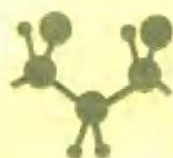
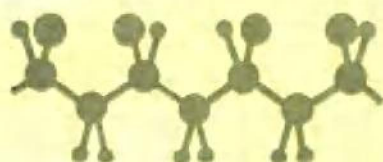


GHC

高分子化学丛书
定向聚合



化学工业出版社

高分子化学丛书

定向聚合

王通昌 王庆元 刘廷栋 等编

化学工业出版社

内 容 提 要

定向聚合在分子化学领域中占有较重要的地位。作者编写此书旨在把定向聚合的成就和新的进展介绍给我国有关读者。本书共分十三章,先介绍立体规整性聚合物的基本概念,而后主要编写了齐格勒-纳塔的定向聚合体系,其次还编写了一些其它定向聚合的章节如游离基定向聚合、均相离子定向聚合、晶道聚合与固相聚合等,并用定向聚合统计理论进行概括,最后用一生产实例结束全书。

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和介绍,以期读者对定向聚合这一领域的发展过程、研究成果及尚待解决的问题有较全面的了解。

本书供高等学校有关专业的教师、研究生和本科高年级学生阅读,也可供从事高分子合成科研和生产的科技人员参考。

高 分 子 化 学 丛 书

定 向 聚 合

王 迺 昌 王 庆 元 刘 廷 栋 等 编

责任编辑:顾南君

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

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $11^{5/8}$ 插页1字数215千字
1991年3月第1版 1991年3月北京第1次印刷

印 数 1—2,020

ISBN 7-5025-0754-X/TQ · 433

定 价 7.95 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

本书首先是通过聚合反应，在聚合物的结构中某些立体异构的存在，讨论聚合物的各种异构体的类型。这是一个很重要的课题，因为立体异构对聚合物的许多性能具有重要的影响。乙烯类单体在链式反应中存在着立体异构现象，早在1929年Staudinger及其同事就早有考虑和认识。但是在分子链增长中，链增长的每一步均能导出立体异构的可能性，则一直未能被领略到以致使其推延了20多年。甚至具有定向立体构型的聚合物的合成，即在分子链上重复单元的立体构型具有规整的或定向的组合就更未被考虑。近年内高分子领域的主要进展之一是阐明了聚合物立体异构的存在。更重要的是齐格勒和纳塔的创新工作，他们开创了高度立构规整的聚合物。现已大规模投入工业生产的有聚乙烯，聚丙烯和各种1,3-二烯类的聚合物。这些事物的发展，很值得我们深思。

各种立构规整的聚合物，在自然界处处皆有存在，如天然橡胶、纤维素、淀粉以及各种生物高分子，这已为我们所熟悉。今天，我们人类也能够用许多人工合成的方法制备出许多具有高度立构规整的合成高分子。这说明我们人类对自然的认识已前进了一大步。但是，究竟哪些因素在真正地控制着高分子的立构规整链的成长；我们如何达到高分子分子设计的水平，这是今天高分子学科的重要的课题。

定向聚合，一般的理解是指能制得有规立构结构的聚合物的聚合反应。这样的理解，在一定的程度上说是对的，但是我们认为这样说法在严谨的程度上还有些欠妥。我们的理解是：定向聚合是指那些在反应中由于受某些因素的制约，在反应的过程中，单体（或原子集团）能按一定的立体构型进入增长链，最终能制得具有一定的有规立构高分子的聚合反应。在这里我们强调了聚合过程中的某

些控制因素作用的必要性。这些因素可以是某些必要的化学因素，也可以是某些必要的物理因素。研究定向聚合反应，就是研究这些在聚合反应过程中制约（或控制）有规立构高分子链成长的各种作用影响因素。

基于以上这样的认识和理解，本书的内容除主要编写了齐格勒-纳塔的定向聚合体系外，还收入了其他一些聚合反应的章节，如游离基聚合、阴离子型聚合、阳离子型聚合、固相（晶态）聚合、晶道聚合、模板聚合。尽管后面的几个章节内容较少，有些甚至还不太完善，但是从探讨制约有规立构高分子链成长的各种作用影响因素这一观点出发，它们确实存在于这样一个共同的领域之中。

