 3 还可看出斜率较大, 分子量随时间增长较快, 说明外加强酸催化的聚酯反应速度较大。

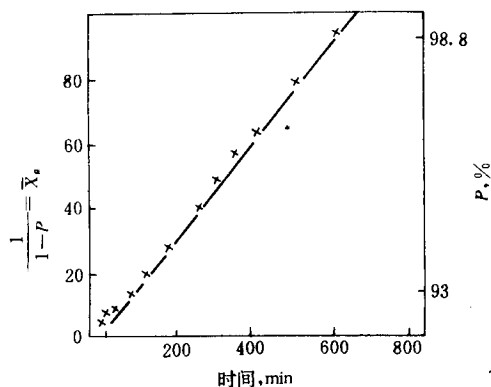
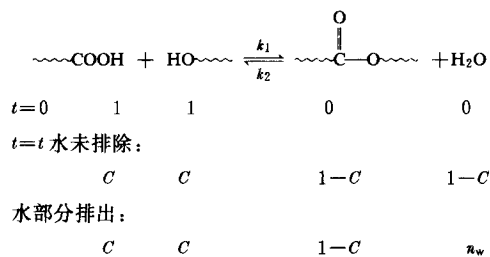


图 3 乙二醇与己二酸在对甲苯磺酸 0.4% (摩尔) 存在下的聚酯反应动力学曲线

聚酯反应动力学所研究过的原则, 对其它缩聚反应一般也适用, 但应注意, 多官能团单体中官能团的反应性能有时不同, 如 2,4-二异氰酸甲苯酯, 对位异氰酸基的反应能力是邻位的 10 倍, 对这类反应的力学分析有较大的困难, 这就涉及到非等活性官能团缩聚反应的研究。

2.1.2.2. 可逆缩聚动力学 上面讨论的聚酯、聚酰胺反应中的每一步都是平衡可逆反应, 假定在不断除去反应生成的小分子副产物的情况下, 逆反应速率很小, 可忽略不计, 于是得出三级、二级动力学反应特征。但事实上在反应后期, 体系粘度增大, 小分子副产物除去困难, 总有一小部分小分子副产物无法除去, 这时应考虑逆反应如酯的水解反应, 特别是对于那些平衡常数很小的缩聚反应更是如此。

以酸催化聚酯为例, 如羧基和羟基等当量, 令起始浓度 $C_0=1$, 时间 t 时浓度为 C , 则酯的浓度为 $(1-C)$, 在水未排出情况下, 水浓度也为 $(1-C)$, 如果有一部分水排出, 则令其残留浓度为 n_w 。



这样, 在水未排出和部分排除时, 聚酯反应的总速率分别为:

$$R = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C^2 - k_2 \cdot (1-C)^2 \quad (14)$$

$$R = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C^2 - k_2 \cdot (1-C)n_w \quad (15)$$

引入反应程度 P 和平衡常数 $K (=k_1/k_2)$, 则

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot [(1-P)^2 - \frac{P^2}{K}] \quad (16)$$

$$\text{或} \quad \frac{dP}{dt} = k_1 \cdot [(1-P)^2 - \frac{Pn_w}{K}] \quad (17)$$

上式为可逆的聚酯缩聚反应动力学方程, 它表达了总聚酯速率与平衡常数、反应程度和小分子产物浓度间定量关系, 也体现了缩聚动力学与热力学之间的内在联系。当 n_w 值很小和或 K 值很大时, 上式右边第二项可以忽略, 就与外加酸催化的聚酯动力学相同。

通过线型缩聚来合成材料, 只有在反应程度很高时, 才能获得较高的分子量。然而有两种情况却可在相对低的反应程度下获得较高分子量的聚合物, 一种是界面缩聚, 另一种是平均官能度大于 2 的体型缩聚。

2.1.3. 界面缩聚

界面缩聚是在多相(一般为两相)体系中, 在相的界面处进行形成聚合物的一种复相反应, 属于扩散控制的过程, 这包含两方面的涵义: 一是指过程的总速率决定于扩散速率; 二是指区域中单体的浓度比决定于单体向反应区域中扩散的速率。界面缩聚要求单体的活性高, 如二元胺和二酰氯的反应, 己二酰氯溶于三氯甲烷中, 己二胺溶于水(水呈碱性, 以吸收副产物 HCl), 当这两种溶液接触时, 在界面处就会形成聚酰胺膜, 不断将膜拉出, 可以抽成丝。新的聚合物便在界面处不断形成, 工业上制聚碳酸酯常见的光气法, 就是采用界面缩聚完成的。

由于在界面逐步聚合中采用高反应活性的单体, 反应速率很快, 在界面上迅速完成, 由于反应只限于界面, 对总转化率贡献不大, 如不及时更换界面, 形成的聚合物会阻碍原料向界面的扩散和反应, 总反应速率反而受到影响。区别于逐步聚合反应, 界面聚合物的分子量与反应程度的关系不大, 总反应程度低时, 同样能得到高分子量聚合物。

虽然互不相溶的两种液体有一定的接触面积, 但对于界面处的快速反应, 扩散速率成了控制因素, 因此影响扩散的因素, 必然影响界面缩聚反应, 正因为反应受扩散控制, 而聚合反应主要决定于界面处反应物的浓度, 所以即使在液相中当量比相差较大, 界面处仍能形成分子量较高的聚合物, 这样在界面逐步聚合中, 对单体纯度和当量比要求不严, 有反应性的单官能团物质存在会引起链封端除外。

