

目 录

1 绪论	1
1.1 高分子的基本概念	1
1.2 聚合物的分类和命名	2
1.2.1 聚合物的分类	2
1.2.2 聚合物的命名	2
1.3 聚合反应	6
1.3.1 按单体-聚合物结构变化分类	6
1.3.2 按聚合机理分类	7
1.4 分子量及其分布	7
1.4.1 平均分子量	8
1.4.2 分子量分布	9
1.5 大分子微结构	9
1.6 线形、支链形和交联形大分子	10
1.7 聚集态和热转变	11
1.7.1 聚集态结构	11
1.7.2 玻璃化温度和熔点	11
1.8 高分子材料和力学性能	12
1.9 高分子化学发展简史	13
习题	15
2 缩聚和逐步聚合	17
2.1 引言	17
2.2 缩聚反应	18
2.3 线形缩聚反应的机理	20
2.3.1 线形缩聚和成环倾向	20
2.3.2 线形缩聚机理	20
2.3.3 缩聚中的副反应	22
2.4 线形缩聚动力学	22
2.4.1 官能团等活性概念	22
2.4.2 线形缩聚动力学	23
2.5 线形缩聚物的聚合度	27
2.5.1 反应程度和平衡常数对聚合度的影响	27
2.5.2 基团数比对聚合度的影响	28
2.6 线形缩聚物的分子量分布	29
2.6.1 分子量分布函数	29
2.6.2 分子量分布宽度	30
2.7 体形缩聚和凝胶化作用	31

2.7.1 Carothers 法凝胶点的预测	31
2.7.2 Flory 统计法	33
2.7.3 凝胶点的测定方法	35
2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法	36
2.8.1 缩聚热力学和动力学的特征	36
2.8.2 逐步聚合的实施方法	36
2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物	37
2.10 聚酯	38
2.10.1 概述	38
2.10.2 线形饱和脂族聚酯	38
2.10.3 涤纶聚酯	39
2.10.4 全芳族聚酯	39
2.10.5 不饱和聚酯	40
2.10.6 醇酸树脂与涂料	40
2.11 聚碳酸酯	41
2.12 聚酰胺	42
2.12.1 2-2 系列脂族聚酰胺	42
2.12.2 聚酰胺-6	43
2.12.3 芳族聚酰胺	44
2.13 聚酰亚胺和高性能聚合物	45
2.13.1 聚酰亚胺	45
2.13.2 聚苯并咪唑类	46
2.13.3 梯形聚合物	46
2.14 聚氨酯和其他含氮杂链缩聚物	47
2.14.1 聚氨酯	47
2.14.2 聚脲	49
2.15 环氧树脂和聚苯醚	49
2.15.1 环氧树脂	49
2.15.2 聚苯醚	51
2.16 聚砜和其他含硫杂链聚合物	51
2.16.1 聚砜	51
2.16.2 聚苯硫醚	52
2.16.3 聚多硫化物——聚硫橡胶	53
2.17 酚醛树脂	54
2.17.1 碱催化酚醛预聚物 (resoles)	54
2.17.2 酸催化酚醛预聚物——热塑性酚醛树脂 (novolacs)	55
2.17.3 酚醛树脂的化学改性	56
2.18 氨基树脂	56
2.18.1 脲醛树脂	56
2.18.2 三聚氰胺树脂	57
习题	57

3 自由基聚合	60
3.1 加聚和连锁聚合概述	60
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性	61
3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡	63
3.3.1 聚合热力学的基本概念	63
3.3.2 聚合热(焓)和自由能	64
3.3.3 聚合上限温度和平衡单体浓度	65
3.3.4 压力对聚合-解聚平衡和热力学参数的影响	67
3.4 自由基聚合机理	67
3.4.1 自由基的活性	67
3.4.2 自由基聚合机理	67
3.4.3 自由基聚合和逐步缩聚机理特征的比较	69
3.5 引发剂	70
3.5.1 引发剂的种类	70
3.5.2 氧化-还原引发体系	71
3.5.3 引发剂分解动力学	73
3.5.4 引发剂效率	74
3.5.5 引发剂的选择	75
3.6 其他引发作用	76
3.6.1 热引发聚合	76
3.6.2 光引发聚合	76
3.6.3 辐射引发聚合	78
3.6.4 等离子体引发聚合	79
3.6.5 微波引发聚合	80
3.7 聚合速率	80
3.7.1 概述	80
3.7.2 微观聚合动力学研究方法	81
3.7.3 自由基聚合微观动力学	82
3.7.4 不同引发机理下的聚合速率方程	84
3.7.5 自由基聚合基元反应速率常数	84
3.7.6 温度对聚合速率的影响	85
3.7.7 凝胶效应和宏观聚合动力学	85
3.7.8 转化率-时间曲线类型	87
3.8 动力学链长和聚合度	87
3.9 链转移反应和聚合度	88
3.9.1 链转移反应对聚合度的影响	89
3.9.2 向单体转移	90
3.9.3 向引发剂转移	90
3.9.4 向溶剂或链转移剂转移	91
3.9.5 向大分子转移	92
3.10 聚合度分布	93

3.10.1	歧化终止时的聚合度分布	93
3.10.2	偶合终止时的聚合度分布	94
3.11	阻聚和缓聚	95
3.11.1	阻聚剂和阻聚机理	95
3.11.2	烯丙基单体的自阻聚作用	97
3.11.3	阻聚效率和阻聚常数	97
3.11.4	阻聚剂在引发速率测定中的应用	98
3.12	自由基寿命和链增长、链终止速率常数的测定	99
3.12.1	非稳态阶段自由基寿命的测定	99
3.12.2	假稳态阶段自由基寿命的测定	100
3.12.3	链增长和链终止速率常数测定方法的发展	102
3.13	可控/“活性”自由基聚合	103
3.13.1	概述	103
3.13.2	氮氧稳定自由基法	104
3.13.3	引发转移终止剂 (Iniferter) 法	105
3.13.4	原子转移自由基聚合 (ATRP) 法	105
3.13.5	可逆加成-断裂转移 (RAFT) 法	106
	习题	107
4	自由基共聚合	111
4.1	引言	111
4.1.1	共聚物的类型和命名	111
4.1.2	研究共聚合反应的意义	111
4.2	二元共聚物的组成	112
4.2.1	共聚物组成微分方程	112
4.2.2	共聚行为类型——共聚物组成曲线	114
4.2.3	共聚物组成与转化率的关系	116
4.3	二元共聚物微结构和链段序列分布	118
4.4	前末端效应	120
4.5	多元共聚	121
4.6	竞聚率	123
4.6.1	竞聚率的测定	123
4.6.2	影响竞聚率的因素	125
4.7	单体活性和自由基活性	126
4.7.1	单体的相对活性	127
4.7.2	自由基活性	127
4.7.3	取代基对单体活性和自由基活性的影响	128
4.8	Q-e 概念	130
4.9	共聚速率	131
4.9.1	化学控制终止	132
4.9.2	扩散控制终止	133
	习题	133

5 聚合方法	135
5.1 引言	135
5.2 本体聚合	136
5.2.1 苯乙烯连续本体聚合	137
5.2.2 甲基丙烯酸甲酯的间歇本体聚合——有机玻璃板的制备	137
5.2.3 氯乙烯间歇本体沉淀聚合	137
5.2.4 乙烯高压连续气相本体聚合	138
5.3 溶液聚合	138
5.3.1 自由基溶液聚合	138
5.3.2 丙烯腈连续溶液聚合	138
5.3.3 醋酸乙烯酯溶液聚合	139
5.3.4 丙烯酸酯类溶液共聚合	139
5.3.5 离子型溶液聚合	139
5.3.6 超临界 CO_2 中的溶液聚合	140
5.4 悬浮聚合	140
5.4.1 概述	140
5.4.2 液-液分散和成粒过程	141
5.4.3 分散剂和分散作用	141
5.4.4 氯乙烯悬浮聚合	142
5.4.5 苯乙烯悬浮聚合	143
5.4.6 微悬浮聚合	143
5.5 乳液聚合	143
5.5.1 概述	143
5.5.2 乳液聚合的主要组分	144
5.5.3 乳化剂和乳化作用	144
5.5.4 乳液聚合机理	146
5.5.5 乳液聚合动力学	149
5.6 乳液聚合技术进展	151
5.6.1 种子乳液聚合	151
5.6.2 核壳乳液聚合	152
5.6.3 无皂乳液聚合	152
5.6.4 微乳液聚合	152
5.6.5 反相乳液聚合	153
5.6.6 分散聚合	153
习题	154
6 离子聚合	156
6.1 引言	156
6.2 阴离子聚合	156
6.2.1 阴离子聚合的烯类单体	157
6.2.2 阴离子聚合的引发剂和引发反应	158
6.2.3 单体和引发剂的匹配	159

6.2.4	活性阴离子聚合的机理和应用	160
6.2.5	特殊链终止和链转移反应	161
6.2.6	活性阴离子聚合动力学	161
6.2.7	阴离子聚合增长速率常数及其影响因素	162
6.2.8	丁基锂的缔合和解缔合	165
6.2.9	丁基锂的配位能力和定向作用	165
6.3	阳离子聚合	167
6.3.1	阳离子聚合的烯类单体	167
6.3.2	阳离子聚合的引发体系和引发作用	169
6.3.3	阳离子聚合机理	170
6.3.4	阳离子聚合动力学	172
6.3.5	影响阳离子聚合速率常数的因素	174
6.3.6	聚异丁烯和丁基橡胶	175
6.4	离子聚合与自由基聚合的比较	175
6.5	离子共聚	176
6.5.1	阴离子共聚	177
6.5.2	阳离子共聚	177
	习题	178
7	配位聚合	181
7.1	引言	181
7.2	聚合物的立体异构现象	181
7.2.1	立体(构型)异构及其图式	181
7.2.2	立构规整聚合物的性能	184
7.2.3	立构规整度	184
7.3	Ziegler-Natta 引发剂	186
7.3.1	Ziegler-Natta 引发剂的两主要组分	186
7.3.2	Ziegler-Natta 引发剂的溶解性能	186
7.3.3	Ziegler-Natta 引发剂的反应	186
7.3.4	Ziegler-Natta 引发剂两组分对聚丙烯等规度和聚合活性的影响	187
7.3.5	Ziegler-Natta 引发体系的发展	189
7.4	丙烯的配位聚合	190
7.4.1	丙烯配位聚合反应历程	191
7.4.2	丙烯配位聚合动力学	191
7.4.3	丙烯配位聚合的定向机理	193
7.5	极性单体的配位聚合	194
7.6	茂金属引发剂	195
7.7	共轭二烯烃的配位聚合	196
7.7.1	共轭二烯烃和聚二烯烃的构型	196
7.7.2	二烯烃配位聚合的引发剂和定向机理	197
	习题	199
8	开环聚合	201
8.1	环烷烃开环聚合热力学	201

8.2	杂环开环聚合热力学和动力学特征	203
8.3	三元环醚的阴离子开环聚合	204
8.3.1	环氧乙烷阴离子开环聚合的机理和动力学	205
8.3.2	聚醚型表面活性剂的合成原理	205
8.3.3	环氧丙烷阴离子开环聚合的机理和动力学	206
8.4	环醚的阳离子开环聚合	207
8.4.1	概述	207
8.4.2	丁氧环和四氢呋喃的阳离子开环聚合	208
8.4.3	环醚的阳离子开环聚合机理	208
8.5	羰基化合物和三氧六环的阳离子开环聚合	210
8.5.1	羰基化合物的阳离子聚合	210
8.5.2	三氧六环(三聚甲醛)的阳离子开环聚合	210
8.6	己内酰胺的阴离子开环聚合	211
8.6.1	概述	211
8.6.2	己内酰胺阴离子开环聚合的机理	212
8.7	聚硅氧烷	213
8.7.1	单体	213
8.7.2	聚合原理	214
8.7.3	结构性能与应用	214
8.7.4	改性	215
8.8	聚磷氮烯	215
8.8.1	概述	215
8.8.2	聚磷氮烯的合成方法	215
8.9	聚氮化硫	217
	习题	217
9	聚合物的化学反应	219
9.1	聚合物化学反应的特征	219
9.1.1	大分子基团的活性	219
9.1.2	物理因素对基团活性的影响	219
9.1.3	化学因素对基团活性的影响	220
9.2	聚合物的基团反应	220
9.2.1	聚二烯烃的加成反应	220
9.2.2	聚烯烃和聚氯乙烯的氯化	221
9.2.3	聚醋酸乙烯酯的醇解	222
9.2.4	聚丙烯酸酯类的基团反应	223
9.2.5	苯环侧基的取代反应	223
9.2.6	环化反应	224
9.2.7	纤维素的化学改性	224
9.3	反应功能高分子	226
9.3.1	概述	226
9.3.2	高分子试剂	227

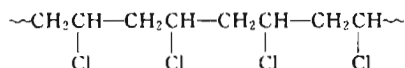
9.3.3 高分子底物和固相合成	228
9.3.4 高分子催化剂	229
9.4 接枝共聚	229
9.4.1 长出支链	230
9.4.2 嫁接支链	232
9.4.3 大单体共聚接枝	232
9.5 嵌段共聚	233
9.5.1 活性阴离子聚合	233
9.5.2 特殊引发剂	234
9.5.3 力化学	234
9.5.4 缩聚反应	234
9.6 扩链	234
9.7 交联	235
9.7.1 二烯类橡胶的硫化	235
9.7.2 过氧化物自由基交联	236
9.7.3 缩聚及相关反应交联	237
9.7.4 辐射交联	237
9.8 降解与老化	238
9.8.1 热降解	238
9.8.2 力化学降解	241
9.8.3 水解、化学降解和生化降解	242
9.8.4 氧化降解	242
9.8.5 光降解和光氧化降解	244
9.8.6 老化和耐候性	246
9.8.7 聚合物的可燃性和阻燃	247
习题	248
参考文献	249

1 绪 论

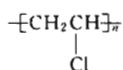
1.1 高分子的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物(简称高分子)合成(聚合)和化学反应的一门科学;同时还涉及到聚合物的结构和性能,不过这一部分常另列为高分子物理的内容。

高分子也称聚合物(或高聚物),但二者稍有差别,高分子有时可指一个大分子,而聚合物则指许多大分子的聚集体。高分子的分子量^①高达 $10^4 \sim 10^7$,一个大分子往往由许多简单的结构单元通过共价键重复键接而成,例如聚氯乙烯由氯乙烯结构单元重复键接而成。



上式中符号 \sim 代表碳链骨架,略去了端基。为方便起见,上式可缩写成下式:



对于聚氯乙烯一类加聚物,方(或圆)括号内是结构单元,也就是重复单元;括号表示重复连接; n 代表结构单元数(或重复单元数),可称为聚合度(DP)。许多结构单元连接成线形大分子,类似一条链子,因此结构单元俗称作链节。

合成聚合物的化合物称作单体,单体通过聚合反应,才转变成大分子的结构单元。聚氯乙烯的结构单元与单体的元素组成相同,只是电子结构有所改变,因此可称为单体单元。

根据上式很容易看出,上述聚合物的分子量 M 是结构单元(或重复单元)的分子量 M_0 与结构单元数(或重复单元数) n 或聚合度(DP)的乘积,即

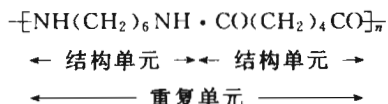
$$M = DP \cdot M_0 \quad (1-1)$$

如常用聚氯乙烯的聚合度为 600~1600,其结构单元分子量为 62.5,因此分子量为 4 万~10 万。

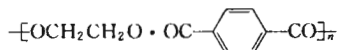
聚乙烯的分子式习惯写成 $[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$,而不写成 $[\text{CH}_2]_n$,以便容易看出其单体单元。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物,如上述的聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共聚而成的聚合物则称作共聚物,如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物。

聚酰胺一类聚合物的结构式具有另一特征,例如聚己二酰己二胺(尼龙-66)。



上式中括号内的重复单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种结构单元组成,分别为己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 两种单体经聚合反应失去水后的结果。对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶聚酯)的情况也相似。



对这类聚合物进行动力学研究,多将两种结构单元总数称作聚合度,以 \bar{X}_n 表示,结构

① 即相对分子质量,本书称“分子量”。

单元数是重复单元数的 2 倍, 即 $\bar{X}_n = 2n$ 。聚合物的分子量应该是结构单元数 \bar{X}_n 和两种结构单元平均分子量的乘积, 或是重复单元数与重复单元分子量的乘积。初学时应加以区别。

1.2 聚合物的分类和命名

聚合物的种类日益增多, 迫切需要一个科学的分类方案和合理的命名法。

1.2.1 聚合物的分类

可以从不同专业角度, 对聚合物进行多种分类, 例如按来源、合成方法、用途、热行为、结构等来分类。按来源, 可分为天然高分子、合成高分子、改性高分子; 按用途, 可粗分为合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维等; 按热行为, 可分为热塑性聚合物和热固性聚合物; 按聚集态, 可以分为橡胶态、玻璃态、部分结晶态等。但从有机化学和高分子化学角度考虑, 则按主链结构将聚合物分为碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机(半有机)聚合物三大类; 在此基础上, 再进一步细分, 如聚烯烃、聚酰胺等。

(1) 碳链聚合物 大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类的加成聚合物属于这一类, 如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯等, 详见表 1-1。

(2) 杂链聚合物 大分子主链中除了碳原子外, 还有氧、氮、硫等杂原子, 如聚醚、聚酯、聚酰胺等缩聚物和杂环开环聚合物(见表 1-2), 天然高分子多属于这一类。这类聚合物都有特征基团, 如醚键($-\text{O}-$)、酯键($-\text{OCO}-$)、酰胺键($-\text{NHCO}-$)等。

(3) 元素有机聚合物(半有机高分子) 大分子主链中没有碳原子, 主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成, 但侧基多半是有机基团, 如甲基、乙基、乙烯基、苯基等。聚硅氧烷(有机硅橡胶)是典型的例子(见表 1-2)。

如果主链和侧基均无碳原子, 则成为无机高分子, 如硅酸盐类。

1.2.2 聚合物的命名

聚合物的名称常按单体或聚合物结构来命名, 即所谓习惯命名法, 有时也会有商品俗名。1972 年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对线形聚合物提出了结构系统命名法。

(1) 习惯命名法

聚合物名称常以单体名为基础。烯类聚合物以烯类单体名前冠以“聚”字来命名, 例如乙烯、氯乙烯的聚合物分别称为聚乙烯、聚氯乙烯。表 1-1 中的聚合物都按这种方法命名。

由两种单体合成的共聚物, 常摘取两单体的简名, 后缀“树脂”两字来命名, 例如苯酚和甲醛的缩聚物称为酚醛树脂。这类产物的形态类似天然树脂, 因此有合成树脂之统称。目前已扩展到将未加有助剂的聚合物粉料和粒料也称为合成树脂。合成橡胶往往从共聚单体中各取一字, 后缀“橡胶”二字来命名, 如丁(二烯)苯(乙烯)橡胶、乙(烯)丙(烯)橡胶等。

杂链聚合物还可以进一步按其特征结构来命名, 如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜等。这些都代表一类聚合物, 具体品种另有专名, 如聚酰胺中的己二胺和己二酸的缩聚物学名为聚己二酰己二胺, 国外商品名为尼龙-66(聚酰胺-66)。尼龙后的前一数字代表二元胺的碳原子数, 后一数字则代表二元酸的碳原子数; 如只有一位数, 则代表氨基酸的碳原子数, 如尼龙-6(锦纶)是己内酰胺或氨基己酸的聚合物。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品名的后缀字, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇缩醛的纤维分别称作涤纶、腈纶、维尼纶, 其他如丙纶、氯纶则分别代表聚丙烯、聚氯乙烯的纤维。

有些聚合物按单体名来命名容易引起混淆, 例如结构式为 $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n$ 的聚合物, 可从环氧乙烷、乙二醇、氯乙醇或氯甲醚来合成, 只因为环氧乙烷单体最常用, 故通常称作聚环氧乙烷。按结构, 该聚合物应称作聚氧乙烯。

表 1-1 碳链聚合物

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-125	线形 135
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	-10	全同 176
聚异丁烯	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	-73	44
聚苯乙烯	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	95(100)	全同 240
聚氯乙烯	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	81	
聚偏氯乙烯	PVDC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$	-17	198
聚氟乙烯	PVF	$-\text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		327
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$-\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-$	$\text{CF}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}$	45	219
聚丙烯酸	PAA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$	106	
聚丙烯酰胺	PAM	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$	6	
聚丙烯酸甲酯	PMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$	10	
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	105	
聚丙烯腈	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	97	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$	28	
聚乙烯醇	PVA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{假想})$	85	258
聚乙烯基烷基醚		$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}}$	-25	85
聚丁二烯	PB	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-108	2
聚异戊二烯	PIP	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	-73	
聚氯丁二烯	PCP	$-\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$		

表 1-2 杂链聚合物和元素有机聚合物

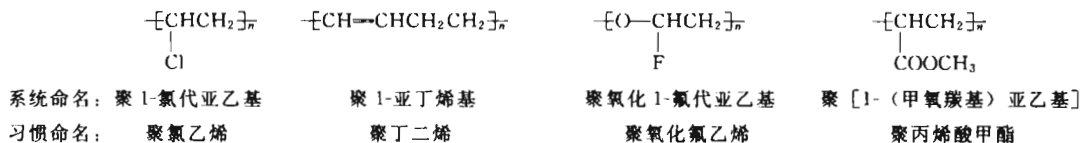
类 型	聚 合 物	结 构 单 元	单 体	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚 醛 —O—	聚甲醛	—OCH ₂ —	H ₂ CO 或 (H ₂ CO) ₃	-82	175
	聚环氧乙烷	—OCH ₂ CH ₂ —		-67	66
	聚双(氯甲基)丁氧环			10	
	聚苯醚			220	480
	环氧树脂				
聚 酯 —OCO—	涤纶树脂	—OC—	HOOC—	69	267
	聚碳酸酯			149	265
	不饱和聚酯	—OCH ₂ CH ₂ OCOCH=CHCO—	HOCH ₂ CH ₂ OH + CH=CH—		
	醇酸树脂	—OCH ₂ CHCH ₂ O—	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH + C ₆ H ₄ (CO) ₂ O		

续表

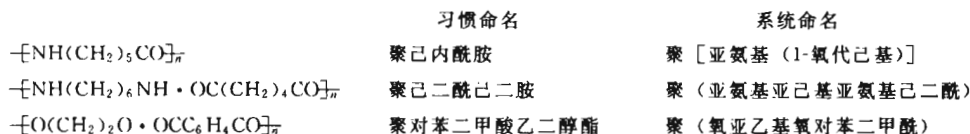
类 型	聚合物	结构单元	单 体	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚酰胺 —NHCO—	尼龙 66	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	50	
	尼龙-6	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	49	228
聚氨基酯 —NHCOO—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}-\text{O}-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		
聚脲 —NHCONH—		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}-\text{O}-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		
聚砜 —SO ₂ —	双酚 A 聚砜			195	
酚醛	酚醛树脂		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO}$		
脲醛	脲醛树脂	$-\text{NHCNH}-\text{CH}_2-$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCHO}$		
聚硫	聚硫橡胶	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$	-50	205
聚硅氧烷 —OSiR ₂ —	硅橡胶			-123	

(2) 系统命名法

为了作出更严格的科学系统命名, 国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对线形聚合物提出下列命名原则和程序: 先确定重复单元结构, 再排好其中次级单元次序, 给重复单元命名, 最后冠以“聚”字, 就成为聚合物的名称。写次级单元时, 先写侧基最少的元素, 再写有取代的亚甲基, 然后写无取代的亚甲基。这一次序与习惯写法有些不同, 现举 4 例如下:



IUPAC 系统命名法比较严谨, 但有些聚合物, 尤其是缩聚物的名称过于冗长, 例如:



为方便起见, 许多聚合物都有缩写符号, 例如聚甲基丙烯酸甲酯的符号为 PMMA。书刊中第一次出现比较不常用的符号时, 应注出全名。在学术性比较强的论文中, 虽然并不反对能够反映单体结构的习惯名称, 但鼓励尽量使用系统命名, 并不希望用商品俗名。

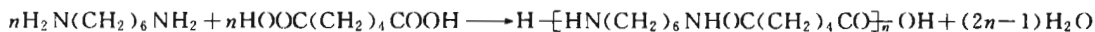
1.3 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应总称作聚合。聚合反应曾有两种重要分类方案。

1.3.1 按单体-聚合物结构变化分类

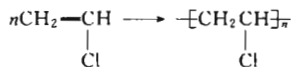
按聚合过程中单体-聚合物的结构变化, 20 世纪 30 年代, Carothers 曾将聚合反应分成缩聚和加聚两类。随着高分子化学的发展, 目前还可以增列开环聚合, 即下列三类聚合反应并列: 官能团间的缩聚、双键的加聚、环状单体的开环聚合。

(1) 缩聚 缩聚是缩合聚合的简称, 是官能团单体多次缩合成聚合物的反应, 除形成缩聚物外, 还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生。缩聚物的结构单元要比单体少若干原子, 如己二胺和己二酸反应生成聚己二酰己二胺 (尼龙-66) 就是缩聚的典型例子。



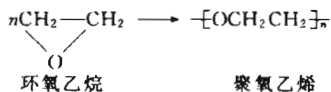
聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂等都由缩聚而成, 详见表 1-2。

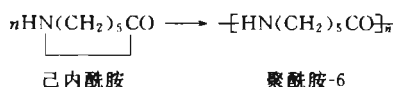
(2) 加聚 烯类单体 π 键断裂而后加成聚合起来的反应称作加聚, 产物称作加聚物, 如氯乙烯加聚生成聚氯乙烯。加聚物结构单元的元素组成与其单体相同, 仅仅是电子结构有所变化, 因此加聚物的分子量是单体分子量的整数倍, 见式 (1-1)。



烯类加聚物多属于碳链聚合物, 详见表 1-1。单烯类聚合物 (如聚乙烯) 为饱和聚合物, 而双烯类聚合物 (如聚异戊二烯) 大分子中留有双键, 可进一步反应。

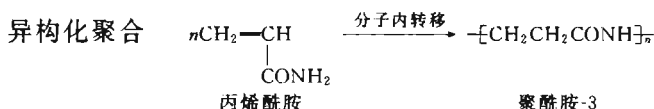
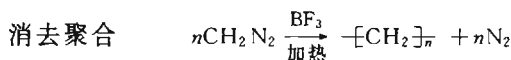
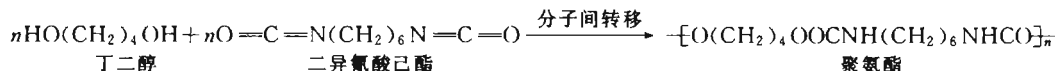
(3) 开环聚合 环状单体 σ 键断裂而后聚合成线形聚合物的反应称作开环聚合。杂环开环聚合物是杂链聚合物, 其结构类似缩聚物; 反应时无低分子副产物产生, 又有点类似加聚。例如环氧乙烷开环聚合成聚氧乙烯, 己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺 (尼龙-6)。





除以上三大类之外，还有多种聚合反应，如聚加成、消去聚合、异构化聚合等，很难归入上述分类方案中去，待发展到足够程度，再来考虑归属问题。

聚加成



1.3.2 按聚合机理分类

20 世纪 50 年代，Flory 根据机理和动力学，将聚合反应另分成逐步聚合和连锁聚合两大类。这两类聚合反应的转化率和聚合物分子量随时间的变化均有很大的差别。

(1) 逐步聚合 多数缩聚和聚加成反应属于逐步聚合，其特征是低分子转变成高分子是缓慢逐步进行的，每步反应的速率和活化能大致相同。两单体分子反应，形成二聚体；二聚体与单体反应，形成三聚体；二聚体相互反应，则成四聚体。反应早期，单体很快聚合成二、三、四聚体等，这些低聚物常称作齐聚物。短期内单体转化率很高，但反应基团的反应程度却很低。随后，低聚物间继续相互缩聚，分子量缓慢增加，直至基团反应程度很高 (>98%) 时，分子量才达到较高的数值，如图 1-1 中的曲线 3。在逐步聚合过程中，体系由单体和分子量递增的系列中间产物组成。

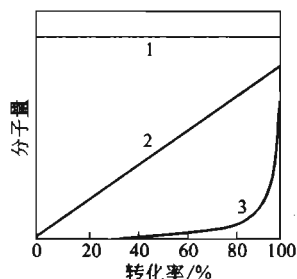


图 1-1 分子量-转化率关系图
1—自由基聚合；2—活性阴离子聚合；3—缩聚反应

(2) 连锁聚合 多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合。

连锁聚合从活性种开始，活性种可以是自由基、阴离子或阳离子，因而有自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。连锁聚合过程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，各基元反应的速率和活化能差别很大。链引发是活性种的形成，活性种与单体加成，使链迅速增长，活性种的破坏就是链终止。自由基聚合过程中，分子量变化不大，如图 1-1 中的曲线 1；除微量引发剂外，体系始终由单体和高分子量聚合物组成，没有分子量递增的中间产物；转化率却随时间而增大，单体则相应减少。活性阴离子聚合的特征是分子量随转化率的增大而线性增加，如图 1-1 中的曲线 2。

根据聚合机理特征，可以按照不同规律来控制聚合速率、分子量等重要指标。

本书将按照聚合机理的分类方案，依次介绍各种聚合反应的基本规律和特征。

1.4 分子量及其分布

聚合物主要用作材料，强度是对材料的基本要求，而分子量则是影响强度的重要因素。因此，在聚合物合成和成型中，分子量总是评价聚合物的重要指标。

低分子物和高分子物的分子量并无明确的界限。低分子物的分子量一般在 1000 以下，而高分子物则多在 10 000 以上，其间是过渡区，见表 1-3。

表 1-3 低分子物和高分子物的分子量

物质划分	分子量	碳原子数	分子长度/nm	物质划分	分子量	碳原子数	分子长度/nm
甲烷	16	1	0.125	过渡区	$10^3 \sim 10^4$	$10^2 \sim 10^3$	10~100
低分子	<1000	$1 \sim 10^2$	0.1~10	高分子	$10^4 \sim 10^6$	$10^3 \sim 10^5$	100~10 000

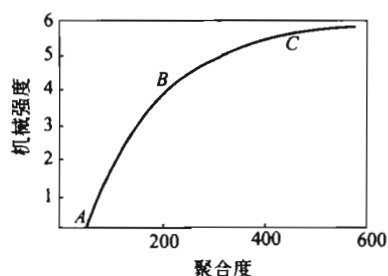


图 1-2 聚合物强度-分子量关系

聚合物强度随分子量的增大而增加，如图 1-2 所示。A 点是初具强度的最低分子量，以千计。但非极性和极性聚合物的 A 点最低聚合度有所不同，如聚酰胺约 40，纤维素 60，乙烯基聚合物则在 100 以上。A 点以上聚合物的强度随分子量的增大而迅速增加，到临界点 B 后，强度变化趋缓。C 点以后，强度增加更缓。关于 B 点的聚合度，聚酰胺约 150，纤维素 250，乙烯基聚合物则在 400 以上。常用缩聚物的聚合度为 100~200，而烯类加聚物则在 500~1000 以上，相当于分子量 2 万~30 万，

天然橡胶和纤维素超过此值。常见聚合物的分子量见表 1-4。

表 1-4 常用聚合物分子量

塑 料	分子量/万	纤 维	分子量/万	橡 胶	分子量/万
高密度聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙-66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

1.4.1 平均分子量

与乙醇、苯等低分子或酶一类的生物高分子不同，同一聚合物试样往往由分子量不等的同系物混合而成，分子量存在一定的分布，通常所说的分子量是平均分子量。平均分子量有多种表示法，最常用的是数均分子量和质均分子量。

(1) 数均分子量 \bar{M}_n 通常由渗透压、蒸气压等依数性方法测定，其定义是某体系的总质量 m 被分子总数所平均。

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} = \sum x_i M_i \quad (1-2)$$

低分子量部分对数均分子量有较大的贡献。

(2) 质均分子量 \bar{M}_w 通常由光散射法测定，其定义如下：

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i \quad (1-3)$$

高分子量部分对质均分子量有较大的贡献。

以上两式中， n_i 、 m_i 、 M_i 分别代表 i -聚体的分子数、质量和分子量。对所有大小的分子，即从 $i=1$ 到 $i=\infty$ 作加和。

凝胶渗透色谱可以同时测得数均分子量和质均分子量。

(3) 粘均分子量 \bar{M}_v 聚合物分子量经常用粘度法来测定，因此有粘均分子量。

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum m_i M_i^a}{\sum m_i} \right)^{1/a} = \left(\frac{\sum n_i M_i^{a+1}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1-4)$$

式中, α 是高分子稀溶液特性粘度-分子量关系式 ($[\eta] = KM^\alpha$) 中的指数, 一般为 0.5~0.9。

以上三种分子量大小依次为: $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ 。作深入研究时, 还会出现 Z 均分子量。

1.4.2 分子量分布

合成聚合物总存在一定的分子量分布, 常称作多分散性。分子量分布有两种表示方法:

(1) 分子量分布指数 其定义为 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的比值, 可用来表征分布宽度。对于分子量均一体系, $\overline{M}_w = \overline{M}_n$, 即 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$ 。

合成聚合物的分子量分布指数可在 1.5~2.0 至 20~50 之间, 随合成方法而定。该比值愈大, 则分布愈宽, 分子量愈不均一。

(2) 分子量分布曲线 如图 1-3 所示, 横坐标上注有 \overline{M}_w 、 \overline{M}_v 、 \overline{M}_n 的相对大小。数均分子量处于分布曲线顶峰附近, 近于最可几平均分子量。

平均分子量相同, 其分布可能不同, 因为同分子量部分所占的百分比不一定相等。

分子量分布也是影响聚合物性能的重要因素。低分子量部分将使聚合物固化温度和强度降低, 分子量过高又使塑化成型困难。不同高分子材料应有合适的分子量分布, 合成纤维的分子量分布宜窄, 而合成橡胶的分子量分布不妨较宽。

控制分子量和分子量分布是高分子合成的重要任务。

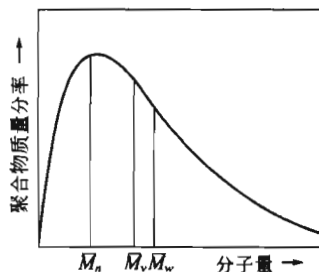


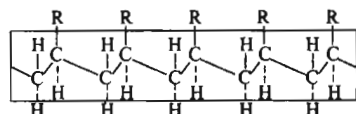
图 1-3 分子量分布曲线

1.5 大分子微结构

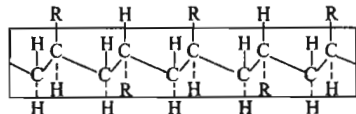
大分子具有多层次微结构, 由结构单元及其链接方式引起, 包括结构单元的本身结构、结构单元相互链接的序列结构、结构单元在空间排布的立体构型等。

结构单元由共价键重复链接成大分子。共价键的特点是键能大 ($130 \sim 630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 原子间距离短 ($0.11 \sim 0.16 \text{ nm}$), 两键间夹角基本一定, 例如碳-碳键角为 $109^\circ 28'$ 。

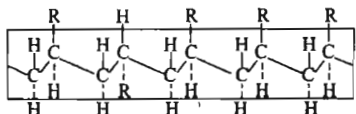
线形大分子内结构单元间可能有多种链接方式, 乙烯基聚合物以头尾链接为主, 杂有少量头头或尾尾链接。以聚氯乙烯大分子为例:



(a) 等规(全同)构型

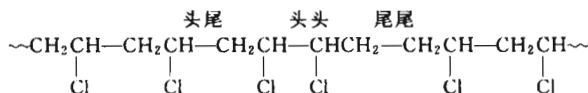


(b) 间规(间同)构型



(c) 无规构型

图 1-4 聚丙烯大分子的立体异构现象 ($R = \text{CH}_3$)

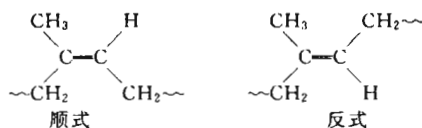


二元或多元共聚物结构单元间链接的序列结构将有更多的变化。

大分子链上结构单元中的取代基在空间可能有不同的排布方式, 形成多种立体构型, 主要有手性构型和几何构型两类。

(1) 手性构型 聚丙烯中的叔碳原子具有手性特征, 甲基在空间的排布方式如图 1-4 所示。为说明方便起见, 将主链拉直成锯齿形, 排在一平面上, 如甲基 (图中用 R 表示) 全部处在平面的上方, 则形成全同 (等规) 构型; R 如规则相间地处于平面的两侧, 则形成间同 (间规) 构型; 如甲基无规排布在平面的两侧, 则成无规构型。R 基

团不能因绕主链的碳-碳键旋转而改变构型。上述 3 种构型聚丙烯的性能差别很大。聚合物的立体构型主要由引发体系来控制。



聚异戊二烯的顺反异构现象

(2) 几何构型 几何构型是大分子链中的双键引起的。丁二烯类 1,4-加成聚合物主链中有双键，与双键连接的碳原子不能绕主链旋转，因此形成了顺式和反式两种几何异构体。顺式和反式聚合物的性能有很大的差异，例如顺式聚异戊二烯（或天然橡胶）是性能优良的橡胶，而反式聚异戊二烯则是半结晶的塑料。

高分子微结构也是高分子合成中需要研究和控制的内容。

1.6 线形、支链形和交联形大分子

大分子中结构单元可链接成线形，还可能发展成支链形和交联。线形聚合物中的侧基不能称作支链。图 1-5 中支链仅仅是简示图，还可能有星形、梳形、树枝形等复杂结构。

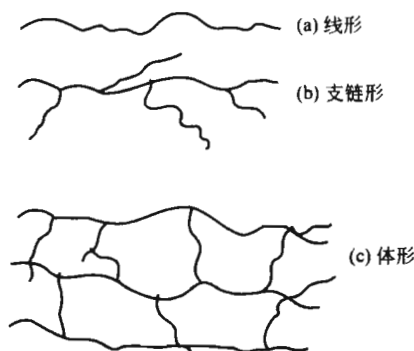


图 1-5 大分子形状

形成线形大分子的单体只能有 2 个官能团，如缩聚反应中的二元醇和二元酸，加聚反应中烯类的 π 键，开环聚合中杂环的单键。多官能团的单体聚合，如二元酸和三元醇的缩聚，先形成支链，进一步发展成交联。

有些二官能团单体聚合时，可能通过链转移反应而产生支链，例如低密度聚乙烯和聚氯乙烯。有时还有目的地在大分子链上接上另一结构的支链，形成接枝共聚物，使其具有两种结构单元的双重性能。

线形或支链形大分子以物理力聚集成聚合物，可溶于适当溶剂中；加热时可熔融塑化，冷却时则固化成型，这类聚合物称作热塑性聚合物，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙等。支链形聚合物不容易结晶，高度支链甚至难溶解，只能溶胀。

交联聚合物可以看作许多线形大分子由化学键连接而成的体形结构。交联程度浅的网状结构，受热时尚可软化，但不熔融；适当溶剂可使其溶胀，但不溶解。交联程度深的体形结构，受热时不再软化，也不易被溶剂所溶胀，而成刚性固体。除无规体形结构外，还可以有多种规整的特殊结构，如梯形、稠环片状（如石墨）、三度稠环（如金刚石）等。

酚醛树脂、醇酸树脂等在树脂合成阶段，需控制原料配比和反应条件，使其停留在线形或少量支链的低分子预聚物阶段。成型时，经加热，再使其中潜在官能团继续反应成交联结构而固化。这类聚合物则称作热固性聚合物。天然橡胶、丁苯橡胶等原来是线形聚合物，加工时与有机硫等交联剂反应，则交联固化。交联程度浅时，具有良好的高弹性，却消除了大分子间的相互滑移和永久形变；硬橡皮、酚醛塑料等深度交联聚合物则呈刚性，尺寸稳定。

1.7 聚集态和热转变

单体以结构单元的形式通过共价键链接成大分子，大分子链再以次价键聚集成聚合物。与共价键（键能为 $130 \sim 630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）相比，分子间的次价键物理力（键能为 $8.4 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）要弱得多，分子间的距离（ $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$ ）比分子内原子间的距离（ $0.11 \sim 0.16 \text{ nm}$ ）也要大得多。

1.7.1 聚集态结构

聚合物的聚集态将涉及固态结构多方面的行为和性能，如混合、相分离、结晶和其他相转变等行为，强度、弹性、大分子取向等性能，以及气、液、离子透过聚合物膜的传递特性等。温度和溶剂对这些行为和性能都有影响。

聚合物聚集态可以粗分成非晶态（无定形态）和晶态两类。许多聚合物处于非晶态；有些部分结晶，有些高度结晶，但结晶度很少到达 100%。聚合物的结晶能力与大分子微结构有关，涉及规整性、分子链柔性、分子间力等。结晶程度还受拉力、温度等条件的影响。

线形聚乙烯分子结构简单规整，易紧密排列成结晶，结晶度可高达 90% 以上；带支链的聚乙烯结晶度就低得多（55%~65%）。聚四氟乙烯结构与聚乙烯相似，结构对称而不呈现极性，氟原子也较小，容易紧密堆砌，结晶度高。聚酰胺-66 分子结构与聚乙烯有点相似，但酰胺键易在分子间形成强氢键，反而有利于结晶。涤纶树脂分子结构规整，无强极性基团，苯环具有刚性，结晶就比较困难，需在适当温度下经过拉伸才能达到一定的结晶程度。

聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等带有体积较大的侧基，分子难以紧密堆砌，而呈非晶态。

丁二烯类橡胶和有机硅橡胶分子中含有双键或醚键，分子链柔顺，室温下处于高弹态。如温度适当，经拉伸，则可暂时取向结晶；但拉力一旦去除，立刻恢复到原来的无序状态。

还有一类结构特殊的液晶高分子。这类晶态高分子受热熔融（热致性）或被溶剂溶解（溶致性）后，失去了固体的刚性，转变成液体，但其中晶态分子仍保留着有序排列，呈各向异性，形成兼有晶体和液体双重性质的过渡状态，特称为液晶态。

1.7.2 玻璃化温度和熔点

无定形和结晶热塑性聚合物低温时都呈玻璃态，受热至某一较窄（ $2 \sim 5^\circ \text{C}$ ）温度，则转变成橡胶态或柔韧的可塑状态，这一转变温度特称作玻璃化温度 T_g ，代表链段能够运动或主链中价键能扭转的温度。晶态聚合物继续受热，则出现另一热转变温度——熔点 T_m ，这代表整个大分子容易运动的温度。

分子量是表征大分子的重要参数，而 T_g 和 T_m 则是表征聚合物聚集态的重要参数。

玻璃化温度可在膨胀计内由聚合物比体积-温度曲线的斜率变化求得，如图 1-6 所示。在 T_g 以下，聚合物处于玻璃态，性脆，粘度大，链段（运动单元）运动受到限制，比体积随温度的变化率小，即曲线起始斜率较小。 T_g 以上，聚合物转变成高弹态，链段能够比较自由地运动，比体积随温度的变化率变大。由曲线转折处或两直线延长线的交点，即可求得 T_g 。