研究定向聚合，就必须研究这种有规立构的聚合物的构象、研究它的有规立构度，研究它的构型、它的结晶、特异的各层次的聚集态结构，它的溶液性能，它的玻璃化温度，以及这类聚合物的有规立构度对其性能的影响，等等。

本书为了增益读者在定向聚合方面的工业生产实例，增加了聚合物颗粒成长一章的内容。这无疑都是定向聚合理论与工程所必须的知识，也是今后须深入研究的课题。

定向聚合内容广泛，发展迅速，远非本书所能概括，此书仅作为研究定向聚合的基础读物。由于我们水平有限，书中肯定存在不少的缺点和错误，恳请读者提出宝贵意见。

本书由王迺昌主编，并编写了前言和第12章；王庆元编写2、3、4、5、6、7、13各章；刘廷栋编写1、8、9、10各章；容敏智编写第11章。

本书是高分子化学丛书之一，它是一本高分子化学教学参考书。

本书承蒙天津大学冯海嶷教授审阅了大部分稿件，并给了我们很大的帮助和指导，特此致谢。

编者

1989.6.

目 录

前言

1. 立体规整性聚合物的基本概念	1
1.1 概述	1
1.2 立体规整性聚合物的结构	2
1.2.1 聚合物结构	2
1.2.2 构型	2
1.3 立构规整性	15
1.3.1 立构规整度	15
1.3.2 立体规整性的统计描述	16
1.4 立体规整度的测定	19
1.4.1 红外光谱法	19
1.4.2 核磁共振法	22
1.4.3 X射线衍射法	28
1.4.4 沸腾萃取法	28
1.4.5 裂解色谱法	29
参考文献	30
2. 齐格勒-纳塔型催化剂	32
2.1 齐格勒-纳塔催化剂	32
2.1.1 主催化剂	34
2.1.2 辅催化剂	42
2.1.3 添加剂	44
2.2 常规齐格勒-纳塔催化剂的物理状态	45
2.2.1 均相体系	45
2.2.2 非均相体系	46
2.3 常规齐格勒-纳塔催化剂制备	47
2.3.1 $TiCl_4 + AlR_3$ 体系	47
2.3.2 $TiCl_3 + AlR_3$ 体系	48
2.4 齐格勒-纳塔催化剂的发展——高效催化剂	49

2.4.1	低压聚乙烯高效催化剂	49
2.4.2	聚丙烯高效催化剂	51
	参考文献	53
3.	单烯烃定向聚合	55
3.1	概述	55
3.2	双金属活性中心机理	57
3.2.1	双金属机理的基本要点	57
3.2.2	几个基本机理模型	57
3.2.3	双金属催化活性中心	59
3.3	单金属活性中心机理	63
3.3.1	单金属机理的基本要点	63
3.3.2	柯西单金属模型	64
3.3.3	布尔单金属机理	65
3.3.4	单金属催化活性中心	66
3.4	单体引发和链增长	68
3.4.1	单体与催化活性中心的络合	68
3.4.2	聚合链的增长及立体定向性的控制	70
3.4.3	单体 π 键的络合活化和量子力学分析	71
3.5	聚合反应动力学	74
3.5.1	扩散的影响	74
3.5.2	反应时间对反应速度的影响	75
3.5.3	烯烃压力对聚合速度的影响	79
3.5.4	H_2 对反应速度和分子量的影响	79
3.5.5	催化剂浓度对反应速度的影响	81
3.5.6	研磨对 $TiCl_3$ 比表面和聚合速度的影响	81
3.6	烯烃聚合的动力学理论和模型	83
3.6.1	聚合反应的一般过程	83
3.6.2	朗格缪尔(Langmuir)吸附方程和表面反应速度定律	85
3.6.3	齐格勒-纳塔聚合反应的动力学模型	86
	参考文献	90
4.	共轭双烯烃定向聚合	91
4.1	概述	91
4.2	催化剂和催化活性中心	92