2.1.4. 体型缩聚

2-2 或 2 官能度单体进行逐步聚合时,只形成线型聚合物,当其中一种或多种单体具有 2 以上的官能团时,则先形成支链,进一步反应则交联成体型聚合物。所以多官能团单体 ($f > 2$) 的存在是产生体型聚合物的必要条件,但应注意不是充分条件,如 A-B 型单体加入少量多官能团度 ($f > 2$) 单体 A_f (如 $f = 3$),则只能形成支链结构,因为各支链末端均为官能团 A,而 A 本身不能相互反应,故无法进一步交联。即使参加反应的单体具备生成体型产物的能力,但是否形成体型物还要看外界条件(配料比、反应程度等)如何。

对于多官能团单体参加的逐步聚合,其聚合度和反应程度的关系为:

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P \cdot \bar{f}} \quad (18)$$

式中 $\bar{f}$ ——每一分子平均带有的官能团数,称为平均官能度。

该式表示了在逐步聚合增长链中作为引入支化或交联点的多官能团物质用量对聚合物增长的影响。如考虑“ $A-B+B-B+A-\begin{smallmatrix} A \\ \diagup \diagdown \\ A \end{smallmatrix}$ ”体系,如果每 10 个 A-B 中含有一个 $A-\begin{smallmatrix} A \\ \diagup \diagdown \\ A \end{smallmatrix}$,让 A 官能团和 B 官能团等当量反应,则 $\bar{f} = 2.08$,根据(18)式可得表 2。

表 2 多官能团物质参与缩聚中反应程度和聚合度的关系 (“ $A-B+B-B+A-\begin{smallmatrix} A \\ \diagup \diagdown \\ A \end{smallmatrix}$ ”体系)

P		0.9000	0.9500	0.9519	0.9566	0.9615
$\bar{X}_n$		15.6	83.3	100	200	∞

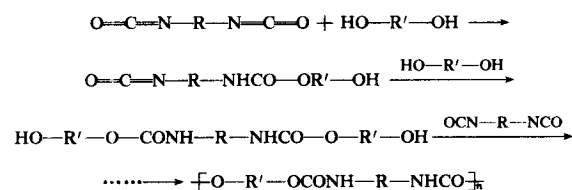
与表 1 比较,从表 2 中可看出,相对于严格的线型增长,本体系可以在相对低的反应程度获得较高的分子量,如获得聚合度为 100~200 的聚合物,反应程度达到 0.9519~0.9566 即可,而不是前面提到的 0.9900~0.9950,聚合度达到无穷大的反应程度为 96.15% 而不是线型增长中的 1。如果多官能团物质的官能度增大或其用量增加而导致平均官能度 $\bar{f}$ 的增大,则可在相对更低的反应程度时获得较高的分子量。

多官能团物质的存在,使得增长链中产生了支化点,随着逐步聚合的进行,支化点的数目增大,最后形成凝胶。从表面上看,体系粘度突增,气泡难以上升,这时的反应程度称做凝胶点。因此凝胶点的定义是开始出现凝胶的临界反应程度,出现凝胶点时,除了不溶不熔的交联网络部分即凝胶外,在交联网络之间还有许多可溶性的多支链分子,称溶胶,可用溶剂浸取出来,它还可以进一

步交联成凝胶。因此在凝胶点以后,交联或凝胶化作用仍在进行,溶胶不断减少,而凝胶相应增加。在凝胶点,开始出现交联的分子其分子量是非常大的,可称为无穷大,相当于许多线型大分子交联成一体,然而其含量却甚少,而大量分子量不大的溶胶即高度支化而分子量不高的聚合物的存在使得此时体系的数均分子量并不大。

2.1.5. 其它逐步聚合反应

绝大多数缩聚是最典型的逐步聚合反应,如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、醇酸树脂等。逐步聚合反应除了这些大多数缩聚反应外,还有许多非缩聚型。一个常见的例子是聚氨酯的合成,通常由二异氰酸酯和二元醇反应,异氰酸基和羟基之间进行反复加成,生成聚氨基甲酸酯(即聚氨酯)。



该反应无小分子副产物产生,属于逐步聚合机理,可称做逐步加聚反应,属逐步聚合中的一种,从聚合机理和最后产品的结构来看,往往也可列入缩聚反应范围之内,不过此时的缩聚是指大多数属于逐步聚合反应内的缩聚反应。

其它逐步聚合反应,除了上面提到的聚氨酯的合成反应外,还有己内酰胺酸催化开环制尼龙 6、芳核取代制取砜、氧化偶合制聚苯醚、“Diels-Alder”加成反应制梯形聚合物、芳核亲电取代制聚苯以及某些烯类单体的逐步聚合等^[1,4]。