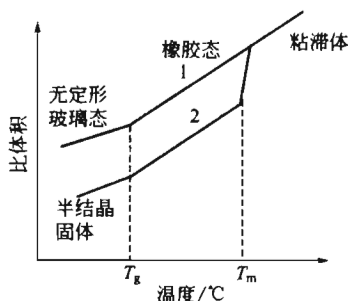


图 1-6 无定形和部分结晶聚合物
比体积与温度的关系

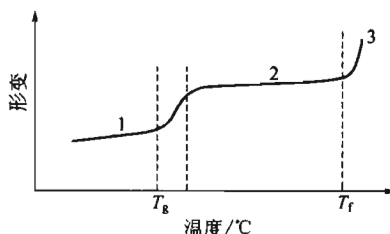


图 1-7 聚合物形变-温度曲线
1—玻璃态；2—高弹态；3—粘流态

T_g 也可用热机械曲线仪来测定。测定原理是试样在一定荷重下加热升温，观察形变随温度的变化，结果如图 1-7 所示。初始阶段，形变随温度的变化较小，即曲线斜率较小，处于玻璃态；准备进入高弹态时，形变迅速增大；进入高弹态后，形变变化又趋平。转折温度就定义为玻璃化温度。如继续升温，形变又迅速变大，进入粘流态；从高弹态到粘流态的转折温度定义为粘流温度 T_f 。玻璃态、高弹态、粘流态是聚合物所特有的力学行为，应力、应变、时间、温度是影响力学行为的 4 个变量。

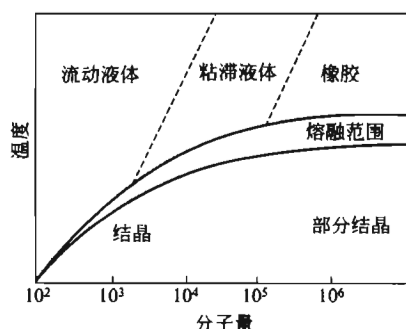


图 1-8 部分结晶聚合物的熔融曲线

在玻璃化温度以上，无定形聚合物先从硬的橡胶慢慢转变成软的弹性体，再转变成胶状和液体，每一转变都是渐变过程，并无突变。而结晶聚合物的行为却不相同，在玻璃化温度以上、熔点以下，一直保持着高弹态或柔韧状态，熔点以上，直接液化。晶态聚合物往往结晶不完全，存在缺陷，加上分子量有一定分布，因此无固定熔点，而有一熔融温度范围。聚合物熔点随分子量的变化见图 1-8。开始阶段，聚合物熔点随分子量而增加，然后趋向平缓，接近定值。

玻璃化温度和熔点是评价聚合物耐热性的指标。玻璃化温度是非晶态塑料的使用上限温度，熔点则是晶态塑料的使用上限温度。使用非晶态塑料时，一般要求 T_g 比室温高 $50 \sim 75^\circ\text{C}$ ；对于晶态塑料，则可以 $T_g < \text{室温}$ ，而 $T_m > \text{室温}$ 。橡胶处于高弹态，玻璃化温度为其使用下限温度，使用时，一般其 T_g 需比室温低 75°C 。尼龙、涤纶、维尼纶、丙纶等结晶性合成纤维的 T_m 往往比室温高 150°C 以上，便于烫熨。而腈纶、氯纶等非晶态纤维虽有一定取向，但耐热性较低。

在大分子中引入芳杂环、极性基团和交联是提高玻璃化温度和耐热性的三大重要措施。在分子合成阶段，除了分子量和微结构外， T_g 和 T_m 是表征聚合物的必要参数。

1.8 高分子材料和力学性能

合成树脂和塑料、合成纤维、合成橡胶统称为三大合成材料，涂料和胶粘剂不过是合成树脂的某种应用形式。合成材料可分为结构材料 and 功能材料两大类。力学性能固然是结构材料的必要条件，即使是功能材料，除了突出功能以外，对机械强度也有一定的要求。

聚合物的力学性能可以用拉伸试验的应力-应变曲线(见图1-9)中的以下3个重要参数来表征:

(1) 弹性模量 代表物质的刚性或对变形的阻力;以起始应力除以相对伸长率来表示,即应力-应变曲线的起始斜率。

(2) 抗张强度 使试样破坏的应力($\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

(3) (最终)断裂伸长率(%)。

分子量、热转变温度(玻璃化温度和熔点)、微结构、结晶度往往是聚合物合成阶段需要表征的参数,而力学性能则是聚合物成型制品的质量指标,与上述参数密切相关。一般极性、结晶度、玻璃化温度愈高,则机械强度也愈大,而伸长率则较小。

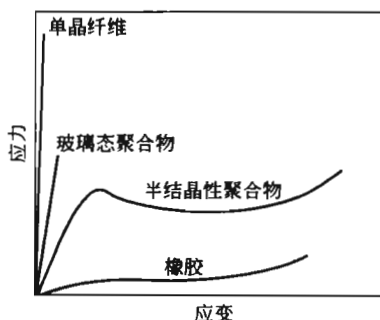


图1-9 聚合物的应力-应变曲线

橡胶、纤维、软硬塑料的结构和性能有很大的差别,可从应力-应变曲线上看出。

(1) 橡胶 具有高弹性,很小的作用力就能产生很大的形变(500%~1000%),外力除去后,能立刻恢复原状。橡胶类往往是非极性非晶态的聚合物,分子链柔性大,玻璃化温度低($-55 \sim -120^\circ\text{C}$),室温下处于卷曲状态,拉伸时伸长,有序性增加,减熵。除去应力后,增熵而回缩。少量交联可以防止大分子滑移。拉伸起始弹性模量小($< 70 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$),拉伸后诱导结晶,将使模量和强度增高。伸长率为400%时,强度可增至 $1500 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

(2) 纤维 与橡胶相反,纤维不易变形,伸长率小($< 10\% \sim 50\%$),模量($> 35\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)和抗张强度($> 35\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)都很高。纤维用聚合物往往带有极性基团,以增加次价力,并有较高的结晶能力,拉伸可以提高结晶度。纤维的熔点应该在 200°C 以上,以利热水洗涤和烫熨,但不宜高于 300°C ,以便熔融纺丝。纤维用聚合物应能溶于适当溶剂中,以便溶液纺丝,但不应溶于干洗溶剂中。纤维用聚合物的 T_g 应适中,过高,不利于拉伸;过低,则易使织物变形。尼龙-66是典型的合成纤维,其中酰胺基团有利于在分子间形成氢键,拉伸后,结晶度高, T_m (265°C)和 T_g (50°C)适宜,抗张强度($70\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)和模量($500\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)都很高,而伸长率却较低($< 20\%$)。

(3) 塑料 塑料的力学性能介于橡胶和纤维之间,有很广的范围,从接近橡胶的软塑料到接近纤维的硬塑料都有。

聚乙烯是典型的软塑料,模量为 $20\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$,抗张强度为 $2500 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$,伸长率为500%。聚丙烯和尼龙-66也可归属于软塑料。软塑料结晶度中等, T_m 和 T_g 范围较宽,抗张强度($1500 \sim 7000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)、模量($15\,000 \sim 35\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)、伸长率($20\% \sim 800\%$)都可以从中到高。

硬塑料的特点是刚性大,难变形,抗张强度($3000 \sim 8500 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)和模量($70\,000 \sim 350\,000 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)较高,而断裂伸长率却很低($0.5\% \sim 3\%$)。硬塑料用聚合物多具有刚性链,属非晶态。酚醛树脂和脲醛树脂因有交联而增加刚性,聚苯乙烯($T_g = 95^\circ\text{C}$)和聚甲基丙烯酸甲酯($T_g = 105^\circ\text{C}$)因有较大的侧基而使刚性增加。

1.9 高分子化学发展简史

人类生活与高分子密切相关,食物中的蛋白质和淀粉就是高分子。远在几千年以前,人类就使用棉、麻、丝、毛等天然高分子作织物材料,使用竹木石料作建筑材料。纤维造纸、皮革鞣制、油漆应用等是天然高分子早期的化学加工。直至20世纪20~30年代,还只有少

数几种合成材料，而目前高分子材料的体积产量已经远超过钢铁和金属，在材料结构中，已与金属材料、无机材料并列，不可或缺。日常生活和各个科学技术部门也离不开高分子材料。

1838年曾进行过氯乙烯、苯乙烯的聚合，但真正工业化还是90年以后的事。19世纪中叶，天然高分子的化学改性开始发展，如天然橡胶的硫化（1839年）、硝化纤维赛璐珞的出现（1868年）、粘胶纤维的生产（1893~1898年）。20世纪初期，开始出现了第一种合成树脂和塑料——酚醛塑料，1909年工业化。第一次世界大战期间，出现了丁钠橡胶。20世纪20年代，醇酸树脂、醋酸纤维、脲醛树脂也相继投入生产。

19世纪，还没有高分子的名称，也不知道高分子的结构，连分子量的测定方法都未建立。19世纪和20世纪之交，初步确定天然橡胶由异戊二烯构成、纤维素和淀粉由葡萄糖残体构成，但还不知道共价结合，疑是胶体。1890~1919年间，Emil Fischer通过蛋白质的研究，开始涉及聚合物的结构，对以后高分子概念的建立起了重要作用。直至1920年，Staudinger才提出聚苯乙烯、橡胶、聚甲醛等都是共价结合的大分子，先后经历了10年，才于1929年确立了大分子假说；加上他对高分子其他方面的贡献，因而获得了诺贝尔奖。

20世纪30~40年代是高分子化学和工业开始兴起的时代，两者相互促进。从20世纪20年代末期开始，Carothers着手系统研究合成聚酯和聚酰胺的缩聚反应，1935年研制成功尼龙-66，并于1938年实现了工业化。30年代，还工业化了一批经自由基聚合而成的烯类加聚物，如聚氯乙烯（1927~1937年）、聚醋酸乙烯酯（1936年）、聚甲基丙烯酸甲酯（1927~1931年）、聚苯乙烯（1934~1937年）、高压聚乙烯（1939年）等。自由基聚合的成功已经突破了经典有机化学的范围。缩聚和自由基聚合奠定了早期高分子化学学科发展的基础。

在缩聚和自由基聚合等基本原理指导下，20世纪40年代，高分子工业以更快的速度发展。相继开发了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氟树脂、ABS树脂等，属于阳离子聚合的丁基橡胶也在这一时期生产。同时发展了乳液聚合和共聚合的基本理论，逐步改变了完全依靠条件摸索的技艺时代。陆续工业化的缩聚物有不饱和聚酯、有机硅、聚氨酯、环氧树脂等。由于原料问题，1940年开发成功的涤纶树脂，到1950年才工业化。聚丙烯腈纤维也在解决了溶剂问题以后，才于1948~1950年投产。

高分子溶液理论和分子量测定推动了高分子化学的发展。Flory因在分子领域多方面的贡献，于1974年获得了诺贝尔奖。物理和物理化学中的许多表征技术，如核磁共振、红外光谱、X衍射、光散射等，对高分子结构的剖析和确定起了重要作用。

20世纪50~60年代，出现了许多新的聚合方法和聚合物品种，高分子化学和工业发展得更快，规模也更大。

1953~1954年，Ziegler、Natta等发明了有机金属引发体系，合成了高密度聚乙烯和等规聚丙烯，开拓了高分子合成的新领域，因而获得了诺贝尔奖。几乎同时，Szwarc对阴离子聚合和活性高分子的研制做出了贡献。这些为60年代以后聚烯烃、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶以及SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）嵌段共聚物的大规模发展提供了理论基础。

继20世纪50年代末期聚甲醛、聚碳酸酯出现以后，60年代还开发了聚砒、聚苯醚、聚酰亚胺等工程塑料。许多耐高温和高强度的合成材料也层出不穷。这给缩聚反应开辟了新的方向。可以说，60年代是聚烯烃、合成橡胶、工程塑料，以及离子聚合、配位聚合、溶液聚合大发展的时期，与以前开发的聚合物品种、聚合方法一起，形成了合成高分子全面繁

荣的局面。

20 世纪 70~90 年代, 高分子化学学科更趋成熟, 进入了新的时期。新聚合方法、新型聚合物, 以及新的结构、性能和用途不断涌现。除了原有聚合物以更大规模、更加高效地工业生产以外, 更重视新合成技术的应用以及高性能、功能、特种聚合物的研制开发。新的合成方法涉及茂金属催化聚合、活性自由基聚合、基团转移聚合、丙烯酸类-二烯烃易位聚合、以 CO_2 为介质的超临界聚合, 以及开环聚合结合取代反应制聚磷氮烯等。高性能涉及超强、耐高温、耐烧蚀、耐油、低温柔性等, 相关的聚合物有芳杂环聚合物、液晶高分子、梯形聚合物等。聚合物在纳米材料中也占有重要的地位。此外, 还开发了一些新型结构聚合物, 如星形和树枝状聚合物、新型接枝和嵌段共聚物、无机-有机杂化聚合物等。

功能高分子除继续延伸原有的反应功能和分离功能外, 更重视光电功能和生物功能的研究和开发。光电功能高分子(如杂化聚合物-陶瓷材料)在半导体器件、光电池、传感器、质子电导膜中起着重要作用。在生物医药领域中, 生物功能高分子除了本身是医用高分子外, 还涉及药物控制释放和酶的固载, 胶束、胶囊、微球、水凝胶、生物相容界面等都成了新的研究内容。

高分子科学推动了化工、材料等相关行业的发展, 也丰富了化学、化工、材料诸学科。在分子学科的形成过程中, 也离不开其他学科的基础和相关行业的推动。高分子化学还逐渐与生物学科相互渗透。目前几乎 50% 以上的化工、化学工作者, 以及材料、轻纺乃至机械等行业的众多工程师都在从事聚合物的研究开发工作。

高分子化学已经不再是有机化学、物理化学等某一传统化学学科的分支, 而是整个化学学科和物理、工程、生物乃至药物等许多学科基础的交叉和综合, 今后还会进一步丰富和完善。高分子科学在其他科学技术领域中的影响愈来愈大, 实际上已经步入核心科学。

习 题

思 考 题

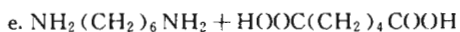
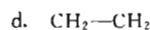
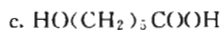
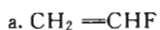
1. 举例说明单体、单体单元、结构单元、重复单元、链节等名词的含义, 以及它们之间的相互关系和区别。

2. 举例说明低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子诸名词的含义, 以及它们之间的关系和区别。

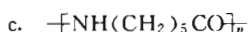
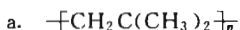
3. 写出聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯和天然橡胶的结构式(重复单元)。选择其常用分子量, 计算聚合度。

4. 举例说明和区别: 缩聚、聚加成和逐步聚合, 加聚、开环聚合和连锁聚合。

5. 写出下列单体的聚合反应式, 以及单体、聚合物的名称。



6. 按分子式写出聚合物和单体名称以及聚合反应式, 说明属于加聚、缩聚还是开环聚合, 连锁聚合还是逐步聚合。



7. 写出下列聚合物的单体分子式和常用的聚合反应式: 聚丙烯腈、天然橡胶、丁苯橡胶、聚甲醛、聚苯醚、聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷。

8. 举例说明和区别线形结构和体形结构、热塑性聚合物和热固性聚合物、非晶态聚合物和结晶聚

合物。

9. 举例说明橡胶、纤维、塑料的结构-性能特征和主要差别。

10. 什么叫玻璃化温度？橡胶和塑料的玻璃化温度有何区别？聚合物的熔点有什么特征？

计 算 题

1. 求下列混合物的数均聚合度、质均聚合度和分子量分布指数。

a. 组分 A：质量 = 10g，分子量 = 30 000

b. 组分 B：质量 = 5g，分子量 = 70 000

c. 组分 C：质量 = 1g，分子量 = 100 000

2. 等质量的聚合物 A 和聚合物 B 共混，计算共混物的 \overline{M}_n 和 \overline{M}_w 。

聚合物 A： $\overline{M}_n = 35\ 000$ ， $\overline{M}_w = 90\ 000$

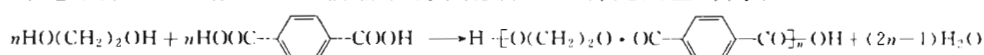
聚合物 B： $\overline{M}_n = 15\ 000$ ， $\overline{M}_w = 300\ 000$

2 缩聚和逐步聚合

2.1 引言

绪论中提到，按单体-聚合物组成结构变化，可将聚合反应分成缩聚、加聚、开环聚合三大类；而按机理，又可分为逐步聚合和连锁聚合两类。大部分缩聚属于逐步聚合机理，缩聚也占了逐步聚合的大部分，两词难免混用，但非同义词。

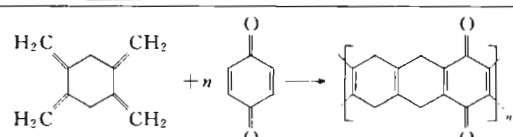
缩聚在分子合成中占着重要的地位，聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、环氧树脂、醇酸树脂等杂链聚合物（见表 1-2）多由缩聚反应合成。缩聚是基团间的反应，乙二醇和对苯二甲酸缩聚成涤纶聚酯，己二酸和己二胺缩聚成聚酰胺-66，都是典型的例子：



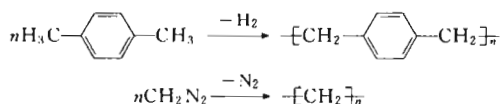
此外，聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚苯硫醚等工程塑料，聚硅氧烷、硅酸盐等半无机或无机高分子，纤维素、核酸、蛋白质等天然高分子都是缩聚物，可见缩聚涉及面很广。

还有不少非缩聚的逐步聚合，如合成聚氨酯的聚加成、制聚砜的芳核取代、制聚苯醚的氧化偶合、己内酰胺经水催化合成尼龙-6 的开环聚合、制梯形聚合物的 Diels-Alder 加成反应等，简示于表 2-1。这些聚合反应产物多数是杂链聚合物，与缩聚物相似。

表 2-1 非缩聚型的逐步聚合反应

聚合物	逐步聚合反应
聚氨酯	$n\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{R}-\text{N}-\text{C}=\text{O} + n\text{HO}-\text{R}'-\text{OH} \longrightarrow \left[\text{C}-\text{N}-\text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'-\text{O} \right]_n$
聚砜	$n\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ONa} + n\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \xrightarrow[160^\circ\text{C}]{-\text{NaCl}} \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
聚苯醚	$n\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \frac{n}{2}\text{O}_2 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{Cu}^+-\text{胺类}} \left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O} \right]_n$
聚酰胺-6	$n\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \xrightarrow{\text{H}^+} \left[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right]_n$
Diels-Alder 加成物	
聚苯	$n\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{氧化剂}]{\text{路易斯酸}} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$

还有形式类似缩聚而按连锁机理进行的聚合反应，如对二甲苯热氧化脱氢合成聚(对二甲苯)、重氮甲烷制聚乙烯等。



本章选主要缩聚反应为代表，剖析逐步聚合机理的共同规律，并介绍重要逐步聚合物。

2.2 缩聚反应

缩聚反应是缩合聚合的简称，是多次缩合重复结果形成缩聚物的过程。缩合和缩聚都是基团间（如羟基和羧基）的反应，两种不同基团可以分属于两种单体分子，如乙二醇和对苯二甲酸；也可能同在一分子单体分子上，如羟基酸。缩合和缩聚反应的结果，除主产物外，还伴有副产物。

(1) 缩合反应

醋酸与乙醇的酯化是典型的缩合反应，除主产物醋酸乙酯外，还有副产物水产生。



一分子中能参与反应的官能团数称作官能度（ f ），醋酸和乙醇的官能度都是 1，该反应体系简称 1-1（官能度）体系。单官能度的辛醇和 2-官能度的邻苯二甲酸酐缩合反应的结果，主产物为邻苯二甲酸二辛酯，可用作增塑剂，该体系就称作 1-2 体系。

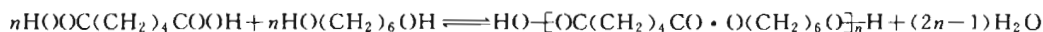


1-1、1-2、1-3 等体系都有一种原料是单官能度，其缩合结果，只能形成低分子化合物。

考虑官能度时，需以参与反应的基团为准。例如苯酚在一般反应中，酚羟基是反应基团，官能度为 1；而与甲醛反应时，酚羟基的邻、对位氢才是参与反应的基团，官能度应该是 3； p -甲酚的官能度只有 2。

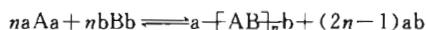
(2) 缩聚反应

二元酸和二元醇的缩聚反应是缩合反应的发展。例如己二酸和己二醇进行酯化反应时，第一步缩合成羟基酸二聚体（如下式中 $n=1$ ），以后相继形成的低聚物都含有羟端基和/或羧端基，可以继续缩聚，聚合度逐步增加，最后形成高分子量线形聚酯。



己二酸和己二胺缩聚成聚酰胺-66（尼龙-66）是另一重要线形缩聚的例子。

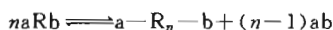
以 a 、 b 代表官能团， A 、 B 代表残基，则 2-2 官能度体系线形缩聚的通式可表示如下：



同一分子带有能相互反应的两种基团，如羟基酸，经自缩聚，也能制得线形缩聚物。



氨基酸的缩聚也类似。这类单体称作 2-官能度体系，其缩聚通式如下：



线形缩聚的首要条件是需要 2-2 或 2-官能度体系作原料。采用 2-3 或 2-4 官能度体系时，例如邻苯二甲酸酐与甘油或季戊四醇反应，除了按线形方向缩聚外，侧基也能缩聚，先形成支链，进一步形成体形结构，这就称作体形缩聚。

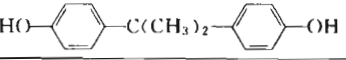
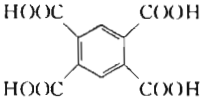
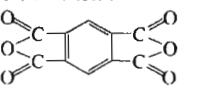
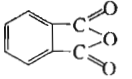
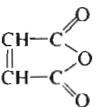
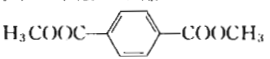
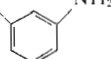
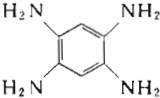
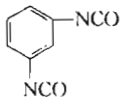
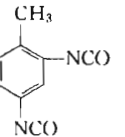
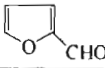
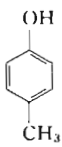
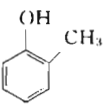
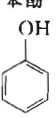
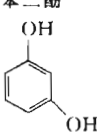
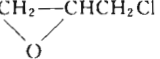
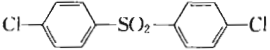
综上所述，1-1、1-2、1-3 官能度体系缩合，将形成低分子物；2-2 或 2-官能度体系缩聚，形成线形缩聚物；2-3、2-4 或 3-3 官能度体系则形成体形缩聚物。本章先讨论线形缩聚和体形缩聚的机理，除聚合速率外，分子量控制是线形缩聚的关键，凝胶点的控制则是体形

缩聚的关键。之后，再介绍重要缩聚物和逐步聚合物。

可进行缩聚反应的基团种类很多，如 OH、NH₂、COOH、COOR、COCl、(CO)₂O、H、Cl、SO₃H、SO₂Cl 等，缩聚常用单体见表 2-2。缩聚物大分子链中都留有特征基团或特征键，如醚（—O—）、酯（—OCO—）、酰胺（—NHCO—）、氨基酯（—NHCOO—）、砜（—SO₂—）等。

改变官能团种类、改变官能度、改变官能团以外的残基，就可以合成出众多缩聚物。

表 2-2 缩聚和逐步聚合常用单体

单体种类	基团	二元		多元
醇	—OH	乙二醇 HO(CH ₂) ₂ OH 丁二醇 HO(CH ₂) ₄ OH		丙三醇 C ₃ H ₅ (OH) ₃ 季戊四醇 C(CH ₂ OH) ₄
酚	—OH	双酚 A 		
羧	—COOH	己二酸 HOOC(CH ₂) ₄ COOH 癸二酸 HOOC(CH ₂) ₈ COOH 对苯二甲酸 HOOC-C ₆ H ₄ -COOH		均苯四甲酸  均苯四甲酸酐 
酐	(CO) ₂ O	邻苯二甲酸酐  马来酸酐 		
酯	—COOCH ₃	对苯二甲酸二甲酯 		
酰氯	—COCl	光气 COCl ₂ 己二酰氯 ClOC(CH ₂) ₄ COCl		
胺	—NH ₂	己二胺 H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ 癸二胺 H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂ 间苯二胺 		均苯四胺  尿素 CO(NH ₂) ₂
异氰酸	—N=C=O	苯二异氰酸酯  甲苯二异氰酸酯 		
醛	—CHO	甲醛 HCHO 糠醛 		
氢	—H	甲酚  		苯酚  间苯二酚 
氯	—Cl	二氯乙烷 ClCH ₂ CH ₂ Cl 环氧氯丙烷  二氯二苯砜 		

(3) 共缩聚

羟基酸或氨基酸一种单体的缩聚，可称作均缩聚或自缩聚；由二元酸和二元醇 2 种单体进行的缩聚是最普通的缩聚。从改进缩聚物结构性能角度考虑，还可以将 1 种二元酸和 2 种二元醇、2 种二元酸和 2 种二元醇等进行所谓“共缩聚”。例如以少量丁二醇、乙二醇与对苯二甲酸共缩聚，可以降低涤纶树脂的结晶度和熔点，增加柔性，改善熔纺性能。

均缩聚、共缩聚间反应并无本质差异，但从改变聚合物组成结构、改进性能、扩大品种角度考虑，却很重要。因此，不必使用这些名词，统称缩聚或逐步聚合即可。

2.3 线形缩聚反应的机理

涤纶聚酯、聚酰胺-66、聚酰胺-6、聚碳酸酯、聚砜、聚苯醚等合成纤维和工程塑料都是由线形缩聚或逐步聚合而成的，反应规律相似。

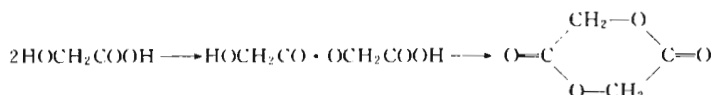
分子量是影响聚合物性能的重要因素。不同缩聚物对分子量有着不同的要求，用作纤维和工程塑料的同种缩聚物对分子量的要求也有差异，见表 2-3。因此，分子量的影响因素和控制就成为线形缩聚中的核心问题。

表 2-3 线形缩聚物和逐步聚合物的分子量

聚合物	平均分子量/万	重复单元数	特性粘度 η	聚合物	平均分子量/万	重复单元数	特性粘度 η
涤纶聚酯	2.1~2.3	110~220	0.69~0.72	聚碳酸酯	2~8	70~280	0.7
聚酰胺-66	1.2~1.8	50~90		聚砜	2.2~3.5	50~80	0.45
聚酰胺-6	1.5~2.3	130~200	2.1~2.3	聚苯醚	2.5	200	0.5±0.3

2.3.1 线形缩聚和成环倾向

线形缩聚时，需考虑单体及其中间产物的成环倾向。一般情况下，五、六元环的结构比较稳定。例如 ω -羟基酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ，当 $n=1$ 时，经双分子缩合后，易形成六元环乙交酯。



当 $n=2$ 时， β -羟基失水，可能形成丙烯酸。当 $n=3$ 或 4 时，则易分子内缩合成稳定的五、六元环内酯。当 $n \geq 5$ 时，则主要形成线形聚酯，并有少量环状单体与之平衡。氨基酸的缩聚情况也相似。环化还可能形成三聚体或更大的齐聚物，但较少形成 12 元或 15 元以上的环，单体成环和开环的情况详见第 8 章。

单体浓度对成环或线形缩聚倾向也有影响。成环是单分子反应，缩聚则是双分子反应，因此，低浓度有利于成环，高浓度则有利于线形缩聚。

2.3.2 线形缩聚机理

线形缩聚机理的特征有二：逐步和可逆。

(1) 逐步特性

以二元酸和二元醇的缩聚为例，两者第一步缩聚，形成二聚体羟基酸。



二聚体羟基酸的端羟基或端羧基可以与二元酸或二元醇反应，形成三聚体。



二聚体也可以自缩聚, 形成四聚体。



含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以相互缩聚, 如此逐步进行下去, 分子量逐渐增加, 最后得到高分子量聚酯, 通式如下:



缩聚反应无特定的活性种, 各步反应速率常数和活化能基本相等。缩聚早期, 单体很快消失, 转变成二、三、四聚体等齐聚物。以后则是齐聚物间的缩聚, 使分子量逐步增加。

缩聚早期, 转化率就很高, 转化率并无实际意义, 而改用基团的反应程度来表述反应的深度更为确切。现以等摩尔二元酸和二元醇的缩聚反应为例来说明。体系中的羧基数或羟基数 N_0 等于二元酸和二元醇的分子总数, 也等于反应时间 t 时酸和醇的结构单元数。 t 时的羧基数或羟基数 N 等于当时的聚酯分子数, 因为 1 个聚酯分子有 2 个端基。

反应程度 p 的定义为参与反应的基团数 $(N_0 - N)$ 占起始基团数 N_0 的分数, 因此

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \quad (2-1)$$

如将大分子的结构单元数定义为聚合度 \bar{X}_n , 则

$$\bar{X}_n = \frac{\text{结构单元总数}}{\text{大分子数}} = \frac{N_0}{N} \quad (2-2)$$

由以上两式, 就可建立聚合度与反应程度的关系。

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (2-3)$$

式(2-3)表明聚合度随反应程度的增加而增加, 见图 2-1。

由式(2-3)容易算出, 反应程度 $p=0.9$ 或转化率为 90% 时, 聚合度还只有 10。而涤纶聚酯的聚合度要求 100~200, 这就得将 p 提高到 0.99~0.995。

单体纯度高和两基团数相等是获得高分子缩聚物的必要条件。某一基团过量, 就使缩聚物封端, 不再反应, 分子量受到限制。此外, 可逆反应也限制了分子量的提高。

(2) 可逆平衡

聚酯化和低分子酯化反应相似, 都是可逆平衡反应, 正反应是酯化, 逆反应是水解。



平衡常数的表达式为

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[-\text{OCO}-][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]} \quad (2-4)$$

缩聚反应可逆的程度可由平衡常数来衡量。根据其大小, 可将线形缩聚粗分为以下三类。

① 平衡常数小, 如聚酯化反应, $K \approx 4$, 低分子副产物水的存在限制了分子量的提高, 需在高度减压条件下脱除。

② 平衡常数中等, 如聚酰胺化反应, $K=300 \sim 400$, 水对分子量有所影响, 聚合早期, 可在水介质中进行; 只是后期, 需在一定的减压条件下脱水, 提高反应程度。

③ 平衡常数很大, $K > 1000$, 可以看作不可逆, 如合成聚砜一类的逐步聚合。

逐步特性是所有缩聚反应所共有的, 而可逆平衡的程度则随各类缩聚反应有明显的差别。

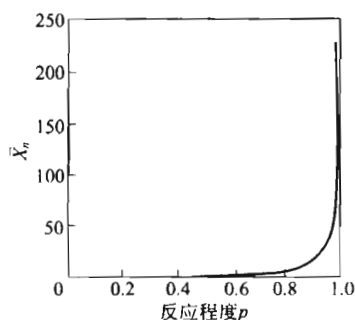


图 2-1 缩聚物聚合度与反应程度的关系

2.3.3 缩聚中的副反应

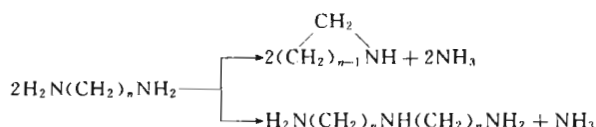
缩聚通常在较高的温度下进行，往往伴有基团消去、化学降解、链交换等副反应。

(1) 消去反应

二元羧酸受热会脱羧，引起原料基团数比的变化，从而影响到产物的分子量。羧酸酯比较稳定，用来代替羧酸，可以避免这一缺点。

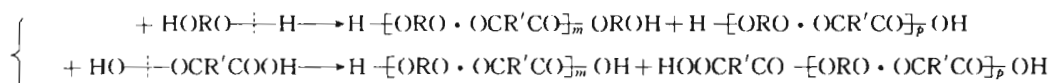
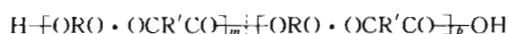


二元胺有可能进行分子内或分子间的脱氨反应，进一步还可能导致支链或交联。

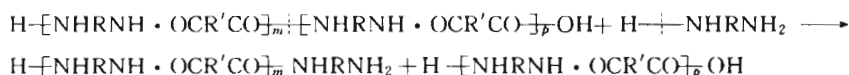


(2) 化学降解

聚酯化和聚酰胺化是可逆反应，逆反应水解就是化学降解之一。合成缩聚物的单体往往就是缩聚物的降解药剂，例如醇或酸可使聚酯类醇解。



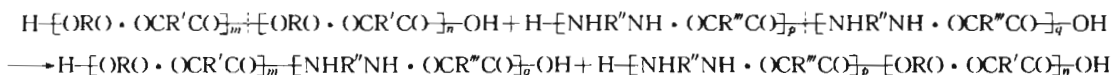
又如胺类可使聚酰胺进行氨解。



化学降解将使聚合物分子量降低，聚合时应设法避免。但应用化学降解的原理可使废聚合物降解成单体或低聚物，回收利用。例如，废涤纶聚酯与过量乙二醇共热，可以醇解成对苯二甲酸乙二醇酯齐聚物；废酚醛树脂与过量苯酚共热，可以酚解成低分子酚醇。

(3) 链交换反应

同种线形缩聚物受热时，通过链交换反应，将使分子量分布变窄。两种不同缩聚物（如聚酯与聚酰胺）共热，也可进行链交换反应，形成嵌段共聚物，如聚酯-聚酰胺。



2.4 线形缩聚动力学

2.4.1 官能团等活性概念

一元酸和一元醇的酯化反应只需一步就成酯，某温度下只有一个速率常数。由二元酸和二元醇来合成聚合度为 100 的聚酯，就要缩聚 100 步。如果每步速率常数都不同，动力学将无法处理。

可从分子结构和体系粘度两方面因素来考虑基团的活性问题。

一元酸系列和乙醇的酯化研究表明（见表 2-4）， $n=1\sim 3$ 时，速率常数迅速降低，但 $n>3$ ，酯化速率常数几乎不变。因为诱导效应只能沿碳链传递 1~2 个原子，对羧基的活化作用也只限于 $n=1\sim 2$ 。 $n=3\sim 17$ 时，活化作用微弱，速率常数趋向定值。二元酸系列与乙醇的酯化情况也相似，并与一元酸的酯化速率常数相近。可见在一定聚合度范围内，基团活性与聚合物分子量大小无关，形成官能团等活性的概念。

表 2-4 羧酸与乙醇的酯化速率常数 (25℃) 单位: $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

N	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$	N	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$
	$k/10^4$	$k/10^4$		$k/10^4$	$k/10^4$
1	22.1		8	7.5	
2	15.3	6.0	9	7.4	
3	7.5	8.7	11	7.6	
4	7.5	8.4	13	7.5	
5	7.4	7.8	15	7.7	
6		7.3	17	7.7	

聚合体系的粘度随分子量的增加而增加,一般认为分子链的移动减弱,从而使基团活性降低。但实际上端基的活性并不决定于整个大分子质心的平移,而与端基链段的活动有关。大分子链构象改变,链段的活动以及羧基与端基相遇的速率要比质心平移速率高得多。在聚合度不高、体系粘度不大的情况下,并不影响链段的运动,两链段一旦靠近,适当的粘度反而不利于分开,有利于持续碰撞,这给“等活性”提供了条件。但到聚合后期,粘度过大后,链段活动也受到阻碍甚至包埋,端基活性才降低下来。

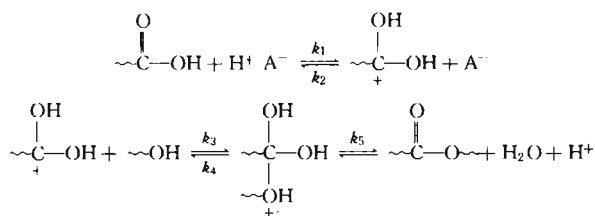
2.4.2 线形缩聚动力学

以二元酸和二元醇的聚酯化为例,分别处理不可逆和可逆条件下的线形缩聚动力学。

2.4.2.1 不可逆的线形缩聚

酯化和聚酯化是可逆平衡反应,如能及时排除副产物水,就符合不可逆的条件。

酸是酯化和聚酯化的催化剂,羧酸首先质子化,而后质子化种再与醇反应成酯,因为碳氧双键的极化有利于亲核加成。



在及时脱水的条件下,上式中的逆反应可以忽略,即 $k_4=0$; 加上 k_1 、 k_2 、 k_5 都比 k_3 大,因此,聚酯化速率或羧基消失速率由第三步反应来控制:

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (2-5)$$

式(2-5)中质子化种的浓度 $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ 难以测定,可以引入平衡常数 K' 的关系式加以消去。

$$K' = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (2-6)$$

将式(2-6)的关系代入式(2-5),得

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]}{k_2 [\text{A}^-]} \quad (2-7)$$

考虑到酸 HA 的离解平衡 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, HA 的电离平衡常数 K_{HA} 为

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2-8)$$

将式(2-8)的关系代入式(2-7),就得到酸催化的酯化速率方程。

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 K_{\text{HA}}} \quad (2-9)$$

酯化反应是慢反应，一般由外加无机酸来提供 H^+ ，催化加速酯化反应；无外加酸条件下的聚酯化动力学行为有些差异。现按两种情况分述如下。

(1) 外加酸催化聚酯化动力学

强无机酸常用作酯化的催化剂，聚合速率由酸催化和自催化两部分组成。在缩聚过程中，外加酸或氢离子浓度几乎不变，而且远远大于低分子羧酸自催化的影响，因此，可以忽略自催化的速率。将式(2-9)中的 $[H^+]$ ($=[HA]$) 与 k_1 、 k_2 、 k_3 、 K_{HA} 合并而成 k' 。如果原料中羧基数和羟基数相等，即 $[COOH]=[OH]=c$ ，则式(2-9)可简化成

$$-\frac{dc}{dt}=k'c^2 \tag{2-10}$$

上式表明为二级反应，经积分，得

$$\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}=k't \tag{2-11}$$

引入反应程度 p ，并将式(2-1)中的羧基数 N_0 、 N 以羧基浓度 c_0 、 c 来代替，则得

$$c=c_0(1-p) \tag{2-12}$$

将式(2-12)和式(2-13)代入式(2-11)，得

$$\frac{1}{1-p}=k'c_0t+1 \tag{2-13}$$

$$\bar{X}_n=k'c_0t+1 \tag{2-14}$$

以上两式表明 $1/(1-p)$ 或 \bar{X}_n 与 t 呈线性关系。以对甲苯磺酸为催化剂，己二酸与癸二醇、一缩二乙二醇的缩聚动力学曲线见图 2-2， p 从 0.8 一直延续到 0.99 ($\bar{X}_n=100$)，线性关系良好。说明官能团等活性概念基本合理。

由图 2-2 中直线部分的斜率可求得速率常数 k' ，见表 2-5。从表中数据可看出，即使在较低温度下，外加酸聚酯化的速率常数也比较大，因此工业上聚酯化总要外加酸作催化剂。

表 2-5 附有氨基酸自缩聚的动力学参数，其速率常数与酸催化的聚酯化相当，表明氨基和羧基的反应活性较高，无催化剂的聚合速率就较高，也说明氨基比羟基活泼。

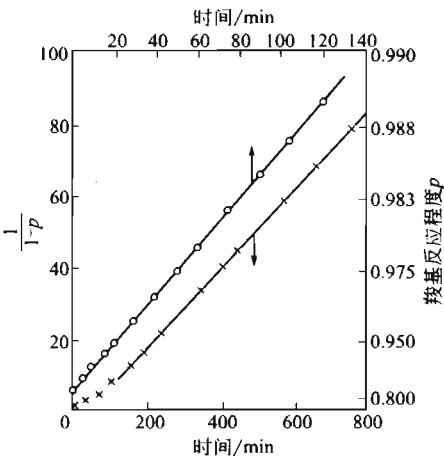


图 2-2 对甲苯磺酸催化己二酸酯化动力学曲线

○—癸二醇，161℃；×——缩二乙二醇，109℃

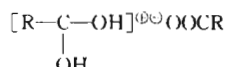
表 2-5 酸催化聚酯化和聚酰胺化的速率常数

单体	催化剂	$T/^{\circ}C$	$k'/kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$A/kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$E/kJ \cdot mol^{-1}$
$HOOC(CH_2)_4COOH + HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$	0.4% 对甲苯磺酸	109	0.013		
$HOOC(CH_2)_4COOH + HO(CH_2)_{10}OH$	0.4% 对甲苯磺酸	161	0.097		
$H_2N(CH_2)_6COOH$	间甲酚(溶剂)	175	0.012	1.7×10^{12}	121.4
$H_2N(CH_2)_{10}COOH$	间甲酚(溶剂)	176	0.011	1.4×10^{13}	130

(2) 自催化聚酯化动力学

在无外加酸的情况下，聚酯化仍能缓慢地进行，主要依靠羧酸本身来催化。有机羧酸的电离度较低，即使是醋酸，电离度也只有 1.34%；硬脂酸不溶于水，不再电离。据此可以预计到，在二元酸和二元醇的聚酯化过程中，体系将从能少量电离的单体羧酸开始，随着聚合度的提高，逐步趋向不电离，催化作用减弱，情况比较复杂，现分两种情况进行分析。

① 羧酸不电离 可以预计到，缩聚物增长到较低的聚合度，就不溶于水，末端羧基就难电离出氢离子，但聚酯化反应还可能缓慢进行，推测羧酸经双分子络合如下式，起到质子化和催化作用。



在这种情况下，2 分子羧酸同时与 1 分子羟基参与缩聚，就成为三级反应，速率方程成为：

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (2-15)$$

将上式变量分离，经积分，得

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \quad (2-16)$$

将式(2-12)代入式(2-16)，得

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2c_0^2 kt + 1 \quad (2-17)$$

如引入聚合度与反应程度的关系 [式(2-3)]，则得聚合度随时间变化的关系式：

$$\bar{X}_n^2 = 2kc_0^2 t + 1 \quad (2-18)$$

式(2-18)表明，如果 $1/(1-p)^2$ 或 \bar{X}_n^2 与 t 呈线性关系，聚酯化动力学行为应该属于三级反应。

② 羧酸部分电离 单体和聚合度很低的初期缩聚物，难免有小部分羧酸可能电离出氢离子，参与质子化。按式(2-8)，解得 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = K_{\text{HA}}^{1/2} [\text{HA}]^{1/2}$ ，加上 $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = [\text{HA}] = c$ ，代入式(2-9)，将各速率常数和平衡常数合并成综合速率常数 k ，则成下式：