4.2.1	催化剂	92
4.2.2	催化活性中心	96
4.3	链引发和链增长机理	97
4.3.1	链引发和链增长的实验事实	97
4.3.2	单体与催化活性中心的络合	100
4.3.3	控制立体有规的机制	103
4.4	影响定向聚合的因素	116
4.4.1	过渡金属的影响	110
4.4.2	配位体的影响	111
4.4.3	给电子试剂的影响	114
4.4.4	单体浓度的影响	114
4.4.5	活性链端结构	114
4.5	共轭双烯烃定向聚合动力学	115
4.5.1	异戊二烯在 $TiCl_4-R_3Al$ 催化剂作用下的定向聚合动力学	115
4.5.2	在 $TiCl_4-R_3Al$ 催化作用下影响异戊二烯聚合的动力学的因素	119
4.5.3	丁二烯均相催化聚合动力学	122
	参考文献	127
5.	其它单体定向聚合举例	129
5.1	概述	129
5.2	环烯烃类单体	129
5.2.1	单环烯烃、双环烯烃的聚合	130
5.2.2	双环 $[n, 1, 0]$ 链烷烃	135
5.3	极性单体	136
5.3.1	含硅单体	136
5.3.2	含氮单体	137
5.3.3	含卤素单体	139
5.3.4	含氧单体	141
5.4	炔类单体	142
5.5	共轭环二烯烃和共轭无环二烯烃单体	144
5.5.1	环二烯烃	144
5.5.2	无环二烯烃	145
5.5.3	高共轭二烯烃	146

5.6 非共轭无环单体和非共轭环二烯单体	147
5.6.1 非共轭无环单体	147
5.6.2 非共轭环二烯单体	151
参考文献	154
6. 定向共聚合反应	156
6.1 概述	156
6.2 络合催化体系与催化活性中心	156
6.2.1 络合催化体系	156
6.2.2 催化活性中心	160
6.3 配位络合共聚合反应机理	161
6.3.1 单体与催化活性中心的络合	161
6.3.2 链增长和链终止反应	163
6.3.3 空间定向机理	165
6.4 配位络合共聚合反应动力学	165
6.5 影响配位催化共聚合反应的主要因素	169
6.5.1 不同催化体系对共聚合反应的影响	169
6.5.2 单体的影响	173
6.5.3 反应温度的影响	180
6.5.4 反应介质的影响	184
参考文献	187
7. 立构选择和不对称选择聚合	188
7.1 概述	188
7.2 立构选择聚合	189
7.3 不对称选择聚合	194
7.4 立构选择聚合和不对称选择聚合的机理	200
参考文献	207
8. 游离基定向聚合	208
8.1 概述	208
8.2 模板聚合	212
8.2.1 一般概念	212
8.2.2 合成指定分子量及分子量分布的聚合物模板	215
8.2.3 由分子间极性基团相互作用的模板聚合	216
8.2.4 由电荷转移的模板聚合	219

8.2.5	利用模板的开环聚合	221
8.2.6	单体共价结合体系	221
8.3	仿生物高分子	222
8.3.1	概述	222
8.3.2	酶催化定向聚合	223
8.3.3	高分子载体法	226
	参考文献	238
9.	均相离子定向聚合	239
9.1	概述	239
9.2	阴离子定向聚合	241
9.2.1	一般的阴离子型聚合	241
9.2.2	阴离子型定向聚合机理	242
9.3	阳离子型定向聚合	251
9.3.1	概述	251
9.3.2	一般的阳离子型聚合机理	252
9.3.3	阳离子定向聚合机理	254
	参考文献	257
10.	晶道聚合与固相聚合	258
10.1	概述	258
10.2	晶道聚合	258
10.2.1	脲和尿素的晶道聚合	260
10.2.2	PHTP的晶道聚合	261
10.2.3	去氧胆甾酸(DCA)的晶道聚合	262
10.3	固相聚合	262
10.3.1	联乙炔化合物的固相聚合	263
10.3.2	对苯二丙烯酸乙酯	264
10.3.3	肉桂酸系新感光性聚合物	265
	参考文献	267
11.	聚合物粒子的生长	268
11.1	概述	268
11.2	分子链的复制现象	269
11.3	TiCl ₃ 粒子的结构	271
11.4	聚合物粒子的生长过程	278