2.2. 链式聚合反应

链式聚合反应,又称连锁聚合反应,其机理不同于逐步聚合反应,最主要的差异是:在链式聚合反应中,高分子量聚合物的形成是瞬间的,一个自由基、负离子或正离子一旦产生,就会与许多单体单元发生加成反应,迅速增长为大分子,在整个反应过程中,单体浓度随聚合物分子数目的增加而降低。在任何时刻,反应混合物只含有单体、聚合物和增长链。在聚合反应期间,虽然单体到聚合物的总的百分转化率随反应时间的延长而升高,但是聚合物的分子量却是相对不变的。这类聚合反应通常由一系列基元反应完成,其中包括引发、增长和终止反应,各步反应的速率和机理是不相同的,如果得到的是高分子量的聚合物,那么链增长反应应当是占优势的。链引发反应,可以由外界提供给单体一定能量,使其产生反应的活性中心,也可以加入高活性的物质与单体反应进行引发反应。一旦引发,增长的聚合物分子就有很高活性,直到

活性中心失活为止。在很多情况下,终止反应比增长反应快,但是要得到高分子量的聚合物,终止反应的机率应当比增长反应小。

连锁聚合反应可用下式各基元反应表示。

链引发: $I \longrightarrow R^\cdot$

$R^\cdot + M \longrightarrow RM^\cdot$

链增长: $RM^\cdot + M \longrightarrow RM_2^\cdot$

$RM_2^\cdot + M \longrightarrow RM_3^\cdot$

.....

$RM_{(n-1)}^\cdot + M \longrightarrow RM_n^\cdot$

链终止: $RM_n^\cdot \longrightarrow \text{死聚合物}$

式中 I 为引发剂,先形成活性种 $R^\cdot$,活性种打开单体 M 的 π 键,与之加成,形成单体活性种,而后不断与单体加成,进行链增长。最后,增长的活性链失去活性使链终止。

星号 * 表示活性种的位置,它可以是自由基、阳离子或阴离子,即可以使用自由基、阳离子或阴离子型引发剂。但是由于这 3 种类型引发剂并不对所有单体都起作用,即各种单体对引起它们聚合活性中心类型有不同程度的选择。乙烯基单体的碳-碳双键加成反应及不同类型的杂环单体的开环反应如:环醚、内酰胺、内脂等。特别引起关注的是醛、酮的碳氧双键的加成聚合。

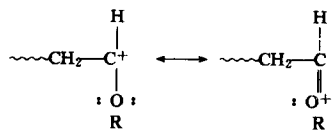
一个特定的单体能否转变成聚合物,取决于热力学和动力学条件。如果某一聚合反应在热力学上是不许可的,那么在任何反应条件下,都不能发生反应。只有在单体和聚合物之间的自由能之差(ΔG)小于零时,聚合反应才可能进行。然而, ΔG 为负值,并不表明在某一特定反应条件下,就能观察到聚合反应。因此,虽然大多数不饱和单体的聚合反应在热力学上是可行的,但是为了完成这一特定反应,常常需要很特殊的反应条件,以获得动力学上的可行性。

一个乙烯基单体是否可进行自由基、阳离子或阴离子聚合,取决于取代基的诱导效应和共轭效应。取代基的影响主要表现在它们对双键电子云密度的改变,以及对形成的自由基、阳离子或阴离子的稳定能力。

给电子取代基如烷氧基、烷基、乙烯基和苯基增加了碳碳双键的电子云密度,因此有利于正离子进攻

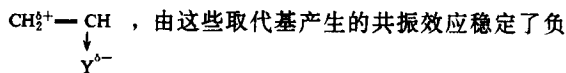


正离子增长链。例如,乙烯基醚的聚合反应:

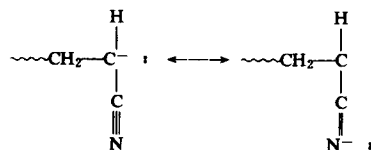


其中烷氧基取代使正电荷离域在碳和氧两个原子之间,从而稳定了碳正离子。苯基、乙烯基和烷基取代基也发生相似的离域效应。所以如异丁烯、苯乙烯、甲基乙烯基醚以及异戊二烯等单体都可以进行阳离子聚合。

吸电子基如氰基、羰基(醛、酮、酸、酯)等,则降低了双键上的电子云密度,有利于负离子进攻



负离子增长链,如丙烯腈的聚合反应:



负电荷在 α 碳原子和氰基的氮原子之间发生离域,从而稳定了增长链的碳负离子。烯基和苯基取代基不仅有吸电子诱导效应,而且和氰基一样,也能发生共振效应,从而稳定了负离子的增长链。卤素取代基的吸电子诱导效应和给电子共振效应都相当弱,所以像氯乙烯这样的卤素取代的烯类单体即不能进行阴离子聚合,也不能进行阳离子聚合反应。

阳离子聚合和阴离子聚合都具有高度的选择性,与此相反,由于自由基是中性的,而且对进攻 π 键或稳定自由基增长链都没有严格要求,所以任何碳碳双键几乎都可以进行自由基引发聚合。许多带有吸电子基团烯类单体如丙烯腈、丙烯酸酯以及带共轭体系的烯类单体如苯乙烯、丁二烯等均可进行自由基聚合。取代基的体