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{5/2} \quad (2-19)$$

式(2-19)表明聚酯化为二级半反应。同理，作类似处理，则得

$$\bar{X}_n^{3/2} = \frac{3}{2}kc_0^{3/2}t + 1 \quad (2-20)$$

式(2-20)表明，如果 $\bar{X}_n^{3/2}$ 与 t 呈线性关系，则可判断属于二级半反应。

无外加酸时，聚酯化究竟属于二级半反应还是三级反应，曾成为长期争议的问题。

图 2-3 是己二酸与多种二元醇自催化聚酯化的动力学曲线，全程很难统一成同一反应级数。在低转化率区 ($p < 0.8$)，曾有二级半甚至二级反应的报道。

当 $p < 0.8$ 或 $\bar{X}_n < 5$ 时， $1/(1-p)^2$ 与 t 不

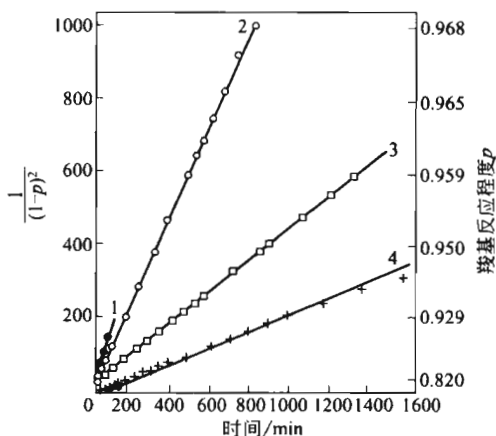


图 2-3 己二酸自催化聚酯化动力学曲线

1—癸二醇，202℃；2—癸二醇，191℃；

3—癸二醇，161℃；4—缩二乙二醇，166℃

呈线性关系，这不是聚酯化所特有的，而是酯化反应的普遍现象。随着缩聚反应的进行和羧酸浓度的降低，介质的极性、酸-醇的缔合度、活度、体积等都将发生相应的变化，最终导致速率常数 k 降低和对三级动力学行为的偏离。

高转化率部分应该是需要着重研究的区域，因为高聚合度才能保证聚酯的强度。 $p > 0.8$ 后，介质性质基本不变，速率常数趋向恒定，才遵循式(2-17)的线性关系。其中曲线1~3代表己二酸和癸二醇的聚酯化反应在很广的范围内都符合三级反应动力学行为；但己二酸与一缩二乙二醇的聚酯化反应（曲线4），只在 $p = 0.80 \sim 0.93$ 范围内才呈线性关系，这一范围虽然只有 13% 的反应程度，但占了 45% 的缩聚时间。

后期动力学行为的偏离可能是反应物的损失和存在逆反应的结果。为了提高反应速率并及时排除副产物水，聚酯化常在加热和减压条件下进行，可能造成醇的脱水、酸的脱羧以及挥发损失。初期，反应物的少量损失并不重要，但 $p = 0.93$ 时，0.3% 反应物的损失，就可能引起 5% 浓度的误差。缩聚后期，粘度变大，水分排除困难，逆反应也不容忽视。

取 $1/(1-p)^2-t$ 图直线部分的斜率，就可求得速率常数 k ，由 Arrhenius 式 $k = A \exp[-E/(RT)]$ 求取的频率因子 A 和活化能 E ，列在表 2-6 中。表中以 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作单位来代替常用的 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因为缩聚过程中体积收缩，不是定值，以 kg 作单位有其方便之处。

表 2-6 己二酸自催化聚酯化动力学参数

二元醇	$A/\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k(202^\circ\text{C})/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
乙二醇	4.8×10^4	58.6	约 0.005
癸二醇			0.0175
十二碳二醇			0.0157
一缩二乙二醇	4.7×10^2	46	0.0041

2.4.2.2 平衡缩聚动力学

若聚酯化反应在密闭系统中进行，或水的排出不及时，则逆反应不容忽视，与正反应构成可逆平衡。如果羧基数和羟基数相等，令其起始浓度 $c_0 = 1$ ，时间 t 时的浓度为 c ，则酯的浓度为 $1-c$ 。水全未排出时，水的浓度也是 $1-c$ 。如果一部分水排出，设残留水浓度为 n_w 。



起始	1	1	0	0
t 时，水未排除	c	c	$1-c$	$1-c$
t 时，水部分排除	c	c	$1-c$	n_w

聚酯反应的总速率是正、逆反应速率之差。水未排除时，速率为

$$R = -\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_{-1} (1-c)^2 \tag{2-21}$$

水部分排除时的总速率为

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_{-1} (1-c)n_w \tag{2-22}$$

将式(2-1) 和平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$ 代入式(2-21) 和式(2-22)，得

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_1 \left[(1-p)^2 - \frac{p^2}{K} \right] \tag{2-23}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_1 \left[(1-p)^2 - \frac{pn_w}{K} \right] \tag{2-24}$$

式(2-24) 表明，总反应速率与反应程度、低分子副产物含量、平衡常数有关。当 K 值

很大和/或 n_w 很小时, 式(2-24) 右边第二项可以忽略, 就与外加酸催化的不可逆聚酯动力学相同。

线形缩聚动力学的研究多选用聚酯化反应作代表, 关键集中在催化剂和平衡两问题上。羧基和羟基的酯化反应活性并不高, 需要加酸作催化剂。酯化的平衡常数很小, 必须在减压条件下及时脱除副产物水。其他缩聚反应催化剂和平衡问题并不相同, 应另作考虑。

2.5 线形缩聚物的聚合度

影响缩聚物聚合度的因素有反应程度、平衡常数和基团数比, 后一因素成为控制因素。剖析诸因素之前, 有必要再次明确一下聚合度的定义。2-2 体系的缩聚物 $a[A-B]_n b$ 由两种结构单元 (A、B) 组成 1 个重复单元 (A—B), 结构单元数是重复单元数的 2 倍。处理动力学问题时, 通常以结构单元数来定义聚合度, 记作 $\bar{X}_n (=2n)$ 。

2.5.1 反应程度和平衡常数对聚合度的影响

两种基团数相等的 2-2 体系进行线形缩聚时, 曾得得缩聚物的聚合度与反应程度的关系, 如式(2-3): $\bar{X}_n = 1/(1-p)$, 即聚合度随反应程度的增大而增大。涤纶、尼龙、聚碳酸酯等的 $\bar{X}_n = 100 \sim 200$, 要求反应程度 $p > 0.99$ 。

聚酯化是可逆反应, 如果不将副产物水及时排除, 正逆反应将构成平衡, 总速率等于零, 反应程度将受到限制。对于封闭体系, 两种基团数相等时, 由式(2-23) 得

$$(1-p)^2 - \frac{p^2}{K} = 0 \quad (2-25)$$

解得

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \quad (2-26)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1 \quad (2-27)$$

聚酯化反应的 $K \approx 4$, 在密闭系统内, 按式(2-27) 计算, 最高的 $p = 2/3$, $\bar{X}_n = 3$, 表明所得产物仅仅是三聚体。因此需在高度减压的条件下及时排除副产物水。由式(2-24) 得

$$(1-p)^2 - \frac{pn_w}{K} = 0 \quad (2-28)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (2-29)$$

式(2-29) 表示聚合度与平衡常数的平方根成正比, 与水含量的平方根成反比, 如图 2-4 和图 2-5 所示。

对于平衡常数很小 ($K=4$) 的聚酯化反应, 欲获得 $\bar{X}_n \approx 100$ 的聚酯, 必须要在高度减压 ($< 70 \text{ Pa}$) 条件下, 充分脱除残留水分 ($< 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。聚合后期, 体系粘度很大, 水的扩散困难, 要求设备操作表面更新, 创造较大的扩散界面。

对于聚酰胺化反应, $K=400$, 欲达到相同的聚合度, 则可以在稍低的减压下, 允许稍高的残留水分 ($< 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。至于 K 值很大 (> 1000) 而对聚合度要求不高 (几十) 的体系, 例如可溶性酚醛树脂 (预聚物), 则完全可以在水介质中缩聚。

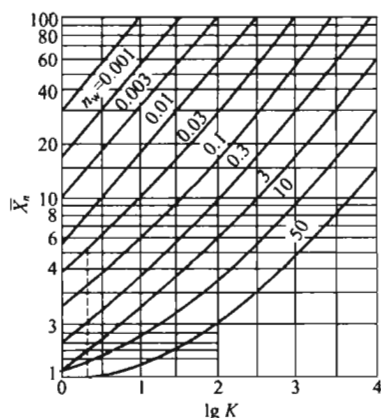


图 2-4 聚合度与平衡常数、副产物浓度的关系

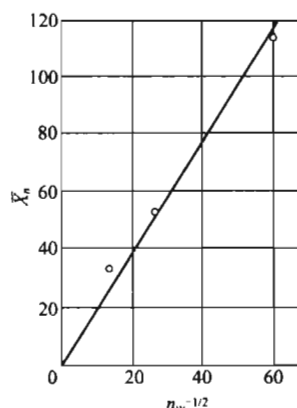


图 2-5 羟基十一烷酸缩聚物聚合度与水浓度的关系

2.5.2 基团数比对聚合度的影响

上述反应程度和平衡常数对缩聚物聚合度影响的理论剖析，以两种单体基团数相等（或等物质的量^①）为前提。实际上，总是在两基团数不相等的条件下操作，进行理论分析时，需引入两种单体的基团数比或摩尔比 r ，工业上则多用过量的摩尔百分比或摩尔分数 q 表示。

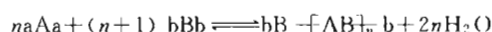
二元酸 (aAa) 和二元醇 (bBb) 进行缩聚，设 N_a 、 N_b 为 a 、 b 的起始基团数，分别为两种单体分子数的 2 倍。按定义，设 $r = N_a/N_b \leq 1$ ，即 bBb 过量，则 q 与 r 有如下关系：

$$q = \frac{(N_b - N_a)/2}{N_a/2} = \frac{1-r}{r} \quad (2-30)$$

或

$$r = \frac{1}{q+1} \quad (2-31)$$

以 n mol 二元酸 (aAa) 和 $(n+1)$ mol 二元醇 (bBb) 进行缩聚，如 $p=1$ ，尽量去除水，则



从上式可简明地获得一些极限条件下的重要基本概念：最终缩聚物的聚合度 $\bar{X}_n = 2n+1$ ，或 $DP \approx n$ ； $q = 1/n = 1/DP$ ； $r = n/(n+1) = 1/(1+q)$ 。

两基团数相等的措施有三：①单体高度纯化和精确计量；②两基团同在一单体分子上，如羟基酸、氨基酸；③二元胺和二元酸成盐。在此基础上，再使某种二元单体微过量或另加少量单官能团物质，来封锁端基。进一步在减压条件下尽快脱水，防止逆反应，并要有足够的时间来提高反应程度和聚合度。

现分三种情况加以分析。

(1) 2-2 体系基团数（化学计量）不相等 以 aAa 单体为基准， bBb 微过量。设基团 a 的反应程度为 p ，则 a 的反应数为 $N_a p$ ，这也是 b 的反应数。 a 的残留数为 $(N_a - N_a p)$ ， b 的残留数则为 $(N_b - N_a p)$ ， $(a+b)$ 的残留总数为 $(N = N_a + N_b - 2N_a p)$ 。每一大分子链有 2 个端基，因此大分子数是端基数的一半，即 $(N_a + N_b - 2N_a p)/2$ 。

按定义，聚合度等于结构单元数除以大分子总数，即

①“当量定律”一词目前已废止使用，现改用“等物质的量定律”代替。

$$\bar{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2-32)$$

式(2-32) 就代表聚合度 \bar{X}_n 与基团数比 r 、反应程度 p 的关系式, 见图 2-6。根据该式, 就可以设定基团数比 r 来控制预定聚合度。 \bar{X}_n 可以转换成 DP , r 也可由 q 来代替 [见式(2-31)], 变换成相应的关联式。

有 2 种极限情况。

① $r=1$ 或 $q=0$, 式(2-32) 可简化为式(2-3)。

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

② $p=1$, 则得

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (2-33)$$

如 $r=1$, $p=1$, 则聚合度为无穷大, 成为一个大分子。

(2) aAa 和 bBb 两单体等基团数比, 另加微量单官能团物质 Cb (其基团数为 N'_b) 按下式计算基团数比 r :

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} \quad (2-34)$$

式(2-34) 分母中的“2”表示 1 个分子 Cb 中的 1 个基团 b 相当于一个过量 bBb 分子双官能团的作用。

(3) aRb (如羟基酸) 加少量单官能团物质 Cb r 的算法与上式相同。

$$r = \frac{N_a}{N_b + 2N'_b} \quad (2-35)$$

由以上两式求得 r 值后, 也可以应用式(2-32) 来计算聚合度, 作为控制前的估算。

上述定量分析表明, 线形缩聚物的聚合度与两基团数比或过量分率密切相关。任何原料都很难做到两种基团数相等, 微量杂质 (尤其单官能团物质) 的存在、分析误差、称量不准、聚合过程中的挥发损失和分解损失都是造成基团数不相等的原因, 应该设法排除。

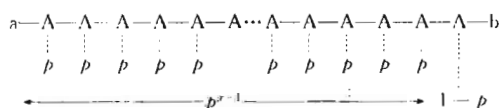
2.6 线形缩聚物的分子量分布

聚合产物是分子量不等的大分子的混合物, 分子量存在着一定的分布。

2.6.1 分子量分布函数

Flory 应用统计方法, 根据官能团等活性理论, 推导出线形缩聚物的聚合度分布函数式, 对于 aAb 和 aAa/bBb 基团数相等的体系都适用。

考虑含有 x 个结构单元 A 的 x -聚体 (aA_xb), 定义 t 时 1 个 A 基团的反应概率为反应程度 p 。 x -聚体中 $(x-1)$ 个 A 基团持续缩聚的概率为 p^{x-1} , 而最后 1 个 A 基团未反应的概率为 $(1-p)$, 于是, 形成 x -聚体的概率为 $p^{x-1}(1-p)$ 。



从另一角度考虑, 应等于聚合产物混合体系中 x -聚体的摩尔分数或数量分数 (N_x/N),

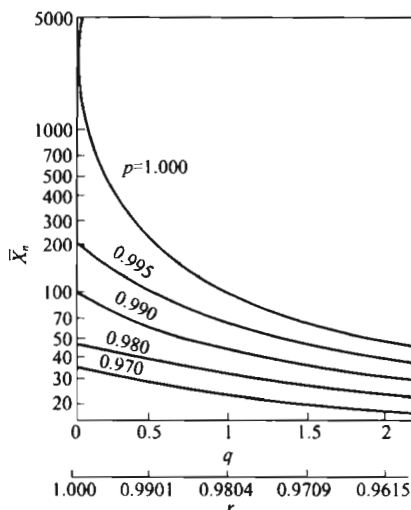


图 2-6 聚合度与基团数比、反应程度的关系

其中, N_x 为 x -聚体的分子数, N 为大分子总数。

因此, x -聚体的数量分布函数为

$$N_x = N p^{x-1} (1-p) \quad (2-36)$$

反应程度 p 时的大分子总数 N 未知, 可从式(2-1) 导出 t 时大分子总数 N 与起始单体分子数 (或结构单元数) N_0 、反应程度 p 的关系 $N = N_0(1-p)$, 代入式(2-36), 则得

$$N_x = N_0 p^{x-1} (1-p)^2 \quad (2-37)$$

如果忽略端基的质量, 则 x -聚体的质量分数或质量分布函数为

$$W_x = \frac{x N_x}{N_0} = x p^{x-1} (1-p)^2 \quad (2-38)$$

式(2-36) 和式(2-38) 代表线形缩聚反应程度 p 时的数量分布函数和质量分布函数, 往往称作最可几分布函数, 或 Flory、Flory-Schulz 分布函数。其图像见图 2-7 和图 2-8。

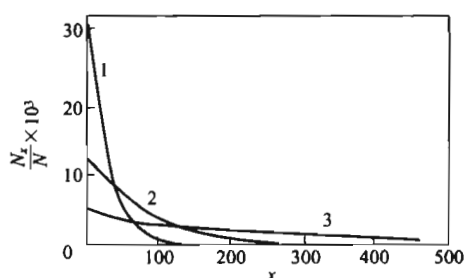


图 2-7 不同反应程度下线形缩聚物
分子量的数量分布曲线

1— $p=0.9600$; 2— $p=0.9875$; 3— $p=0.9950$

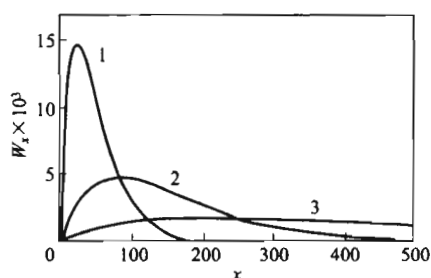


图 2-8 不同反应程度下线形缩聚物
分子量的质量分布曲线

1— $p=0.9600$; 2— $p=0.9875$; 3— $p=0.9950$

从图 2-7 可以看出, 不论反应程度如何, 单体分子比任何 x -聚体大分子都要多, 这是数量分布的特征。质量分布函数的情况则不相同, 以质量为基准, 低分子所占的质量分数都非常小。图 2-8 有一极大值, 接近式(2-3) 的数均聚合度。

2.6.2 分子量分布宽度

参照式(1-2) 数均分子量的定义, 数均聚合度可以写成下式:

$$\bar{X}_n = \frac{\sum x N_x}{\sum N_x} = \frac{\sum x N_x}{N} = \sum_{x=1}^{+\infty} x \frac{N_x}{N} \quad (2-39)$$

将式(2-36) 关系代入式(2-39), 并经数学运算, 得

$$\bar{X}_n = \sum x p^{x-1} (1-p) = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{1-p} \quad (2-40)$$

式(2-40) 结果与式(2-3) 相同。

同理, 可以求得质均聚合度如下式:

$$\bar{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p} \quad (2-41)$$

联立式(2-40) 和式(2-41), 得分子量分布指数为

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + p \approx 2 \quad (2-42)$$

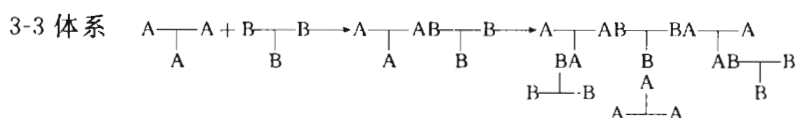
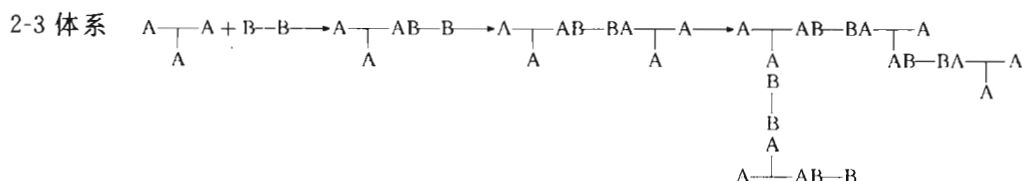
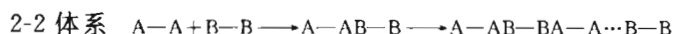
尼龙-66 经凝胶色谱分级后, 由实验测得的分子量分布情况与上述理论推导结果相近。

许多逐步聚合物的 $\overline{X}_w/\overline{X}_n$ 实验值接近 2，都说明了统计理论分布的可靠性。

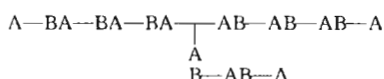
如果官能团活性随分子大小而变，则分子量分布就要复杂得多，也难作数学处理。

2.7 体形缩聚和凝胶化作用

多官能度体系进行缩聚时，如酚醛树脂、醇酸树脂的合成，先形成支链，进一步交联成体形聚合物。2-2、2-3、3-3 体系反应时的结构变化比较如下：



2-4 或 3-4 体系反应的结果与以上类似。实际生产中单体配料有较大的变化，例如 2-2 体系中可加多官能团单体，2-3 体系中可加少量单官能团单体，如甘油、邻苯二甲酸酐和亚麻仁油组成 1-2-3 体系。A-B 型单体加少量多官能度 ($f > 2$) 单体 A_f 进行缩聚，只形成支链结构，中心支化点连有 f 条支链， $f=3$ 时的结构示例如下：



结果，各支链末端均为基团 A 所封锁，无法进一步交联。如另加有 B-B 型单体，就可以将上述支链大分子交联起来。

多官能团单体聚合到某一程度，开始交联，粘度突增，气泡也难上升，出现了凝胶化现象，这时的反应程度称作凝胶点。凝胶点的定义为开始出现凝胶瞬间的临界反应程度。凝胶不溶于任何溶剂中，相当于许多线形大分子交联成一整体，分子量可以看作无穷大。

出现凝胶时，交联网络中有许多溶胶，溶胶还可以进一步交联成凝胶。因此在凝胶点以后交联反应仍在进行，溶胶量不断减少，凝胶量相应增加。凝胶化过程中体系的物理性能发生了显著变化，如凝胶点处粘度突变；充分交联后，则刚性增加、尺寸稳定等。

热固性聚合物产品的生产过程多分成预聚物制备和成型固化两个阶段，这两个阶段对凝胶点的预测和控制都很重要。预聚时，如反应程度超过凝胶点，将固化在聚合釜内而报废。成型时，则需控制适当的固化速度。例如要求热固性泡沫塑料发泡速度与固化速度相协调；制层压板时，适宜的固化时间才能保证材料强度。因此凝胶点是体形缩聚中的首要控制指标。

2.7.1 Carothers 法凝胶点的预测

(1) 等基团数

在 A 和 B 基团数相等的情况下，Carothers 推导出凝胶点 p_c 与平均官能度 \bar{f} 间的关系。单体混合物的平均官能度定义为每一分子平均带有的基团数。

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (2-43)$$

N_i 是官能度为 f_i 的单体 i 的分子数。例如 2mol 甘油 ($f=3$) 和 3mol 邻苯二甲酸酐

($f=2$) 体系共有 5mol 单体和 12mol 官能团, 故

$$\bar{f} = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{2 + 3} = \frac{12}{5} = 2.4$$

Carothers 方程的理论基础是凝胶点时的数均聚合度等于无穷大。

设体系中混合单体的起始分子数为 N_0 , 则起始基团数为 $N_0 \bar{f}$ 。令 t 时残留单体分子数为 N , 则凝胶点以前反应的基团数为 $2(N_0 - N)$, 系数 2 代表 1 个分子有 2 个基团反应成键。则反应程度 p 为基团参与反应部分的分率, 或任一基团的反应概率, 可由 t 时前参与反应的基团数除以起始基团数来求得。

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} \quad (2-44)$$

因为聚合度 $\bar{X}_n = N_0 / N$, 代入式(2-44), 则得

$$p = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right) \quad (2-45)$$

将式(2-45)重排, 变换成反应混合物数均聚合度的函数, 注意并非所形成聚合物的数均聚合度。

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (2-46)$$

凝胶点时, 考虑 \bar{X}_n 为无穷大, 则凝胶点时的临界反应程度 p_c 为

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} \quad (2-47)$$

摩尔比为 2:3 的甘油-苯酐体系的 $\bar{f}=2.4$, 按式(2-47)可算得 $p_c=0.833$, 但实际值小于这一数据。式(2-47)的前提为 $\bar{X}_n = +\infty$, 但凝胶点时体系中还有许多溶胶, \bar{X}_n 并非无穷大。

以上只限于两基团数相等的条件, 两基团数不相等时需加以修正。

(2) 两基团数不相等

① 两组分体系 以 1mol 甘油和 5mol 邻苯二甲酸酐体系为例, 用式(2-43)计算得

$$\bar{f} = \frac{1 \times 3 + 5 \times 2}{1 + 5} = \frac{13}{6} = 2.17$$

根据这一数据, 似可制得高聚物; 进一步按式(2-47)计算得凝胶点 $p_c = 2/2.17 = 0.922$, 似应产生交联, 并且貌似交联度比较深。但这两个结论都是错误的。原因是两基团数比 $r=3/10=0.3$, 苯酐过量很多, 1mol 甘油与 3mol 苯酐反应后, 甘油中的羟基全部被封端, 留下 2mol 苯酐或 4mol 羧基不再反应, 不应参与平均官能度的计算。



两种基团数不相等时, 平均官能度应以非过量基团数的 2 倍除以分子总数来求取, 因为反应程度和交联与否决定于含量少的组分, 过量反应物质中的一部分并不参与反应。

$$\bar{f} = \frac{2N_A f_A}{N_A + N_B} \quad (2-48)$$

上例应为 $\bar{f} = 2 \times 1 \times 3 / (1 + 5) = 1$ 。这样低的平均官能度只能说明体系仅生成低分子物质, 不会凝胶化。

② 多组分体系 两种基团数不相等的多组分体系的平均官能度可作类似计算, 计算时只考虑参与反应的基团数, 不计算未参与反应的过量基团。以 A、B、C 三组分体系为例, 三者分子数分别为 N_A 、 N_B 、 N_C , 官能度分别为 f_A 、 f_B 、 f_C 。A 和 C 的基团相同 (如

A), A 基团总数少于 B 基团数, 即 $(N_A f_A + N_C f_C) < N_B f_B$, 则平均官能度按下式计算:

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} \quad (2-49)$$

在醇酸树脂制备中, 配方可能比 2-2-3 体系还要复杂。只要应用式(2-49)来计算平均官能度, 然后代入式(2-47), 即可求得凝胶点。

两种醇酸树脂的配方见表 2-7。配方一中羧基少于羟基, 平均官能度按羧基数计算。

$$\bar{f} = \frac{2 \times (1.2 + 3.0)}{4.4} = 1.909$$

表 2-7 醇酸树脂配方示例

配方一	官能度	原料/mol	基团/mol	配方二	官能度	原料/mol	基团/mol
亚麻仁油酸	1	1.2	1.2	亚麻仁油酸	1	0.8	0.8
邻苯二甲酸酐	2	1.5	3.0	邻苯二甲酸酐	2	1.8	3.6
甘油	3	1.0	3.0	甘油	3	1.2	3.6
1,2-丙二醇	2	0.7	1.4	1,2-丙二醇	2	0.4	0.8
合计		4.4	8.6	合计		4.2	8.8

$\bar{f} < 2$, 预计不形成凝胶, 在预聚物制备阶段, 无固化危险。在涂料使用过程中, 借不饱和双键的氧化和交联而固化。

配方二中羧基数与羟基数相等, $\bar{f} = 8.8/4.2 = 2.095$, 代入式(2-47), 得 $p_c = 0.955$, 即达到较高的反应程度才有交联危险。

将第一例的 $\bar{f} = 1.909$ 代入式(2-46), 得聚合度为 22; 而第二例 $\bar{f} = 2.095$, $p_c = 0.955$ 时就开始凝胶化, 因此 $p = 1$ 时无法计算其聚合度。

(3) Carothers 方程在线形缩聚中聚合度的计算

应用式(2-47), 可由平均官能度计算线形聚合物的聚合度。两种基团数不相等时, 按式(2-48)或式(2-49)来计算 \bar{f} , 假定某一反应程度 p , 就可由式(2-46)求出 \bar{X}_n 。以表 2-8 中制备尼龙-66 时的原料组成为例, 由羧基来计算 \bar{f} 。

$$\bar{f} = \frac{2 \times 1.99}{2} = 1.99$$

假定 $p = 0.99$, 由式(2-46)可计算得 $\bar{X}_n = 67$ 。如果 $p = 1$, 则 $\bar{X}_n = 200$ 。

表 2-8 尼龙-66 的配方组成

原料	官能度	单体/mol	基团/mol
$H_2N(CH_2)_6NH_2$	2	1	2
$HOOC(CH_2)_4COOH$	2	0.99	1.98
$CH_3(CH_2)_4COOH$	1	0.01	0.01
合计		2	3.99

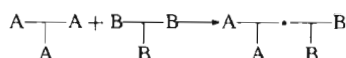
2.7.2 Flory 统计法

根据官能团等活性的概念和无分子内反应的假定, Flory 根据统计法推导出凝胶点时反应程度的表达式。推导时引入支化系数 α , 其定义是大分子链末端支化单元上某一基团产生另一支化单元的概率。只有多官能团单体才是支化单元。

(1) 简单情况分析

以三官能团单体 A_f ($f = 3$) 为基础, 与其他多官能团单体反应。

对于 3-3 体系, A 和 B 反应一次, 消耗一个基团 B, 产生 2 个新的生长点 B, 继续反应时, 就支化。每一点的临界支化概率 α_c 或凝胶点的临界反应程度 p_c 为 1/2。

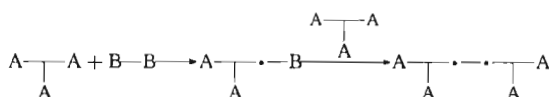


对于 4-4 体系，反应一次，则产生 3 个新的生长点，于是 $\alpha_c = p_c = 1/3$ 。

对于 A、B 基团数相等的体系，产生凝胶的临界支化系数 α_c 普遍关系为

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (2-50)$$

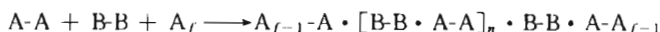
对于 3-2 体系，反应一次，消去一个基团 B，只产生 1 个生长点，还不能支化。需要再与 A 反应一次，才能支化。



2 次反应的概率为 $p_c^2 = \alpha_c = 1/2$ ，因此 $p_c = (\alpha_c)^{1/2} = 0.707$ 。

(2) 普遍情况分析

体形缩聚通常采用两种二官能度单体 (A-A、B-B)，另加多官能度单体 $A_f (f > 2)$ ，例如 2-2-3 体系。基团 A 来自 A-A 和 A_f 。这一体系反应后，将得到下列普遍结构式：



两末端为支化单元，方括号内为线形链段。上式的形成过程如下：端基 A_f 与 B-B 缩聚；端基 B 与 A-A 缩聚，端基 A 与 B-B 缩聚，如此反复 n 次；最后端基 B 与多官能度单体 A_f 缩聚。形成上式的总概率就是各步反应概率的乘积，计算方法如下。

令 p_A 和 p_B 分别为基团 A 和 B 的反应程度， ρ 为支化单元 (A_f) 中 A 基团数占混合物中 A 总数的分率， $(1-\rho)$ 为 A-A 中的 A 基团数占混合物中 A 总数的分率，则

基团 B 和支化单元 A_f 反应的概率为 $p_B \rho$

基团 B 与非支化单元 A-A 反应的概率为 $p_B (1-\rho)$

因此形成上述两支化点间链段的总概率为各步反应概率的乘积。

$$p_A \cdot [p_B (1-\rho) \cdot p_A]^n \cdot p_B \rho$$

\uparrow 支化单元 A_f 中基团 A 与 B-B 的反应概率
 \uparrow 括号内 B-B 与 A-A 的反应概率
 \uparrow 括号内 A-A 与 B-B 的反应概率
 \uparrow 基团 B 与支化单元 A_f 中基团 A 的反应概率

上式中指数 n 代表 B-B-A-A 重复 n 次，概率就应该自乘 n 次，即 $[p_B (1-\rho) \cdot p_A]^n$ 。

对所有 n 值 ($0 \sim +\infty$) 进行加和。根据 $\sum_{n=0}^{+\infty} Q^n = 1 + Q + Q^2 + \cdots = 1/(1-Q)$ ，经变换，得

$$\alpha = \sum_{n=0}^{+\infty} [p_A p_B (1-\rho)]^n p_A p_B \rho = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1-\rho)} \quad (2-51)$$

将两基团数比 $r = p_B / p_A$ 代入式(2-51)，得

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1-\rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{r - p_B^2 (1-\rho)} \quad (2-52)$$

由式(2-52)可算出多官能团体体系缩聚时任一转化程度下的 α 值。联立式(2-50)和式(2-52)，则得

$$(p_A)_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} \quad (2-53)$$

下面分析几种特殊情况。

① 两基团数相等, 即 $r=1$, 并且 $p_A=p_B=p$, 则

$$\alpha = \frac{p^2 \rho}{1 - p^2(1 - \rho)} \quad (2-54)$$

$$p_c = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}} \quad (2-55)$$

② 无 A-A 分子($\rho=1$), 但 $r<1$, 则

$$\alpha = r p_A^2 = p_B^2 / r \quad (2-56)$$

$$p_c = \frac{1}{[r + r(f-2)]^{1/2}} \quad (2-57)$$

式(2-57)很有实用价值, 可用来估算生产中开始出现凝胶化的临界反应程度。

③ 对于 2-A_f 体系, 即无 A-A($\rho=1$), 且 $r=1$, 则

$$\alpha = p^2 \quad (2-58)$$

$$p_c = \frac{1}{(f-1)^{1/2}} \quad (2-59)$$

例如 2-3 体系的 $p_c = 1/(3-1)^{1/2} = 0.707$ 。

2.7.3 凝胶点的测定方法

多官能团体系缩聚至某一反应程度, 粘度急增, 难以流动, 气泡也无法上升, 这时的临界反应程度就定为凝胶点, 可取样分析残留官能团来计算。凝胶点理论估算值往往与计算值有偏差。例如甘油和等基团数的二元酸缩聚时, 测得凝胶点的临界反应程度 $p_c = 0.765$ 。按 Carothers 方程[式(2-47)]计算, $p_c = 0.833$, 偏高的原因是将凝胶点时的数均聚合度当作无穷大。实际上, 聚合度不太高时就开始凝胶化, 而且大于和小于平均聚合度的分子都有, 大于平均聚合度的先凝胶化。按统计法式(2-53)计算, $p_c = 0.709$, 更接近并稍低于实验值。

表 2-9 一缩二乙二醇、己三酸、丁二酸缩聚体系的凝胶点

$r = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{OH}]}$	ρ	凝胶点 p_c			
		按式(2-47)计算	按式(2-53)计算	实验值	实测 α
1.000	0.293	0.951	0.879	0.911	0.59
1.000	0.194	0.968	0.916	0.939	0.59
1.002	0.404	0.933	0.843	0.894	0.62
0.800	0.375	1.063	0.955	0.991	0.58

Flory 就一缩二乙二醇 ($f=2$) 和丁二酸 ($f=2$) 或己二酸体系, 改变 1,2,3-己三酸 ($f=3$) 量, 研究了两种基团数相等和不相等条件下的缩聚情况, 实测凝胶点的结果见表 2-9 和图 2-9。

由图 2-9 可以看出, 该体系缩聚 230min 后, 出现凝胶, 粘度很大, 实测得 $p_c = 0.91$, $\bar{X}_n = 25$ 。当 $r=1$, $\rho=0.293$ 时, 按式(2-47)计算, 得 $p_c = 0.951$, 较实测值大; 按统计法式(2-53)计算, 则 $p_c = 0.88$, 较实测值略低。实测 α 值要比统计法计算值 0.5 要高。分子内环化反应、官能团非等活性都可能是计算值偏低的原因。

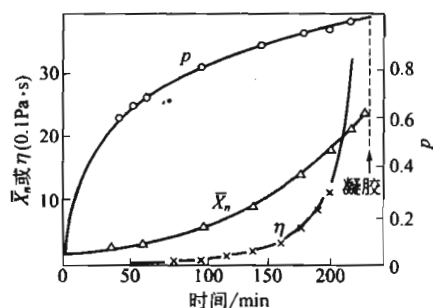


图 2-9 一缩二乙二醇、丁二酸、己三酸缩聚时 p 、 \bar{X}_n 、 η 随时间的变化

2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法

2.8.1 缩聚热力学和动力学的特征

缩聚反应热力学和动力学的典型参数见表 2-10。

表 2-10 缩聚反应热力学和动力学的典型参数

单体和原料	催化剂	$T/^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^3$ $/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	E_a $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta H$ $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
聚酯化					
$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	无	161	0.075	59.4	10.5
$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	酸	161	1.6		
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + p\text{-HOOC}\phi\text{COOH}$	无	150			
$p\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}\phi\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	无	275	0.5	188	
$p\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}\phi\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sb_2O_3	275	10	58.6	
$\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH} + \text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	无	58.8	2.0	41	
聚酰胺化					
piperasine + $p\text{-ClOC}\phi\text{COCl}$	无		$10^7 \sim 10^8$		24
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	无	185	1.0	100.4	
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	无	235			
酚醛缩聚					
$\phi\text{OH} + \text{HCHO}$	酸	75	1.1	77.4	
聚氨酯化					
$m\text{-OCN}\phi\text{NCO} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		60	$0.40(k_1)$ $0.03(k_2)$	31.4 35.0	

缩聚的聚合热不大 ($10 \sim 25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，活化能却较高 ($40 \sim 100 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。相反，乙烯基单体加聚的聚合热较高 ($50 \sim 95 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，而活化能却较低 ($15 \sim 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。为了保证合理的速率，缩聚多在较高的温度 ($150 \sim 275^{\circ}\text{C}$) 下进行。为弥补热损失，就得外加热，另需设法避免单体挥发或热分解损失。

平衡常数对温度的变化率可用下式表示：

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2-60)$$

ΔH 是负值，温度升高，平衡常数变小，逆反应将增加。但聚合热不大，变化率也较小。

2.8.2 逐步聚合的实施方法

欲使线形逐步聚合成功，必须要考虑下列原则和措施：

- ① 原料要尽可能纯净；
- ② 单体按化学计量配制，加微量单官能团物质或某双官能团单体微过量来控制分子量；
- ③ 尽可能提高反应程度；
- ④ 采用减压或其他手段去除副产物，使反应向聚合物方向移动。

实施逐步聚合有熔融聚合、溶液聚合、界面缩聚、固相缩聚等四种方法，其中熔融聚合和溶液聚合最常用。

(1) 熔融聚合 在单体和聚合物熔点以上进行的聚合，相当于本体聚合，只有单体和少

量催化剂，产物纯净。聚合热不大，为了弥补热损失，尚需外加热。对于平衡缩聚，则需减压，及时脱除副产物。预聚阶段，产物分子量和粘度不高，混合和副产物的脱除并不困难。只在后期（反应程度 $>97\% \sim 98\%$ ），对设备传热和传质才有更高的要求。

熔融聚合用法用得很广，如合成涤纶聚酯、酯交换法合成聚碳酸酯、合成聚酰胺等。

(2) 溶液聚合 单体加催化剂在适当的溶剂（包括水）中进行的聚合。所用的单体一般活性较高，聚合温度可以较低，副反应也较少。如属平衡缩聚，则可通过蒸馏或加碱成盐除去副产物。溶液聚合的缺点是要回收溶剂，聚合物中残余溶剂的脱挥也比较困难。

聚砜合成采用溶液聚合法；尼龙-66 的合成前期相当于水浆液缩聚，后期转为熔融缩聚。

(3) 界面缩聚 将两种单体，如二元胺和二酰氯，分别溶于水和有机溶剂中，在界面处进行聚合。界面缩聚限用活性高的单体，室温下就能聚合。水中需加碱来中和副产物氯化氢，防止氯化氢与胺结合成盐，减慢反应。碱量过多，又易使二酰氯水解成羧酸或单酰氯，使速率和分子量降低。界面缩聚属于扩散控制，应有足够的搅拌强度，保证单体及时传递。

界面缩聚的优点有缩聚温度较低、不必严格等基团数比、分子量较高等。但原料酰氯较贵，溶剂回收成本较高。光气法合成聚碳酸酯是界面缩聚的重要应用。

以上三种逐步聚合方法的比较见表 2-11。详细情况在以下缩聚物各论中还将有所反映。

表 2-11 三种逐步聚合方法的比较

条 件	熔融聚合	溶液聚合	界面缩聚
温度	高	低于溶剂的熔点和沸点	一般为室温
对热的稳定性	要求稳定	无要求	无要求
动力学	逐步, 平衡	逐步, 平衡	不可逆, 类似链式
反应时间	1h~几天	几分钟~1h	几分钟~1h
产率	高	低到高	低到高
等基团数比	要求严格	要求严格	要求稍不严格
单体纯度	要求高	要求稍低	要求较低
设备	特殊要求, 气密性好	简单, 敞开	简单, 敞开
压力	高, 低	常压	常压

(4) 固相缩聚 在玻璃化温度以上、熔点以下的固态所进行的缩聚。例如纤维用涤纶树脂 ($T_g = 69^\circ\text{C}$, $T_m = 265^\circ\text{C}$) 用作工程塑料（如瓶料）时，分子量显得较低，强度不够，可在 220°C 继续固相缩聚，进一步提高分子量。在减压或惰性气流条件下排除副产物乙二醇也是必要的条件。聚酰胺-6 也可以进行固相缩聚来提高分子量。固相缩聚是上述 3 种方法的补充。

2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物

多数逐步聚合物属于杂链聚合物，可分成线形和体形两大类。2-2 或 2 体系单体将聚合成线形聚合物，如聚酯、聚酰胺、聚砜等。2-3、2-4 等体系最终将缩聚成体形聚合物，如醇酸树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等。从单体到聚合物制品，多分成两个阶段进行：第一阶段是树脂合成阶段，先聚合成低分子量（300~5000）线形或支链预聚物，处在可溶可熔可塑化状态；第二阶段是成型阶段，预聚物中活性基团进一步交联固化成不溶不熔物。这类聚合物称作热固性聚合物。

预聚物可分为无规预聚物和结构预聚物两类。无规预聚物中基团分布和后续反应无规律，主要品种有碱催化酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂等。结构预聚物基团分布有规律，可预先设计，其本身一般不能交联，成型时，需另加催化剂或其他反应性物质，重要代表有酸催化酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂等。

研究不同品种逐步聚合物时，除遵循聚合机理的共同规律外，应重视特殊性，同时关注结构性能的导向，例如脂族和芳族的同类聚合物的聚合原理相似，但性能差异却很大。引入芳杂环、极性基团、规整结构和交联往往是提高聚合物耐热性和强度的重要措施。

杂环开环聚合所形成的线形杂链聚合物与缩聚物相似，详见第 8 章。

2.10 聚酯

2.10.1 概述

聚酯是主链上有一 COO — 酯基团的杂链聚合物。带酯侧基的聚合物，如甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、纤维素酯类等，都不能称作聚酯。

剖析缩聚机理时，常选择聚酯化反应作为代表，这里进一步介绍重要聚酯品种，与聚合机理相呼应。聚酯种类很多，包括脂族和芳族、饱和和不饱和、线形和体形，主要代表有：

- ① 线形饱和脂族聚酯，如聚酯二醇，用作聚氨酯的预聚物；
- ② 线形芳族聚酯，如涤纶聚酯，用作合成纤维和工程塑料；
- ③ 不饱和聚酯，主链中留有双键的结构预聚物，与苯乙烯掺混，用于增强塑料；
- ④ 醇酸树脂，属于线形或支链形无规预聚物，残留基团可进一步交联固化，用作涂料。

以上四类聚酯的合成原理与低分子酯类相似，主要有下列 4 种方法：

直接酯化	$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$	可逆
酯交换或醇解	$\text{RCOOR}'' + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{R}''\text{OH}$	可逆
酰氯与醇反应	$\text{RCOCl} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RCOOR}' + \text{HCl}$	不可逆
酸酐与醇反应	$(\text{RCO})_2\text{O} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RCOOR}' + \text{RCOOH}$	不可逆