11.4.1	总体变化	278
11.4.2	聚合物链的排列	284
11.5	重要意义	295
11.5.1	对聚合动力学的影响	295
11.5.2	在反应器中生产聚合物的速率	295
11.5.3	胶囊包裹作用	295
11.5.4	分离催化剂	296
11.6	绪论	296
	参考文献	296
12.	定向聚合统计理论(统计链增长模型)	299
12.1	概述	299
12.1.1	伯努利模型 (Bernoulli Model)	299
12.1.2	一次马尔可夫链模型 (First-Order Markov Model)	300
12.1.3	确定 2 种反应类型的一般方法	302
12.2	一次马尔可夫链模型实例探讨	303
12.3	伯努利模型 (由催化剂控制的定向聚合) 实例探讨	309
12.4	结束语	313
	参考文献	314
13.	丁二烯的顺式1,4聚合	315
13.1	概述	315
13.2	聚丁二烯的主要品种与性能	318
13.3	单体与溶剂	319
13.3.1	单体	319
13.3.2	溶剂	323
13.4	催化剂及其制备	325
13.4.1	钛系催化剂	325
13.4.2	钴系催化剂	328
13.4.3	镍系催化剂	329
13.4.4	催化剂制备	332
13.5	聚合工艺过程与聚合釜	333
13.5.1	聚合工艺过程	333
13.5.2	聚合釜	336
13.5.3	聚合物的后处理	337

13.5.4	凝聚釜	338
13.6	聚合条件及其控制	340
13.6.1	聚合配方及聚合条件	340
13.6.2	加料顺序与条件控制	340
13.7	聚合反应动力学	345
13.7.1	聚合反应动力学	345
13.7.2	影响反应速度的因素	350
13.8	聚合反应机理	351
13.8.1	活性中心结构	351
13.8.2	定向聚合机理	354
参考文献	359

1. 立体规整性聚合物的基本概念

1.1 概 述

从50年代初开始，齐格勒和纳塔等人研制出新型催化剂，并应用于低压聚乙烯和聚丙烯生产。这类反应链增长机理与游离基聚合反应不同，也与正、负离子聚合反应不同，聚合反应首先由烯烃单体的碳-碳双键与催化剂活性中心的过渡元素原子(如 Ti、V、Cr、Mo、Ni等)的空 d 轨道进行配位，然后进一步发生位移，使单体插入到金属-碳键之间，重复此过程，聚合物链就慢慢地增长起来。因此，这类聚合反应称为配位聚合反应，常用的催化剂由过渡金属化合物和金属烷基化合物组成，通常称为齐格勒-纳塔型催化剂。凡能获得立体规整性聚合物的聚合反应，称之为定向聚合反应。国际纯粹和应用化学联合会也规定形成立体规整性聚合物为主的聚合过程都叫做定向聚合。也就是说，凡是使链结构具有高度立体规整性的聚合物都称为定向聚合物。

在我们研究定向聚合反应时，首先要了解有关立体规整性聚合物的基本概念，才能更好地掌握立体规整性聚合物的性能，以及如何去合成全同立构和间同立构等规性聚合物。

一般说来，聚合物材料的物理性能主要决定于分子组成、支化度等化学结构、分子量和分子量分布。此外，这些物理性能还与立体构型、空间规整度、等规度及非规整的分布因素有关。

实际上，由聚合反应所得到的聚合物，其结构不可能完全是规整性排列的。因此，玻璃化温度(T_g)，脆化温度(T_b)，熔点(T_m)等物理性能也就有所不同，如乙烯类或共轭二烯类单体在聚合反应中双键的分裂方式不同，形成的聚合物类型不同，单体在聚合物链中键接的方式不同和在空间排列的分布不同，所得到的聚合物结构

也不同。

用红外光谱法、X射线法和核磁共振法可测定立体规整性聚合物的等规度。

目前有很多聚合反应和聚合方法均可制得定向聚合物，这种方法是配位聚合、配位阴离子型聚合、游离基型定向聚合和离子型定向聚合等。

1.2 立体规整性聚合物的结构

1.2.1 聚合物结构

聚合物结构与低分子结构一样，与其性能有内在的本质联系。聚合物材料在结构上的多样性，导致其性能上的多样性，使用上的多样性。

聚合物结构可分为分子内结构和分子间结构。分子内结构又叫聚合物的链结构，包括近程结构和远程结构，这是构成聚合物最基本的微观结构，它是由聚合物基本结构单元的化学结构和立体化学结构组成，它直接影响聚合物材料的物理化学性质。