表 3 常用烯类单体对聚合类型的选择性

单 体	聚 合 类 型			
	自由基	阴离子	阳离子	配位
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	⊕			⊕
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$				⊕
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$				⊕
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$			⊕	+
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	⊕	⊕	+	⊕
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	+	⊕	+	⊕
$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	⊕			
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	⊕	+	+	+
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	⊕			+
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	⊕	+		
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	⊕			
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	⊕			
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$	⊕			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$			⊕	+
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	⊕			
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	⊕	+		+
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	⊕	+		+
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	⊕	+		+

注: +——可以聚合;⊕——已工业化。

积、数量、位置等所引起的空间位阻效应,在动力学上对聚合能力有显著影响,但不涉及对不同活性种的选择性。表3、表4分别表明常用烯类单体对聚合类型的选择及乙烯衍生物取代基半径及其聚合特性。

表4 乙烯衍生物取代基的半径及其聚合特性

取代基 X	取代基 半径, nm	一取代	二取代		三取代	四取代
			1,1 位	1,2 位		
H	0.032	+	+	+	+	+
F	0.064	+	+	+	+	+
Cl	0.099	+	+	—①	—①	—
CH ₃	0.109	+	+	—	—①	—
Br	0.114	+	+	—	—①	—
I	0.133	+	—	—	—	—
C ₆ H ₅	0.232	+	—①	—①	—	—

注: 1. +——能聚合; ———不聚合。

2. 碳原子半径为 0.075nm。

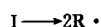
① 或形成二聚物。

2.2.1. 自由基聚合机理^[9]

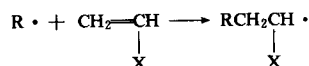
自由基聚合一般由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。此外,还可能伴有链转移反应。

(1) 链引发 链引发反应是形成单体自由基活性的反应。烯类单体可借热、光或辐射线的作用来引发,进行自由基的聚合。工业上要求聚合在有效的速度下进行。常加入少量引发剂来产生活性种,引发聚合。以引发剂引发时,将由下列两步组成:

a. 引发剂 I 分解,形成初级自由基 R·

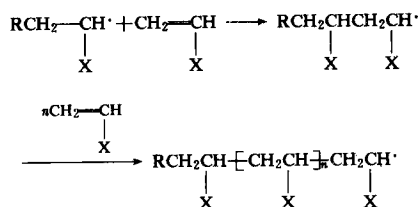


b. 初级自由基与单体加成,形成单体自由基

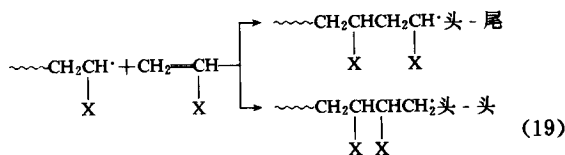


引发剂分解是吸热反应,活化能高,约 105~150kJ/mol。初级自由基与单体结合成单体自由基这一步是放热反应,活化能低,约 20~34kJ/mol。

(2) 链增长 在链引发阶段形成的单体自由基,可打开第二个烯类分子的 π 键,形成新的自由基,它继续和其它单体分子结合从而形成更长的链自由基:

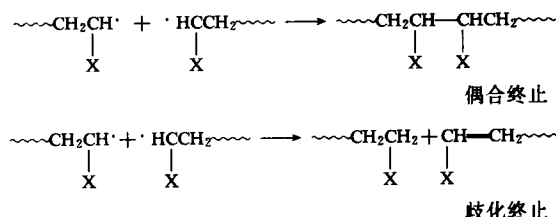


链增长反应有两个特征:一是放热反应,烯类单体聚合热约 55~95kJ/mol;二是增长活化能低,大约 20~34 kJ/mol,增长速率极高,在 0.01 到几秒钟内,就可以使聚合度达到数千,甚至几万至几十万。在链增长反应中,结构单元的结合可能存在“头-尾”和“头-头”或“尾-尾”两种形式(见反应式 19):



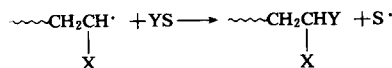
经实验证明,主要以头-尾形式连接。从立体结构来看,自由基型反应得到的聚合物分子链上取代基在空间的排布是无规的,即聚合物往往是无定型的。

(3) 链终止 自由基活性高,有相互作用而终止的倾向。终止反应有偶合终止和歧化终止两种形式:



链终止反应活化能很低,只有 8~21kJ/mol,甚至为零,因此终止速率极高。链终止方式与单体种类和聚合条件有关。

(4) 链转移 链自由基有可能从单体、溶剂、引发剂等低分子或大分子上夺取一个原子而终止,并使这些失去原子的分子成为自由基,继续新链的增长。向低分子 YS 链转移的反应式如下:



向低分子转移结果,使聚合物分子量降低。

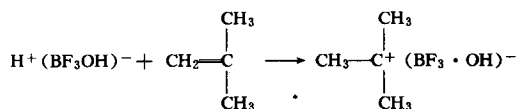
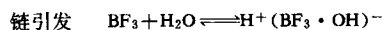
由上述反应历程可知,自由基聚合机理特征为慢引发、快增长、有终止的聚合;通过链转移反应可以控制聚合物分子量。

2.2.2. 阳离子聚合机理^[10]

到目前为止,人们对阳离子聚合反应的了解,远不及对自由基聚合反应和阴离子聚合反应那样深入,这是由于阳离子具有很高的活性,极易发生各种副反应,很难获得高分子量的聚合物。阳离子聚合也由链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应组成,但各步反应速