其中，直接酯化和酯交换是可逆平衡的慢反应，需加酸作催化剂来加速，并需减压排除低分子副产物，使平衡向聚酯方向移动；而酰氯或酸酐与醇的酯化反应则较快，而且不可逆。

2.10.2 线形饱和脂族聚酯

二元酸和二元醇缩聚、羧基酸自缩聚或内酯开环聚合，均可形成线形聚酯。除了聚草酸乙二醇酯以外，线形饱和脂族聚酯的熔点（ $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ）和强度都很低，而且不耐溶剂，易水解，不能用作结构材料。但根据其柔性、易降解等特点，倒有特殊用处，举例如下。

① 聚酯二醇是聚氨酯的预聚物，由二元酸（己二酸）和过量乙二醇或丁二醇线形缩聚而成，分子量为 $3000 \sim 5000$ ，分子链两端均为羟基，进一步与二异氰酸酯反应，即成聚氨酯。

② 聚乳酸可用作控制释放药物载体或可降解的缝合线。 100°C 和 1kPa 压力下，先使乳酸脱水，继用 0.2% 对甲苯磺酸作酯化的催化剂， 0.5% 氯化亚锡作缩聚的催化剂，在 160°C 和 $0 \sim 1300\text{Pa}$ 下熔融缩聚 30h ，可得分子量 8000 以上的聚乳酸。

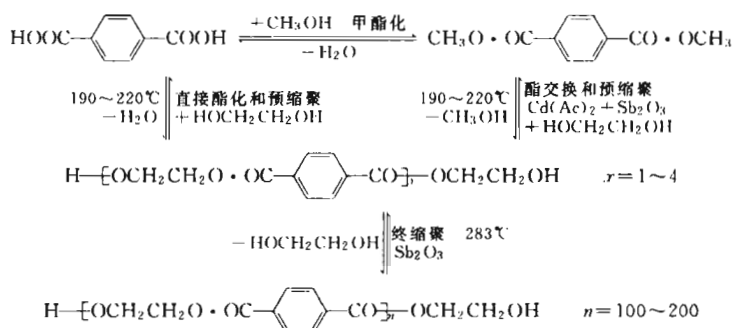
此外，开环聚合也是合成脂族聚酯的方法。乳酸经自聚成环状二聚体丙交酯，提纯后，可开环聚合成聚乳酸。己内酯、新戊内酯经开环聚合，都可以合成相应的聚酯。

2.10.3 涤纶聚酯

涤纶聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯的商品名，主链中的苯环可提高聚酯的刚性、强度和熔点（265℃），亚乙基则赋予聚酯柔性，综合两方面性能，才使涤纶聚酯成为合成纤维的第一大品种。涤纶聚酯还可制作双向拉伸薄膜，用于胶卷、磁带片基，并可用作工程塑料，如瓶料。

涤纶聚酯由对苯二甲酸与乙二醇缩聚而成，遵循线形缩聚的普遍规律，但难点有三：①对苯二甲酸熔点很高，300℃升华，在溶剂中溶解度很小，难以用精馏、结晶等方法来提纯；②原料纯度不高时，难以控制两单体的等基团数比；③聚酯化反应平衡常数小，需在高温、高度减压条件下排除低分子副产物，才能获得高分子量。目前这些困难均已解决。

生产涤纶聚酯，先后发展有酯交换法和直接酯化法 2 种合成技术，综合示意如下：



(1) 酯交换法或间接酯化

这是传统生产方法，由甲酯化、酯交换、终缩聚三步组成，甲酯化的目的是便于对苯二甲酸二甲酯精制提纯。

① 甲酯化 对苯二甲酸与稍过量甲醇反应，先酯化成对苯二甲酸二甲酯。蒸出水分、多余甲醇、苯甲酸甲酯等低沸物，再经精馏，即得纯的对苯二甲酸二甲酯。

② 酯交换 190~200℃下,以醋酸锑和三氧化锡作催化剂,使对苯二甲酸二甲酯与乙二醇(摩尔比约1:2.4)进行酯交换反应,形成聚酯低聚物。馏出甲醇,使酯交换充分。

③ 终缩聚 在高于涤纶熔点下，如 283°C ，以三氧化铋为催化剂，使对苯二甲酸乙二醇酯自缩聚或酯交换，借减压和高温，不断馏出副产物乙二醇，逐步提高聚合度。

甲酯化和酯交换阶段，并不考虑等基团数比。终缩聚阶段，根据乙二醇的馏出量，自然地调节两基团数比，逐步逼近等当量，略使乙二醇过量，封锁分子两端，达到预定聚合度。

(2) 直接酯化

对苯二甲酸提纯技术解决以后，这是优先选用的经济方法。对苯二甲酸与过量乙二醇在 200°C 下先酯化成低聚合度（如 $x=1\sim 4$ ）聚对苯二甲酸乙二醇酯，而后在 280°C 下终缩聚成高聚合度的最终聚酯产品（ $n=100\sim 200$ ），这一步与间接酯化法相同。

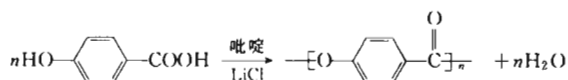
随着缩聚反应程度的提高，体系粘度增加。在工程上，将缩聚分段在两反应器内进行更为有利。前段预缩聚：270℃，2000~3300Pa。后段终缩聚：280~285℃，60~130Pa。

还有许多涤纶聚酯类改性品种，如聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT），熔点降低（232℃），加工性能变好；对苯二甲酸与丁二醇、乙二醇三元共缩聚物，刚性和熔点降低不多，流动性和熔纺性能却有所改善；最近还发展了聚对苯二甲酸丙二醇酯。

2.10.4 全芳族聚酯

有许多种单体可以用来合成全芳族聚酯，举例如下。

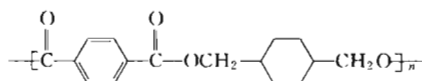
① *p*-羟基苯甲酸在 $P(OC_6H_5)_3$ 作用下自缩聚，可直接酯化成全芳族聚酯。



p-羟基苯甲酸的酯经自缩聚或酯交换，也得到类似结果。

p-羟基苯甲酸也可以与 *p*, *p'*-联酚、对苯二甲酸共缩聚，制备全芳共聚酯。全芳共聚酯耐高温，并耐烧蚀，550℃才分解，可用于高温场合。另见液晶高分子。

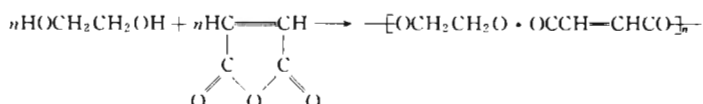
② 对苯二甲酸、间苯二甲酸与 1,2-二羟甲基环己烷共缩聚，产物无定形，透明，熔点和刚性均比涤纶树脂高。部分结构式如下：



2.10.5 不饱和聚酯

不饱和聚酯是主链中含有双键的聚酯，双键可与苯乙烯共聚而交联，用来生产玻璃纤维增强塑料（玻璃钢），全过程分两个阶段：一是预缩聚，制备分子量数千的线形预聚物；二是玻璃纤维的粘接、成型和交联固化。不饱和聚酯属于结构预聚物，是产量较大的聚酯品种。

马来酸酐与乙二醇缩聚，可以形成最简单的不饱和聚酯，反应式如下：



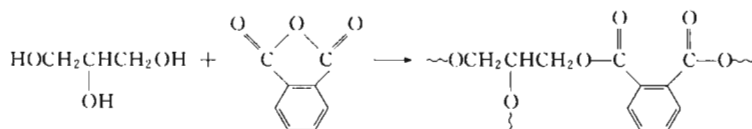
上述不饱和聚酯经交联固化后，性脆。为了降低交联密度，可用饱和苯酐代替部分马来酸酐，用一缩二乙二醇、丙二醇或 1,3-丁二醇代替部分乙二醇，进行共缩聚。例如以对甲苯磺酸作催化剂，令 1.2mol 丙二醇、0.67mol 马来酸酐、0.33mol 邻苯二甲酸酐在 150~200℃ 下缩聚。丙二醇过量可弥补挥发损失，并封锁两端。加甲苯或二甲苯作溶剂，帮助脱水；通氮或二氧化碳以防氧化变色。缩聚至分子量 1000~2000，停止反应。冷却至 90℃，加 30%~50% 苯乙烯，混匀，即成不饱和聚酯树脂商品。苯乙烯兼有溶剂和共单体的双重功能。

除了以上单体外，还有多种二元酸（如富马酸、间苯二甲酸、己二酸、丁二酸等）可供选用，改变单体种类和配比以及苯乙烯量，就可制得多种不饱和聚酯品种。

2.10.6 醇酸树脂与涂料

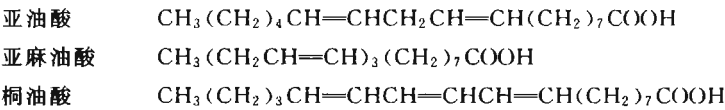
20 世纪 20 年代，就开始生产醇酸树脂。醇酸树脂是可交联的聚酯，属于无规预聚物，主要用作涂料或粘接剂，在水乳漆开发应用以前，是应用得最广的涂料品种。

邻苯二甲酸酐（*f*=2）和甘油（*f*=3）是醇酸树脂的基本原料，属于 2-3 官能度体系，先缩聚成线形或支链形预聚物，而后再交联成网状或体形结构。



上述酯化产物交联固化后性脆，为了保证涂层的柔软性，在上述基本原料中往往添加其他二元酸（间苯二甲酸、柠檬酸、己二酸、癸二酸等）或一元不饱和脂肪酸（干性油或非干性油）以及其他二元醇，以降低交联密度。但二元醇或一元酸的加入量，要使体系的平均官

能度稍大于 2，例如 1mol 邻苯二甲酸酐、0.9mol 乙二醇和 0.1mol 甘油，平均官能度 = 2.05。除甘油外，也可用三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇等多元醇。改性用的亚麻油酸、豆油、蓖麻油、桐油酸都是不饱和脂肪酸（如下式）的甘油酯。



根据改性油的用量，醇酸树脂可分为短油度、中油度、长油度三类。短油度醇酸树脂含有 30%~50% 油，一般需经烘烤才形成硬的漆膜。中油度（含 50%~65% 油）和长油度（含 65%~75% 油）品种，只要加入金属干燥剂（如钛酸钴），就可以室温固化。干性油改性的醇酸树脂，与适当溶剂、颜料、干燥剂等配合，即成醇酸树脂漆。

上述 2-3 官能度体系缩聚最终将交联。树脂合成阶段除配比外，还需控制较低的反应程度，使之处在凝胶点以下，保持粘滞液体状态，缩聚过程中要定期检测粘度和酸值。

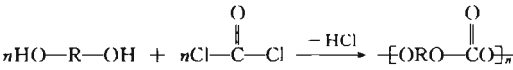
2.11 聚碳酸酯

聚碳酸酯（PC）是碳酸的聚酯类，聚碳酸酯与聚酯的特征基团比较如下：



碳酸本身并不稳定，但其衍生物（如光气、尿素、碳酸盐、碳酸酯）都有一定稳定性。

聚碳酸酯可由二元醇与光气缩聚而成。



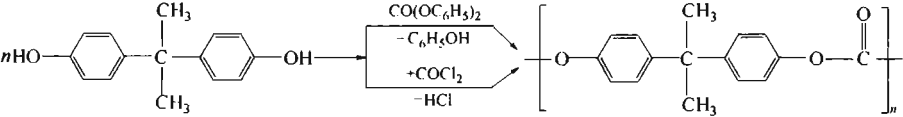
按醇结构的不同，可将聚碳酸酯分成脂族和芳族两类。

脂族聚碳酸酯，如聚亚乙基碳酸酯、聚三亚甲基碳酸酯及其共聚物，熔点和玻璃化温度低，强度差，不能用作结构材料；但利用其生物相容性和生物可降解的特性，可在药物缓释载体、手术缝合线、骨骼支撑材料等方面获得应用。

这里着重介绍芳族聚碳酸酯。科研人员曾研究过多种双酚聚碳酸酯，但已工业化的仅限于双酚 A 聚碳酸酯，因为其熔点高，物理机械性能好。通常如未标明是哪一类聚碳酸酯，指的就是这一品种。

工业上应用的聚碳酸酯主要由双酚 A [2,2'-双(羟苯基)丙烷] 和光气来合成，其主链含有苯环和四取代的季碳原子，刚性和耐热性增加， $T_m = 265 \sim 270^\circ\text{C}$ ， $T_g = 149^\circ\text{C}$ ，可在 $15 \sim 130^\circ\text{C}$ 内保持良好的力学性能，抗冲性能和透明性特好，尺寸稳定，耐蠕变，性能优于涤纶聚酯，是重要的工程塑料。但聚碳酸酯易应力开裂，受热时易水解，加工前应充分干燥。

聚碳酸酯的制法有酯交换法和光气直接法两种，简示如下式：



(1) 酯交换法

原理与生产涤纶聚酯的酯交换法相似。双酚 A 与碳酸二苯酯熔融缩聚，进行酯交换，在高温减压条件下不断排除苯酚，提高反应程度和分子量。

酯交换法需用催化剂，分两个阶段进行：第一阶段，温度 180~200℃，压力 270~400Pa，反应 1~3h，转化率为 80%~90%；第二阶段，290~300℃，130Pa 以下，加深反应程度。起始碳酸二苯酯应过量，经酯交换反应，排出苯酚，由苯酚排出量来调节两基团数比，控制分子量。

苯酚沸点高，从高粘熔体中脱除并不容易。与涤纶聚酯相比，聚碳酸酯的熔体粘度要高得多，例如分子量 3 万、300℃时的粘度达 600Pa·s，对反应设备的搅拌混合和传热有着更高的要求。因此，酯交换法聚碳酸酯的分子量受到了限制，多不超出 3 万。

(2) 光气直接法

光气属于酰氯，活性高，可以与羟基化合物直接酯化。光气法合成聚碳酸酯多采用界面缩聚技术。双酚 A 和氢氧化钠配成双酚钠水溶液作为水相，光气的有机溶液（如二氯甲烷）为另一相，以胺类（如四丁基溴化铵）作催化剂，在 50℃下反应。反应主要在水相一侧，反应器内的搅拌要保证有机相中的光气及时地扩散至界面，以供反应。光气直接法比酯交换法经济，所得分子量也较高。

界面缩聚是不可逆反应，并不严格要求两基团数相等，一般光气稍过量，以弥补水解损失。可加少量单官能团苯酚进行端基封锁，控制分子量。聚碳酸酯用双酚 A 的纯度要求高，有特定的规格，不宜含有单酚和三酚，否则，得不到高分子量的聚碳酸酯，或产生交联。

2.12 聚酰胺

聚酰胺（PA）是主链中含有酰胺基团（—NHCO—）的杂链聚合物，也可以分为脂族和芳族两类。强极性的酰胺基团足以保证脂族聚酰胺有较高结晶度、熔点（180~260℃）和强度，只要分子量足够（如 15 000~25 000），就可以用作高强度的合成纤维和工程塑料。

脂族聚酰胺有两个系列，每一系列都有两种合成方法。

① 二元胺-二元酸系列（2-2 系列）多采用熔融缩聚法来合成。如改用二酰氯，则可选用界面缩聚法。除聚酰胺-66 外，聚酰胺-1010、610、612 等也已工业化，只是产量较低。

② 内酰胺或氨基酸系列（2-系列）内酰胺选用开环聚合， ω -氨基酸则进行自缩聚。聚酰胺-6（尼龙-6）为主要代表。

芳族聚酰胺的熔点和强度更高，成为特种纤维和特种塑料。进一步还发展了聚酰亚胺。

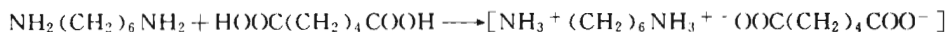
2.12.1 2-2 系列脂族聚酰胺

在 2-2 系列脂族聚酰胺中，曾进行过多种二元胺（4、5、6、8、10、12、13 个碳原子）和多种二元酸（5、6、7、9、10、12、13 个碳原子）不同组合的筛选研究，但最成功的当推聚酰胺-66。

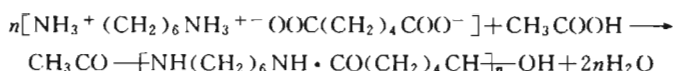
(1) 聚酰胺-66（尼龙-66）

聚酰胺-66 由己二酸和己二胺缩聚而成。聚酰胺化有两个特点：一是氨基活性比羟基高，并不需要催化剂；二是平衡常数较大（约 400），可在水介质中预缩聚。

己二酸和己二胺可预先相互中和成 66 盐，保证羧酸和氨基数相等。利用 66 盐在冷、热乙醇中溶解度的显著差异，经重结晶提纯，有关杂质则留在母液中。



66 盐中另加少量单官能团醋酸（质量分数为 0.2%~0.3%）或微过量己二酸进行缩聚，由端基封锁来控制分子量。



66 盐不稳定, 温度稍高, 盐中己二胺 (沸点 196℃) 易挥发, 己二酸易脱羧, 将使等基团数比失调。为了防止这些损失, 特设计如下操作程序: 将少量醋酸加入 60%~80% (质量分数) 66 盐的水浆液中, 在密闭系统内, 先在较低温度 (如 200~215℃) 和 1.4~1.7MPa 下加热 1.5~2h, 预缩聚至 0.8~0.9 反应程度。然后慢慢 (2~3h) 升温至聚酰胺-66 的熔点 (265℃) 以上, 例如 270~275℃, 进一步缩聚。以后保持 270~275℃, 不断排汽降压, 最后在 2700Pa 的减压条件下完成最终缩聚反应。由此可见, 合成聚酰胺的缩聚机理与聚酯相似, 但根据 66 盐的配制和平衡常数差异这两个特点来拟订不同工艺条件。

聚酰胺-66 结晶度中等, 熔点高 (265℃), 能溶于甲酸、苯酚、甲酚中, 有高强、柔韧、耐磨、易染色、低摩擦系数、低蠕变、耐溶剂等综合优点, 是世界上第二大类合成纤维。

(2) 聚酰胺-1010

聚酰胺-1010 由癸二胺和癸二酸缩聚而成, 是我国开发成功的品种, 主要用作工程塑料, 其特点是吸湿性低。癸二酸源自蓖麻子油的高温碱裂解, 进一步转化, 则成癸二胺。

聚酰胺-1010 的合成技术与聚酰胺-66 相似, 也分为 1010 盐配制和缩聚两阶段。所不同的是 1010 盐不溶于水, 自始至终属于熔融缩聚。聚酰胺-1010 熔点较低 (194℃), 缩聚可在较低的温度 (240~250℃) 下进行。癸二胺沸点较高, 在缩聚温度下, 也不易挥发损失。

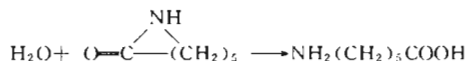
此外, 还有聚酰胺-610 和聚酰胺-612 小规模生产, 合成原理相似, 可用作注塑料。在聚酰胺系列中, 碳氢部分增加, 将使柔性增加, 却使吸湿性、熔点、强度降低。

2.12.2 聚酰胺-6

聚酰胺-6 (尼龙-6) 是氨基酸类聚酰胺, 其产量仅次于尼龙-66, 工业上由己内酰胺开环聚合而成。己内酰胺可以用碱或水 (酸) 开环。以碱作催化剂时, 属于阴离子开环聚合, 可以采用模内浇铸聚合技术, 制备机械零部件, 另见开环聚合一章。

制纤维用聚酰胺-6 (锦纶) 时, 以水或酸作催化剂, 按逐步机理开环, 伴有以下三种反应:

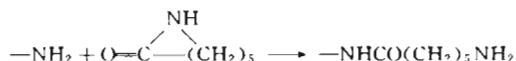
① 己内酰胺水解成氨基酸



② 氨基酸自缩聚

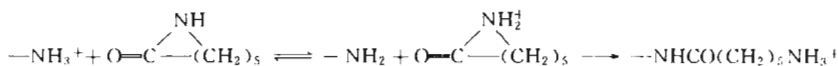


③ 氨基上氮向己内酰胺亲电进攻而开环, 不断增长



己内酰胺开环聚合的速率比氨基酸自缩聚的速率至少要大一个数量级, 可以预见到上述三种反应中氨基酸自缩聚只占很少的百分比, 而以开环聚合为主。

在机理上可以考虑氨基酸以双离子 $[\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-]$ 形式存在, 先使己内酰胺质子化, 而后开环聚合, 因为质子化单体的亲电进攻要活泼得多。



无水时，聚合速率较低；有水存在时，聚合加速，但速率随转化率提高而降低。

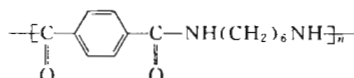
己内酰胺水催化聚合过程大致如下：将含有 0.2%~0.5% 醋酸和乙二胺的 80%~90% 己内酰胺水溶液在 250~280℃ 聚合 12~24h。醋酸用作端基封锁剂，控制聚合度。乙二胺参与共聚，可增加缩聚物中的氨基含量，便于染色。最终产物的聚合度与水量有关。转化率达 80%~90% 时，脱除大部分水。己内酰胺开环聚合的最终产物中残留有 8%~9% 单体和 3% 低聚物，这是七元环单体聚合时环-线平衡的结果。聚合结束后，切片可用热水浸取，除去平衡单体和低聚物，然后在 100~120℃ 和 130Pa 下真空干燥，将水分降至 0.1% 以下，即成商品。

除聚酰胺-6 外，从聚酰胺-1 到聚酰胺-13 都曾有过研究，但工业化的不多。合成方法以内酰胺开环聚合为主，部分为氨基酸自缩聚。

2.12.3 芳族聚酰胺

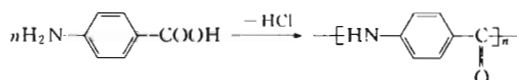
在聚酰胺主链中引入苯环，成为半芳族或全芳族聚酰胺，可进一步提高耐热性和刚性。与脂族聚酰胺相似，芳族聚酰胺可以由二元酸和二元胺缩聚，也可以由氨基酸自缩聚而成。

半芳族聚酰胺可由芳族二元酸与脂族二元胺缩聚而成。

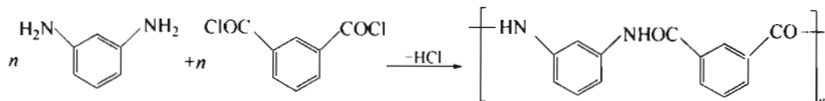


该聚合物的商品名为尼龙-6T，热稳定性好，熔点 370℃，185℃ 下受热 5h 强度不受影响。如以丁二胺代替己二胺，则所得聚酰胺熔点更高（430℃）。改用间苯二甲酸与丁二胺缩聚，则所得聚酰胺熔点降至 250℃。脂族二元酸与芳族二元胺也可缩聚成半芳族聚酰胺。

最简单的全芳族聚酰胺是聚(*p*-苯甲酰胺)，可由氨基苯甲酸自缩聚来合成。但主链中苯环和酰胺基团密集，而且结构对称，因此熔点很高，加工困难，且成本高，不利于工业化。



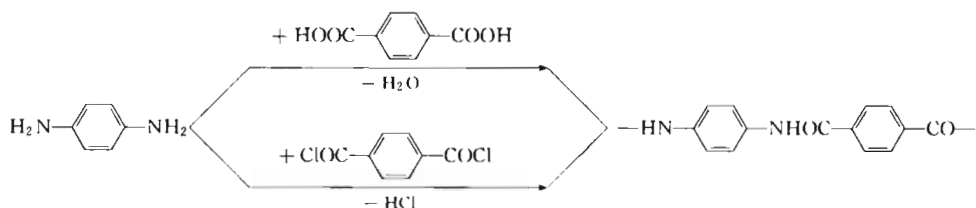
更多的全芳族聚酰胺主要由芳二酸与芳二胺缩聚而成。芳胺活性较低，缩聚时需加催化剂，并提高聚合温度。改用芳二酰氯，在适当溶剂中和室温下，加酸吸收剂，就能缩聚，例如聚间苯二甲酰间苯二胺（商品名 Nomex）的合成：



Nomex 阻燃，371℃ 熔融，伴有分解，可溶于含 5% LiCl 的二甲基乙酰胺中进行溶纺。

目前最成功的全芳族聚酰胺是聚对苯二甲酰对苯二胺（PPD-T），属于溶致性液晶高分子，可加工成纤维，商品名为 Kevlar。PPD-T 结构单元中有刚性苯环和强极性酰胺键，结构简单规整，经浓硫酸溶纺，可制成高性能纤维，强度高（2400~3000MPa），模量高（62~143GPa），耐高温（ $T_g=375^\circ\text{C}$ ， $T_m=530^\circ\text{C}$ ），密度却不高（1.14~1.47g/mL），适用于航天、军事装备、轮胎帘子线等方面。纤维强度与分子量有关，要求对数比浓粘度 η_{inh} 在 4.0dL/g 以上（相当于数均分子量 20 000）。

聚对苯二甲酰对苯二胺可由对苯二胺与对苯二甲酸直接缩聚，或与对苯二甲酰氯溶液缩聚而成，如配方和条件合适，都可以制得特性粘度 $\eta_{inh} > 6\text{dL/g}$ 的产物。



合成 PPD-T 有许多关键技术, 例如适当的单体含量 (8%~9%), 合适的混合溶剂/助溶盐, 防止聚合物沉析, 以提高分子量。溶剂有二甲基乙酰胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、六甲基磷酰胺 (HMPA) 等, NMP-HMPA (2:1)、DMA-HMPA (1:1.4) 都是很好的混合溶剂。助溶盐有氯化锂、氯化钙等, 锂离子可使聚合物溶剂化, 加速缩聚。此外, 还需加催化剂和酸吸收剂等。直接缩聚时, 尚需活化剂 (二氯亚砷或四氯化硅)、催化剂 (对甲苯磺酸和硼酸)、磷酸化剂 (亚磷酸三苯酯) 等多种助剂。

2.13 聚酰亚胺和高性能聚合物

航天、军事等特殊场合需要耐高温材料, 能在 300℃ 以上长期使用的耐高温聚合物有时专称为高性能聚合物。耐高温需体现热稳定不分解和不熔不软化两方面, 保持强度。

根据热稳定性和熔点高的双重要求, 需从下列结构特征来考虑聚合物的分子设计问题:

① 热稳定性决定于主价键能, 硅氧、磷氮、氟碳聚合物耐热, 但很难在 280℃ 以上长期使用, 可改选半梯形和梯形聚合物;

② 芳杂环的共振作用可使键能和热稳定性增加;

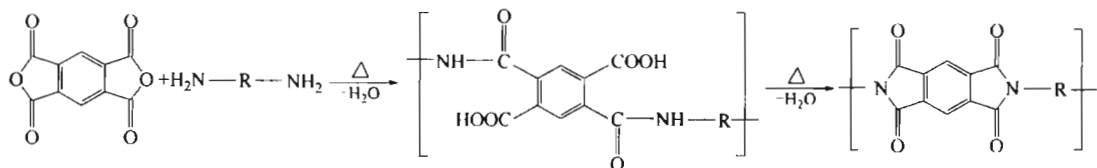
③ 强氢键, 如酰胺键、酰亚胺键, 可同时提高热稳定性和热转变温度;

④ 结构规整对称, 分子堆砌紧密, 可以提高结晶度、熔点和强度。

从脂族、芳族聚酰胺, 到聚酰亚胺等高性能聚合物, 都是根据上述设计思想开发成功的。

2.13.1 聚酰亚胺

聚酰亚胺一般是二酐和二胺的缩聚物, 可以由芳二酐和脂二胺或芳二胺缩聚而成。目前最常用的芳二酐是均苯四甲酸酐, 与二元胺缩聚的第一步先形成聚酰胺, 第二步才闭环成聚酰亚胺。形成稳定五元环的倾向有利于聚酰亚胺的形成。



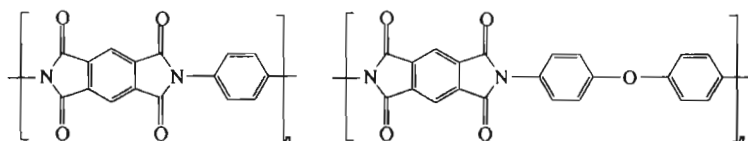
上式中 R 可以是脂族、芳环和杂环。如果 R 是脂族, 可以一步就形成聚酰亚胺。如果 R 是芳环, 则最终产物不溶不熔, 将从溶液中沉析出来, 无法加工和成膜。因此要分成预缩聚和终缩聚两步来完成, 以均苯四甲酸酐与对苯二胺缩聚为例。

① 预缩聚 选用二甲基甲酰胺或乙酰胺、二甲基亚砷或 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂, 在 50~70℃ 下进行溶液预缩聚, 形成线形预聚物, 调节加料次序和配比, 分子量可达 13 000~55 000。也可能伴有部分亚酰胺化成环, 但不超过 50%, 保持预聚物处于可溶状态。

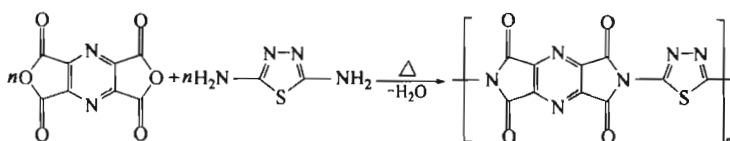
② 终缩聚 将预聚物成型, 如成膜、成纤、涂层、层压等, 然后加热至 150~300℃,

使残留的羧基和亚氨基继续反应、成环，固化成高熔点、刚性、热稳定材料。

常用的芳二胺有对苯二胺、4,4'-二氨基联苯醚、间苯二胺、亚甲基二苯胺等，前两种芳二胺的聚酰亚胺有如下结构，由此合成的聚酰亚胺耐水解，熔点超过 600℃，热稳定性好，在惰性气氛中加热至 500℃，热失重甚少，在氮气中于 400℃ 加热 15h，热失重也只有 1.5%。



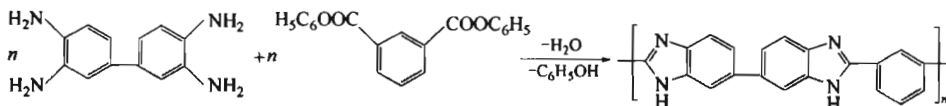
吡嗪-1,2,4,5-四羧酸酐与二氨基噻唑缩聚，则形成全杂环聚酰亚胺（聚硫二唑），不含侧氢原子，热稳定性更好，其纤维在 592℃ 仍能保持强度和稳定。



主链中有芳、杂环结构的聚酰亚胺近似半梯形，刚性大，熔点高，耐热性好，可在约 300℃ 以上长期使用，多应用于宇航、军事装备、电子工业等特殊场合。

2.13.2 聚苯并咪唑类

聚苯并咪唑 PBI (polybenzimidazoles) 也是较早研究成功的耐高温高分子，单体是芳族四元胺和二元芳酸或酯，如 3,3'-二氨基联苯胺和间苯二甲酸二苯酯，分两步缩聚而成。



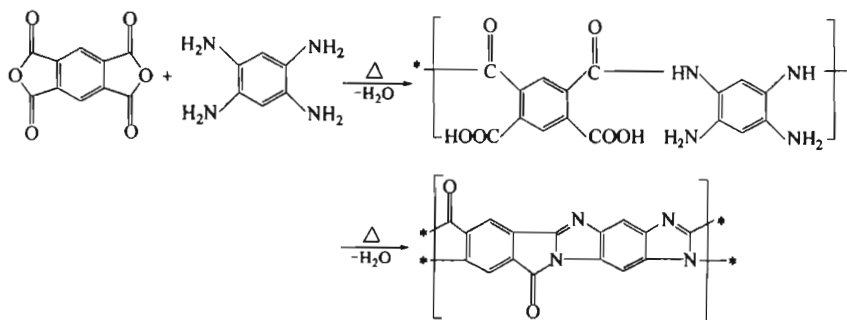
上述缩聚可能是亲核取代反应，第一步先在 250℃ 形成可溶性氨基-酰胺预聚物，第二步再在 350~400℃ 成环固化。选用间苯二甲酸酯的目的是防止羧酸在高温下脱羧。

PBI 熔点在 400℃ 以上，薄膜和纤维达 300℃ 仍能保持良好的力学性能，超过这一温度，在空气中也会迅速降解。

还有许多类似聚酰亚胺的含杂环高性能聚合物。

2.13.3 梯形聚合物

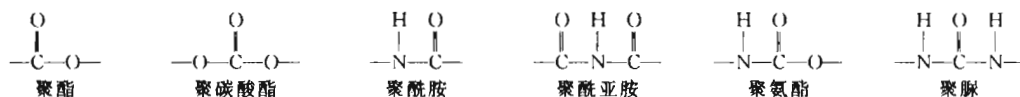
聚酰亚胺和聚苯并咪唑都是半梯形聚合物，主链中留有单键，受热时即是断裂的弱点。如果选用全芳族 4-4' 官能度体系（如均苯四甲酸酐和均苯四胺）进行缩聚，就可能形成全梯形聚合物。缩聚也分两步进行：第一步先在室温下预缩聚成聚酰胺，保持可溶可熔状态，浇铸成膜或模塑成型；第二步再加热成环固化。



上述梯形聚合物全由环状结构单元组成，类似两条主链全交联成一体，一链断裂，尚有一链，热稳定性、熔点、玻璃化温度和刚性均很高，并耐辐射，可在宇航设备中应用。

2.14 聚氨酯和其他含氮杂链缩聚物

聚氨酯 (PU)、聚脲都是含氮杂链聚合物，其结构与聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺都有些相似，但合成方法和性能有异。

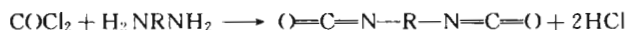


2.14.1 聚氨酯

聚氨酯是带有 $-\text{NH}-\text{COO}-$ 特征基团的杂链聚合物，全名聚氨基甲酸酯，是氨基甲酸 (NH_2COOH) 的酯类或碳酸的酯-酰胺衍生物。

聚氨酯可以是线形或体形；制品隔热、耐油；应用广，包括粘接剂、涂料、(弹性)纤维、弹性体、软硬泡沫塑料、人造革等；发展迅速，其产量在逐步聚合物中已上升为首位。

合成聚氨酯的起始原料是光气。光气是活泼的酰氯，可与二元醇或二元胺反应，分别形成二氯代甲酸酯或二异氰酸酯。



这两种中间体分别再与二元胺或二元醇反应，就形成聚氨酯，也就成为两条合成技术路线。

① 二氯代甲酸酯与二元胺反应 该反应快，可以进行低温界面聚合。



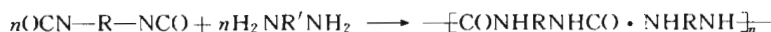
这类聚氨酯的结构与聚酰胺类似，由两种单元交替而成，但其熔点比相应的聚酰胺要低。其中脂族残基 R 和 R' $[(\text{CH}_2)_n]$ 增大 ($n=2\sim6$)，熔点降低；如 R 和 R' 为芳杂环，则熔点升高。

② 二异氰酸酯和二元醇的加成反应



醇羟基的氢加到异氰酸基的氮原子上，无副产物，特称作聚加成反应，属于逐步机理。

二异氰酸酯与二元胺加成，则生成聚脲，聚脲熔点高，韧性大，适于制纤维。



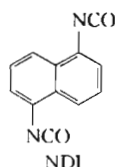
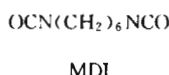
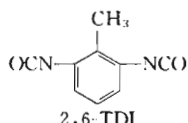
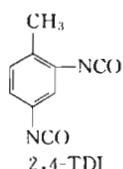
工业上多选用二(或多)异氰酸酯技术来合成聚氨酯。

异氰酸基是很活泼的基团，能与许多含有活性氢的化合物反应，与羟基、氨基的反应如上述，与水、羧基等也很容易反应，活性氢都加在氮原子上。



上述反应同时释放出二氧化碳，可以用来制备聚氨酯泡沫塑料。

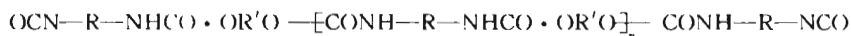
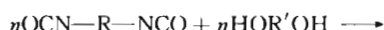
聚氨酯由两种原料组成，一种是二(或多)异氰酸酯，起着硬段的作用，如下式的 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、萘二异氰酸酯 (NDI) 等。



另一原料是多元醇，起着软段的作用。二元醇 HOROH 用于制备线形聚氨酯，除丁二醇外，用得更多的是聚醚二醇和聚酯二醇，分子量从几百到几千。聚醚二醇是以乙二醇为起始剂，由环氧乙烷、环氧丙烷开环聚合而成的。聚酯二醇则由二元酸（己二酸）和过量二元醇（乙二醇或丁二醇）缩聚而成，分子量为 3000~5000。如以甘油（ $f=3$ ）、季戊四醇（ $f=4$ ）、甘露醇（ $f=6$ ）等作起始剂，使环氧乙烷、环氧丙烷开环聚合，则形成相应的多元醇，可用来制备交联聚氨酯。聚硅氧烷也可以用作多元醇。

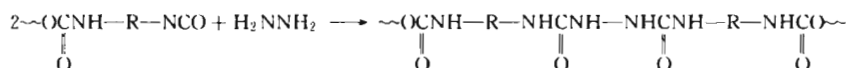
在聚氨酯的合成、成型全过程中，往往要经过预聚、交联等阶段，有时还要扩链。

① 预聚 一般将稍过量的二异氰酸酯与聚醚二醇或聚酯二醇先反应，形成异氰酸端基预聚物（ $\text{OCN}\sim\text{NCO}$ ）。

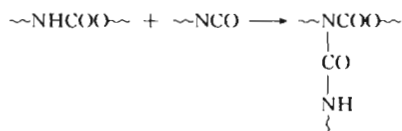


上述二异氰酸酯预聚物与二元醇反应，就形成线形嵌段聚氨酯。异氰酸酯构成硬段，聚醚二醇或聚酯二醇构成软段。聚氨酯的许多性质，如玻璃化温度、熔点、模量、弹性、抗张强度、吸水性等，都可以由硬段和软段的种类和比例来调整。如果采用两种二元醇，则可将亲水链段和亲油链段、软段和硬段组合在一起。

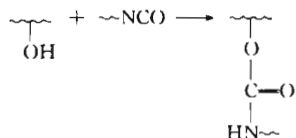
② 扩链 如果对聚氨酯预聚物的分子量有较高的要求，如弹性纤维和橡胶，还可以用二元醇、二元胺（如乙二胺）或脒进行扩链，后者主链中间将形成脲基团。



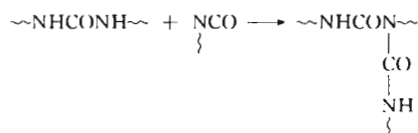
③ 交联 聚氨酯用作弹性体时，需要交联。在加压加热条件下，分子链中的异氰酸酯特征基团与另一分子的异氰酸端基进行反应，产生交联。以下是局部反应式。



合成聚酯二醇或聚醚二醇时，如有甘油或多元醇参与，则带有侧羟基，也可引起交联。



扩链后所产生的脲基团 $-\text{NHCONH}-$ 也可以与异氰酸端基进行交联。



聚氨酯弹性体和弹力纤维就是根据上述诸反应合成的。聚氨酯弹性体分子中无双键，热稳定性好，耐老化，并具有强度高、电绝缘、难燃、耐磨的优点，但不耐碱。

聚氨酯涂料遇到大气中的水分，预聚物中的异氰酸端基与水反应，形成脲基团；进一步与异氰酸端基反应而交联，不必另加催化剂就可固化，因此属于“单组分涂料”。

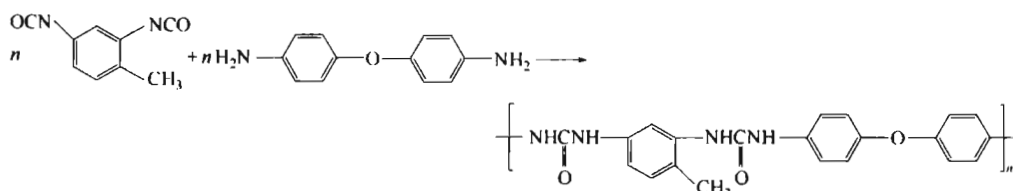
聚氨酯可用来制备泡沫塑料。软泡沫塑料通常先由聚醚二醇或聚酯二醇与二异氰酸酯反应成异氰酸封端的预聚物，加水，形成脲基团并使分子量增加，同时释放 CO_2 ，发泡。

硬泡沫塑料则由多羟基预聚物制成。侧羟基与二异氰酸酯反应，产生交联变硬。硬泡沫一般以低沸点卤代烃或氟里昂代用品作发泡剂。2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物（ f 约为 2.2）最常用，辛基亚锡（2-乙基己醇亚锡）和三级胺常用作催化剂。

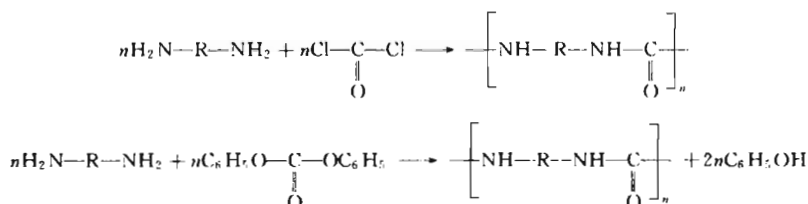
2.14.2 聚脲

聚脲是碳酸的聚酰胺，与聚碳酸酯是碳酸的聚酯相当。脲基团极性大，可以形成更多的氢键，因此聚脲的熔点比相应的聚酰胺要高，韧性也大，适于纺制纤维。

合成聚脲最好的方法是参照聚氨酯的合成方法，即二元胺与二异氰酸酯反应。反应放热，可以采用溶液聚合法或界面聚合法散除。因为是逐步加成反应，不存在副反应，聚合过程比较简单。例如 2,4-甲苯二异氰酸酯与 4,4'-二氨基联苯醚制得的聚脲熔点高达 320°C 。



聚脲还有多种合成方法，其中一种是二元胺与光气直接进行界面缩聚，另一种是与碳酸二苯酯进行酯交换。氨基活性较高，反应较快，合成更加简便，容易制得高分子量，熔点 295°C 。

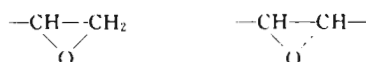


2.15 环氧树脂和聚苯醚

环氧树脂和聚苯醚都是主链含有醚氧基团（—O—）的杂链聚合物，但两者的合成、结构、性能、用途都有很大的差异。一般聚醚由环醚（如环氧乙烷、丁氧环、四氢呋喃等）开环聚合而成，甲醛或三聚甲醛经离子聚合而成的聚甲醛另立为聚缩醛类。这两类另见开环聚合一章。