聚合物远程结构是描写聚集态结构中单一聚合物链所处的形态和结构，可呈伸展、无规线团、折迭、螺旋等形态，如图1-1所示。

分子间结构是聚合物聚集态结构，是许多大分子聚集在一起的聚集态结构，它包括晶态结构、非晶态结构和取向态结构。

1.2.2 构型

构型是对分子中最近邻原子间的相对位置的表征，也可以说，构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。构型异构是由于在分子中存在1个或几个不对称中心，或者存在双键生成顺和反的几何异构体。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构2种。

(1) 结构异构

由分子中的原子互相连接的次序不同而产生的异构现象为结构异构。结构异构体的分子式相同，而结构式不同，均聚物的结构异构最普遍的形式是链的支化。在共聚物中，依单体合成路线的不同

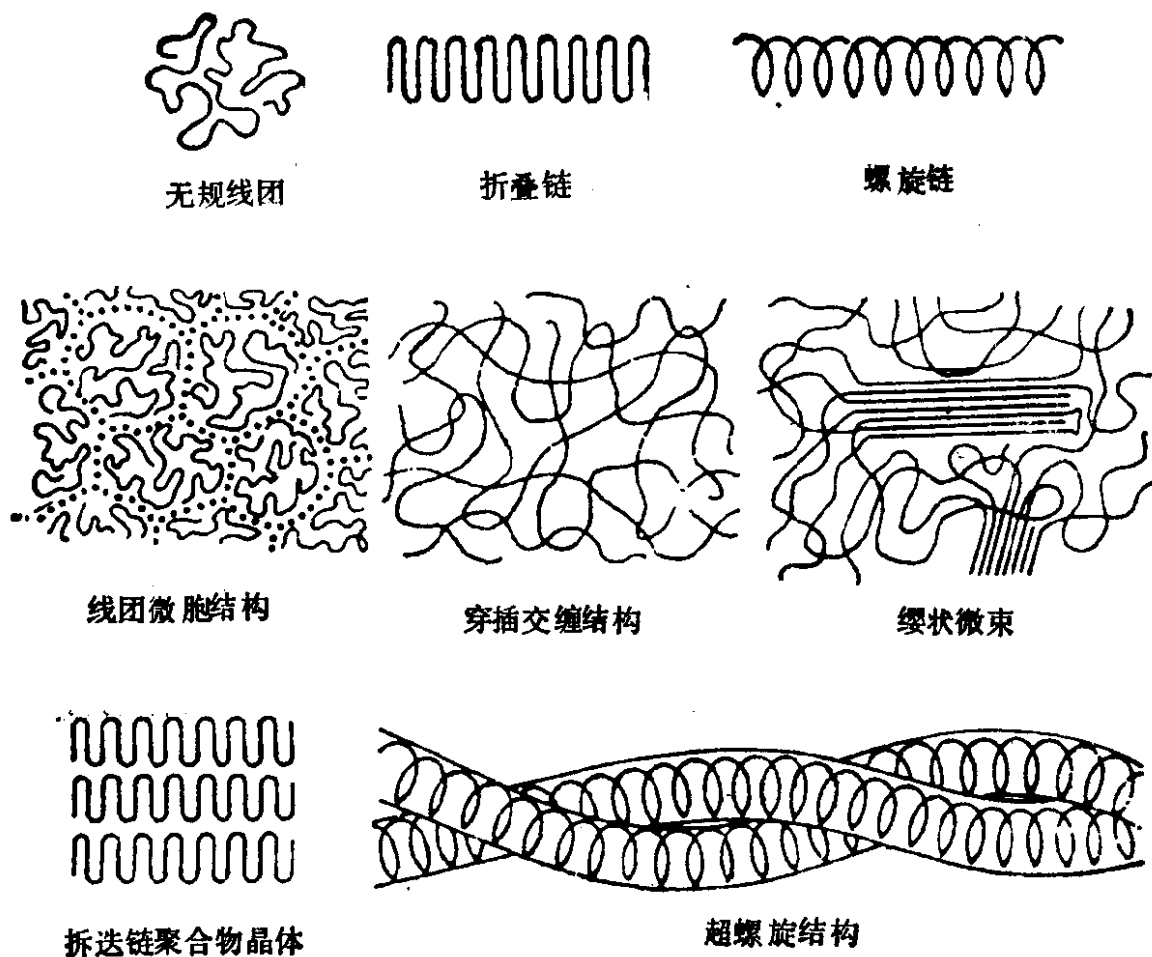
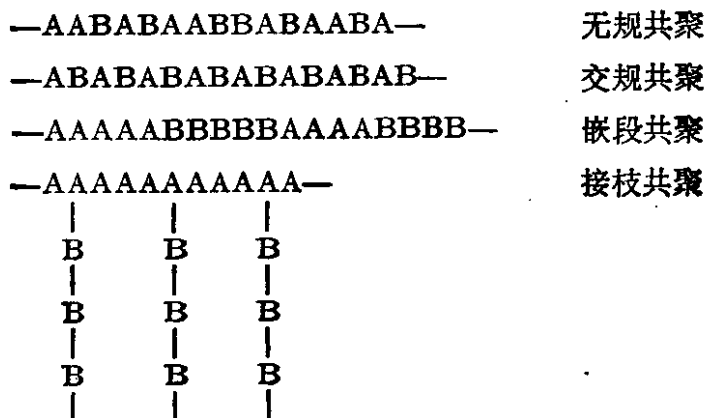