率与自由基聚合中有所不同。

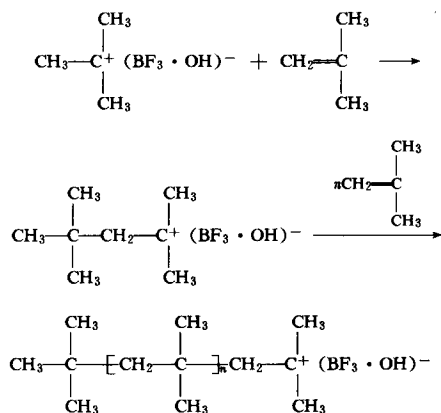
(1) 链引发 阳离子聚合用得最多的引发剂是 Lewis 酸和助引发剂质子给体。以 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 引发体系, 异丁烯聚合为例, 各基元反应为:



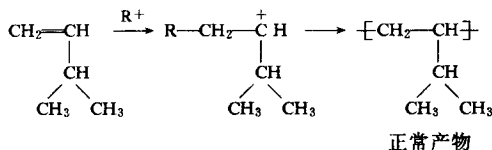
阳离子聚合引发速率很快, 引发活化能 $E_i = 8.4 \sim 21 \text{ kJ/mol}$, 比自由基聚合引发快得多。

(2) 链增长 引发反应中生成的碳阳离子活性种, 和反离子形成离子对, 单体分子不断插到碳阳离子和反离子中间, 使活性链增长。

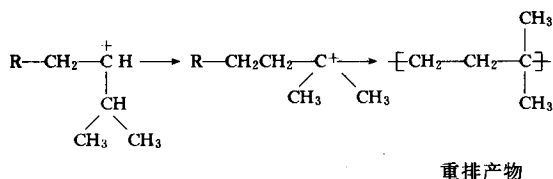
链增长



阳离子链增长反应速度快, 活化能低, 大多数 $E_p = 8.4 \sim 21 \text{ kJ/mol}$, 与自由基聚合增长活化能属同一数量级。增长过程中来自引发剂的反离子, 始终处于中心阳离子近旁, 形成离子对。离子对的紧密程度与溶剂、反离子性质、温度等有关, 并影响聚合速率和分子量。单体按头-尾结构插入离子对中, 对链节构型有一定控制能力。某些单体聚合会伴有分子内重排反应, 即发生异构化聚合。例如 3-甲基-1-丁烯单体用阳离子引发聚合时就出现下述反应:

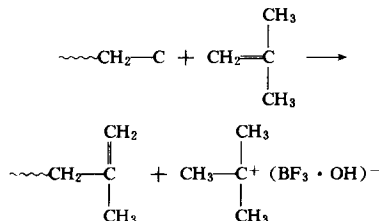


由于氢负离子的移动, 重排成更为稳定的叔碳阳离子, 形成了 1, 3 结构的重复单元:



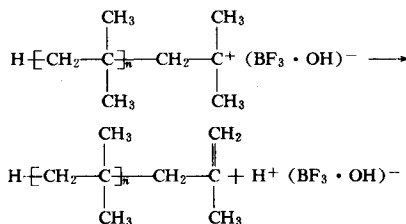
(3) 链终止和链转移 离子聚合的增长中心带有相同电荷, 不能双分子终止, 往往通过链转移终止或单基终止。即离子聚合反应链终止过程很复杂, 下面仅举两种主要终止方式。

a. 向单体链转移终止



向单体转移常数 C_M 约 $10^{-2} \sim 10^{-4}$, 比自由基聚合 (C_M 约 $10^{-4} \sim 10^{-5}$) 大得多, 因此阳离子聚合中的链转移反应更容易发生, 是控制分子量的主要因素, 阳离子聚合需在很低温度下进行就是这个道理。

b. 自发终止或向反离子转移终止 增长离子对重排, 导致活性链终止, 再生出来的引发剂-共引发剂络合物, 可再引发聚合:



上述 a、b 两种终止均属动力学链不终止。当添加某些终止剂如水、醇、酸、酐、酯、醚等物质时, 会使动力学链终止; 当反离子有足够的亲核性时, 增长碳阳离子和反离子结合, 形成共价键而终止。

上述阳离子聚合机理的特点, 是快引发、快增长、易转移、难终止, 即不能发生双基终止, 通过单分子自发终止或向单体、溶剂等链转移终止。

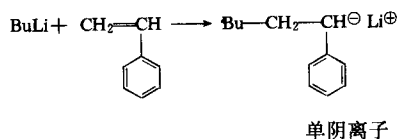
2.2.3. 阴离子聚合机理^[1,10,11]

阴离子聚合和自由基聚合一样, 属于链锁反应, 可分为链引发、链增长和链终止 3 个步骤。与阳离子聚合

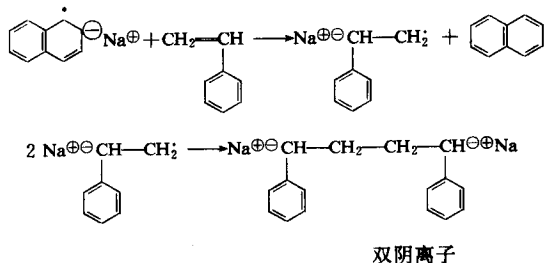
比较,都存在离子对,即多活性种共存。但是其所用引发体系大多是 Lewis 碱,同时一定条件下可实现活性聚合,即无终止反应。利用这个原理可制备嵌段共聚物、接枝共聚物及制备带有继续反应官能团的高分子。