2.15.1 环氧树脂

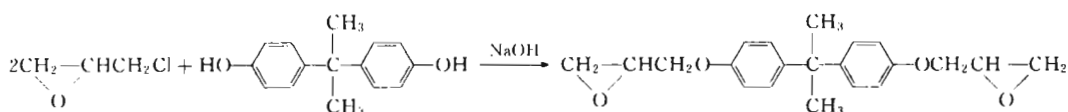
环氧树脂具有如下环氧特征基团，环氧基团开环可进行线形聚合，也可交联而固化。



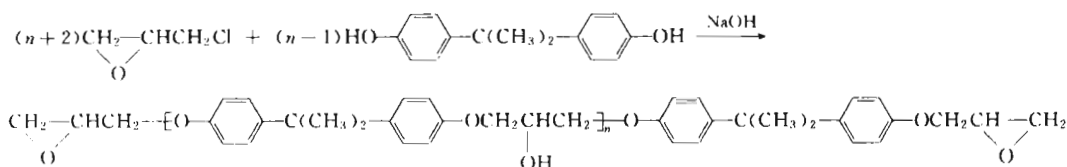
常用的环氧树脂由双酚 A 和环氧氯丙烷缩聚而成，主链中有醚氧键，带有侧羟基和环氧端基，可以看作特种聚醚，但环氧基更能显示其特性，故名环氧树脂，而不称作聚醚。

(1) 环氧树脂的合成

在碱催化条件下，双酚 A 和环氧氯丙烷先聚合成下列低分子中间体。



然后不断开环、闭环逐步聚合成环氧树脂，分子量不断增加，同时脱出 HCl。综合式如下：



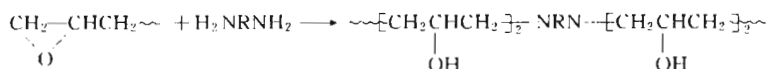
上式中 n 一般在 0~12 之间，分子量相当于 340~3800，个别 n 可达 19 ($M=7000$)。 $n=0$ ，就是双酚 A 被环氧丙基封端的环氧树脂中间体，为黄色粘滞液体。 $n \geq 2$ ，则为固体。 n 值的大小由原料配比、加料次序、操作条件来控制，环氧氯丙烷总要过量。环氧树脂的分子量不高，使用时再交联固化，因此，对双酚 A 纯度的要求并不像制聚碳酸酯和聚砜时那么严格。

环氧树脂结构比较明确，属于结构预聚物。其分子量可由环氧氯丙烷的量来调节。

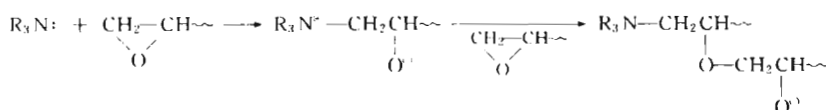
(2) 环氧树脂的交联和固化

环氧树脂粘接力强，耐腐蚀、耐溶剂、耐热、电性能好，广泛用于粘接剂、涂料、复合材料等；应用时，需经交联和固化。环氧树脂分子中的环氧端基和侧羟基都可以成为交联的基团，胺类和酸酐是常用的交联剂或催化剂。

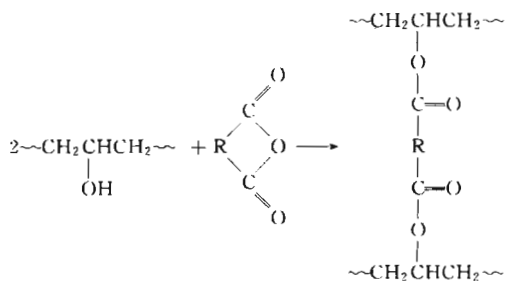
① 伯胺类 乙二胺、二亚乙基三胺等含有活泼氢，可使环氧基直接开环交联，属于室温固化催化剂。伯胺的 $-\text{NH}_2$ 中有 2 个活性氢，可按化学计量来估算其用量。常以环氧值来表示环氧树脂分子量的大小。所谓环氧值是指 100g 树脂中含有的环氧基物质的量 (mol)。



② 叔胺类 叔胺虽无活性氢，但对环氧基的开环却有催化作用，因此也可用作环氧树脂固化的催化剂，但其用量无法定量计算，固化温度也稍高，如 70~80℃。

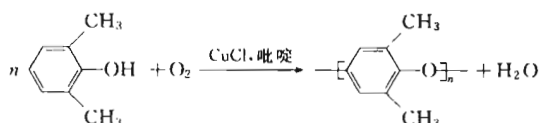


③ 酸酐类 酸酐（如邻苯二甲酸酐和马来酸酐）也可作环氧树脂的交联剂。固化机理有二：一是酸酐与侧羟基直接酯化而交联；二是酸酐与羟基先形成半酯，半酯上的羧酸再使环氧开环。酸酐类作交联剂时，也可定量计算。但活性较低，需在较高温度 (150~160℃) 下固化。



2.15.2 聚苯醚

工业上的聚苯醚 (PPO) 以 2,6-二甲基苯酚为单体, 以亚铜盐-三级胺类 (吡啶) 为催化剂, 在有机溶剂中, 经氧化偶合反应而成。反应系按特殊的醌-缩酮机理进行的自由基过程, 但具有逐步聚合特性, 分子量随转化率而增加。聚苯醚的分子量可达 30 000。

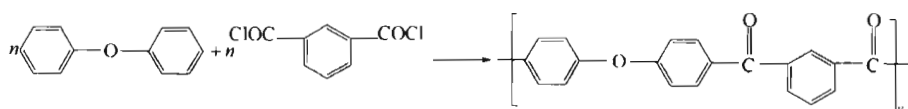


如果苯酚 2,6-位置上取代基的电负性太强 (如硝基或甲氧基) 或体积较大 (如叔丁基), 则不能进行氧化偶合反应。苯酚对位氢被 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 和 HOCH_2 取代, 也能氧化偶合; 但被 CH_3 、 C_2H_5 、 CH_3O 取代, 则不发生偶合反应。

聚苯醚是耐高温塑料, 可在 190°C 下长期使用, 其耐热性、耐水解性、力学性能、耐蠕变性都比聚甲醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚砒等工程塑料好, 可用来制作耐热机械零部件。聚苯醚与 (抗冲) 聚苯乙烯是一对相容性好的聚合物; 为了降低成本和改善加工性能, 两者往往共混 (1:1~1:2) 使用; 也可添加 5% 磷酸三苯酯, 提高阻燃性能。

曾经研究过的聚苯醚还有多种, 例如 2,6-二苯基苯酚也可以氧化偶合成相应的聚苯醚, $T_g = 235^\circ\text{C}$, $T_m = 480^\circ\text{C}$, 空气中 175°C 下稳定, 经干纺和高温拉伸, 可成晶态纤维。其短纤维加工成纸, 可用作超高压电缆的绝缘材料。

聚芳醚和聚芳醚酮成为高性能聚合物的最近发展对象, 例如由联苯醚与间苯二甲酰氯经 Friedel-Crafts 反应合成的聚芳醚酮具有良好的化学、物理-机械综合性能。



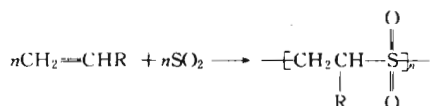
2.16 聚砒和其他含硫杂链聚合物

工业上比较重要的含硫杂链聚合物主要有: ①聚砒, 如双酚 A 聚芳砒, $-\text{SO}_2-$ 为特征基团; ②聚硫醚, 如聚苯硫醚, 特征基团仅仅是单个硫原子 $-\text{S}-$; ③多硫聚合物, 如聚硫橡胶, 特征基团由多个硫原子组成, $-\text{S}_x-$ 。聚芳砒和聚苯硫醚都是工程塑料。

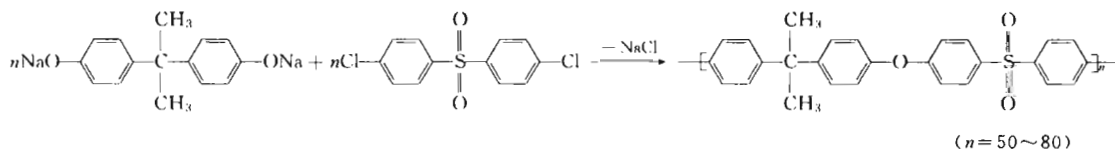
2.16.1 聚砒

聚砒是主链上含有砒基团 ($-\text{SO}_2-$) 的杂链聚合物, 可以分为脂族和芳族两类。

脂族聚砒可由烯烃和二氧化硫共聚而成。其 T_g 低, 热稳定性差, 模塑困难, 应用受限。



比较重要的聚砒是芳族聚砒, 多称作聚芳砒, 简称聚芳砒。商业上最常用的聚砒由双酚 A 钠盐和 4,4'-二氯二苯砒经亲核取代反应而成。



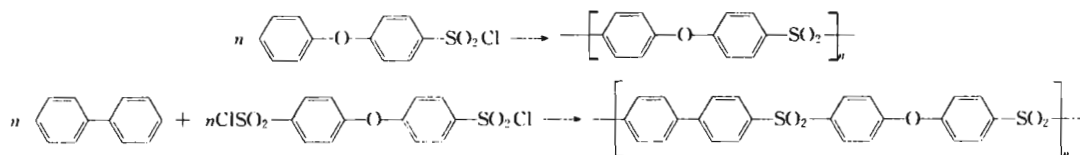
苯环的引入可以提高聚合物的刚性、强度和玻璃化温度；处于高氧化态的砷基耐氧，与苯环共振而使砷基热稳定；醚氧键则赋予大分子链以柔性；异亚丙基对柔性也有一定贡献，改善了加工性能。上述诸多结构的综合，才使双酚 A 聚砷成为高性能的工程塑料。

聚砷的制备过程大致如下：将双酚 A 和氢氧化钠浓溶液就地配制双酚 A 钠盐，所产生的水分经二甲苯蒸馏带走，温度约 160℃，除净水分，防止水解，这是获得高分子量聚砷的关键。以二甲基亚砷为溶剂，用惰性气体保护，使双酚钠与二氯二苯砷进行亲核取代反应，即成聚砷。商品聚砷的分子量为 20 000~40 000。

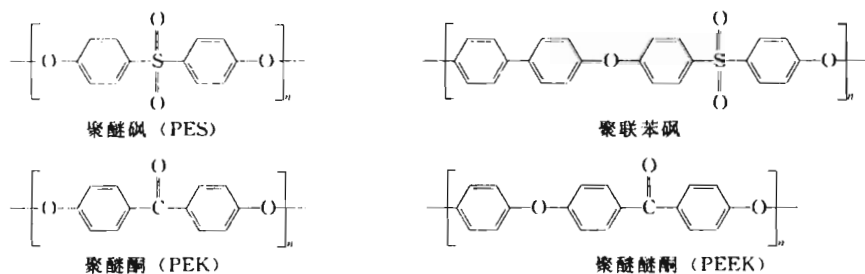
一般芳氯对这类亲核取代并不活泼，但吸电子的砷基却使苯环上的氯活化。苯酚—OH 的亲核性低，因而选用亲核性较强的双酚 A。聚芳砷的分子量由两原料基团数比来控制，由氯甲烷封端。聚砷和聚碳酸酯用的双酚 A 都要求高纯，不能含有单官能团和三官能团酚类。

双酚 A 聚芳砷为无定形线形聚合物，玻璃化温度为 195℃，能在 -180~150℃ 以下长期使用。耐热性能和力学性能都比聚碳酸酯和聚甲醛好，并有良好的耐氧化性能。

无异丙基的聚苯砷耐氧化性能和耐热性更好， T_g 达 180~220℃，在空气中 500℃ 下稳定，可模塑。在 150~200℃ 下，能保持良好的力学性能，在水中有很好的抗碱性和抗氧化性。这类聚苯砷可以用 FeCl_3 、 SbCl_5 、 InCl_3 作催化剂，通过 Friedel-Crafts 反应制得，例如：

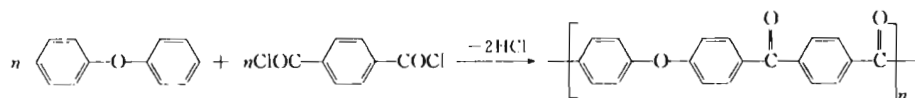


与聚芳砷相似，主链由苯环、醚氧和羰基组成的聚芳（醚）酮也是性能良好的工程塑料。



上式中单醚键的聚醚酮 (PEK) 和双醚键的聚醚砷酮 (PEEK) 都耐高温，其玻璃化温度分别为 165℃ 和 143℃，熔融温度分别为 365℃ 和 334℃，可在 240~280℃ 下连续使用，在水和有机溶剂环境中使用性能优良。

在络合物 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 作用下，联苯醚和对苯二甲酰氯反应，可制得聚醚砷酮。该聚合物退火时结晶化，在金属表面可形成粘接牢固的保护膜。



聚芳醚酮可用来制作机械零部件，如汽车轴承、汽缸活塞、泵和压缩机的阀、飞机构件等，使用于条件比较苛刻的环境。

2.16.2 聚苯硫醚

聚硫醚也可分为脂族和芳族两类。脂族聚硫醚可以由双硫醇和二卤烷烃反应而成，其中

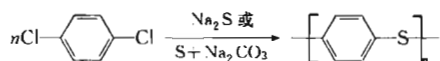
R 和 R' 可以是 (CH₂)₆。



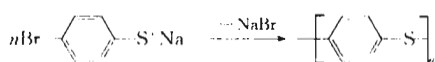
上述反应很难制得高分子量。脂族聚硫醚的 T_g 和强度较低, 无应用价值。

工业上有应用价值的聚苯硫醚 (PPS) 由苯环和硫原子交替而成, 属于结晶性聚合物, $T_g=85^\circ\text{C}$, $T_m=285^\circ\text{C}$, 耐溶剂, 可在 220°C 以上长期使用。缺点是韧性不够, 有一定的脆性。

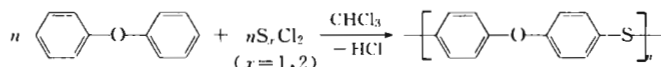
聚苯硫醚与聚苯醚的结构、性能有点相似, 但制法却不相同。商业上聚苯硫醚多由 *p*-二氯苯与硫化钠经 Wurtz 反应来合成, 反应属离子机理, 但具逐步特性。



对溴硫酚或对氯硫酚经自缩聚也可制得聚苯硫醚。

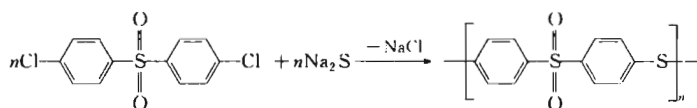


联苯醚与 SCl_2 或 S_2Cl_2 在氯仿溶液中反应, 可制得同时含有醚键和硫键的聚合物, 除耐化学药品和耐热外, 柔性和加工性能也有所改善。



聚苯硫醚受热时变化比较复杂, 包括氧化、交联和断链。从 315°C 加热到 415°C , 物理形态发生多种变化, 从熔融、增稠、凝胶化, 最后甚至变成不能再熔融的深色固体。聚苯硫醚有许多加工方法和应用途径, 可以从涂料 (粉末或浆料) 到模塑 (注塑、模压、烧结)。

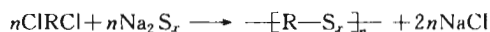
以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, $200\sim 220^\circ\text{C}$ 下, 二氯二苯砷与硫化钠 (配比为 $0.98\sim 1.02$) 聚合 $2\sim 8\text{h}$, 还可制得特性粘度为 0.35mL/g 的聚苯硫醚砷 (PPSS) 品种。



聚苯硫醚砷为非结晶性, $T_g=215^\circ\text{C}$, 耐腐蚀、耐辐射、阻燃, 热稳定性、抗冲性能比聚苯硫醚好, 可以单独使用, 也可以与聚苯硫醚共混改性。

2.16.3 聚多硫化物——聚硫橡胶

有应用价值的聚多硫化物, 可用结构式 $\left[\text{R}-\text{X}_x \right]_n$ 表示, 其中 $x=2\sim 4$ 。聚多硫化物具有高弹性能, 故称作聚硫橡胶, 最常用的合成方法是二氯烷烃与多硫化钠反应。



常用的二氯化物有二氯乙烷、双 (氯乙氧基) 甲烷 [或双 (2-氯乙基) 缩甲醛 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$] 或两者的混合物, 制得的聚硫橡胶分别标以 A ($x=4$)、FA ($x=2$)、ST ($x=2.2$)。

带端羟基的聚硫橡胶, 可用氧化锌或二异氰酸酯扩链; 带硫醇端基的, 可氧化偶合扩链。

聚硫橡胶耐油、耐溶剂、耐氧和臭氧、耐候, 主要用作耐油的垫片、油管 and 密封剂, 但强度不如一般合成橡胶。聚硫橡胶 A ($x=4$) 含硫量高达 82% , 耐溶剂性能最佳, 但难加工, 且有低分子硫醇和二硫化物的臭味; 聚硫橡胶 ST 无此缺点; 聚硫橡胶 FA 性能则介于两者之间。

聚硫橡胶与氧化剂混合, 燃烧猛烈, 并产生大量气体, 大量用作火箭的固体燃料。

2.17 酚醛树脂

酚醛树脂和塑料是世界上最早研制成功并商品化的合成树脂和塑料，目前在热固性聚合物中仍占有一定地位，主要用作模制品、层压板、粘接剂和涂料。

酚醛树脂由苯酚和甲醛缩聚而成，甲醛官能度 f 为 2，苯酚的邻、对位氢才是活性基团，因此官能度为 3；而甲酚的官能度则为 2。二甲酚、双酚 A 也曾用来生产特种酚醛树脂。

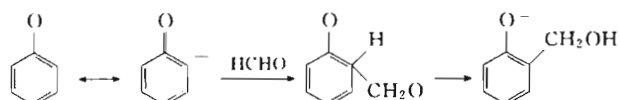
从反应类型看，酚与醛反应分两步进行：先加成，形成酚醇或羟甲基酚的混合物；继而进行酚醇间的缩聚。因此可以合称为加成缩聚。

酚醛反应有两类催化剂，相应有两类树脂：一是碱催化且醛过量，形成酚醇无规预聚物，所谓 *resoles*，继续加热可直接交联固化；二是酸催化且酚过量，缩聚产物称作 *novolacs*，属于结构预聚物，单凭加热，不能固化，需另加甲醛或六亚甲基四胺才能交联。

2.17.1 碱催化酚醛预聚物 (*resoles*)

酚醛缩聚由加成和缩合两类反应组成。

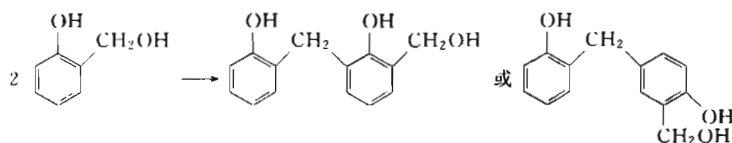
有碱存在时，苯酚处于共振稳定的阴离子状态，邻、对位阴离子与甲醛进行亲核加成，先形成邻、对位羟甲基酚，例如：



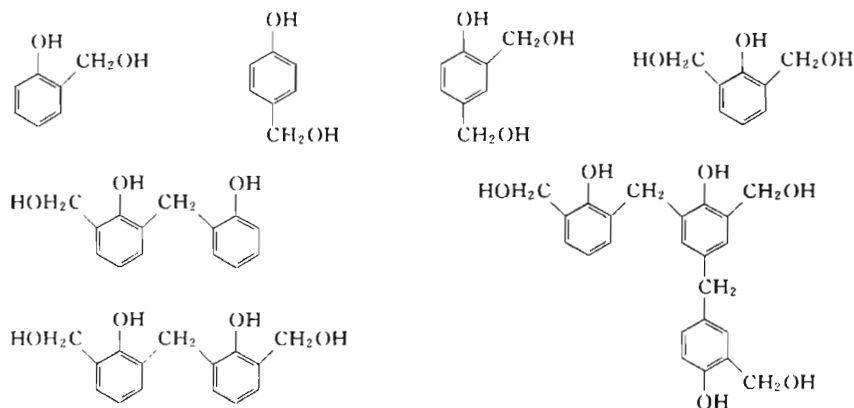
氨、碳酸钠或氢氧化钡等均可用作酚醛缩聚的碱催化剂。在甲醛过量的条件下，例如苯酚、甲醛摩尔比为 6 : 7 或两活性基团数比为 9 : 7 时，苯酚与甲醛进行多次加成，形成一羟甲基酚、二羟甲基酚、三羟甲基酚的混合物。例如以氢氧化钠为催化剂，苯酚、甲醛水溶液在 30℃ 下反应 5h，产物中酚醇的成分为：

2,4,6-三羟甲基酚	37%	2,4-二羟甲基酚	24%	2,6-二羟甲基酚	7%
<i>p</i> -羟甲基酚	17%	<i>o</i> -羟甲基酚	12%	未反应的苯酚	3%

羟基酚进一步相互缩合，形成由亚甲基桥连接的多元酚醇，例如：



经过系列加成缩合反应，就形成由二、三环的多元酚醇组成的低分子量酚醛树脂，例如：

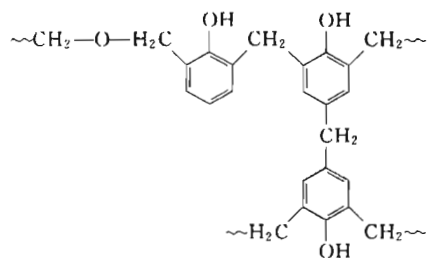


多元酚醇再稍加缩聚，可形成固态 resoles。为防止交联，加酸中和至中性或微酸性。在中性、酸性条件下，醇羟基有缩合成醚桥的倾向。但高温（150℃）时，联苯基醚不稳定，将脱出甲醛，转变成亚甲基桥。

将苯酚、40%甲醛水溶液、氢氧化钠或氨（苯酚量的1%）等混合，回流1~2h，即可达到预聚要求。延长时间，将交联固化。要及时取样分析熔点、凝胶化时间、溶解性能、酚含量等，以便控制。结束前，中和成微酸性，暂停聚合，减压脱水，冷却，即得酚醛预聚物。

碱催化酚醛树脂，常分成A、B、C三个阶段。A阶段（resoles），可溶、可熔、流动性良好，反应程度 p 小于凝胶点 p_c 。也可以进一步缩聚成B阶段，使反应程度接近 p_c ，粘度有所提高，但仍能熔融塑化加工。A或B阶段预聚物受热时，交联固化，即成C阶段（ $p > p_c$ ）。交联固化后，就不再熔融。成型加工厂常使用B阶段或A阶段预聚物。

酚醇在碱性和较高温度下交联时，在两苯环之间容易形成亚甲基桥。在中性、酸性和较低温度条件下，则有利于二苄基醚键的形成。下式表示兼有亚甲基桥和苄基醚键的交联结构。



碱性酚醛预聚物溶液多在厂内使用，例如与木粉混匀，铺在饰面板上，经压机热压制合成板。也可将浸有树脂溶液的纸张热压成层压板。热压时，交联固化的同时，还蒸出水分。

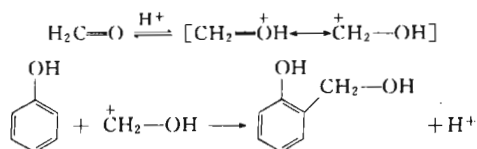
碱性酚醛树脂中的反应基团无规排布，因而称作无规预聚物，酚醛预聚阶段和以后的交联固化阶段均难定量处理，官能团等活性概念也不适用。

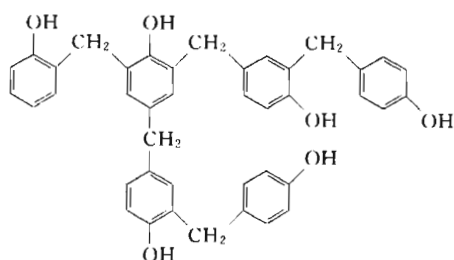
2.17.2 酸催化酚醛预聚物——热塑性酚醛树脂（novolacs）

盐酸、硫酸、磷酸等无机酸都可以催化酚醛缩聚反应，但草酸腐蚀性较小，优先选用。在苯酚过量的条件下，例如苯酚和甲醛摩尔比为6:5（两基团数比为9:5）的酸催化缩聚反应，与碱催化时有很大的不同。甲醛的羰基先质子化，而后在苯酚的邻、对位进行亲电芳核取代，形成邻、对羟甲基酚。进一步缩合成亚甲基桥，邻-邻、对-对或邻-对随机连接。

通常缩聚用强酸， $pH < 3$ 时，对位氢较活泼， $pH = 4.5 \sim 6$ 时，则邻位氢活泼，二价金属催化剂（如醋酸锌和醋酸）也有利于邻位缩合。如果在树脂合成阶段使邻位氢先反应，留下对位氢，则可望获得较快的固化速度。

酸催化酚醛树脂称作 novolacs，是热塑性的结构预聚物，制备时，必须苯酚过量。如果苯酚与甲醛等摩尔比，即使在酸性条件下，也会交联。酚醛摩尔比为10:1~10:9时，预聚物分子量可以在230~1000间变动，苯环含量可以高达6~10个，反映出不同的缩聚程度。





novolacs 的生产过程大致如下：将熔融状态的苯酚（如 65°C ）加入反应釜内，加热到 95°C ，先后加入草酸（苯酚的 $1\% \sim 2\%$ ）和甲醛水溶液，在回流温度下反应 $2 \sim 4\text{h}$ ，甲醛即可耗尽。甲醛用量不足，树脂结构中无羟甲基，即使再加热，也无交联危险，因此可称为热塑性酚醛树脂。酚醛树脂从水中沉析出来，先常压、后减压蒸出水分和未反应的苯酚，直至 160°C 。测定产物熔点或粘度，借以确定反应终点。然后冷却，破碎，即成酚醛树脂粉末。

酚醛树脂粉末再与木粉填料、六亚甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 交联剂、其他助剂等混合，即成模塑粉。模塑粉受热成型时，六亚甲基四胺分解，提供交联所需的亚甲基，其作用与甲醛相当。同时产生的氨，部分可能与酚醛树脂结合，形成苯胺桥 $(-\phi-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\phi-)$ 。

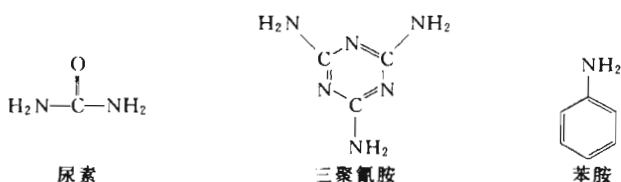
概括来说，碱性酚醛树脂主要用作粘接剂，生产层压板；酸性酚醛树脂则用于模塑粉。

2.17.3 酚醛树脂的化学改性

除了苯酚和甲醛是酚醛树脂的主要原料外，还有其他酚类和醛类可用来改性。糠醛是甲醛以外最有价值的醛类，可以增加树脂的流动性和耐热性。间苯二酚的活性比苯酚高，可以提高固化速度，在中性条件下甚至可以室温固化。单取代苯酚，如邻、对位甲酚或氯代苯酚，是二官能度单体，与苯酚混用时，可以适当降低酚醛树脂的交联密度。

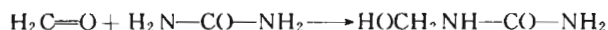
2.18 氨基树脂

尿素 ($f=4$) 或三聚氰胺 ($f=6$) 与甲醛缩聚，可制备氨基树脂。苯胺也可用作单体。

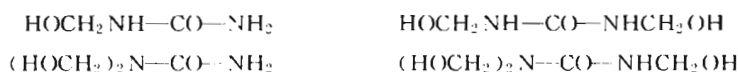


2.18.1 脲醛树脂

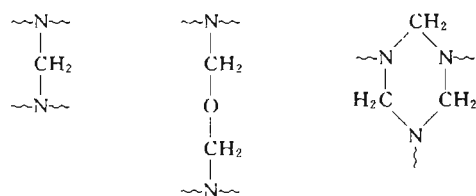
尿素呈碱性，分子中的 1 个羰基不足以平衡 2 个氨基，与甲醛反应时，先亲核加成，形成羟甲基衍生物，构成预聚物。



尿素官能度为 4，衍生物由一羟甲基脲到三羟甲基脲组成，含量随配比、pH 等反应条件而定。四甲醇脲一般很少，可忽略不计。



预聚阶段，调节 pH 保持微碱性，以防交联。在中性、酸性条件下，则容易交联固化。醇羟基与酰胺反应，在两氮原子间形成亚甲基桥，先线形，后交联；在碱性条件下，形成二亚甲基醚桥。在固化的树脂中都发现有亚甲基和醚氧交联。此外，还可能有环状结构形成。



脲醛树脂用作涂料时，可用丁醇改性，引入醚键，改善溶解性能。反应条件为碱性。



醚化以后，进行酸化，继续反应到一定的聚合度。经丁醇处理的典型脲醛树脂含有 0.5~1.0mol 丁醚基团/mol 尿素。

脲醛树脂色浅或无色，比酚醛树脂硬，可用作涂料、粘接剂、层压材料和模塑品。脲醛树脂与纤维素（纸浆）、固化剂、颜料等混合，可配制模塑粉，用来制作低压电器和日用品。脲醛树脂也可用作木粉、碎木的粘接剂，制作木屑板和合成板。

2.18.2 三聚氰胺树脂

三聚氰胺由加热氰胺（ $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ ）三聚而成。

三聚氰胺-甲醛树脂的合成和用途与脲醛树脂相似。在微碱性条件下，三聚氰胺与甲醛亲核加成，先形成羟基衍生物，原则上每 1 个氨基可以形成 2 个羟甲基，1 分子就可能有 6 个羟甲基，但实际上也有不少单羟甲基衍生物存在。不需要酸化，单靠加热，三聚氰胺-甲醛树脂也能交联，羟基和氨基缩合，形成亚甲基或亚甲基醚桥。为了提高在溶剂中的溶解性能，也可以用甲醇或丁醇来醚化，甚至产生六烷基醚。酸化后，脱除醚基团，形成网状结构。

三聚氰胺-甲醛树脂（俗称蜜胺树脂）的硬度和耐水性均比脲醛树脂好，最大的用途是用来制作色彩鲜艳的餐具，也可制作电器制品。

习 题

思 考 题

- 简述逐步聚合和缩聚、缩合和缩聚、线形缩聚和体形缩聚、自缩聚和共缩聚的关系和区别。
- 略举逐步聚合的反应基团类型和不同官能度的单体类型 5 例。
- 己二酸与下列化合物反应，哪些能形成聚合物？
 - 乙醇
 - 乙二醇
 - 甘油
 - 苯胺
 - 己二胺
- 写出并描述下列缩聚反应所形成的聚酯结构。b-d 聚酯结构与反应物配比有无关系？
 - $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$
 - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$
 - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{R}''(\text{OH})_3$
 - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} + \text{R}''(\text{OH})_3$
- 下列多对单体进行线形缩聚：己二酸和己二醇，己二酸和己二胺，己二醇和对苯二甲酸，乙二醇和对苯二甲酸，己二胺和对苯二甲酸。简明给出并比较缩聚物的性能特征。
- 简述线形缩聚中的成链与成环倾向。选定下列单体中的 m 值，判断其成环倾向。
 - 氨基酸 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$
 - 乙二醇与二元酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$
- 简述线形缩聚的逐步机理，以及转化率和反应程度的关系。
- 简述缩聚中的水解、化学降解、链交换等副反应对缩聚有哪些影响，说明其有无可利用之处。
- 简单评述官能团等活性概念（分子大小对反应活性的影响）的适用性和局限性。
- 自催化和酸催化的聚酯化动力学行为有何不同？二级、二级半、三级反应的理论基础是什么？

11. 在平衡缩聚条件下, 聚合度与平衡常数、副产物残留量之间有何关系?
12. 影响线形缩聚物聚合度的因素有哪些? 两单体非等化学计量, 如何控制聚合度?
13. 如何推导线形缩聚物的数均聚合度、质均聚合度、聚合度分布指数?
14. 缩聚反应的热力学参数和动力学参数有何特征?
15. 体形缩聚时有哪些基本条件? 平均官能度如何计算?
16. 聚酯化和聚酰胺化的平衡常数有何差别, 对缩聚条件有何影响?
17. 简述不饱和聚酯的配方原则和固化原理。
18. 比较合成涤纶聚酯的两条技术路线及其选用原则。说明涤纶树脂聚合度的控制方法和分段聚合的原因。
19. 工业上聚碳酸酯为什么选用双酚 A 作单体? 比较聚碳酸酯的两条合成路线、产物的分子量及其控制。
20. 简述和比较聚酰胺-66 和聚酰胺-6 的合成方法。
21. 合成聚酰亚胺时, 为什么要采用两步法?
22. 为什么聚氨酯合成多采用异氰酸酯路线? 列举两种二异氰酸酯和两种多元醇。试写出异氰酸酯和羟基、氨基、羧基的反应式。软、硬聚氨酯泡沫塑料的发泡原理有何差异?
23. 简述环氧树脂的合成原理和固化原理。
24. 简述聚芳砜的合成原理。
25. 比较聚苯醚和聚苯硫醚的结构、主要性能和合成方法。
26. 从原料配比、预聚物结构、预聚条件、固化特性等方面来比较碱催化和酸催化酚醛树脂。

计 算 题

1. 通过碱滴定法和红外光谱法, 同时测得 21.3g 聚己二酰己二胺试样中含有 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 羧基。根据这一数据, 计算得数均分子量为 8520。计算时需作什么假定? 如何通过实验来确定可靠性? 如该假定不可靠, 怎样由实验来测定正确的值?
2. 羟基酸 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 进行线形缩聚, 测得产物的质均分子量为 $18400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算:
 - a. 羧基已经酯化的百分比
 - b. 数均聚合度
 - c. 结构单元数 \bar{X}_n ?
3. 等摩尔己二胺和己二酸进行缩聚, 反应程度 p 为 0.500、0.800、0.900、0.950、0.980、0.990、0.995, 试求数均聚合度 \bar{X}_n 、 DP 和数均分子量 \bar{M}_n , 并作 \bar{X}_n - p 关系图。
4. 等摩尔二元醇和二元酸经外加酸催化缩聚, 试证明从开始到 $p=0.98$ 所需的时间与 p 从 0.98 到 0.99 的时间相近。计算自催化和外加酸催化聚酯化反应时不同反应程度 p 下 \bar{X}_n 、 $[c]/[c]_0$ 与时间 t 值的关系, 用列表作图来说明。
5. 由 1mol 丁二醇和 1mol 己二酸合成 $M_n=5000$ 的聚酯, 试作下列计算:
 - a. 两基团数完全相等, 忽略端基对 M_n 的影响, 求终止缩聚的反应程度 p 。
 - b. 在缩聚过程中, 如果有 0.5% (摩尔分数) 丁二醇脱水成乙烯而损失, 求到达同一反应程度时的 M_n 。
 - c. 如何补偿丁二醇脱水损失, 才能获得同一 M_n 的缩聚物?
 - d. 假定原始混合物中羧基的总浓度为 2mol, 其中 1.0% 为醋酸, 无其他因素影响两基团数比, 求得同一数均聚合度所需的反应程度 p 。
6. 166℃ 时乙二醇与己二酸缩聚, 测得不同时间下的羧基反应程度如下:

时间 t/min	12	37	88	170	270	398	596	900	1370
羧基反应程度 p	0.2470	0.4975	0.6865	0.7894	0.8500	0.8837	0.9084	0.9273	0.9405

- a. 求对羧基浓度的反应级数, 判断自催化或酸催化。
- b. 求速率常数, 浓度以 $[\text{COOH}]$ (mol/kg 反应物) 计, $[\text{OH}]_0 = [\text{COOH}]_0$ 。
7. 在酸催化和自催化聚酯化反应中, 假定 $k' = 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k = 10^{-3} \text{ kg}^2 \cdot \text{eq}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, $[N_0]_0 = 10 \text{ eq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (eq 为当量), 反应程度 $p = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 0.99, 0.995$,

计算:

- a. 基团 a 未反应的概率 $[N_a] / [N_a]_0$ b. 数均聚合度 \bar{X}_n c. 所需的时间 t
8. 等摩尔的乙二醇和对苯二甲酸在 280℃ 下封管内进行缩聚, 平衡常数 $K=4$, 求最终 \bar{X}_n 。另在排除副产物水的条件下缩聚, 欲得 $\bar{X}_n=100$, 问体系中残留水分有多少?
9. 等摩尔二元醇和二元酸缩聚, 另加醋酸 1.5%, 求 $p=0.995$ 或 0.999 时聚酯的聚合度是多少。
10. 尼龙-1010 是根据 1010 盐中过量的癸二酸来控制分子量, 如果要求分子量为 20 000, 问 1010 盐的酸值应该是多少? (以 mgKOH/g 计)
11. 己内酰胺在封管内进行开环聚合。按 1mol 己内酰胺计, 加有水 0.0205mol、醋酸 0.0205mol, 测得产物的端羧基为 19.8mmol, 端氨基为 2.3mmol。从端基数据计算数均分子量。
12. 等摩尔己二胺和己二酸缩聚, $p=0.99$ 和 0.995, 试画出数量分布曲线和质量分布曲线, 并计算数均聚合度和重均聚合度, 比较两者分子量分布的宽度。
13. 邻苯二甲酸酐与甘油或季戊四醇缩聚, 两种基团数相等, 试求:
- a. 平均官能度 b. 按 Carothers 法求凝胶点 c. 按统计法求凝胶点
14. 分别按 Carothers 法和 Flory 统计法计算下列混合物的凝胶点:
- a. 邻苯二甲酸酐和甘油的摩尔比为 1.50 : 0.98
- b. 邻苯二甲酸酐、甘油、乙二醇的摩尔比为 1.50 : 0.99 : 0.002 和 1.50 : 0.500 : 0.700
15. 用乙二胺或二亚乙基三胺使 1000g 环氧树脂 (环氧值为 0.2) 固化, 固化剂按化学计量计算, 再加 10%, 问两种固化剂的用量应该为多少?
16. AA、BB、 Λ_3 混合体系进行缩聚, $N_{A0}=N_{B0}=3.0$, Λ_3 中 A 基团数占混合物中 A 总数 (ρ) 的 10%, 试求 $p=0.970$ 时的 \bar{X}_n 以及 $\bar{X}_n=200$ 时的 p 。
17. 2.5mol 邻苯二甲酸酐、1mol 乙二醇、1mol 丙三醇体系进行缩聚, 为控制凝胶点需要, 在聚合过程中定期测定树脂的熔点、酸值 (mgKOH/g 试样)、溶解性能。试计算反应至多少酸值时会出现凝胶。
18. 制备醇酸树脂的配方为 1.21mol 季戊四醇、0.50mol 邻苯二甲酸酐、0.49mol 丙三羧酸 $[C_3H_5(COOH)_3]$, 问能否不产生凝胶而反应完全?

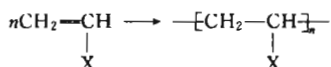


3 自由基聚合

3.1 加聚和连锁聚合概述

与缩聚相对应,加聚是另一类重要聚合反应。大多数加聚反应按连锁机理进行。

烯类,包括单取代和1,1-双取代的单烯类、共轭二烯类,是加聚的主要单体。烯类分子带有双键,与 σ 键相比, π 键较弱,容易断裂进行加聚反应,形成加聚物。



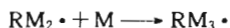
但是,在一般条件下,大部分烯类并不能自动打开 π 键而聚合,而是有赖于引发剂或外加能。

引发剂一般带有弱键,易分解,弱键有均裂和异裂两种倾向。均裂时,形成各带1个孤电子的2个中性自由基(游离基) $\text{R}\cdot$ 。异裂时,共价键上的一对电子全归属于某一基团,形成阴(负)离子 B^\ominus ,同时形成缺电子的阳(正)离子 A^\oplus 。

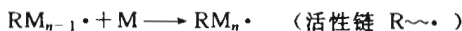


自由基、阴离子、阳离子都可能成为活性种,打开烯类的 π 键,引发聚合,分别成为自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。配位聚合也属于离子聚合的范畴。

上述诸聚合都按连锁机理进行,自由基聚合可作为代表,其总反应由链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应串、并联而成,简示如下式:



...



引发剂I分解成的初级自由基 $\text{R}\cdot$ 打开烯类单体的 π 键,加成,形成单体自由基 $\text{RM}\cdot$,构成链引发。单体自由基持续迅速打开许多烯类分子的 π 键,连续加成,使链增长,活性中心始终处于活性链的末端($\text{R}\sim\cdot$)。增长着的活性链 $\text{RM}_n\cdot$ 可能将活性转移给单体、溶剂等,形成新的活性种 $\text{M}\cdot$,而链本身终止,构成链转移反应。活性链也可自身链终止成聚合物。这许多基元反应就构成了自由基聚合的微观历程。

离子聚合、配位聚合的基元反应与自由基聚合有所差别,但都属于连锁机理。不同种类的烯类单体对自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合的选择性有所不同。以后各章将依次介绍其机理及相互间的差异,特别要关注所用的引发剂和引发反应。

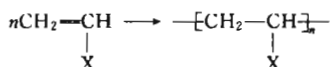
在连锁聚合中,自由基聚合的机理和动力学研究得最为成熟。从官能团间的缩聚到自由基加聚是有机化学和高分子化学的一大发展。另一方面,工业上自由基聚合物约占聚合物总

3 自由基聚合

3.1 加聚和连锁聚合概述

与缩聚相对应,加聚是另一类重要聚合反应。大多数加聚反应按连锁机理进行。

烯类,包括单取代和1,1-双取代的单烯类、共轭二烯类,是加聚的主要单体。烯类分子带有双键,与 σ 键相比, π 键较弱,容易断裂进行加聚反应,形成加聚物。



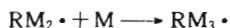
但是,在一般条件下,大部分烯类并不能自动打开 π 键而聚合,而是有赖于引发剂或外加能。

引发剂一般带有弱键,易分解,弱键有均裂和异裂两种倾向。均裂时,形成各带1个孤电子的2个中性自由基(游离基) $\text{R}\cdot$ 。异裂时,共价键上的一对电子全归属于某一基团,形成阴(负)离子 B^\ominus ,同时形成缺电子的阳(正)离子 A^\oplus 。

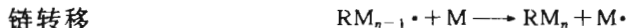
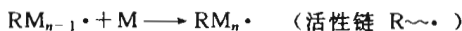


自由基、阴离子、阳离子都可能成为活性种,打开烯类的 π 键,引发聚合,分别成为自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。配位聚合也属于离子聚合的范畴。

上述诸聚合都按连锁机理进行,自由基聚合可作为代表,其总反应由链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应串、并联而成,简示如下式:



...