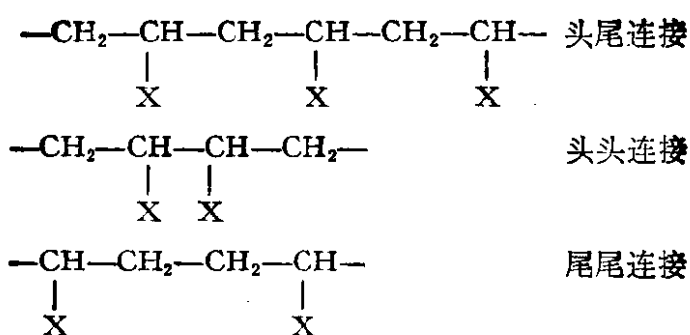
图 1-1 聚合物结构示意图

可产生无规、交替、嵌段和接枝共聚物。以 A、B 2 种单体为例。



(2) 序列异构

所谓序列异构是指形成聚合物中各链节的连接顺序。不对称烯类单体聚合时形成的聚合物链中其重复单元的连接顺序有 3 种可能的形式：



重复单元的连接顺序是由增长游离基进攻单体的部位，生成游离基的稳定性以及取代基之间的位阻效应等能量变化过程决定的。

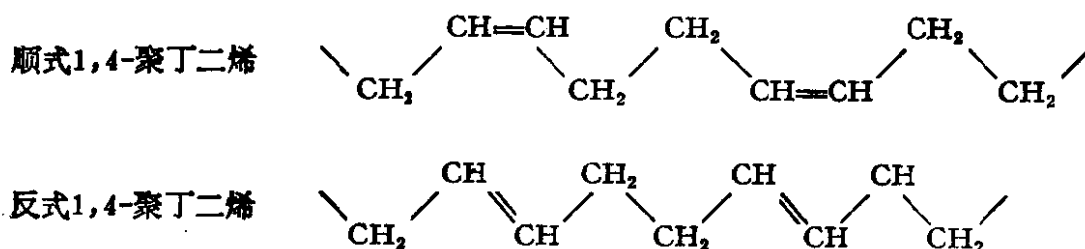
(3) 立体异构

立体异构是由于分子中的原子团在空间的排列方式不同而引起的异构现象。这类异构体的组成相同，原子或原子团互相连接的顺序也相同，只是空间排列的方式不同，也就是空间结构不同。

立体异构包括几何异构和旋光异构。

① 几何异构

几何异构是由于分子具有双键或环上的取代基在空间排列方式不同造成的，分子中双键与环连接的原子或原子团的自由旋转受到阻碍，或者说几何异构是由于双键的不能内旋转，而引起的立体异构现象。如 1,4 加成的双烯类聚合物，由于双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式和反式两种构型：



虽然都是聚丁二烯，由于结构不同，性能也不同。顺式1,4-聚丁二烯，分子链与分子链之间的距离较大，在室温下是一种弹性很好的橡胶；反式1,4-聚丁二烯分子链的结构也比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。1,2 加成的全同立构或间同立构的聚丁二烯，由于结构规整、容易结晶而弹性很差，只能用于塑料。见表1-1。