(1) 链引发 阴离子聚合引发剂是电子给体,亲核试剂,属于 Lewis 碱,又可分为电子转移引发和阴离子引发。下面仅就以工业上最常用的丁基锂和萘钠为引发剂,引发苯乙烯单体聚合为例,说明聚合反应的机理。

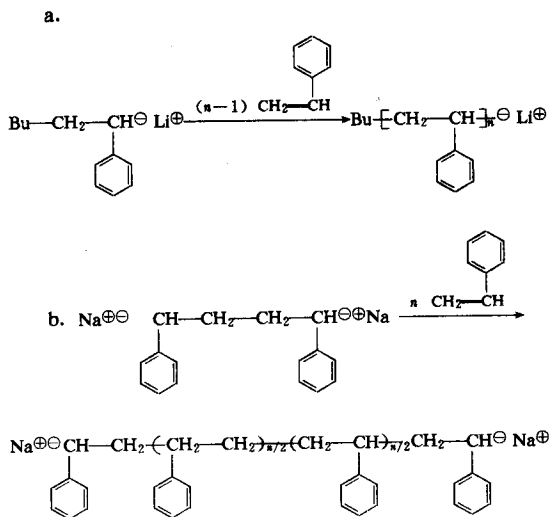
a. BuLi 为引发剂



b. 萘钠在四氢呋喃中引发



(2) 链增长 根据上述两种引发体系进行链的增长反应如下式:



(3) 无终止的阴离子聚合 离子聚合无双基终止,阳离子聚合主要通过向单体转移终止,阴离子聚合,尤其是非极性的共轭烯烃,链转移都不容易,成为无终止聚合,结果形成“活”的聚合物。阴离子无终止的主要原因是从活性链上脱除负氢离子 H^- 困难。微量杂质,如水、氧、 CO_2 ,都易使阴离子终止,因此阴离子聚合须在

高真空或惰性气氛下,试剂和玻璃器皿非常洁净的条件下进行。无终止的聚合情况下,在单体全部反应以后,常加入水、醇、酸、胺等链转移剂,使活性聚合物终止。

阴离子聚合反应属于快引发、慢增长、无终止的聚合体系,由于无终止反应和增长种浓度较大(一般高达 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$),而自由基浓度约 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$,所以阴离子聚合速率比自由基聚合速率大。并非所有的阴离子聚合都是活性聚合,必须具备以下条件:① 引发剂全部、很快地转变成活性中心;② 如搅拌良好,单体分布均匀,则所有增长链同时开始,各链的增长机率相同;③ 无链转移和终止反应;④ 解聚反应可以忽略。

根据这些特征,转化率为 100% 时,活性聚合物的平均聚合度等于每个活性端基所加上的单体量,即单体浓度与活性端基浓度之比,如式 20 所示:

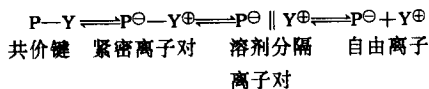
$$\bar{X}_n = \frac{n[\text{M}]}{[\text{C}]} \quad (20)$$

式中 $[\text{C}]$ ——引发剂浓度;

$[\text{M}]$ ——单体浓度;

n ——每一大分子的引发剂分子数,即双阴离子 $n=2$,单阴离子 $n=1$ 。

对于离子聚合反应来说,末端基团离子和反离子之间的缔合度是一个重要的变量。反离子和末端基团离子部位结合的紧密程度,取决于离子电荷的离域作用、反离子类型、反应介质的极性、温度、外加盐的存在及其它等因素。聚合物链末端和反离子之间形成的离子对的类型对聚合反应有较大影响,尤其对聚合反应速率、终止速率,从而对聚合物分子量、单体进入聚合物链的立体定向性以及共聚反应的竞聚率,都有显著影响。离子对末端基团的类型如下式所示(对阴离子聚合):



大多数离子聚合的活性种,是处于两种或多种不同类型的离子对的动力学平衡中,这取决于碳阴(阳)离子的性质、溶剂、反应温度、反离子类型等。同样的概念也可用于开环和重键聚合反应。但是一个重要的因素是每种不同类型的离子对都有其自己特征的增长、转移、终止速率常数、立构规整度以及反应竞聚率等。

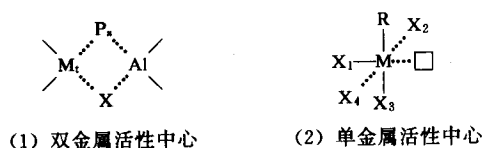
离子聚合中溶剂的极性和溶剂化能力对引发和增长活性种的形态有极大影响。相反,在自由基聚合中,溶剂只参与链转移反应,并可影响引发剂分解速率,对均聚反应速率或共聚反应竞聚率几乎没什么影响。

由于自由基聚合的终止反应为双分子终止即发生在两个增长的聚合物链之间,且终止速率较高,因此不易得到高分子量产物。只有使增长的聚合物链浓度保持在一个很低的水平($10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$),才能得到高分子量