引发剂I分解成的初级自由基 $\text{R}\cdot$ 打开烯类单体的 π 键,加成,形成单体自由基 $\text{RM}\cdot$,构成链引发。单体自由基持续迅速打开许多烯类分子的 π 键,连续加成,使链增长,活性中心始终处于活性链的末端($\text{R}\sim\cdot$)。增长着的活性链 $\text{RM}_n\cdot$ 可能将活性转移给单体、溶剂等,形成新的活性种 $\text{M}\cdot$,而链本身终止,构成链转移反应。活性链也可自身链终止成聚合物。这许多基元反应就构成了自由基聚合的微观历程。

离子聚合、配位聚合的基元反应与自由基聚合有所差别,但都属于连锁机理。不同种类的烯类单体对自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合的选择性有所不同。以后各章将依次介绍其机理及相互间的差异,特别要关注所用的引发剂和引发反应。

在连锁聚合中,自由基聚合的机理和动力学研究得最为成熟。从官能团间的缩聚到自由基加聚是有机化学和高分子化学的一大发展。另一方面,工业上自由基聚合物约占聚合物总

产量的 60%，重要品种有高压聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚（甲基）丙烯酸酯类、聚丙烯腈、丁苯橡胶、氯丁橡胶、ABS 树脂等，可以想见其地位。

3.2 烯类单体对聚合机理的选择性

单烯类、共轭二烯类、炔烃、羰基化合物和一些杂环化合物，在热力学上一般都有聚合倾向，但对不同聚合机理的选择性却有所差异。例如：氯乙烯只能自由基聚合，异丁烯只能阳离子聚合，甲基丙烯酸甲酯可以进行自由基聚合和阴离子聚合，而苯乙烯却可以进行各种连锁机理的聚合。烯类单体对聚合机理的选择性详见表 3-1。

表 3-1 烯类单体对连锁聚合机理的选择性

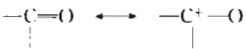
烯类单体		连锁聚合机理			
		自由基	阴离子	阳离子	配位
乙烯	CH ₂ =CH ₂	⊕			⊕
丙烯	CH ₂ =CHCH ₃				⊕
丁烯	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃				⊕
异丁烯	CH ₂ =C(CH ₃) ₂			⊕	+
丁二烯	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	⊕	⊕		⊕
异戊二烯	CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂	+	⊕	+	⊕
氯丁二烯	CH ₂ =CHCl-CH=CH ₂	⊕			
苯乙烯	CH ₂ =CHC ₆ H ₅	⊕	+	+	+
氯乙烯	CH ₂ =CHCl	⊕			+
偏氯乙烯	CH ₂ =CCl ₂	⊕	+		
氟乙烯	CH ₂ =CHF	⊕			
四氟乙烯	CF ₂ =CF ₂	⊕			
六氟丙烯	CF ₂ =CFCF ₃	⊕			
烷基乙烯基醚	CH ₂ =CH-OR				+
醋酸乙烯酯	CH ₂ =CHOCOCH ₃	⊕			
丙烯酸甲酯	CH ₂ =CHCOOCH ₃	⊕	+		+
甲基丙烯酸甲酯	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	⊕	+		+
丙烯腈	CH ₂ =CHCN	⊕	+		+

注：“+”表示可以聚合；“⊕”表示已工业化。

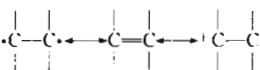
单体对聚合机理的选择性与分子结构中的电子效应（共轭效应和诱导效应）有关，基团体积大小所引起的位阻效应对能否聚合也有影响，但与选择性的关系较少。

(1) 电子效应

醛、酮中的羰基 π 键有异裂倾向，可由阴离子或阳离子引发聚合，但不能自由基聚合。



相反，乙烯基单体中碳碳 π 键兼有均裂和异裂倾向，因此有可能进行自由基聚合或离子聚合。



乙烯基单体取代基的诱导效应和共轭效应将改变双键的电子云密度，影响到活性种的稳定性，因此对自由基、阴离子、阳离子聚合产生了选择性。

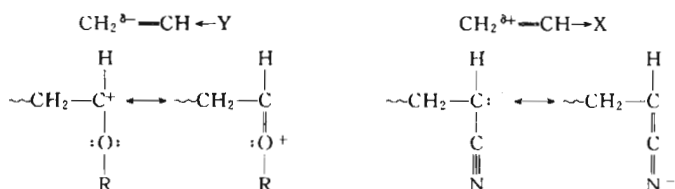
乙烯虽有聚合倾向，但无取代基，结构对称，无诱导效应和共轭效应，较难聚合，只能

在高温高压苛刻条件下进行自由基聚合，或以特殊络合引发体系进行配位聚合。

带供电基团和吸电基团的乙烯基单体对阳、阴离子聚合的选择性恰好相反。

以烷基乙烯基醚为例，烷氧基是供电基团，将使碳碳双键电子云密度增加，有利于阳离子的进攻，同时使正电荷离域在碳、氧两原子上，使碳阳离子共振稳定，因而有利于阳离子聚合。其他带烷基、苯基、乙烯基等的异丁烯、苯乙烯、异戊二烯都易发生阳离子聚合。

相反，丙烯腈带有吸电子的氰基，将使双键 π 电子云密度降低，有利于阴离子的进攻，并使负电荷离域在碳、氮两原子上，阴离子活性种得以共振稳定，因此有利于阴离子聚合。含羰基的丙烯酸酯类也相似。

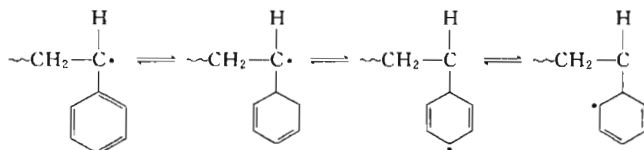


卤原子的诱导效应为吸电性，而共轭效应却有供电性，两者相抵后，电子效应微弱，因此氯乙烯既不能阴离子聚合，也不能阳离子聚合，只能自由基聚合。

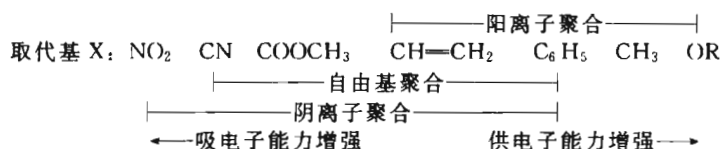
大多数乙烯基单体都能进行自由基聚合。自由基呈中性，对 π 键的进攻和对自由基增长种的稳定作用并无严格的要求，几乎各种基团对自由基都有一定的共振稳定作用。

许多带吸电子基团的烯类，如丙烯腈、丙烯酸酯类等，同时能进行阴离子聚合和自由基聚合。但基团的吸电子倾向过强时，如硝基乙烯、偏二腈乙烯等，就只能阴离子聚合。

带有共轭体系的烯类，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等，电子流动性较大，易诱导极化，能按上述三种机理进行聚合。



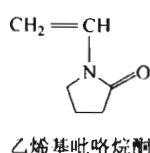
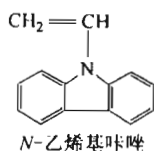
按照单体 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 中取代基 X 的电负性次序，将取代基与聚合选择性的关系排列如下：



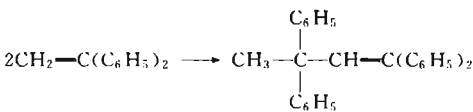
(2) 位阻效应

单体中取代基的体积、位置、数量等所引起的位阻效应，在动力学上对聚合能力有显著的影响，但对聚合机理的选择性却无甚关系。

单取代的烯类单体，即使侧基较大，如 *N*-乙烯基吡啶和乙烯基吡咯烷酮，也能聚合。



1,1-双取代烯类单体 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ ，如 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 等，一般都能按基团性质进行相应机理的聚合，并且结构上更不对称，极化程度增加，反而更易聚合。但两个取代基都是体积较大的芳基时，如二苯基乙烯，只能聚合成二聚体。



1,2-双取代烯类 $\text{XCH}=\text{CHY}$ ，如 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ 等，由于位阻效应，加上结构对称，极化程度低，一般都难均聚，或只能形成二聚体。

三取代或四取代乙烯一般都不能聚合，但氟代乙烯却是例外。不论氟代的数量和位置如何，即一氟-、1,1-二氟-、1,2-二氟-、三氟-、四氟乙烯均易聚合。其主要原因是氟原子半径较小，仅次于氢，位阻效应可以忽略。聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯就是典型的例子。

烯类单体的取代基对聚合能力的影响见表 3-2。

表 3-2 烯类单体的取代基对聚合能力的影响

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

注：1. +表示能聚合，-表示不聚合。

2. *表示形成二聚体。

3. 碳原子半径为 0.075nm。

以上从有机化学角度，定性描述了烯类单体取代基的电子效应（诱导效应和共轭效应）对聚合机理选择性的影响，以及位阻效应对聚合能力的影响。

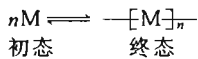
3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡

单体能否聚合，还可从热力学和动力学两方面因素来考虑。热力学讨论聚合的可能性或倾向以及聚合-解聚的平衡问题，而动力学则研究引发剂和聚合速率等问题。从热力学判断，乙烯有聚合倾向，但必须在高温高压或特殊引发剂的动力学条件保证下才能聚合。另一方面，在常压和 0℃下， α -甲基苯乙烯能聚合，但 100℃下却无法聚合，这属于热力学问题。

在取代基对烯类单体聚合影响的基础上，本节进一步从热力学宏观角度来剖析单体的聚合可能性，以便与基团影响相呼应。本节着重讨论聚合热和聚合上限温度。

3.3.1 聚合热力学的基本概念

对于烯类单体的聚合反应，单体为初态，聚合物是终态。



聚合自由能差 ΔG 的正负是单体能否聚合的判据。 $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ 时，单体才有聚合可能；若 $\Delta G > 0$ ，聚合物将解聚；若 $\Delta G = 0$ ，则单体聚合与聚合物解聚处于可逆平衡状态。

自由能差 ΔG 由焓差 ΔH 、熵差 ΔS 组成。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-1)$$

它们有下列几种组合方式：

① $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S < 0$ 这是最普通的组合情况。一般聚合是放热或减熵反应，故 $\Delta H < 0$ ；另一方面，单体聚合成大分子，无序性减小，是减熵过程，故 $\Delta S < 0$ 。式(3-1)中第2项 ($-T\Delta S$) 始终是正值。只有 $\Delta H < 0$ 且绝对值大于 $-T\Delta S$ 时，才可使 $\Delta G < 0$ ，聚合才有可能。

在某一临界温度下， $\Delta G = 0$ ，则 $\Delta H = T\Delta S$ ，聚合和解聚处于平衡状态。这一临界温度特称作聚合上限温度 T_c ，可以简单计算如下：

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (3-2)$$

当温度 $T < T_c$ 时， $\Delta G < 0$ ，聚合成为可能；当 $T > T_c$ 时， $\Delta G > 0$ ，体系将处于解聚状态。

② $\Delta H > 0$ (吸热) 和 $\Delta S > 0$ (无序性增加) 这种情况只有八元环硫(或硒)开环聚合成线形聚硫(或聚硒)一个特例。平衡时，相应应有聚合下限温度 T_l 。 $T < T_l$ 时， $\Delta G > 0$ ，无法聚合，体系处于环状单体状态。只有当 $T > T_l$ (环状硫的 $T_l = 159^\circ\text{C}$) 时， $\Delta G < 0$ ，才能使八元环硫开环聚合。

另外还有两种组合情况： $\Delta H < 0$ 和 $\Delta S > 0$ ，则 $\Delta G < 0$ ，表明在任何温度下都能聚合；相反， $\Delta H > 0$ 和 $\Delta S < 0$ ，则 $\Delta G > 0$ ，表明始终不能聚合。但两者均无实际例子。

因此，需要进一步深入讨论的只有第一种组合。

3.3.2 聚合热(焓)和自由能

ΔG 的正负是单体能否聚合的判据，其大小决定于焓和熵的贡献。大部分烯类的聚合熵差 ΔS 近于定值，约等于单体分子的平移熵，在 $-100 \sim -120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 范围内。在一般聚合温度 ($50 \sim 100^\circ\text{C}$) 下， $-T\Delta S = 30 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，大部分烯类单体的 $-\Delta H > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，都有聚合可能。因此，可用聚合焓来初步判断聚合的可能性。25 $^\circ\text{C}$ 部分单体的聚合焓和聚合熵见表 3-3。

表 3-3 25 $^\circ\text{C}$ 部分单体的聚合焓和聚合熵 (从液态单体转变成无定形聚合物)

单体	$-\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	单体	$-\Delta H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta S^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
乙烯	95.0	100.4	丙烯酸	66.9	117.2
丙烯	85.8	116.3	丙烯酰胺	62.0	
1-丁烯	79.5	112.1	丙烯酸甲酯	78.7	
异丁烯	51.5	119.7	甲基丙烯酸甲酯	56.5	
丁二烯	73	89.0	丙烯腈	72.4	
异戊二烯	72.5	85.8	乙烯基醚	60.2	109.6
苯乙烯	69.9	104.6	醋酸乙烯酯	87.9	
α -甲基苯乙烯	35.1	103.8	马来酸酐	59	
四氟乙烯	155.6	112.1	甲醛	54.4 ^①	
氯乙烯	95.6		乙醛	约 0	
偏二氯乙烯	75.3				

① 从气态单体转变成无定形聚合物。

聚合热在热力学上是判断聚合倾向的重要参数，在工程上则是确定聚合工艺条件和设备传热设计的必要数据。

聚合热可由量热法、燃烧热法、热力学平衡法来实测，也可由标准生成热来计算。

乙烯聚合热可由聚合前后键能的变化来估算。 $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$ ，定容变化时， $\Delta H = \Delta E$ ，即焓的变化等于内能的变化。乙烯聚合成聚乙烯时，1个 π 键 ($608.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 转变成2个 σ 键 ($352\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，储存在乙烯分子中的 π 键内能就以聚合热的形式释放出来。

$$-\Delta H = 2E_{\sigma} - E_{\pi} = 2 \times 352 - 608.2 = 95.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

烯类单体中取代基的位阻效应、共轭效应以及氢键、基团电负性等因素，对聚合热都有不等程度的影响，需考虑其综合结果。

① 位阻效应 取代基的位阻效应将使聚合热降低。以乙烯的聚合热 ($95.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 作为参比标准。丙烯 ($85.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、醋酸乙烯酯 ($87.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等单取代烯烃的聚合热稍有降低；异丁烯 ($51.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、甲基丙烯酸甲酯 ($56.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等1,1-双取代烯类的聚合热就降得很多；1,2-双取代烯类很难聚合，源于位阻效应，并非热力学因素。

② 共振能和共轭效应 共振使内能降低，从而使聚合热降低。共轭效应相似的苯乙烯 ($69.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、丙烯腈 ($72.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、丁二烯 ($73\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、异戊二烯 ($72.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的聚合热相近，都比乙烯低得多。

此处比较丙烯、异丁烯、 α -甲基苯乙烯的聚合热。丙烯中甲基的超共轭效应和位阻效应使聚合热有所降低；异丁烯中2个甲基的加倍影响，使聚合热降得很多； α -甲基苯乙烯中苯环的共轭效应、甲基的超共轭效应和两基团的位阻效应，使聚合热 ($35.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 降得更低。

另一方面，乙炔聚合成聚乙炔 $[\text{CH}=\text{CH}]_n$ ，聚乙炔是大 π 体系，其共振稳定作用远超过单体，致使其聚合热特别高 ($192.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

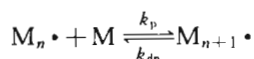
③ 强电负性取代基的影响 F、Cl、 NO_2 等强电负性基团将使聚合热增加，氯乙烯 ($95.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、硝基乙烯 ($90.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、偏二氟乙烯 ($129.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 等都有较高的聚合热。四氟乙烯中氟原子的强电负性大大减弱了 $\text{C}=\text{C}\pi$ 键能 ($400 \sim 440\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，致使其聚合热特别高 ($155.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

④ 氢键和溶剂化的影响 氢键会使聚合热降低。例如丙烯酸 ($66.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、甲基丙烯酸 ($42.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、丙烯酰胺 ($60.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在苯中)、甲基丙烯酰胺 ($35.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在苯中) 的聚合热都比较小，其中带甲基的则更低，这是双取代的位阻效应和氢键叠加影响的结果。

3.3.3 聚合上限温度和平衡单体浓度

在一定温度下，连锁加聚中的聚合和解聚（或增长和负增长）往往构成平衡，且平衡随温度而移动，相应平衡单体浓度。最直观的实验例子是萘钠引发 α -甲基苯乙烯进行阴离子聚合，体系反复在 $-75 \sim 40^\circ\text{C}$ 间加热和冷却，体系粘度相应增减。粘度变化并非单纯受温度的直接影响，而主要来自平衡变化所引起的聚合物浓度增减。此外，聚甲基丙烯酸甲酯加热到 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ ，也出现解聚，有单体产生，聚合与解聚构成平衡。

链增长与解聚是可逆平衡反应，表示如下式：



正、逆反应速率方程如下式：

$$R_p = k_p[M_n\cdot][M] \quad (3-3)$$

$$R_{dp} = k_{dp}[M_{n+1}\cdot] \quad (3-4)$$

式中, k_p 和 k_{dp} 分别是增长(聚合)速率常数和负增长(解聚)速率常数。

平衡时, 正逆反应速率相等:

$$k_p[M_n\cdot][M] = k_{dp}[M_{n+1}\cdot] \quad (3-5)$$

聚合度很大时, 考虑 $[M_n\cdot] = [M_{n+1}\cdot]$, 平衡常数 K 与平衡单体浓度 $[M]_e$ 有如下倒数关系:

$$K = \frac{k_p}{k_{dp}} = \frac{1}{[M]_e} \quad (3-6)$$

平衡单体浓度取决于温度。聚合是放热反应, 升温有利于解聚。反应的等温方程为

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K \quad (3-7)$$

式中, G^\ominus 是标准状态下的自由能。单体的标准状态经常采用纯单体或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 而聚合物的标准状态则指非(或微)晶态的聚合物或含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 重复单元的溶液。平衡时, $\Delta G = 0$, 故

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -RT \ln K \quad (3-8)$$

联立式(3-6)和式(3-8), 即得平衡温度 T_e 与平衡单体浓度的关系式。

$$T_e = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus + R \ln [M]_e} \quad (3-9)$$

当平衡单体浓度 $[M]_e = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 平衡温度 T_e 就成为聚合上限温度 T_c 。

$$T_c = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus} \quad (3-10)$$

按式(3-10), 就可由 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 来估算聚合上限温度, 选用非标准态的 ΔH 和 ΔS 来计算, 相差也不大。由于聚合熵变近于定值, 聚合上限温度就仅决定于焓变, 见表 3-4。

表 3-4 若干单体的聚合上限温度和平衡单体浓度

单体	$-\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$[M]_e(25^\circ\text{C})$	单体	$-\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$[M]_e(25^\circ\text{C})$
醋酸乙烯酯	87.9		1×10^{-9}	甲基丙烯酸甲酯	56.5	220	1×10^{-3}
丙烯酸甲酯	78.7		1×10^{-9}	α -甲基苯乙烯	35.1	61	2.2
乙烯	95	400		异丁烯	51.5	50	
苯乙烯	69.9	310	1×10^{-6}				

在实测工作中, 将单体在不同温度下聚合, 测定转化率, 将转化率(或速率)-时间曲线外推到转化率(或速率)为零(即聚合物浓度变化为零)时的温度即为聚合上限温度, 如图 3-1 所示。

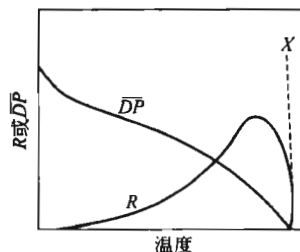


图 3-1 聚合速率-温度曲线

$$X = \lim (dR_p/dT)$$

式(3-9)也可变换成平衡单体浓度的表达式。

$$\ln [M]_e = \frac{\Delta H^\ominus}{RT_e} - \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (3-11)$$

每一温度都有对应的平衡单体浓度。在聚合物经常使用的温度($< 200^\circ\text{C}$)以下, 尚未觉察到多数聚合物的解聚, 原因是平衡单体浓度甚低, 可以忽略不计。但 132°C 时甲基丙烯酸甲酯的 $[M]_e$ 就达 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不容忽视。 25°C 时 α -甲基苯乙烯 $[M]_e = 2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已经难以完全聚合; 到达 $T_c = 61^\circ\text{C}$ 时, 则完全解聚成单体。

在聚合上限温度以上, 单体就无法聚合。但当聚合物形成后, 有时在聚合上限温度以上, 仍能“稳定”, 其主要原因是解聚中心难以形成。这是假稳定平衡, 在适当条件下, 仍能解聚, 聚合物中的残留引发剂对解聚有促进作用。

3.3.4 压力对聚合-解聚平衡和热力学参数的影响

聚合过程中, 体系的体积收缩, 加压将缩短分子间的距离, 有利于聚合, 可使聚合上限温度增加。纯单体的聚合上限温度与压力的关系符合 Clapeyron-Clausius 方程。

$$\frac{dT_c}{dp} = T_c \times \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (3-12)$$

$$\frac{d(\ln T_c)}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (3-13)$$

经积分, 得

$$\ln(T_c)_p = \ln(T_c)_{atm} + \frac{\Delta V}{\Delta H} \times p \quad (3-14)$$

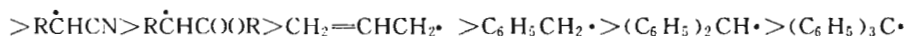
聚合过程放热, 体积收缩, ΔV 和 ΔH 的符号均为负值, 其比值 (即上式的斜率) 则为正值, 上式表明聚合上限温度随压力增加而线性增加。一些 ΔH 、 T_c 较小而难聚合的单体, 如 α -甲基苯乙烯、乙醛等, 在加压的条件下, 就有聚合的可能。

3.4 自由基聚合机理

聚合速率和分子量是自由基聚合需要研究的两项重要指标。要分析清楚影响这两个指标的因素和控制方法, 首先应该探讨聚合机理, 然后进一步研究聚合动力学。

3.4.1 自由基的活性

自由基是带独电子的基团, 其活性与分子结构有关, 共轭效应和位阻效应对自由基均有稳定作用, 活性可以在很广的范围内波动, 一般有如下次序:



$H\cdot$ 、 $CH_3\cdot$ 过于活泼, 易引起爆聚, 很少在自由基聚合中应用; 最后 5 种则是稳定自由基, 例如 $(C_6H_5)_3C\cdot$ 有 3 个苯环与 p 独电子共轭, 非常稳定, 无引发能力, 而成为阻聚剂。

自由基引发烯类单体加聚使链增长是自由基聚合的主反应, 另有偶合和歧化终止、转移反应, 还有氧化还原、消去等副反应, 将在聚合机理中陆续介绍。

3.4.2 自由基聚合机理

自由基聚合机理, 即由单体分子转变成大分子的微观历程, 由链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应串、并联而成, 应该与宏观聚合过程相联系, 并加以区别。

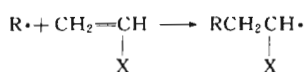
(1) 链引发

链引发是形成单体自由基 (活性种) 的反应, 引发剂引发时, 由下列两步反应组成。

第一步: 引发剂 I 分解, 形成初级自由基 $R\cdot$ 。



第二步: 初级自由基与单体加成, 形成单体自由基。

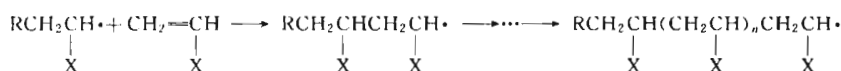


以上两步反应的动力学行为有所不同。第一步引发剂分解是吸热反应，活化能高，为 $105 \sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应速率小，分解速率常数仅 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。第二步是放热反应，活化能低，反应速率大，与后继的链增长反应相当。但链引发必须包括这一步，因为一些副反应可能使初级自由基终止，无法引发单体形成单体自由基。

有些烯类单体还可以用热、光、辐射、等离子体、微波等能量来引发。

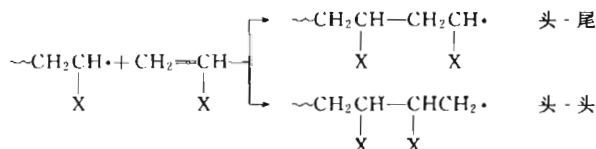
(2) 链增长

单体自由基打开烯类分子的 π 键，加成，形成新自由基。新自由基的活性并不衰减，继续与烯类单体连锁加成，形成结构单元更多的链自由基。



链增长反应有两个特征：一是强放热，一般烯类聚合热为 $55 \sim 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；二是活化能低，为 $20 \sim 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，增长极快，在 $10^{-1} \sim 10 \text{ s}$ 内，就可使聚合度达到 $10^3 \sim 10^4$ ，速率难以控制，随机终止。因此，体系由单体和高聚物两部分组成，不存在聚合度递增的中间物种。

对于链增长反应，除速率外，还需考虑大分子微结构问题。在链增长中，两结构单元的链接以“头-尾”为主，间有“头-头”（或“尾-尾”）链接。



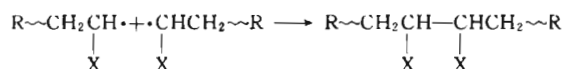
结构单元的链接方式受电子效应和位阻效应的影响。如苯乙烯聚合，容易头-尾链接。因为头-尾链接时，苯基与独电子接在同一碳原子上，形成共轭体系，对自由基有稳定作用；另一方面，亚甲基一端的位阻较小，也有利于头-尾链接。两种链接方式的活化能差达 $34 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相反，聚醋酸乙烯酯链自由基中取代基的共轭稳定作用比较弱，会出现较多的头-头链接。升高聚合温度，更使头-头链接增多。

活性链末端自由基可以绕邻近 C—C 单键自由旋转，单体可以不同的构型随机地增长，结果，聚合物多呈无规立体构型。

(3) 链终止

自由基活性高，难孤立存在，易相互作用而终止。双基终止有偶合和歧化两种方式。

偶合终止是两自由基的独电子相互结合成共价键的终止方式，结果，出现头-头链接，大分子的聚合度是链自由基结构单元数的 2 倍，大分子两端均为引发剂残基 R。



歧化终止是某自由基夺取另一自由基的氢原子或其他原子而终止的方式。歧化终止的结果，大分子的聚合度与链自由基的结构单元数相同，每个大分子只有一端是引发剂残基，另一端为饱和或不饱和，两者各半。根据这一特点，应用含有标记原子的引发剂，结合分子量测定，就可求出偶合终止和歧化终止所占的百分比。

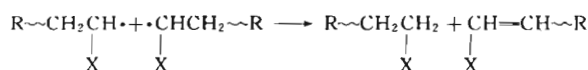


表 3-5 自由基聚合的终止方式 (60℃)

单体	偶合/%	歧化/%	单体	偶合/%	歧化/%
丙烯腈	约 100	0	甲基丙烯酸甲酯	21	79
苯乙烯	77	23	醋酸乙烯酯	0	约 100

链终止方式与单体种类、聚合温度有关。60℃的终止情况可参考表 3-5：聚丙烯腈几乎 100% 偶合终止，聚苯乙烯以偶合终止为主，聚甲基丙烯酸甲酯以歧化终止为主，而醋酸乙烯酯几乎全是歧化终止。偶合终止的活化能较低，低温聚合有利于偶合终止。升高聚合温度，歧化终止增多。

总之，链终止活化能很低，仅 $8 \sim 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，甚至于零。终止速率常数极高 ($10^6 \sim 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)，但双基终止受扩散控制。

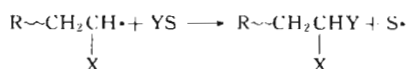
增长和终止是一对竞争反应。仅从一对自由基双基终止与自由基/单体分子的增长进行比较，终止显然比增长快。但对整个体系，单体浓度 ($1 \sim 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 远大于自由基浓度 ($10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，结果，增长速率要比终止速率大得多。否则，不可能形成高聚物。

链自由基还可能被初级自由基或聚合釜金属器壁的自由电子所终止。

(4) 链转移

链自由基还有可能从单体、引发剂、溶剂或大分子上夺取一个原子而终止，将电子转移给失去原子的分子而成为新自由基，继续新链的增长。

向低分子链转移的反应式如下：



向低分子链转移的结果，将使聚合物分子量降低，详见后示。

链自由基向大分子转移一般发生在叔氢原子或氯原子上，结果是叔碳原子带上独电子，进一步引发单体聚合，就形成了支链。

自由基向某些物质转移后，如形成稳定自由基，就不能再引发单体聚合，最后失活终止，产生诱导期。这一现象称作阻聚作用。具有阻聚作用的化合物称作阻聚剂，如苯醌。

以后几节将更详细地介绍各基元反应的机理和动力学行为。

3.4.3 自由基聚合和逐步缩聚机理特征的比较

综上所述，自由基聚合的微观机理特征可概括如下。

① 自由基聚合微观历程可明显地区分成链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应，显示出慢引发、快增长、速终止的动力学特征，链引发是控制速率的关键步骤。

② 只有链增长反应才使聚合度增加，增长极快，1s 内就可使聚合度增长到成千上万，不能停留在中间阶段。因此反应产物中除少量引发剂外，仅由单体和聚合物组成。前后生成的聚合物分子量变化不大，如图 3-2 所示。

③ 随着聚合的进行，单体浓度逐渐降低，聚合物浓度相应增加。延长聚合时间主要是提高转化率。聚合过程体系粘度增加，将使速率和分子量同时增加，这属于与扩散有关的宏观动力学现象，已经偏离了微观机理。

④ 少量 (0.01% ~ 0.1%) 苯醌等阻聚剂足以使自由基聚合终止。

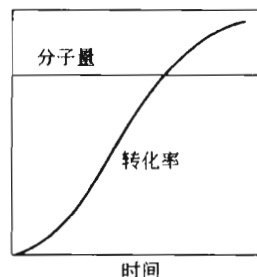


图 3-2 自由基聚合转化率或聚合度与时间的关系

自由基聚合具有连锁特性，而缩聚则遵循逐步机理，两者的差异比较见表 3-6。

表 3-6 自由基聚合和逐步缩聚机理特征的比较

自由基聚合	线形缩聚
<ol style="list-style-type: none"> 1. 由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，其速率常数和活化能各不相同。链引发最慢，是控制步骤 2. 单体加到少量活性种上，使链迅速增长。单体-单体、单体-聚合物、聚合物-聚合物之间均不能反应 3. 只有链增长才使聚合度增加，从一聚体增长到高聚物，时间极短，中途不能暂停。聚合一开始，就有高聚物产生 4. 在聚合过程中，单体逐渐减少，转化率相应增加 5. 延长聚合时间，转化率提高，分子量变化较小 6. 反应产物由单体、聚合物和微量活性种组成 7. 微量苯醌类阻聚剂可消灭活性种，使聚合终止 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 不能区分出链引发、链增长和链终止，各步反应速率常数和活化能基本相同 2. 单体、低聚物、缩聚物中任何物种之间均能缩聚，使链增长，无所谓活性中心 3. 任何物种间都能反应，使分子量逐步增加。反应可以停留在中等聚合度阶段，只在聚合后期，才能获得高分子量产物 4. 聚合初期，单体缩聚成低聚物，以后再由低聚物逐步缩聚成高聚物，转化率变化微小，反应程度逐步增加 5. 延长缩聚时间，分子量提高，而转化率变化较小 6. 任何阶段都由聚合度不等的同系缩聚物组成 7. 平衡和基团非等当量可使缩聚暂停，这些因素一旦消除，缩聚又可继续进行

3.5 引发剂

链引发是控制聚合速率和分子量的关键反应。本节专门介绍引发剂的种类及其对烯类单体的引发作用，下一节则进一步阐述热、光、辐射、等离子体、微波等的引发作用。

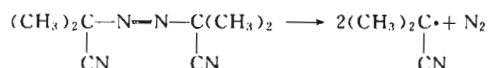
3.5.1 引发剂的种类

自由基聚合的引发剂是易分解成自由基的化合物，结构上具有弱键，其离解能为 $100 \sim 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，远低于 $\text{C}-\text{C}$ 键能 $350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，高热或撞击可能引起爆炸。

引发剂多数是偶氮类和过氧类化合物，也可另分成有机和无机或油溶和水溶两类。

(1) 偶氮类引发剂

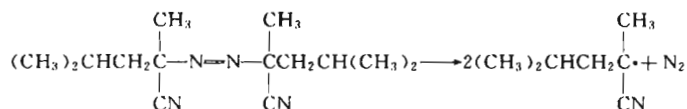
偶氮二异丁腈 (AIBN) 是最常用的偶氮类引发剂，其热分解反应式如下：



AIBN 多在 $45 \sim 80^\circ\text{C}$ 使用，其分解反应特点呈一级反应，无诱导分解，只产生一种自由基，因此广泛用于聚合动力学研究；它的另一优点是比较稳定，储存安全，但 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下也会剧烈分解。

AIBN 分解成的 2-氰基丙基自由基中的氰基有共轭效应，甲基有超共轭效应，减弱了自由基的活性和脱氢能力，因此较少用作接枝聚合的引发剂。

偶氮二异庚腈 (ABVN) 是在 AIBN 的基础上发展起来的活性较高的引发剂。



偶氮类引发剂分解时有氮气产生，可利用氮气放出速率来测定其分解速率，计算半衰期。工业上还可用作泡沫塑料的发泡剂和光聚合的光引发剂。

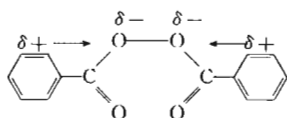
(2) 有机过氧类引发剂

过氧化氢是过氧化化合物的母体。过氧化氢热分解的结果，产生 2 个氢氧自由基，但其分解活化能较高（约 $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），很少单独用作引发剂。

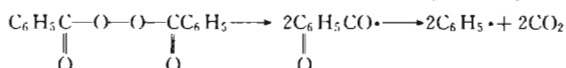


过氧化氢分子中的 1 个氢原子被取代, 成为氢过氧化物; 2 个氢原子被取代, 则成为过氧化物。这一类引发剂很多。

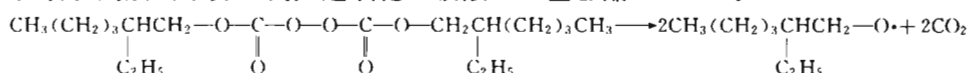
过氧化二苯甲酰 (BPO) 是常用的过氧类引发剂, 其活性与 AIBN 相当。BPO 中 O—O 键的电子云密度大而相互排斥, 容易断裂, 用于 60~80℃ 下聚合比较有效。



BPO 按两步分解。第一步均裂成苯甲酰基自由基, 有单体存在时, 即能引发聚合; 无单体时, 容易进一步分解成苯基自由基, 并析出 CO_2 , 但分解不完全。



过氧类引发剂的种类很多 (见表 3-7), 活性差别很大, 可供不同聚合温度下选用。其中高活性引发剂层出不穷, 例如过氧化二碳酸二乙基己酯 (EHP)。



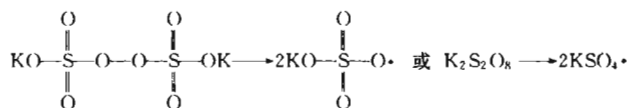
更多的有机过氧类引发剂举例见表 3-7。

表 3-7 有机过氧类引发剂

引发剂	结构式	温度/℃	
		$t_{1/2} = 1\text{h}$	$t_{1/2} = 10\text{h}$
氢过氧化物	$\text{RO}-\text{OH}$		123~172
异丙苯过氧化氢	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{OH}$	193	159
叔丁基过氧化氢	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OH}$	199	171
过氧化二烷基	$\text{RO}-\text{OR}'$		117~133
过氧化二异丙苯	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	128	104
过氧化二叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	136	113
过氧化二酯	$\text{RCOO}-\text{OOCR}'$		20~75
过氧化二苯甲酰	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$	92	71
过氧化十二酰	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}-\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	80	62
过氧化酯类	$\text{RCOO}-\text{OR}'$		40~107
过氧化苯甲酸叔丁酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	122	101
过氧化叔戊酸叔丁酯	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	71	51
过氧化二碳酸酯类	$\text{ROCOO}-\text{OCOOR}'$		43~52
过氧化二碳酸二异丙酯	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCO}-\text{OCOOC}(\text{CH}_3)_2$	61	46
过氧化二碳酸二环己酯	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCO}-\text{OCOOC}_6\text{H}_{11}$	60	44

(3) 无机过氧类引发剂

过硫酸盐, 如过硫酸钾和过硫酸铵, 是这类引发剂的代表, 水溶性, 多用于乳液聚合和水溶液聚合。其分解产物是离子自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或自由基离子。



温度在 60℃ 以上, 过硫酸盐才能比较有效地分解。在酸性介质 ($\text{pH} < 3$) 中, 分解加速。

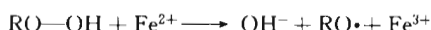
3.5.2 氧化-还原引发体系

有些氧化-还原体系可以产生自由基, 引发单体聚合。该体系的活化能低, 在较低温度

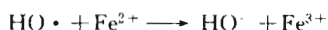
下也能获得较快的速率。这类体系的组分可以是无机或有机化合物,性质可以是水溶性或油溶性,根据聚合方法来选用。

(1) 水溶性氧化-还原引发体系

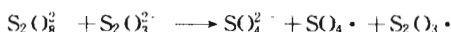
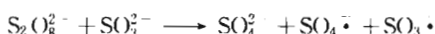
该体系的氧化剂组分有过氧化氢、过硫酸盐、氢过氧化物等,还原剂则有无机还原剂(Fe^{2+} 、 Cu^{+} 、 NaHSO_3 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等)和有机还原剂(醇、胺、草酸、葡萄糖等)。过氧化氢、过硫酸钾、异丙苯过氧化氢单独热分解的活化能分别为 $220\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $140\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $125\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而与亚铁盐构成氧化-还原引发体系后,活化能却降为 $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在 5°C 下引发聚合,仍有较高的聚合速率。



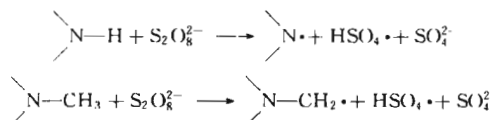
上述反应属于双分子反应,1分子氧化剂只形成1个自由基。如还原剂过量,将进一步与自由基反应,使活性消失,因此还原剂的用量一般要比氧化剂少。



亚硫酸盐和硫代硫酸盐经常用作还原剂,与过硫酸盐反应以后,产生2个自由基。

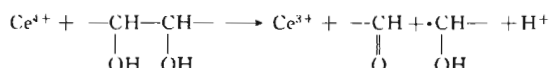


过硫酸盐与脂肪胺(RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N)或脂肪二胺均能构成氧化-还原引发体系。



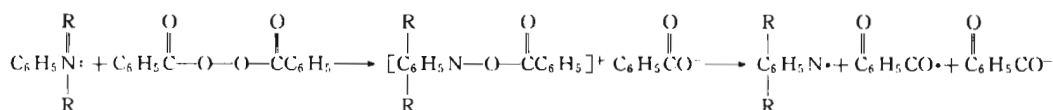
水溶性氧化-还原引发体系用于水溶液聚合和乳液聚合。

四价铈盐和醇、醛、酮、胺等也可以组成氧化-还原引发体系,有效地引发烯类单体聚合或接枝聚合。在淀粉接枝丙烯腈制备水溶性高分子时,常采用这一引发体系,葡萄糖单元中的醇羟基或醛基参与氧化还原反应。



(2) 油溶性氧化-还原引发体系

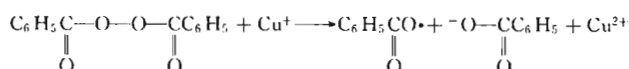
该体系的氧化剂有氢过氧化物、过氧化二烷基、过氧化二酰等,还原剂有叔胺、环烷酸盐、硫醇、有机金属化合物(如三乙基铝、三乙基硼等)。过氧化二苯甲酰/ N,N -二甲基苯胺($\text{R}=\text{CH}_3$)是常用体系,可用来引发甲基丙烯酸甲酯共聚合,制备齿科自凝树脂和骨水泥。



90°C 时, BPO 在苯乙烯中的分解速率常数 $k_d = 1.33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; 而该氧化-还原引发体系在 60°C 时 k_d 竟高达 $1.25 \times 10^{-2} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 30°C 时 k_d 还有 $2.29 \times 10^{-3} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,表明活性高,可在室温下使用^①。如以 N,N -二甲基苯胺代替 N,N -二甲基苯胺,则活性更高。

① 引发剂分解系一级反应, k_d 的单位为 s^{-1} ; 而氧化-还原反应为二级反应, k_d 的单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

羧酸盐（如羧酸亚铜）与过氧化二苯甲酰可以构成高活性油溶性氧化-还原引发体系，用于油漆干燥的催化剂。



3.5.3 引发剂分解动力学

在自由基聚合的三步主要基元反应中，链引发是最慢的一步，控制着总的聚合速率。引发剂用量是影响速率和分子量的关键因素。

引发剂分解一般属于一级反应，即分解速率 R_d 与引发剂浓度 $[I]$ 的一次方成正比。

$$I \longrightarrow 2R\cdot$$

$$R_d \equiv -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (3-15)$$

式中，负号代表引发剂浓度随时间增加而减少； k_d 是分解速率常数， s^{-1} 。

将上式中的变量分离，积分，得

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t \quad \text{或} \quad \frac{[I]}{[I]_0} = e^{-k_d t} \quad (3-16)$$

式中， $[I]_0$ 、 $[I]$ 分别代表起始时间（ $t=0$ ）和时间 t 时的引发剂浓度（ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。 $[I]/[I]_0$ 代表引发剂残留分率，它随时间呈指数关系而衰减。

通过实验，固定温度，测定不同时间下的引发剂浓度变化，以 $\ln([I]/[I]_0)$ 对 t 作图，由直线斜率即可求得 k_d 。对于偶氮类引发剂，可以测定分解时析出的氮气体量来计算引发剂分解量；对于过氧类引发剂，则多用碘量法测定残留的引发剂浓度。

工业上常用半衰期 $t_{1/2}$ 来衡量一级反应速率的大小。所谓半衰期是指引发剂分解至起始浓度一半时所需的时间。根据式(3-16)，当 $[I]=[I]_0/2$ ，半衰期与分解速率常数有如下关系：

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d} \quad (3-17)$$

k_d 常以 s （秒）作单位，而 $t_{1/2}$ 则多以 h （小时）为单位，换算时，需引入 3600 因子。引发剂分解速率常数越大，或半衰期越短，则引发剂的活性越高。

引发剂分解速率常数与温度的关系遵循 Arrhenius 经验式：

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT} \quad (3-18)$$

或
$$\ln k_d = \ln A_d - E_d/RT \quad (3-19)$$

在不同温度下，测定某一引发剂的分解速率常数，作 $\ln k_d - 1/T$ 图，呈一直线。由截距可求得指前因子 A_d ，由斜率可求出分解活化能 E_d 。常用引发剂的 k_d 为 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ， E_d 为 $105 \sim 140 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，单分子反应的 A_d 一般为 $10^{13} \sim 10^{14}$ 。

半衰期与温度关系也有类似的关联式：

$$\lg t_{1/2} = \frac{A}{T} - B \quad (3-20)$$

文献常提供半衰期为 1h、10h 时的温度，由此很容易计算出其他温度下的半衰期。

引发剂分解速率常数多在苯、甲苯等惰性溶剂中测定。在不同介质中测得的数据可能有些差异，引用时需加以注意。最好能在单体的模型化合物或相似溶剂中测定。

几种典型引发剂的分解动力学参数见表 3-8。

表 3-8 典型引发剂的分解速率常数和分解活化能

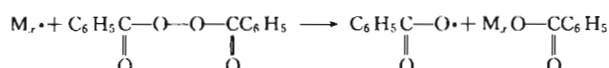
引发剂	溶剂	温度/℃	k_d/s^{-1}	$t_{1/2}/h$	$E_d/kJ \cdot mol^{-1}$	温度/℃	
						$t_{1/2}=1h$	$t_{1/2}=10h$
偶氮二异丁腈	甲苯	50	2.64×10^{-6}	73	128.4	79	59
		60.5	1.16×10^{-5}	16.6			
		69.5	3.78×10^{-5}	5.1			
偶氮二异庚腈	甲苯	59.7	8.05×10^{-5}	2.4	121.3	64	47
		69.8	1.98×10^{-4}	0.97			
		80.2	7.1×10^{-4}	0.27			
过氧化二苯甲酰	苯	60	2.0×10^{-6}	96	124.3	92	71
		80	2.5×10^{-5}	7.7			
过氧化十二酰	苯	50	2.19×10^{-6}	88	127.2	80	62
		60	9.17×10^{-6}	21			
		70	2.86×10^{-5}	6.7			
过氧化叔戊酸叔丁酯	苯	50	9.77×10^{-6}	20		71	51
		70	1.24×10^{-4}	1.6			
过氧化二碳酸二异丙酯	甲苯	50	3.03×10^{-5}	6.4		61	46
过氧化二碳酸二环己酯	苯	50	4.4×10^{-5}	3.6		60	44
		60	1.93×10^{-4}	1			
异丙苯过氧化氢	甲苯	125	9×10^{-6}	21.4	170	193	159
		139	3×10^{-5}	6.4			
过硫酸钾	0.1 mol · L ⁻¹ KOH	50	9.5×10^{-7}	212	140.2		
		60	3.16×10^{-6}	61			
		70	2.33×10^{-5}	8.3			

3.5.4 引发剂效率

引发剂分解后,往往只有一部分用来引发单体聚合,这部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分数称作引发剂效率(f)。另一部分引发剂则因诱导分解和/或笼蔽效应而损耗。

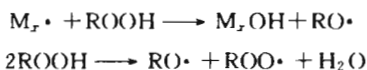
(1) 诱导分解

诱导分解实际上是自由基向引发剂的转移反应,例如:



转移结果,原来的自由基终止成稳定大分子,另产生了1个新自由基。转移前后自由基数并无增减,徒然消耗了1分子引发剂,从而使引发剂效率降低。

偶氮二异丁腈一般没有或仅有微量诱导分解。氢过氧化物特别容易诱导分解,也容易进行双分子反应而减少自由基的生成。



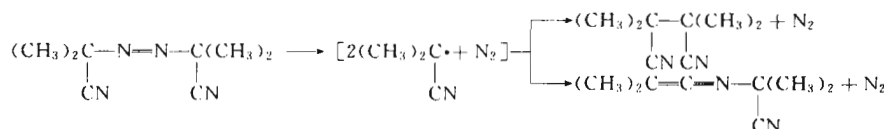
这些反应都使引发剂效率降低,一般不高于0.5。

丙烯腈、苯乙烯等活性较高的单体容易被自由基所引发,自由基参与诱导分解的机会较少,故引发剂效率较高。相反,活性较低的单体,如醋酸乙烯,引发剂效率较低。

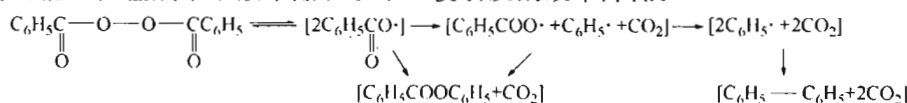
(2) 笼蔽效应伴副反应

引发剂一般浓度很低,引发剂分子处在单体或溶剂的“笼子”中。在笼内分解成的初级自由基,寿命只有 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ s}$,必须及时扩散出笼子,才能引发笼外单体聚合。否则,可能在笼内发生副反应,形成稳定分子,无谓地消耗引发剂。

偶氮二异丁腈在笼子内可能有下列副反应：



过氧化二苯甲酰分解及其副反应更复杂一些，按两步分解，先后形成苯甲酸基和苯基自由基，有可能再反应成苯甲酸苯酯和联苯，使引发剂效率降低。



引发剂效率与单体、溶剂、引发剂、温度、体系粘度等因素有关，波动在 0.1~0.8 之间。AIBN 在不同单体中的 f 参考值见表 3-9。

表 3-9 偶氮二异丁腈在不同单体中的引发剂效率 f

单 体	f	单 体	f
丙烯腈	约 1.00	氯乙烯	0.70~0.77
苯乙烯	约 0.80	甲基丙烯酸甲酯	0.52
醋酸乙烯酯	0.68~0.82		

3.5.5 引发剂的选择

引发剂的选择需从聚合方法和温度、对聚合物性能的影响、储运稳定性等多方面来考虑。首先根据聚合方法选择引发剂种类：本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合选用油溶性引发剂，乳液聚合和水溶液聚合则用水溶性引发剂。过氧类引发剂具有氧化性，易使聚合物着色；偶氮类含有氰基，具有毒性。需考虑这些对聚合物性能的影响。储存时应避免高温或撞击，以防爆炸。

引发剂活性差别很大，应根据聚合温度来选用，示例见表 3-10。

表 3-10 引发剂的温度选用范围

温度范围/℃	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	引 发 剂 举 例
高温(>100)	138~188	异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基
中温(40~100)	110~138	过氧化二苯甲酰、过氧化十二酰、偶氮二异丁腈、过硫酸盐
低温(-10~40)	63~110	氧化-还原引发体系：过硫酸盐-亚硫酸氢钠，异丙苯过氧化氢-亚铁盐，过氧化氢-亚铁盐，过氧化二苯甲酰-二甲基苯胺
超低温(<-30)	<63	过氧化物-烷基金属(三乙基铝、三乙基硼、二乙基铅)，氧-烷基金属

引发剂分解速率常数为 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 2 \sim 200 \text{h}$)。最好选用 $t_{1/2}$ 与聚合时间相当的引发剂。图 3-3 是式 (3-16) 的图像，表示引发剂浓度随时间的衰减情况。在某温度下， $t_{1/2}$ 过大，如 100h，10h 尚残留 80%~90% 未分解，需在后处理中除去。相反，当 $t_{1/2}$ 很小，如 1h，虽可提高前期聚合速率，但 10h 后引发剂残留无几，早就终止了聚合，造成死端聚合。

引发剂和温度是影响聚合速率和分子量的两大因素，应该综合考虑这两个因素的影响。

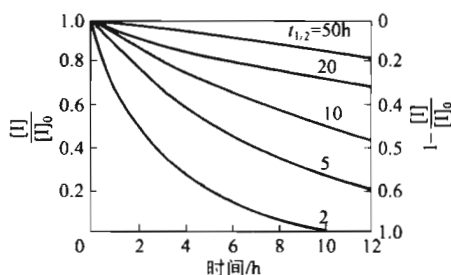


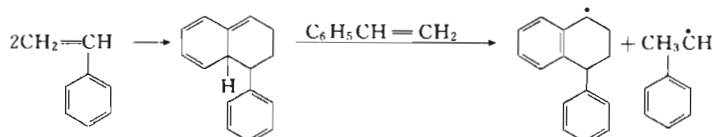
图 3-3 引发剂残留率与时间的关系
(曲线上数字代表半衰期)

3.6 其他引发作用

3.6.1 热引发聚合

有些单体仅靠加热就能聚合,如苯乙烯,这可能与单体活性高有关。单凭热能打开乙烯基单体的双键使成自由基,约需 $210\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上的能量。苯乙烯热引发的机理尚未彻底清楚,存在着双分子和三分子反应或二级和三级引发的争议,并且各有实验作依据。

曾根据苯乙烯的聚合速率与单体浓度的 2.5 次方成正比的实验,推论热引发反应属于三级反应,比较容易接受的机理是:2 分子苯乙烯先经 Diels-Alder 加成形成二聚体,再与 1 分子苯乙烯进行氢原子转移反应,生成 2 个自由基,而后引发单体聚合。



60°C 苯乙烯热聚合速率约 $1.98 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 速率较低。欲使苯乙烯热聚合到达合理的速率,工业上多在 120°C 以上进行,并且另加有半衰期适当的引发剂,与热共同引发。

3.6.2 光引发聚合

在光的激发下,许多烯类单体能够形成自由基而聚合,这称作光引发聚合。光引发聚合的关键是被单体吸收的光能必须大于待分解的 π 键能。

光是电磁波,每一光量子的能量 E 与光的频率 ν 成正比,与波长成反比。

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3-21)$$

式中, h 为普朗克常数 ($6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$); c 为光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$); 一个光子具有的能量为 $1.986 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{cm}/\lambda$, 该值乘以阿伏伽德罗常数 ($6.0225 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$), 即成 1mol 光量子的能量 [$11.96 \text{J} \cdot \text{cm}(\text{mol} \cdot \lambda)^{-1}$], 称为 1Einstein。波长 300nm 的光的能量约 $400\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与键能 ($120 \sim 840\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相当, 大于一般化学反应的活化能。这是光可能引发聚合的依据。

各种烯类单体都有特殊的吸收光区域,一般波长为 $200 \sim 300\text{nm}$, 相当于紫外光区,参见表 3-11。最常用的紫外光源是高压汞灯。石英汞灯波长 $186 \sim 1000\text{nm}$, 经滤光器可以分离出波长适当的光源。

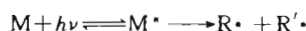
表 3-11 烯类单体的吸收光波长

单 体	波长/nm	单 体	波长/nm
丁二烯	253.7	氯乙烯	280
苯乙烯	250	醋酸乙烯酯	300
甲基丙烯酸甲酯	220		

光引发聚合有光直接引发、光引发剂引发和光敏剂间接引发三种。

(1) 光直接引发

如果选用波长较短的紫外光,其能量大于单体的化学键能,就可能直接引发聚合。单体吸收一定波长的光子后,先形成激发态 M^* , 后再分解成自由基,引发聚合。



例如苯乙烯吸收波长 250nm 的光, 激发后, 就可能发生下列断键反应:



光引发速率与体系吸收的光强度 I_a 成正比。

$$R_i = 2\phi I_a \quad (3-22)$$

式中, ϕ 称作光引发效率, 或称为自由基的量子产率, 表示每吸收 1 个光量子所产生的自由基对数。例如吸收 1 个光量子能使 1 分子单体分解成 1 对 (2 个) 自由基, 则 $\phi=1$ 。一般光引发效率都比较低, 只有 0.01~0.1。

吸收光强 I_a 与入射光强 I_0 有如下关系:

$$I_a = \epsilon I_0 [M] \quad (3-23)$$

式中, ϵ 是单体的摩尔吸光系数, ϵ 愈大, 表示物质吸收光的能力愈强, 愈易被激发。将式(3-23)代入式(3-22), 得

$$R_i = 2\phi\epsilon I_0 [M] \quad (3-24)$$

实际上, 式(3-24) 只适用于极薄的单体层。光透过单体层时, 一部分被吸收, I_0 和 I_a 都随单体层厚度而减弱, 按照 Lambert-Beer 定律有

$$I = I_0 e^{-\epsilon[M]b} \quad (3-25)$$

式中, I 是反应器中距离为 b 处的入射光强。则反应体系的吸收光强应为

$$I_a = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon[M]b}) \quad (3-26)$$

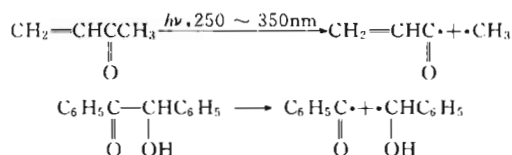
代入式(3-22), 得

$$R_i = 2\phi I_0 (1 - e^{-\epsilon[M]b}) \quad (3-27)$$

比较容易发生直接光引发聚合的单体有丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酸酯等。

(2) 光引发剂引发

光引发剂吸收光后, 分解成自由基而后引发烯类单体聚合。许多热分解引发剂, 如 AIBN、BPO 等, 也是光引发剂, AIBN 易被波长 400~345nm 的光激发而分解, 而过氧化物的光分解波长 ($<320\text{nm}$) 较短。有些非热引发剂也是有效的光引发剂, 多数是含羰基的化合物, 如甲基乙烯基酮和安息香, 按下式分解成自由基, 而后引发单体聚合。



(3) 光敏剂间接引发

光敏剂, 如二苯甲酮和荧光素、曙红等染料, 吸收光能后, 将光能传递给单体或引发剂, 而后引发聚合。

几种不同引发机理下苯乙烯聚合速率的比较如图 3-4 所示。由图可见, 用 AIBN 光引发剂聚合最快, 纯热聚合最慢。应用光引发剂或间接光敏剂 (浓度为 $[S]$) 时, 引发速率可仿照式(3-24) 和式(3-27) 计算, 只要用 $[S]$ 来替代单体浓度 $[M]$ 即可。

光引发的研究工作颇为活跃, 这是因为: ①光强易准确测量, 在短时间内 (百分之几秒) 自由基能随光源及时生灭, 实验结果重现性好, 光聚合常用于聚合动力学研究, 测定增长和终止速率常数; ②光引发聚合活化能低 ($20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 可在室温或较低温度下聚合。

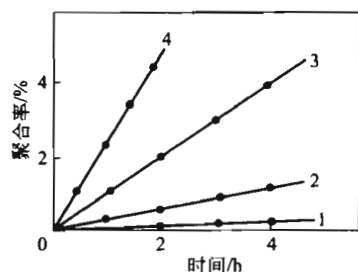


图 3-4 苯乙烯聚合速率的比较

1—热聚合；2—光聚合（300~360nm）；
3—AIBN 热引发；4—AIBN 光引发（360nm）

感光树脂在印刷版和集成电路上的应用就是成功的例子。

3.6.3 辐射引发聚合

以高能辐射线来引发的聚合，称作辐射引发聚合。

辐射线有以下几种：

- ① γ 射线 波长为 $0.05 \sim 0.0001 \text{ nm}$ 的电磁波；
- ② X 射线 波长为 $10 \sim 0.01 \text{ nm}$ 的电磁波；
- ③ β 射线 电子流；
- ④ α 射线 快速氦核流；
- ⑤ 中子射线 质量和质子相同但不带电的粒子流。

其中以 γ 射线的能量最大，钴-60 (^{60}Co) γ 射线的

能量为 $1.17 \sim 1.33 \text{ MeV}^{\bullet} [(1.13 \sim 1.28) \times 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ，穿透力强，可使反应均匀，而且操作容易，因此应用颇广。

辐射线比起几个电子伏特 (eV) 的光能要大得多，常以百万 (10^6 ，兆) 电子伏特计。共价键的键能为 $2.5 \sim 4 \text{ eV}$ ，而有机化合物的电离能为 $9 \sim 11 \text{ eV}$ ，因此吸收了辐射线能量的分子，不再局限于激发，而且可能电离。体系中的单体和溶剂都有可能吸收辐射能而分解成自由基。

辐射对物质的初级作用是电离，逸出 1 个电子后，将产生 1 个阳离子自由基。



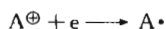
符号 $\xrightarrow{\text{辐射}}$ 表示辐射吸收的初级作用。阳离子自由基不稳定，可离解成阳离子和自由基。



上述两步反应也可能在同步内发生：



如逸出的电子能量不足，被阳离子吸回，生成 1 个自由基，结果是生成 2 个自由基。



如果逸出的电子能量较高，则可能被中性分子捕捉，生成阴离子自由基，或离解成阴离子和自由基。



离解前也可能发生电中和，产生激发态分子。如果吸收能量不足，初级作用不足以使分子电离，而只发生电子跃迁，也可使分子处于激发态。辐射激发态分子和光激发分子的活性一样，在猝灭前可发生几种反应，例如：分解成自由基，产生所谓“热自由基”；离解成稳定产物；与另一分子反应，生成稳定产物。激发态分子也可能放出光或热而失活。

可见辐射引发反应复杂，单体经辐照后，可产生自由基、阴离子、阳离子。烯类单体辐射聚合一般属于自由基机理。但有些乙烯基和二烯类单体在低温下辐射溶液聚合或辐射固相聚合时，可能属于离子型机理。辐射还可能引起聚合物的降解和交联。

不同来源的辐射线对聚合物或单体的效应都相似。效应的大小主要决定于辐射剂量和剂量率（辐射强度）。每克物质吸收 10^{-5} J 的能量作为辐射吸收剂量的单位，以 rad ($=100 \text{ erg}^{\bullet}$ ·

● eV 表示电子伏特， $1 \text{ eV} \approx 1.602177 \times 10^{-19} \text{ J}$ ；后同。

● erg 表示尔格，是能量单位， $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ ；后同。

$\text{g}^{-1} = 6.25 \times 10^{13} \text{eV} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示。剂量率则是单位时间内的剂量。

辐射聚合所需的剂量随单体而异, 为 $10^5 \sim 10^6 \text{rad}$ 。一些单体辐射聚合速率见表 3-12。从表中可以看出, 醋酸乙烯酯最活泼。

表 3-12 乙烯基单体的辐射聚合 (10^3rad/min , 20°C)

单 体	聚合速率 /($\% \cdot \text{h}^{-1}$)	聚合率 /($\% \cdot \text{rad}^{-1}$)	单 体	聚合速率 /($\% \cdot \text{h}^{-1}$)	聚合率 /($\% \cdot \text{rad}^{-1}$)
丁二烯	0.01	0.2	丙烯腈	9.5	160
苯乙烯	0.2	3	氯乙烯	15	250
甲基丙烯酸甲酯	4	67	丙烯酸甲酯	18	300
丙烯酰胺	6	100	醋酸乙烯酯	27	450

在辐射化学中, 常用 G 值来表示能量产率, 即辐射化学效应的效率。 G 值代表每吸收 100eV 能量所引起化学变化的分子数目, 用 γ 射线激发单体成自由基时, 则用 G_{γ}^R 表示。表 3-13 比较了两种单体的 G 值。可以看出, 以相同辐射剂量引发单体, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 产生的自由基数比苯乙烯大 16 倍。各种有机化合物的 G^R 值并不相同, 与分子结构的关系还只有定性的描述。

表 3-13 苯乙烯和 MMA 辐射聚合的 G 值

单 体	$G_{\gamma}^R(25^\circ\text{C})$	$G_{\gamma}^R(15^\circ\text{C})$	$G_p^R(30.5^\circ\text{C})$
苯乙烯(S)	2.08	1.6	0.22
MMA	36.0	27.6	3.14
G_S^R/G_{MMA}^R	1 : 17.3	1 : 16.9	1 : 14.3

辐射聚合与光引发聚合都可在较低温度下进行, 温度对聚合速率和分子量的影响较小, 聚合物中无引发剂残基。辐射聚合的另一特点是吸收无选择性, 穿透力强, 可以进行固相聚合。

3.6.4 等离子体引发聚合

等离子体是部分电离的气体, 由电子、离子 (正、负离子数相等)、自由基, 以及原子、分子等高能中性粒子组成。等离子体可以与气、液、固态并列, 称作物质第四态。

自然界中广泛存在着等离子体, 太阳和地球的电离层都由等离子体组成, 电车拖履火花、火焰、闪电、核爆炸、强烈辐射等都会产生等离子体。等离子体也可人工产生, 高温、强电磁场、低气压是产生等离子体的基本条件。

等离子体可以粗分为高温 (热) 和低温两类。用于有机反应的是低温等离子体, 多由 13.56MHz 射频低气压辉光放电产生, 其能量为 $2 \sim 5\text{eV}$, 恰好与有机化合物的键能 ($2.5 \sim 5\text{eV}$) 相当。

等离子体可能引起三类反应: 直接引发聚合、非传统聚合以及高分子化学反应。

(1) 等离子体引发聚合 (plasma-initiated polymerization)

等离子体可以直接引发烯类单体进行自由基聚合, 或使杂环开环聚合, 与传统聚合机理相同, 有明确的基元反应和确定的结构单元。但其特征是在气相中引发, 在液、固凝聚态 (尤其在表面) 中增长和终止, 对自由基有包埋作用, 类似沉淀聚合。例如将 MMA 置于直径 0.8cm 的玻璃封管内, 经 50W 等离子体辐照 60s , 可得质均分子量 3×10^7 的线形聚合物。经等离子体辐照几分钟至十几分钟后, 存放几天至十几天后, 仍能继续聚合, 获得高分

子量聚合物。这比 γ 射线、 β 射线或高能电子束辐照形成的聚合物分子量要高一个数量级。

等离子体引发聚合有许多应用：①酶的固定化，如含酶的乙烯基单体水溶液聚合；②水溶性嵌段共聚物（如丙烯酰胺-甲基丙烯酸嵌段共聚物）的合成；③杂环的开环聚合，如三聚甲醛结晶、八甲基环硅氧烷或六氯环三磷氮可开环聚合成相应聚合物。

(2) 等离子体非传统聚合——等离子体态聚合 (plasma-state polymerization)

经高能态的等离子体作用，饱和烷烃（如甲烷、乙烷）和环烃（如苯、环己烷）乃至所有有机化合物，包括很稳定的六甲基二硅氧烷 $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3]$ 和 $(CF_3-CH_3, CF_3-CF_2H, CF_3-CF_2H)$ 等饱和氟化合物，都可能解离、重排、再结合成高分子化合物，往往交联。这样形成高分子的过程并不能用传统聚合的基元反应和结构单元来描述。

应用这类反应可在基板上制备薄膜。反应物在气相中解离成自由基，也可与气态物质再结合成较大自由基，然后沉淀在基板上，与吸附的反应物再结合成高分子。产物可以是油状、薄膜或粉状。如放电功率得当，可以成膜，包括氟硅膜，用作分离膜。

(3) 等离子体高分子化学反应和表面处理

高能态的等离子体粒子轰击高分子表面，使链断裂，产生长寿自由基（可达10天），而后发生交联、化学反应、刻蚀等，进行表面处理改性。例如：以聚乙烯、聚丙烯、聚酯或聚四氟乙烯为基材，经在电场中加速的Ar、He等离子体处理，可使表面刻蚀和粗面化，提高粘接性；用 O_2 、 N_2 、He、Ar、 H_2 等离子体处理，与空气接触，引入 $-COOH$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等极性基团，提高亲水性；再经化学反应，还可引入目标基团；以 NF_3 、 BF_3 、 SiF_4 等离子体处理，可使表面氟化，提高防水-防油性和光学特性；经氦、氧、氢等离子体预处理，再与丙烯酰胺、丙烯酸等接枝聚合，改善抗静电性和吸湿性。

3.6.5 微波引发聚合

微波是频率为 $3 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$ MHz（相当于波长为1m~1mm）的电磁波，属于无线电中波长最短的波段，亦称超高频。微波最常用的频率为 (2450 ± 50) MHz（相当于波长120mm），进入分米波段，该频率与化学基团的旋转振动频率接近，可以活化基团，促进化学反应。

微波具有热效应和非热效应双重作用。热效应是交变电场中介质的偶极子诱导转动滞后于频率变化而产生的，因分子转动摩擦而内加热，加热速度快，受热均匀。在分子领域中，微波热效应曾用于橡胶硫化和环氧树脂固化，缩短硫化或固化时间。

微波可以加速化学反应，使聚合速率提高十到千倍不等。这不局限于热效应的影响，非热效应（电特性）起着更重要的作用。在微波作用下，苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯类、丙烯酸、丙烯酰胺，甚至马来酸酐都曾（共）聚合成功，也可用于接枝共聚。无引发剂时，可激发聚合；有引发剂时，则加速聚合，还可以降低引发剂浓度和/或聚合温度。

微波辐照可使碱性酚醛树脂的合成时间缩短至8~10min，还可使涤纶聚酯和聚酰胺-66进行固相聚合。微波所激发的等离子体也可用于聚合物表面或涂层改性。

3.7 聚合速率

3.7.1 概述

聚合速率和分子量是聚合动力学的主要研究内容。研究目的在于机理的探明和优化工艺

条件的设定。应该严格区别微观聚合历程和宏观聚合过程。自由基聚合微观历程在 $10^{-1} \sim 10\text{s}$ 内就可完成, 而宏观聚合过程则可长达几小时到几十小时。

转化率-时间实验值是聚合速率的基础数据。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等本体聚合的转化率-时间曲线多呈 S 形, 可分成诱导期和聚合初期、中期、后期等阶段, 如图 3-5 所示。

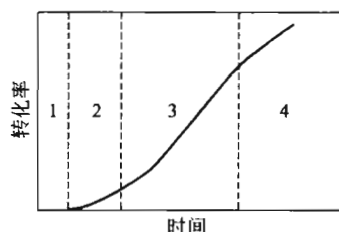


图 3-5 转化率-时间曲线

1—诱导期；2—初期；3—中期；4—后期

在诱导期, 初级自由基被阻聚杂质所终止, 无聚合物产生, 聚合速率为零。机理研究时, 要尽可能除净阻聚杂质, 消除诱导期。诱导期过后, 单体开始正常聚合。转化率 $5\% \sim 10\%$ 以下为聚合初期, 微观聚合动力学和机理研究多在这个阶段进行。

转化率 $10\% \sim 20\%$ 以后, 开始出现自动加速现象, 有时会延续到 $50\% \sim 70\%$ 转化率。这一阶段可称为中期。此后, 受玻璃化效应影响, 聚合速率逐渐转慢, 进入后期。不同时期显示出各不相同的聚合速率特征, 这源于不同机理和因素, 应加以注意。

3.7.2 微观聚合动力学研究方法

聚合动力学主要是研究速率、分子量与引发剂浓度、单体浓度、温度间的定量关系。

聚合速率常以单位时间内单体消耗量或聚合物生成量表示, 但最基础的实验数据却是转化率-时间数据, 其测定方法有直接和间接两类。

属于直接法的有称量法, 其测定原理是在聚合过程中定期取样, 聚合物经分离、洗涤、干燥、称重, 再计算转化率。

间接法的原理是测定聚合过程中比体积 (单位质量的体积)、粘度、折射率、介电常数、吸收光谱等物性的变化, 以直接法为参比标准, 间接求取转化率。其中最常用的是比体积——膨胀计法。

膨胀计法的测定原理是利用聚合过程的体积收缩与转化率的线性关系。100% 转化时的体积变化率 K 可由单体比体积 V_m 和聚合物比体积 V_p 按下式求得:

$$K = \frac{V_m - V_p}{V_m} \times 100\% \quad (3-28)$$

转化率 $C(\%)$ 与聚合时的体积收缩率 $\Delta V/V_0$ 呈线性关系, 因此

$$C = \frac{1}{K} \times \frac{\Delta V}{V_0} \quad (3-29)$$

式中, ΔV 为体积收缩值; V_0 为原始体积。重要单体的 K 值见表 3-14。

膨胀计由两部分组成: 下部是 $5 \sim 10\text{mL}$ 的聚合反应器, 上部是带刻度的毛细管。将溶

表 3-14 单体和聚合物的密度 (25°C) 及体积变化率 K

单 体	单体密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	聚合物密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$K/\%$	单 体	单体密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	聚合物密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$K/\%$
氯乙烯	0.919	1.406	34.4	醋酸乙烯酯	0.934	1.291	21.6 ^①
丙烯腈	0.800	1.17	31.0	甲基丙烯酸甲酯	0.940	1.179	20.6
偏二氯乙烯	1.213	1.71	28.6 ^①	苯乙烯	0.905	1.062	14.5
甲基丙烯腈	0.800	1.10	27.0	丁二烯	0.6276	0.906	44.4 ^①
丙烯酸甲酯	0.952	1.223	22.1	异戊二烯	0.6805	0.906	33.2 ^②

① 20°C 所测值。

有引发剂的单体充满膨胀计至一定刻度，在恒温浴中聚合。记录聚合过程中毛细管刻度的下降值和体积变化，换算成转化率，再绘成转化率-时间曲线，由斜率求取速率及其变化。

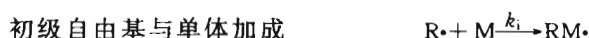
3.7.3 自由基聚合微观动力学

根据机理，可以推导出聚合动力学方程。相反，动力学方程确立以后，经过实验考核，可以验证机理的准确性。自由基聚合中链引发、链增长、链终止三步基元反应对总聚合速率都有贡献。研究动力学时，考虑链转移只使分子量降低，并不影响速率，故暂忽略。

根据自由基聚合机理和质量作用定律，可以写出各基元反应的速率方程。

(1) 链引发速率

链引发由下列两步反应串联而成：



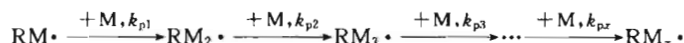
引发剂分解是慢反应，控制着引发反应。1 分子引发剂分解成 2 个初级自由基，理应产生 2 个单体自由基，引发速率式应该是 $R_i = 2k_d[\text{I}]$ 。但由于诱导分解和笼蔽效应伴副反应消耗了部分引发剂，因此需引入引发剂效率 f 。加上一般链引发速率与单体浓度无关的条件，则链引发速率方程可写成下式：

$$R_i = 2fk_d[\text{I}] \quad (3-30)$$

以上诸式中，I、M、R、 k 分别代表引发剂、单体、初级自由基、速率常数， $[\]$ 、下标 d 和 i 则分别代表浓度、分解和引发。

(2) 链增长速率

链增长是单体自由基连续加聚大量单体的链式反应：



处理自由基聚合动力学时，作等活性假定，即链自由基的活性与链长基本无关，或各步增长反应的速率常数相等，即 $k_{p1} = k_{p2} = k_{p3} = \dots = k_{px} = k_p$ 。令 $[\text{M}\cdot]$ 代表大小不等的自由基浓度 $[\text{RM}\cdot]$ 、 $[\text{RM}_2\cdot]$ 、 $[\text{RM}_3\cdot]$ 、 \dots 、 $[\text{RM}_x\cdot]$ 的总和，则链增长速率方程可写成

$$R_p \equiv -\left(\frac{d[\text{M}]}{dt}\right)_p = k_p[\text{M}]\Sigma[\text{RM}_x\cdot] = k_p[\text{M}][\text{M}\cdot] \quad (3-31)$$

(3) 链终止速率

链终止速率以自由基消失速率表示，链终止反应及其速率方程可写成下式。



$$\text{终止总速率} \quad R_t \equiv -\frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2k_t[\text{M}\cdot]^2 \quad (3-32)$$

以上诸式中，下标 p 、 t 、 tc 、 td 分别代表链增长、链终止、偶合终止和歧化终止。

式(3-32)中系数 2 代表终止反应将同时消失 2 个自由基，这是美国的习惯用法，说不出一定的理由。欧洲大陆的习惯并无系数 2。两者换算时须注意 $2k_t(\text{美}) = k_t'(\text{欧})$ 。

在链增长和链终止的速率方程中都出现自由基浓度 $[\text{M}\cdot]$ 因子。自由基活泼，寿命很短，浓度极低，测定困难。可作“稳态”假定，设法消去 $[\text{M}\cdot]$ 。经过一段聚合时间，引发速率与终止速率相等 ($R_i = R_t$)，构成动平衡，自由基浓度不变。由式(3-32)可解出 $[\text{M}\cdot]$ 。

$$[M\cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (3-33)$$

聚合速率可以由单体消耗速率表示。假定高分子聚合度很大，用于引发的单体远少于增长所消耗的单体，因此，聚合总速率就等于链增长速率。

$$R \equiv -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p$$

将稳态时的自由基浓度 [式(3-33)] 代入式(3-31)，即得总聚合速率的普适方程。

$$R \approx R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (3-34)$$

用引发剂引发时，将式(3-30)的 R_i 关系代入式(3-34)，则得

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (3-35)$$

式(3-35)就是引发剂引发的自由基聚合微观动力学方程，表明聚合速率与引发剂浓度的平方根、单体浓度的一次方成正比。这一结论得到一些实验的证实。

图 3-6 是甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和苯乙烯 (St) 聚合速率与引发剂浓度的关系图， $\lg R_p$ 与 $\lg [I]^{1/2}$ 呈线性关系，斜率为 1，表明 R_p 与 $[I]^{1/2}$ 成正比。苯乙烯在较低引发剂浓度下聚合时，对 $1/2$ 次方的关系略有偏离，这可能是伴有热引发的关系。图 3-7 表明甲基丙烯酸甲酯聚合初期速率 $\lg R_p$ 与单体浓度 $\lg [M]$ 呈线性关系，斜率为 1，表明对单体呈一级反应。

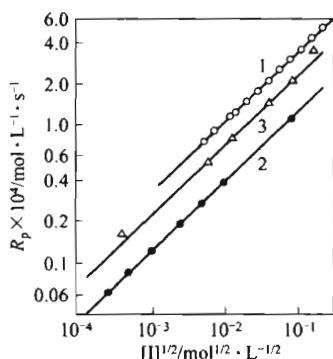


图 3-6 聚合速率与引发剂浓度的关系

1—MMA, AIBN, 50°C; 2—MMA, BPO, 50°C; 3—St, BPO, 60°C

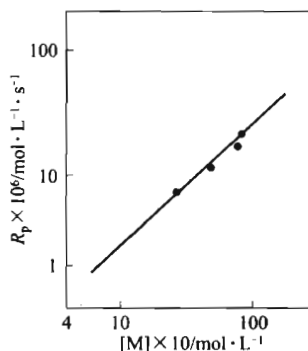


图 3-7 甲基丙烯酸甲酯聚合初速与单体浓度的关系

在低转化率 ($<5\%$) 下聚合，各速率常数恒定；采用低活性引发剂时，短期内浓度变化不大，近于常数；考虑引发剂效率与单体浓度无关。在这些条件下，将式(3-35)积分，得

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} t \quad (3-36)$$

如 $\ln [M]_0/[M] - t$ 呈线性关系，也表明聚合速率与单体浓度呈一级反应。

推导上述微观聚合动力学方程时，作了 4 个基本假定：链转移反应无影响、等活性、聚合度很大、稳态等。低转化率的聚合实验数据能够较好地符合理论推导结果，说明假定可信，机理可靠；在转化率稍高的条件下，将偏离上述机理和动力学行为。

在某些情况下，如引发剂效率较低、单体参与引发剂分解、初级自由基与单体的反应速

率与引发剂分解速率相当等, 则单体浓度对链引发速率有影响, 引发速率方程变为

$$R_i = 2fk_d[I][M] \quad (3-37)$$

将式(3-37)代入式(3-34), 得如下聚合速率方程:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (3-38)$$

式(3-38)表明, 聚合速率与单体浓度的 1.5 次方成正比。

3.7.4 不同引发机理下的聚合速率方程

式(3-34)是聚合速率普适方程, 代入各种引发速率式, 即得相应速率方程(见表 3-15)。

表 3-15 自由基聚合的引发速率和聚合速率方程

引发方式	引发速率 R_i	聚合速率 R_p
引发剂引发	$2fk_d[I]$	$k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$
	$2fk_d[I][M]$	$k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]^{3/2}$
热引发	$k_i[M]^2$	$k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M]^2$
	$k_i[M]^3$	$k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M]^{5/2}$
直接光引发	$2\phi\epsilon I_0[M]$	$k_p \left(\frac{\phi\epsilon I_0}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2}$
	$2\phi I_0(1 - e^{-\epsilon[M]b})$	$k_p[M] \left\{ \frac{\phi I_0[1 - \exp(-\epsilon[M]b)]}{k_t} \right\}^{1/2}$
光敏引发剂引发或光敏剂间接引发	$2\phi\epsilon I_0[S]$	$k_p[M] \left(\frac{\phi\epsilon I_0[S]}{k_t} \right)^{1/2}$
	$2\phi I_0(1 - e^{-\epsilon[S]b})$	$k_p[M] \left\{ \frac{\phi I_0[1 - \exp(-\epsilon[S]b)]}{k_t} \right\}^{1/2}$

3.7.5 自由基聚合基元反应速率常数

聚合速率式[式(3-36)]含有各基元反应的速率常数 $k_p(fk_d/k_t)^{1/2}$, 其中 k_d 和 f 可以单独测定, 因此可分离出 $k_p/k_t^{1/2}$ 综合值。结合有关实验, 就可以进一步求得 k_p 和 k_t 的绝对值。几种常见单体的链增长和链终止速率常数及活化能可参见表 3-16。

自由基聚合动力学参数波动范围可总结如表 3-17。

表 3-16 常用单体的链增长和链终止速率常数及活化能

单 体	$k_p/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		E_p /kJ·mol ⁻¹	$A_p/10^7$	$k_t/(10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		E_p /kJ·mol ⁻¹	$A_t/10^9$
	30℃	60℃			30℃	60℃		
氯乙烯		12300	15.5	0.33		2300	17.6	600
醋酸乙烯酯	1240	3700	30.5	24	3.1	7.4	21.8	210
丙烯腈		1960	16.3			78.2	15.5	
丙烯酸甲酯	720	2090	约 30	约 10	0.22	0.47	约 20.9	约 15
甲基丙烯酸甲酯	143	367	26.4	0.51	0.61	0.93	11.7	0.7
苯乙烯	55	176	32.6	2.2	2.5	3.6	10.0	1.3
苯乙烯		145	30.5	0.45		2.9	7.9	0.058
丁二烯		100	38.9	12				
异戊二烯		50	41.0	12				

表 3-17 自由基聚合动力学参数

动力学参数	单 位	范 围	甲基丙烯酸酯光聚合
R_i	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-10}$	8.75×10^{-9}
k_d	s^{-1}	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	
$[I]$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	3.97×10^{-2}
$[M\cdot]_s$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-7} \sim 10^{-9}$	2.30×10^{-8}
R_p	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	3.65×10^{-6}
$[M]$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10 \sim 10^{-1}$	0.2
k_p	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \sim 10^4$	7.96×10^2
R_t	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-10}$	8.73×10^{-9}
k_t	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \sim 10^8$	8.25×10^6
τ	s	$10^{-1} \sim 10$	2.62
k_p/k_t		$10^{-4} \sim 10^{-6}$	9.64×10^{-5}
$k_p/k_t^{1/2}$	$\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	$10^0 \sim 10^{-2}$	2.77×10^{-1}

由表 3-17 中 k_d 、 $[I]$ 值, 取 $f=0.6 \sim 0.8$, 计算得链引发速率 $R_i=10^{-9 \pm 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。另由 k_p 、 $[M\cdot]$ 值和 $[M]=1 \sim 10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求得链增长速率 $R_p \approx 10^{-5 \pm 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 可见链增长速率远大于链引发速率, 因此聚合速率由链引发速率来控制。虽然链终止速率常数 ($10^7 \pm 1 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 比链增长速率常数要大 3~5 个数量级, 但单体浓度 ($0.1 \sim 10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 远大于自由基浓度 ($10^{-8 \pm 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 因此链增长速率 ($10^{-5 \pm 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 要比链终止速率 ($10^{-9 \pm 1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 大 3~5 个数量级。这样, 才能形成高聚合度的聚合物。

3.7.6 温度对聚合速率的影响

一般来说, 升高温度将加速引发剂分解, 从而提高聚合速率。还可以从聚合速率常数 k 与温度关系的 Arrhenius 式作进一步定量剖析。

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3-39)$$

由式(3-35)可知 (总) 聚合速率常数 k 与各基元反应速率常数有如下关系:

$$k = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3-40)$$

综合式(3-39)、式(3-40) 以及各基元反应的速率常数的 Arrhenius 式关系, 可得如下式所示的总活化能与基元反应活化能的关系:

$$E = (E_p - \frac{E_i}{2}) + \frac{E_d}{2} \quad (3-41)$$

选取 $E_p=29 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_i=17 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_d=125 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为例, 则 $E=83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。总活化能为正值, 从式(3-39) 可以看出, 温度升高, 将使聚合速率 (常数) 增大。温度从 50°C 升高到 60°C , 聚合速率将增为 2.5 倍。

降低 E 值, 则可提高聚合速率。在总活化能中, E_d 占主导地位。如果选用 $E_d=105 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的高活性引发剂 (如过氧化二碳酸酯), E 值将降为 $73 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合将显著加速, 比升高温度更有效。因此, 引发剂的选择在自由基聚合中占着重要的地位。

热引发聚合活化能为 $80 \sim 96 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与引发剂引发时相当或稍大, 温度对聚合速率的影响很大。而光和辐射引发聚合时, 无 E_d 项, 聚合活化能很低, 约 $20 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度对聚合速率的影响较小, 甚至在较低的温度 (0°C) 下也能聚合。

3.7.7 凝胶效应和宏观聚合动力学

前面介绍了低转化的微观聚合动力学。随着聚合的进行, 单体和引发剂浓度均有所降低, 聚合速率理应减慢, 但许多单体聚合至 10% 转化率后, 却出现明显的自动加速现象。

现以甲基丙烯酸甲酯本体聚合和在苯溶液中的聚合过程（如图 3-8 所示）为例来说明这一现象。40%浓度以下 MMA 溶液聚合时，尚未显现出自动加速现象；60%以上才出现加速。MMA 本体聚合时，10%转化率以下，体系从易流动的液体渐变成粘滞糖浆状，加速现象尚不明显；转化率 10%~50%，体系从粘滞液体很快就转变成半固体状，加速显著。以后，仍以较高的速率聚合，但逐渐转慢，直至 70%~80%转化率。最后，速率慢到近于终止。

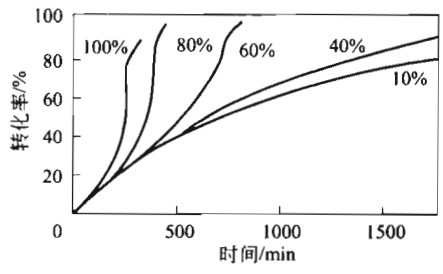


图 3-8 甲基丙烯酸甲酯聚合转化率-时间曲线
 引发剂为 BPO，溶剂为苯，温度为 50℃；
 曲线上数字为单体浓度

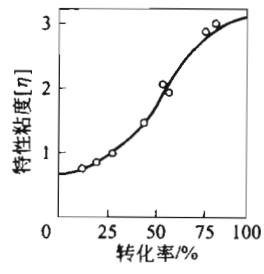


图 3-9 甲基丙烯酸甲酯本体聚合的特性粘度-转化率关系

自动加速现象主要是体系粘度增加所引起的，因此又称为凝胶效应。加速的原因可以由链终止受扩散控制来解释。

链自由基的双基终止过程可分为三步：链自由基质心的平移；链段重排，使活性中心靠近；双基化学反应而终止。其中链段重排是控制步骤，体系粘度是影响的主要因素。体系粘度随转化率提高后，链段重排受到阻碍，活性端基甚至可能被包埋，双基终止困难，链终止速率常数 k_t 下降（见表 3-18），自由基寿命延长；40%~50%转化率时， k_t 可降低上百倍。但这一转化率下，体系粘度还不足以妨碍单体扩散，链增长速率常数 k_p 变动还不大，从而使 $k_p/k_t^{1/2}$ 增加了近 7~8 倍，导致加速显著。分子量也同时迅速增加，如图 3-9 所示。

转化率 50%以后继续聚合，粘度大到单体活动也受扩散控制， k_p 开始变小。当 $k_p/k_t^{1/2}$ 综合值下降时，聚合速率也随着降低，最后聚合停止。例如 MMA 本体聚合时，25℃时最终转化率约 80%，85℃时则为 97%。该温度就相当于体系的玻璃化温度，单体和链段都受到冻结，聚合暂停。利用这一特点，可以在聚合后期再升温“解冻”，使聚合继续完全。

从表 3-18 可见，22.5℃时 MMA 本体聚合，转化率从 0 增至 80%过程中， k_p 降低近 400 倍， k_t 则降低 10^5 倍，自由基寿命从 1s 增至 200s，可见粘度的影响甚大。