产物。相反,在阳离子或阴离子聚合反应中,两个聚合物链末端带有相同的离子电荷,不会相互发生反应,所以增长的聚合物链浓度可以保持较高的浓度而不致对聚合物分子量的提高造成不利的影响。正因为如此,碳阴离子和碳铋离子末端基团在均聚反应中浓度可高达 10^{-2}mol/L ,使离子聚合的总速率大大高于同种单体的自由基聚合反应。自由离子参与的增长反应速率常数比自由基聚合反应的高 10^4 倍。

2.2.4. 阴离子配位聚合机理^[12,13]

以单烯烃为原料,采用齐格勒-纳塔催化剂,制备立体规整性高的聚合物,迄今已有 20 多年的历史。但是关于定向聚合机理至今仍在争议之中。早期理论中,曾提出过自由基机理、离子自由基机理等。纳塔根据大量的实验研究结果提出了阴离子配位机理,对定向聚合的理论有一定指导意义。但是对催化剂活性中心结构本质及其作用机理的看法,争论也很多,归纳起来有两种看法,一是双金属活性中心结构,另一是单金属活性中心结构:



式中 M_1 是过渡金属如 (Ti), P_n 为增长的聚合物链, X 为烷基或卤素, M 为过渡金属, R 为烷基或增长的聚合物链, $X_1 \sim X_4$ 为阴离子 (一般为 Cl^-), $\square$ 表示空位。

双金属机理的基本要点是:① 烯烃进攻过渡金属并与其形成络合物而活化;② 烯烃在 M_1-C 键中插入而增长。由于单体是在 Ti 原子上配位而活化,而链增长则在铝上,是阴离子型反应,所以称为阴离子配位聚合机理,反应过程如图 4 所示。

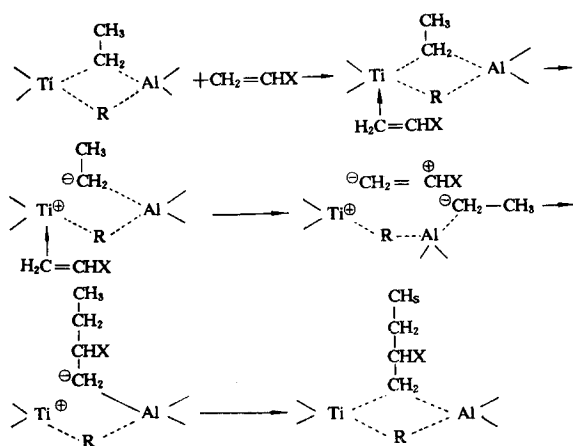


图 4 双金属配位聚合机理

单金属活性中心机理的要点是:催化剂活性中心一般具有八面体结构,定向吸附在 TiCl_3 表面上的单体(如丙烯),在空位处与 Ti^{+3} 配位,形成四元环过渡态,然后 $R-Ti$ 和单体发生顺式加成(或称重排),结果是单体在 $Ti-C$ 键间插入增长,同时空位改变位置,见图 5。

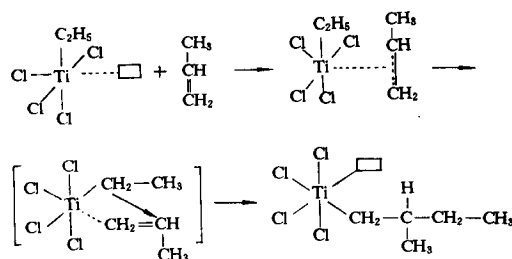
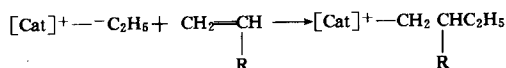


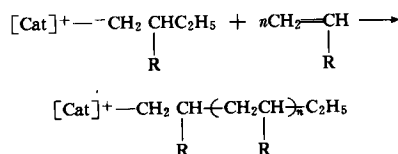
图 5 单金属配位聚合机理

聚合反应的一般过程包括链的开始、链的增长、链终止和链转移。当不考虑活性中心的具体结构,而以 $[\text{Cat}]^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ 简单表示之,则上述过程可以下列反应式表示。

链引发:

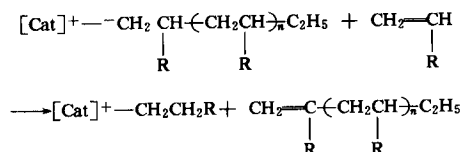


链增长:

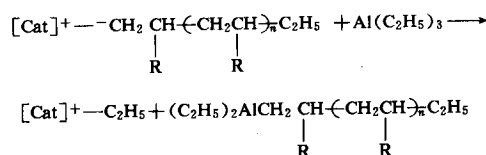


链转移和链终止:

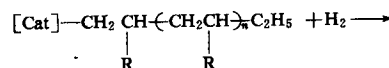
① 向单体转移

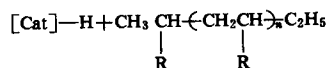


② 向金属烷基催化剂转移

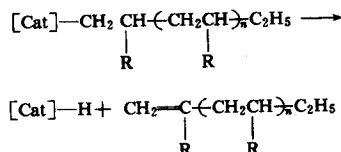


③ 向 H_2 转移





④ 自发链终止



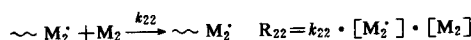
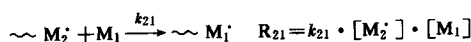
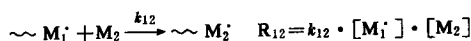
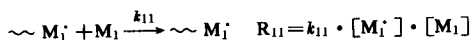
除上述转移外,聚合链还可能向 TiCl_4 转移,或向杂质转移,所以常规齐格勒乙烯聚合过程中,当 TiCl_4 浓度过高,或 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ 比低时,聚乙烯分子量就明显下降。而向杂质转移则引起催化剂失活。在上述反应中,链的开始和增长通常是聚合反应的控制步骤。

2.2.5. 共聚反应^[14~16]

由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应,称为共聚反应;通过共聚反应而生成的含有两种或两种以上不同单体链节的聚合物,称为共聚物。通过共聚,可以改变大分子的结构和性能,增加品种,扩大应用范围。

在逐步聚合中,大多采用两种带不同官能团的原料,形成的聚合物含有两种结构单元,两种单体的反应活性常常只有较小的差异,所以每种单体进入共聚物的比例基本上与起始的单体比例相同。但是,在连锁聚合反应中,常常有较强的选择性,共聚物的组成可能和单体的组成大不相同。所以共聚这一名称多用于连锁聚合,如自由基共聚、离子共聚等。不宜于在逐步聚合中使用。

2.2.5.1. 共聚物组成方程 为了描述共聚物组成与单体组成间的定量关系,可以根据共聚反应动力学和基元反应推导出共聚物组成方程。以自由基二元共聚反应为例,可得到以下4种链增长反应:



式中 R_{11} 和 k_{11} 分别代表自由基 M_1' 和单体 M_1 反应的增长速率和增长速率常数,余类推; $[\text{M}_1']$ 和 $[\text{M}_1]$ 分别代表自由基 M_1' 和单体 M_1 的浓度,余类推。经过假定与简化后可得到下列共聚物组成微分方程式:

$$\frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [\text{M}_1] + [\text{M}_2]}{r_2 \cdot [\text{M}_2] + [\text{M}_1]} \quad (21)$$

式中 r_1, r_2 是均聚和共聚速率常数之比,表征两单体相对活性,称做竞聚率:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

经常采用摩尔分率 $f_1(f_2)$ 表示某瞬间单体 M_1 占单体混合物的摩尔分率,即 $f_1 = 1 - f_2 = \frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_1] + [\text{M}_2]}$; 而用 $F_1(F_2)$ 代表同一瞬间单元 M_1 占共聚物的摩尔分率,即 $F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_1] + d[\text{M}_2]}$, 式(29)转换成摩尔分率表示的共聚物组成微分方程式(20)为:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \quad (22)$$

2.2.5.2. 共聚反应类型 式(20)表示共聚物瞬时组成 F_1 是单体 f_1 的函数,可用相应的组成曲线 F_1-f_1 表示。影响两者关系的是竞聚率 r_1, r_2 值,下面就不同 r_2, r_1 情况下讨论 F_1-f_1 关系,见图6。

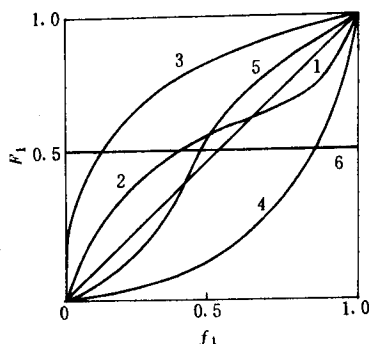


图6 共聚物组成曲线

1— $r_1=r_2=1$; 2— $r_1<1, r_2<1$; 3— $r_1>1, r_2<1$;
4— $r_1<1, r_2>1$; 5— $r_1>1, r_2>1$; 6— $r_1=0, r_2=0$

(1) 理想共聚 ($r_1 \cdot r_2 = 1$)。极端情况是 $r_1 = r_2 = 1$, 两自由基均聚和共聚增长机率完全相同, 共聚物组成和单体组成完全相同, $F_1 = f_1$, 共聚物组成曲线为一对对角线。甲基丙烯酸甲酯-偏二氯乙烯、1,3-丁二烯-异戊二烯的共聚就属于这种情况。

(2) 交替共聚 ($r_1 = r_2 = 0$)。或 $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0$, 即表明两种自由基都不大可能与其本身单体反应只能与异种单体反应, 所以形成了一种高度规整的交替结构的共聚物。例如苯乙烯-马来酸酐就是这种情况 ($r_1 = 0.01, r_2 = 0$)。

(3) 有恒比点的非理想共聚 ($r_1 < 1, r_2 < 1$)。这种情况共聚物组成曲线与对角线有一交点, 这点称恒比点, 即这点的共聚物组成和单体组成相同。由式(21)和式(22)可得出恒比点的条件分别是 $\frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}, F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$ 。属于这种类型的例子有苯乙烯-丙烯腈共聚 ($r_1 = 0.41, r_2 = 0.04$), 丁二烯-丙烯腈共聚 ($r_1 = 0.3, r_2 = 0.2$)。