表 3-18 转化率对甲基丙烯酸甲酯聚合速率常数的影响 (22.5℃)

转化率/%	速率/%·h ⁻¹	自由基寿命 τ/s	$k_p/L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_t/10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_p/k_t^{1/2}/10^{-2}$ $L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$
0	3.5	0.89	384	442	5.76
10	2.7	1.14	134	273	4.59
20	6.0	2.21	267	72.6	8.81
30	15.4	5.0	303	14.2	25.5
40	23.4	6.3	368	8.93	38.9
50	24.5	9.4	258	4.03	40.6
60	20.0	26.7	74	0.498	33.2
70	13.1	79.3	16	0.0564	21.3
80	2.8	216	1	0.0076	3.59

单体种类和溶剂性质对凝胶效应都有影响。苯乙烯本体聚合至 50% 转化率时, 自动加速尚不明显。不良溶剂将使大分子卷曲, 不利于链段重排, 将加重凝胶效应。对于 MMA, 苯是良溶剂, 醋酸戊酯是劣溶剂, 庚烷是沉淀剂, 在其中聚合的动力学行为有差异。

沉淀聚合、乳液聚合、气相聚合、交联聚合、固相聚合等对链自由基都有包埋作用, 加速效应更加显著。

伴有凝胶效应的聚合已经偏离了微观动力学行为, 属于宏观范畴, 速率方程的处理比较复杂, 多含有经验关联成分。在不良溶剂或非溶剂中聚合, 可能兼有单基终止和双基终止, 对引发剂浓度的反应级数介于 0.5~1 之间, 动力学方程可描述如下式:

$$R_p = A[I]^{1/2} + B[I] \quad (3-42)$$

完全单基终止就成为极限情况, $R_p = B[I]$ 。更广泛的情况则用如下经验式:

$$R_p = K[I]^n[M]^m \quad (3-43)$$

式中, $n=0.5\sim1$, $m=1\sim1.5$ 。还有其他形式的关联式。

3.7.8 转化率-时间曲线类型

自由基聚合速率可考虑由两部分组成: ①正常速率, 随单体浓度降低而逐渐减小; ②因凝胶效应而自动加速。两者叠加情况不同, 就形成三类转化率-时间曲线, 如图 3-10 所示。

(1) S 形聚合 采用低活性引发剂, 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯等聚合时, 初期慢, 表示正常速率; 中期加速, 是凝胶效应超过正常速率的结果; 后期转慢, 玻璃化效应产生影响, 凝胶效应和正常聚合都在减慢。

(2) 匀速聚合 如引发剂的半衰期选用得当, 可使正常聚合减速部分与自动加速部分互补, 达到匀速。例如选用 $t_{1/2}=2h$ 的引发剂, 氯乙烯可望接近匀速聚合, 这更有利于传热和温度控制。

(3) 前快后慢的聚合 采用活性过高的引发剂, 聚合早期就有高的速率。稍后, 残留引发剂过少, 凝胶效应不足以弥补正常聚合速率部分, 致使速率转慢, 过早地终止了聚合, 成了所谓“死端聚合”。如补加一些中、低活性引发剂, 则可使聚合继续。

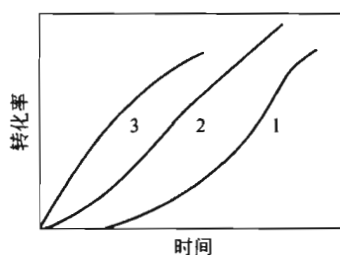


图 3-10 转化率-时间曲线
1—S 形; 2—匀速; 3—前快后慢

3.8 动力学链长和聚合度

聚合度是表征聚合物的重要参数。影响聚合速率的诸因素, 如引发剂浓度、温度等, 也同时影响着聚合度, 但影响方向却往往相反。

在聚合动力学研究中, 常将一个活性种从引发开始到链终止所消耗的单体分子数定义为动力学链长 ν , 无链转移时, 相当于每一链自由基所连接的单体单元数, 可由链增长速率和链引发速率之比求得。稳态时, 链引发速率等于链终止速率, 因此动力学链长的定义表达式为

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\cdot]} \quad (3-44)$$

由链增长速率方程式 $R_p = k_p[M][M\cdot]$ 解出 $[M\cdot]$, 代入式(3-44), 得 ν - R_p 关系式。

$$\nu = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_t R_p} \quad (3-45)$$

如将稳态时的自由基浓度 [式(3-33)] 代入式(3-44), 则得 νR_i 关系式。

$$\nu = \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{R_i^{1/2}} \quad (3-46)$$

引发剂引发时, 引发速率 $R_i = 2fk_d[I]$, 则

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (3-47)$$

式(3-44)~式(3-47) 是动力学链长的多种表达式。式(3-47) 表明, 动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比。由此看来, 增加引发剂浓度来提高聚合速率的措施, 往往使聚合度降低。

聚合物平均聚合度 \bar{X}_n 和动力学链长的关系与终止方式有关: 偶合终止, $\bar{X}_n = 2\nu$; 歧化终止, $\bar{X}_n = \nu$; 兼有两种终止方式, 则 $\nu < \bar{X}_n < 2\nu$, 可按下式计算。

表 3-19 引发速率与动力学链长

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{tc}/2 + R_{td}} = \frac{\nu}{C/2 + D} \quad (3-48)$$

式中, C 、 D 分别代表偶合终止和歧化终止的分数。

将热引发和光引发速率式代入式(3-46), 可得相应的动力学链长方程, 见表 3-19。

升温使速率增加, 却使聚合度降低。参照式(3-40), $k' = k_p/(k_d k_t)^{1/2}$ 是表征动力学链长或聚合度的综合常数。应用 Arrhenius 式

$$k' = A' e^{-E/RT} \quad (3-49)$$

仿照综合速率常数作相似处理, 得

$$E' = (E_p - \frac{E_t}{2}) - \frac{E_d}{2} \quad (3-50)$$

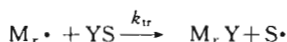
E' 是影响聚合度的综合活化能。取 $E_p = 29\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_t = 17\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_d = 125\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $E' = -42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果, 式(3-49) 中的指数是正值, 这表明温度升高, 聚合度将降低。

热引发聚合时温度对聚合度的影响, 与引发剂引发时相似。光引发和辐射引发时, E 是很小的正值, 表明温度对聚合度和速率的影响甚微。

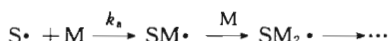
3.9 链转移反应和聚合度

在自由基聚合中, 除了链引发、链增长、链终止基元反应外, 往往伴有链转移反应。

所谓链转移是链自由基 $M_x \cdot$ 夺取另一分子 YS 中结合得较弱的原子 Y (如氢、卤原子) 而终止, 而 YS 失去 Y 后则成为新自由基 $S \cdot$, 类似活性种在转移, 转移速率常数为 k_{tr} 。



如果新自由基有足够的活性, 就可能再引发单体聚合, 再引发速率常数为 k_a 。



链转移结果, 聚合度降低。如果新生的自由基活性不减, 则聚合速率不变; 如果新自由基活性减弱, 则出现缓聚现象, 极端的情况成为阻聚。链转移和链增长是一对竞争反应, 竞争结果与两速率常数有关。链转移对聚合速率和聚合度的影响有多种情况, 见表 3-20。

表 3-20 链转移对聚合速率和聚合度的影响

情况	链转移、链增长、再引发相对速率常数	作用名称	聚合速率	分子量
1	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a \approx k_p$	正常链转移	不变	减小
2	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a \approx k_p$	调节聚合	不变	减小甚多
3	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a < k_p$	缓聚	减小	减小
4	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a < k_p$	衰减链转移	减小甚多	减小甚多
5	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a = 0$	高效阻聚	零	零

本节仅讨论链转移后聚合速率不衰减的情况下链转移对聚合度的影响。

3.9.1 链转移反应对聚合度的影响

活性链向单体、引发剂、溶剂等低分子链转移的反应式和相应的速率方程如下：



下标 tr、M、I、S 分别代表链转移、单体、引发剂、溶剂，例如 $k_{tr,M}$ 代表向单体链转移常数。

按定义，动力学链长是每个活性中心自链引发到链终止所消耗的单体分子数，这在无链转移情况下是很明确的。但有链转移反应时，转移后，动力学链尚未真正终止，仍在继续引发增长。因此，动力学链长应该考虑自初级自由基链引发开始，包括历次链转移以及最后双基终止所消耗的单体总数，而聚合度则等于动力学链长除以链转移次数和双基终止之和。

链终止由真正终止和链转移终止两部分组成。为方便起见，双基终止暂作歧化终止考虑。平均聚合度就是链增长速率与形成大分子的所有链终止（包括链转移）速率之比。

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} = \frac{R_p}{R_t + (R_{tr,M} + R_{tr,I} + R_{tr,S})} \quad (3-54)$$

将式(3-51)~式(3-53)代入式(3-54)，转成倒数，化简，得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I} [I]}{k_p [M]} + \frac{k_{tr,S} [S]}{k_p [M]} \quad (3-55)$$

令 $k_{tr}/k_p = C$ ，定名为链转移常数，是链转移速率常数与链增长速率常数之比，代表这两种反应的竞争能力。向单体、引发剂、溶剂的链转移常数 C_M 、 C_I 、 C_S 的定义如下式：

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad (3-56)$$

将式(3-56)关系以及按速率方程(3-38)解出的引发剂浓度 $[I]$ 代入式(3-55)，可得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3-57)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{k_t R_p^2}{f k_d k_p^2 [M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3-58)$$

式(3-57)是链转移反应对平均聚合度影响的总关系式，右边四项分别代表正常聚合、向单体转移、向引发剂转移、向溶剂转移对平均聚合度的贡献。

在实际生产中，应用链转移的原理来控制分子量是很普遍的。例如聚氯乙烯分子量主要决定于向单体转移，由聚合温度来控制；丁苯橡胶的分子量由十二硫醇来调节；乙烯与四氯化碳经调节聚合和进一步反应，可制备氨基酸；溶液聚合产物分子量一般较低等。

3.9.2 向单体转移

以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合, 因其他链转移常数可以忽略, 只留下向单体链转移, 则式(3-57) 可简化为

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \times \frac{R_p}{[M]^2} + C_M \quad (3-59)$$

向单体转移的能力与单体结构、温度有关。叔氢、卤素等易被自由基夺取而发生链转移。向单体的链转移常数见表 3-21。向苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的链转移常数较小, 为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 。醋酸乙烯酯中乙酰氧的甲基氢易被夺取, 链转移常数稍大, 约 10^{-4} 。氯乙烯的链转移常数特高, 约 10^{-3} , 比一般单体要大 1~2 个数量级, 其链转移速率超过了链终止速率, 即 $R_{tr,M} > R_p$ 。结果, 聚氯乙烯的平均聚合度主要决定于向单体链转移常数。或者说, 向氯乙烯链转移常数已大到式(3-59) 右边首项可忽略的程度。

表 3-21 向单体的链转移常数 $C_M (\times 10^4)$

单 体	30℃	50℃	60℃	70℃	单 体	30℃	50℃	60℃	70℃
甲基丙烯酸甲酯	0.12	0.15	0.18	0.3	醋酸乙烯酯	0.94	1.29	1.91	
丙烯腈	0.15	0.27	0.30		氯乙烯	6.25	13.5	20.2	23.9
苯乙烯	0.32	0.62	0.85	1.16					

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i + \sum R_{tr}} \approx \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{1}{C_M} \quad (3-60)$$

50℃下曾测得氯乙烯聚合的链转移常数 $C_M = 1.35 \times 10^{-3}$, 代入式(3-60), 计算得 $\bar{X}_n = 740$, 计算值与实验值同数量级。该数据表明, 每增长 740 单元, 约向单体链转移一次。

链转移速率常数与链增长速率常数均随温度升高而增加, 但前者活化能较大, 温度的影响更加显著, 结果两者比值也随温度升高而增加。按 Arrhenius 式处理, 得

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} = \frac{A_{tr,M}}{A_p} e^{-(E_{tr,M} - E_p)/RT} \quad (3-61)$$

根据表 3-21 中的数据, 向氯乙烯链转移常数与温度有如下指数关系:

$$C_M = 125 \exp(-30.5/RT) \quad (3-62)$$

式中, $30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为链转移活化能与链增长活化能的差值。温度升高, C_M 增加, 聚氯乙烯分子量因而降低。在 45~65℃ 聚合温度下, 通用聚氯乙烯的聚合度与引发剂浓度基本无关, 仅由温度单一因素来控制, 聚合速率或时间则由引发剂浓度来调节。

3.9.3 向引发剂转移

自由基向引发剂转移, 将导致诱导分解, 使引发剂效率降低, 同时也使聚合度降低。

向引发剂链转移常数难以单独测定, 需与向单体链转移常数同时处理。本体聚合无溶剂, 式(3-58) 可简化为

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \times \frac{R_p}{[M]^2} + C_M + C_I \frac{k_i}{f k_d k_p^2} \times \frac{R_p^2}{[M]^3} \quad (3-63)$$

式中, $1/\bar{X}_n$ 是平均聚合度的倒数, 代表每个单元的大分子数。

将 60℃ 时不同引发剂引发条件下, 苯乙烯本体聚合初期聚合度的倒数对聚合速率作图, 如图 3-11 所示。图中曲线的起始部分一般呈线性关系, 由截距可求 C_M , 由斜率可求 k_p^2/k_i 。引发剂浓度较高时, 向引发剂链转移对聚合度的影响增加, 式(3-63) 中的 R_p^2 项不能忽略,

曲线向上弯曲。 C_t 愈大，弯曲愈甚，如 *t*-BHP。相反，对链转移反应很弱的 AIBN，则在浓度较广范围内， $1/\bar{X}_n-R_p$ 均能保持线性关系。向引发剂链转移常数见表 3-22。

表 3-22 向引发剂链转移常数(60℃)

引发剂	在下列单体中聚合的 C_t		引发剂	在下列单体中聚合的 C_t	
	苯乙烯	MMA		苯乙烯	MMA
偶氮二异丁腈	约 0	约 0	过氧化二苯甲酰	0.048	0.02
过氧化叔丁基	0.00076~0.00092		叔丁基过氧化氢	0.035	1.27
过氧化异丙苯(50℃)	0.01		异丙苯过氧化氢	0.063	0.33
过氧化十二酰(70℃)	0.024				

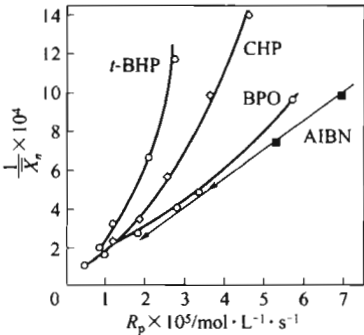


图 3-11 聚苯乙烯聚合度倒数与聚合速率的关系

AIBN—偶氮二异丁腈；BPO—过氧化二苯甲酰；
CHP—异丙苯过氧化氢；*t*-BHP—叔丁基过氧化氢

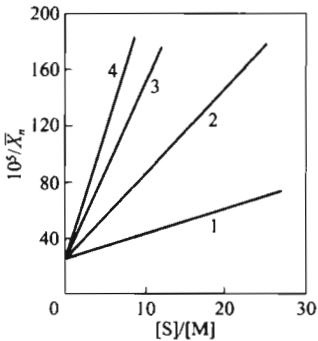


图 3-12 芳烃对聚苯乙烯聚合度

(100℃热聚合) 的影响

1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—异丙苯

引发剂浓度对聚合度的影响有二：一是正常引发反应，即式(3-63)右边第一项；二是向引发剂链转移，即该式右边第三项。AIBN 的 C_t 很低，接近于零。过氧化物，尤其是过氧化氢物的 C_t 较大。表面看来， $C_t < C_m$ ，但 $[I](10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 远低于 $[M](1 \sim 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ， $[I]/[M]$ 约 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ，因此，向引发剂转移所引起的聚合度降低总是比较小的。

3.9.4 向溶剂或链转移剂转移

溶液聚合时，需考虑向溶剂链转移对聚合度的影响。

将式(3-57)右边前三项合并成 $(1/\bar{X}_n)_0$ ，以代表无溶剂时的聚合度倒数，则

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{1}{\bar{X}_n} \right)_0 + C_s \frac{[S]}{[M]} \tag{3-64}$$

不同浓度的苯乙烯进行溶液聚合，以 $1/\bar{X}_n$ 对 $[S]/[M]$ 作图，由直线斜率可求向溶剂链转移常数 C_s ，由图 3-12 可看出溶剂种类对 C_s 的影响。

表 3-23 中数据说明链转移常数与自由基、溶剂、温度等有关。比较横行数据，发现低活性自由基（苯乙烯自由基）对同一溶剂的链转移常数比高活性自由基（醋酸乙烯酯自由基）的链转移常数要小。

带有比较活泼氢原子或卤原子的溶剂，链转移常数都较大，如异丙苯 > 乙苯 > 甲苯 > 苯。C—Cl 和 C—Br 键合更弱，因此四氯化碳和四溴化碳更易链转移，其 C_s 更大。四氯化碳常用作调节聚合的溶剂。

提高温度将使链转移常数增加。从 60℃ 升到 100℃，苯乙烯对不同溶剂的 C_s 值将增加

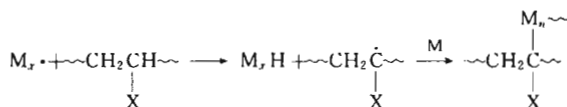
表 3-23 向溶剂和链转移剂的转移常数 $C_s/10^4$

溶 剂	苯 乙 烯		甲基丙烯酸甲酯(80℃)	醋酸乙烯酯(60℃)
	60℃	80℃		
苯	0.023	0.059	0.075	1.2
甲苯	0.125	0.31	0.52	21.6
乙苯	0.67	1.08	1.35	55.2
异丙苯	0.82	1.30	1.90	89.9
叔丁苯	0.06			3.6
庚烷	0.42			17.0(50℃)
环己烷	0.031	0.066	0.10	7.0
正丁醇		0.40		20
丙酮		0.40		11.7
醋酸		0.2		10
氟正丁烷	0.04			10
溴正丁烷	0.06			50
碘正丁烷	1.85			800
氟仿	0.5	0.9	1.40	150
四氯化碳	90	130	2.39	9600
四溴化碳	22000	23000	3300	28700(70℃)
叔丁基二硫化物	24			10000
叔丁硫醇	37000			
正丁硫醇	210000			480000

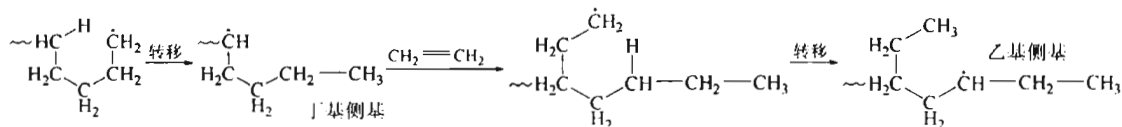
2~10 倍不等。因为链转移活化能比链增长活化能一般要大 $17\sim 63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，升高温度更有利于 $k_{tr,s}$ 的增加。因此，从手册中选用链转移常数时，需注意单体、溶剂和温度条件。

3.9.5 向大分子转移

自由基向大分子转移的结果，在大分子链上形成活性点，引发单体增长，形成支链。这样由分子间转移而形成的支链一般较长。



高压聚乙烯除含少量长支链外，还有乙基、丁基等短支链，是分子内转移的结果。



丁基支链是自由基端基夺取第 5 个亚甲基上的氢,“回咬”转移而成。乙基侧基则是加上一单体分子后作第二次内转移而产生的。聚乙烯支链数可以高达 30 支链/500 单元。聚氯乙烯也是容易链转移的大分子,曾测得 16 个支链/聚氯乙烯大分子。

链自由基对聚合物的链转移常数见表 3-24。同一自由基对不同聚合物的链转移常数并不相同,与向溶剂链转移常数相似,选用时需加以注意。

表 3-24 对大分子的链转移常数

链自由基-聚合物	$C_S/10^4$		链自由基-聚合物	$C_S/10^4$	
	50℃	60℃		50℃	60℃
PB• -PB	1.1		PAN• -PAN	4.7	
PS• -PS	1.9	3.1	PVAc• -PVAc		2.5
PMMA• -PMMA	1.5	2.1	PVC• -PVC	5	

3.10 聚合度分布

聚合度分布与聚合速率、聚合度并列，都是重要的研究目标。增长反应是随机过程，这是产生聚合度分布的原因。聚合度分布可用凝胶渗透色谱来测定，也可由概率原理来推导。为简化起见，暂不考虑链转移反应。歧化终止和偶合终止，导致的产物聚合度分布有差异。

3.10.1 歧化终止时的聚合度分布

自由基聚合歧化终止产物的聚合度分布与线形缩聚时的推导方法相同。链增长和链终止是一对竞争反应，增长一步增加一个单元，称作成键；终止一次，聚合度不变，为不成键。

成键概率和不成键概率的定义如下：

$$\text{成键概率} \quad p = \frac{R_p}{R_p + R_{td}} \quad (3-65)$$

$$\text{不成键概率} \quad 1-p = \frac{R_{td}}{R_p + R_{td}} \quad (3-66)$$

与缩聚物（聚合度为 100~200）不同，一般自由基聚合物的聚合度很高，达 $10^3 \sim 10^4$ ，即增长成键 $10^3 \sim 10^4$ 次，才终止不成键 1 次。因此， $1 > p > 0.999$ ，或者说 p 更接近于 1。

与线形缩聚物聚合度分布的推导过程相似，最后得到 x -聚体的数量分布函数为

$$N_x = N p^{x-1} (1-p) \quad (3-67)$$

x -聚体的质量分率或质量分布函数为

$$\frac{W_x}{W} = \frac{x N_x}{N_0} = x p^{x-1} (1-p)^2 \quad (3-68)$$

式(3-67)和式(3-68)的图像如图 3-13 和图 3-14 所示。两图的图像形状与线形缩聚结果相似，所不同的是缩聚物的聚合度不高（如 200），远低于加聚物的链长（如 1000~4000）。原因是缩聚的反应程度（如 0.995）远低于自由基聚合的链增长概率（0.9990~0.99975）。

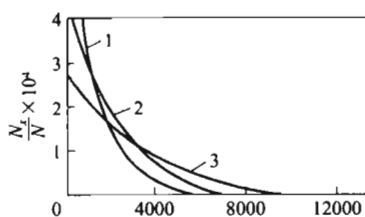


图 3-13 歧化终止时的数量分布函数

1— $p=0.9990$, $\bar{X}_n=1000$; 2— $p=0.99950$,
 $\bar{X}_n=2000$; 3— $p=0.99975$, $\bar{X}_n=4000$

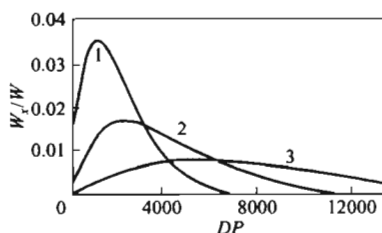


图 3-14 歧化终止时的质量分布函数

1— $p=0.9990$, $\bar{X}_n=1000$; 2— $p=0.99950$,
 $\bar{X}_n=2000$; 3— $p=0.99975$, $\bar{X}_n=4000$

同理，参照线形缩聚相关部分，式(3-67)经进一步运算，可得数均聚合度：

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (3-69)$$

从另一角度考虑， $1/(1-p)$ 代表终止 1 次的增长次数。终止 1 次形成 1 个大分子，增长次数代表单元数，因此 $1/(1-p)$ 等于数均聚合度就很容易理解了。

质均聚合度为

$$\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (3-70)$$

聚合度分布宽度为

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + p \approx 2 \quad (3-71)$$

可见，自由基聚合歧化终止时的聚合度分布、平均聚合度与线形缩聚时相似。

3.10.2 偶合终止时的聚合度分布

偶合终止是指两个链自由基相互结合的终止。形成 x -聚体的偶合方式可能有 $[1+(x-1)]$ 、 $[2+(x-2)]$ 、 $[y+(x-y)]$ 、 \cdots 、 $[x/2+x/2]$ 等 $x/2$ 种类型。前面每一类型，即不同链长的自由基偶合，都有两种形式，如 $[y+(x-y)]$ 和 $[(x-y)+y]$ 等，而最后一类等长的两自由基偶合只有一种方式。因此，偶合的总形式有 $(x-1)$ 种。

形成 x -聚体的总概率为

$$\frac{N_x}{N} = (x-1)[p^{x-1}(1-p)][p^{x-1}(1-p)] = (x-1)p^{x-2}(1-p)^2 \approx xp^{x-2}(1-p)^2 \quad (3-72)$$

歧化终止次数 $n(1-p)$ 等于形成的大分子数 N ；偶合终止时，形成大分子数折半，因此

$$N = \frac{1}{2}n(1-p) \quad (3-73)$$

将式(3-73)代入式(3-72)，得

$$N_x = \frac{1}{2}nxp^{x-2}(1-p)^3 \quad (3-74)$$

偶合终止时，质量分率或质量分布函数为

$$\frac{W_x}{W} = \frac{xN_x}{n} = \frac{1}{2}x^2p^{x-2}(1-p)^3 \quad (3-75)$$

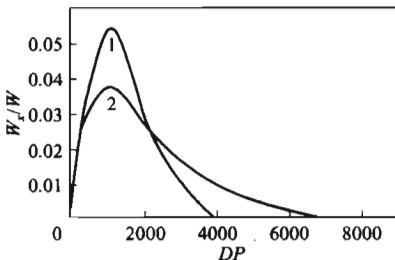


图 3-15 偶合终止（曲线 1）和歧化终止（曲线 2）的质量分布曲线比较

将式(3-68)和式(3-75)绘成图 3-15，由图可以看出，偶合终止时质量分布比歧化终止时更均匀一些。聚苯乙烯质量分布的实验分级曲线与理论曲线比较接近，说明上述推导合理。

上述聚合度分布是在低转化率的条件下推导出来的，高转化率有凝胶效应时，分布变宽；有包埋作用的，分布更宽；经链转移形成许多支链的聚合物，也使聚合度分布变宽。不同条件下的聚合度分布宽度可参见表 3-25。

表 3-25 合成聚合物 \bar{X}_w/\bar{X}_n

聚合物	\bar{X}_w/\bar{X}_n	聚合物	\bar{X}_w/\bar{X}_n
理想均一聚合物	1.00	高转化乙烯基聚合物	2~5
实际上单分散聚合物	1.01~1.05	自动加速显著的聚合物	5~10
偶合终止聚合物	1.5	配位聚合的聚合物	8~30
歧化终止加聚物或缩聚物	2.0	高支链聚合物	20~50

偶合终止时的平均聚合度可推导如下。

数均聚合度为

$$\bar{X}_n = \sum \frac{xN_x}{N} = \sum x^2 p^{x-2}(1-p)^2 \approx \frac{2}{1-p} \quad (3-76)$$

由此可以看出，偶合终止时的平均聚合度是歧化终止时的 2 倍。

质均聚合度为

$$\bar{X}_w = \frac{\sum x W_x}{\sum W} = \frac{1}{2} \sum x^3 p^{x-2} (1-p)^3 \approx \frac{3}{1-p} \quad (3-77)$$

式(3-77)除以式(3-76),得偶合终止时质均聚合度与数均聚合度之比 $\bar{X}_w/\bar{X}_n=1.5$ 。这表明偶合终止时的聚合度分布比歧化终止时的分布($\bar{X}_w/\bar{X}_n=2$)要窄一些。

3.11 阻聚和缓聚

一些化合物对聚合反应有抑制作用,根据抑制程度的不同,可以粗分成阻聚和缓聚两类,实际上,两者很难严格区分。以图 3-16 中苯乙烯聚合为例来说明这一区别:曲线 1 为纯热聚合,无诱导期,供作参比;曲线 2 加有微量苯醌,有明显诱导期,诱导期过后,聚合速率不变,几乎是曲线 1 的平行移动,这是典型的阻聚行为;曲线 3 加有硝基苯,无诱导期,但聚合速率减慢,属于典型的缓聚;曲线 4 加有亚硝基苯,既有诱导期,诱导期过后,又使聚合速率降低,兼有阻聚和缓聚的双重作用。以上例子区别了阻聚和缓聚。

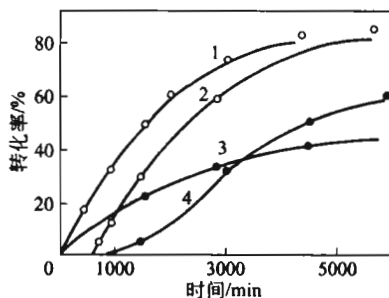


图 3-16 苯乙烯 100℃ 热聚合的阻聚动力学行为

1—无阻聚剂; 2—加 0.1% 苯醌; 3—加 0.5% 硝基苯; 4—加 0.2% 亚硝基苯

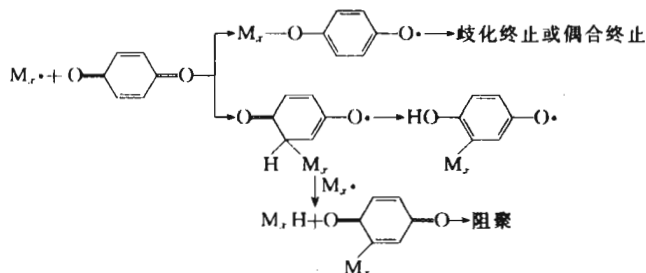
单体生产时要除净阻聚杂质;储存时要加阻聚剂,聚合前除去;聚合结束时再加阻聚剂终止。

3.11.1 阻聚剂和阻聚机理

阻聚剂有分子型和稳定自由基型两大类。分子型阻聚剂有苯醌、硝基化合物、芳胺、酚类、硫和含硫化合物、氯化铁等;稳定自由基型阻聚剂有 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DP-PH)、三苯基甲基等。按照阻聚剂与活泼自由基间的反应机理,则有加成型、链转移型和电荷转移型三类,现按这三类介绍阻聚机理。

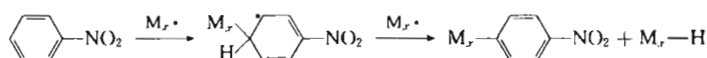
(1) 加成型阻聚剂

苯醌、硝基化合物、氧、硫等可归入这一类。其中苯醌最重要,其阻聚行为比较复杂,苯醌分子上的氧和碳原子都有可能与自由基加成,分别形成醚和醌型,而后偶合终止或歧化终止。每一苯醌分子所能终止的自由基数可能大于 1,甚至到达 2,但不确定。

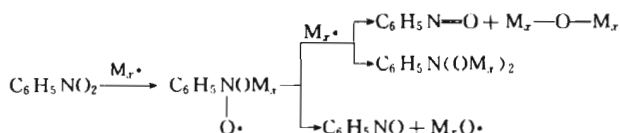


电子效应对醌类的阻聚效果有显著影响。苯醌和四氯苯醌都缺电子,对于富电自由基(如醋酸乙烯酯和苯乙烯)是阻聚剂,对缺电自由基(丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯)却是缓聚剂。加入富电的第三组分(如胺),可增加苯醌对缺电单体的阻聚能力,起协同作用。

芳族硝基化合物也是常用阻聚剂,其阻聚机理可能是向苯环或硝基进攻。自由基与苯环加成后,可以与另一自由基再反应而终止。



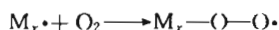
自由基与硝基加成后，也可能与其他自由基反应而终止；或均裂成亚硝基苯和 $\text{M}_x\text{—O}\cdot$ ，而后再与其他自由基反应而终止。



这些反应都表明 1 分子硝基苯能消灭 2 个自由基。1,3,5-三硝基苯能与 5~6 个自由基作用。

芳族硝基化合物对比较活泼的富电自由基有较好的阻聚效果，对醋酸乙烯酯是阻聚剂，对苯乙烯却是缓聚剂，对（甲基）丙烯酸甲酯的阻缓作用就很弱。苯环上硝基数增多，阻聚效果也增加。三硝基苯的阻聚效果比硝基苯要大 1~2 个数量级。

在室温下，氧和自由基反应，先形成不活泼的过氧自由基。



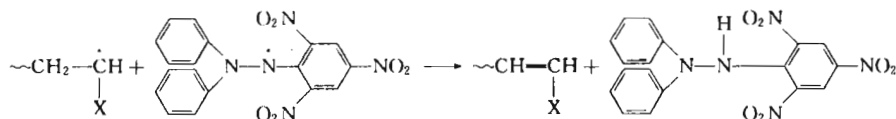
过氧自由基本身或与其他自由基歧化终止或偶合终止。过氧自由基有时也与少量单体加成，形成低分子量的共聚物。因此，氧是阻聚剂，大部分聚合反应需在排除氧的条件下进行。

氧具有低温阻聚和高温引发的双重作用。聚合物过氧化物低温时稳定，高温时却能分解成自由基，起引发作用。乙烯高温高压聚合利用氧作引发剂就是这个道理。

(2) 链转移型阻聚剂

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼（DPPH）、芳胺、酚类等属于这类阻聚剂。

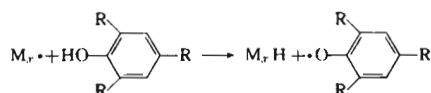
DPPH 是自由基型高效阻聚剂，浓度在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下，就足以使醋酸乙烯酯和苯乙烯阻聚；并且能够按化学计量 1:1 地消灭自由基，素有“自由基捕捉剂”之称。DPPH 原来呈黑色，向自由基转移后，则变成无色，可用比色法定量。据此，可以用于引发速率测定。



仲胺与链自由基先经链转移反应，而后偶合终止。



苯酚和苯胺即使对很活泼的醋酸乙烯酯自由基也是效率很差的缓聚剂。酚类或芳胺类的苯环上由多个供电的烷基取代后，缓聚效果显著增加。其机理是链自由基先夺取酚羟基上的氢原子而终止，同时形成酚氧自由基，再与其他自由基偶合终止。多烷基取代的酚类常用作抗氧剂，抗氧原理就是阻聚，能及时消灭自由基。



苯环上如有吸电子基团，则效果相反。二羟基苯和三羧基苯只有在氧的存在下才起阻聚作用。如对苯二酚经氧化成苯醌，再消灭自由基。

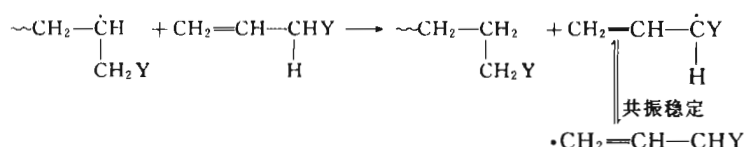
(3) 电荷转移型阻聚剂

属于这类阻聚剂的主要是变价金属的氯化物，如氯化铁、氯化铜等。氯化铁的阻聚效率很高，能一对一地消灭自由基。亚铁盐也能使自由基终止，但效率较低。



3.11.2 烯丙基单体的自阻聚作用

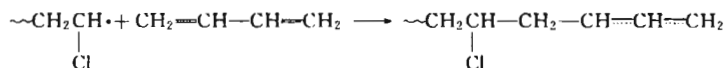
烯丙基自由基 ($CH_2=CH-CH_2\cdot$) 的结构特点是自由基 p 电子与 π 电子共轭，因此稳定。烯丙基单体 ($CH_2=CH-CH_2Y$) 的 CH_2Y 中的 H 活泼，易被链转移成稳定的烯丙基自由基。



因此，醋酸烯丙酯的聚合速率很慢，与引发剂浓度呈一级反应。此外聚合度也很低，只有 14 左右，且与聚合速率无关。这些现象都是衰减链转移的特征。

烯丙基自由基因共振而稳定，链引发和链增长都减弱，勉强增长到十几的聚合度，最后，相互终止或与其他链自由基终止，类似于阻聚剂的终止作用，只是程度较弱而已。

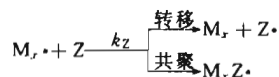
丙烯、异丁烯等单体对自由基聚合活性较低，可能也有向烯丙基氢衰减链转移的原因。丁二烯自由基也是稳定的烯丙基自由基，虽然能够引发活泼的丁二烯单体聚合，却是氯乙烯、醋酸乙烯酯等不活泼单体的阻聚剂，因此在氯乙烯规格中对丁二烯限量甚严。



甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯腈等也有烯丙基的 C—H 键，却不衰减转移，因为酯基和腈基对自由基都有稳定作用，使链转移活性降低，链增长活性却增加，因此，也能形成高聚物。

3.11.3 阻聚效率和阻聚常数

阻聚类似链转移或加成反应，但新形成的自由基活性低，难以再引发单体而后终止。



自由基-阻聚剂间的反应与链增长反应是一对竞争反应。参照式(3-57)，忽略向单体和向引发剂链转移对聚合度的影响，就可以写出平均聚合度与阻聚剂浓度 $[Z]$ 之间的关系式。

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_z \frac{[Z]}{[M]} \quad (3-78)$$

式中， $C_z (=k_z/k_p)$ 是阻聚速率常数与链增长速率常数的比值，称作阻聚常数，与向溶剂链转移常数相当。根据 C_z 的大小，就可以判断阻聚效率。

通过阻聚动力学实验，按式(3-78)可求得阻聚常数，其代表数据见表 3-26。从表中可以看出，DPPH、苯醌、 $FeCl_3$ 、氧的 C_z 很大，都是高效阻聚剂，缓聚剂的 C_z 要小一些。

阻聚剂的阻聚效果与单体种类有关。苯乙烯、醋酸乙烯酯等带有供电基团的单体，首选醌类、芳族硝基化合物、变价金属卤化物 ($FeCl_3$) 等亲电性阻聚剂。丙烯腈、丙烯酸、丙烯酸酯类等带吸电子基团的单体，则可选酚类、胺类等易供出氢原子的阻聚剂。

表 3-26 阻聚常数 C_Z

阻聚剂	单体	温度/℃	$C_Z = k_Z/k_p$	$k_Z/L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
硝基苯	丙烯酸甲酯	50	0.00464	4.63
	苯乙烯	50	0.326	
	醋酸乙烯酯	50	11.2	19300
三硝基苯	丙烯酸甲酯	50	0.204	204
	苯乙烯	50	64.2	
	醋酸乙烯酯	50	404	760000
对苯醌	丙烯酸甲酯	44		1200
	甲基丙烯酸甲酯	44	5.5	2400
	苯乙烯	50	518	
DPPH	甲基丙烯酸甲酯	44	2000	
$FeCl_3$ (在 DMF 中)	丙烯腈	60	3.33	6500
	甲基丙烯酸甲酯	60		5000
	苯乙烯	60	536	94000
	醋酸乙烯酯	60		235000
硫	丙烯酸甲酯	44		1100
	甲基丙烯酸甲酯	44	0.725	40
	醋酸乙烯酯	45	470	
氧	甲基丙烯酸甲酯	50	3300	10^7
	苯乙烯	50	14600	$10^6 \sim 10^7$

3.11.4 阻聚剂在引发速率测定中的应用

DPPH 和 $FeCl_3$ 都是高效阻聚剂, 均能按 1:1 捕捉自由基, 其消耗速率与阻聚剂浓度 $[Z]$ 无关, 仅决定于自由基生成速率。利用颜色变化, 可用比色法来测定引发速率。

诱导期间, 阻聚剂及时地捕捉新产生的自由基, 即自由基产生速率等于阻聚速率。

$$R_i = \frac{n[Z]}{t} \quad (3-79)$$

式中, n 是每一分子阻聚剂所能捕捉的自由基数, 例如 DPPH 和 $FeCl_3$ 的 $n=1$, 苯醌的 n 接近 2, 但不能按化学计量捕捉自由基, 因此不能用来测定引发速率。

阻聚动力学实验在膨胀计中进行, 加不同浓度的阻聚剂进行聚合实验, 与阻聚剂浓度相对应的诱导期可从转化率-时间曲线(见图 3-17)的 x 轴截距获得。

诱导期-阻聚剂浓度呈线性关系, 如图 3-18 所示, 由斜率可求得引发速率。再由引发速率和引发剂分解速率常数就可以求出引发剂效率。

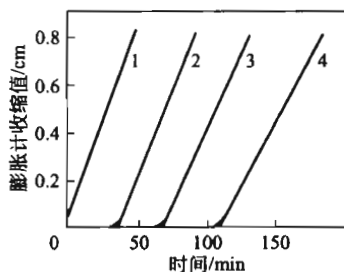


图 3-17 苯乙烯聚合动力学曲线
30℃, $[AIBN] = 0.1837 mol \cdot L^{-1}$, 曲线
1~4 分别表示 $[DPPH] (mol \cdot L^{-1})$ 为
 $0, 4.46 \times 10^{-5}, 8.92 \times 10^{-5}, 13.4 \times 10^{-5}$

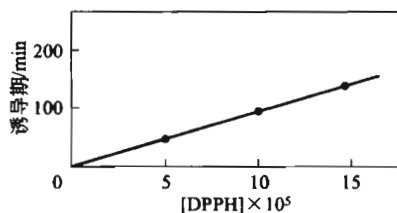


图 3-18 苯乙烯本体聚合时诱导期
与 $[DPPH]$ 的关系
 $[AIBN] = 0.1837 mol \cdot L^{-1}$, 30℃

$$f = \frac{R_i}{2k_d[I]} \quad (3-80)$$

3.12 自由基寿命和链增长、链终止速率常数的测定

自由基聚合中各基元反应都有相应的速率常数。其中，引发剂分解速率常数 k_d 、链引发速率常数 k_i 、引发剂效率 f 、链转移常数 C 均可单独测定，尚需设法测出链增长速率常数 k_p 和链终止速率常数 k_t 。链转移速率常数 k_{tr} 则可由链转移常数 $C(=k_{tr}/k_p)$ 和增长速率常数 k_p 来计算。

链增长速率方程 ($R_p = k_p[M\cdot][M]$) 中聚合速率和单体浓度都是易测参数，只要进一步测得自由基浓度 $[M\cdot]$ ，就很容易计算出链增长速率常数 k_p 。但在高精度的顺磁共振仪出现以前，极低的自由基浓度 ($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 难以测量，因此不得不另求他法。

自由基聚合微观动力学有聚合速率 [式(3-34)] 和动力学链长 [式(3-45)] 2 个基本方程，从中可解出 k_p^2/k_t 综合值与聚合速率 R_p (或聚合度)、引发速率 R_i 、单体浓度 $[M]$ 的函数关系。

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{2R_p^2}{R_i[M]^2} = \frac{2R_p\nu}{[M]^2} \quad (3-81)$$

欲求 k_p 和 k_t 值，尚需知道自由基寿命 τ 值。自由基寿命的定义是自由基从产生到终止所经历的时间 (s)，可由稳态时的自由基浓度 $[M\cdot]_s$ 与自由基消失速率 (链终止速率) 求得。

$$\tau = \frac{[M\cdot]_s}{R_t} = \frac{1}{2k_t[M\cdot]_s} \quad (3-82)$$

将式(3-82) 和链增长速率方程联立，消去 $[M\cdot]_s$ ，得

$$\tau = \frac{k_p}{2k_t} \times \frac{[M]}{R_p} \quad (3-83)$$

如能实测出 τ ，就可由式(3-83) 解出 k_p/k_t 。再与式(3-81) 联立，即可同时解得 k_p 和 k_t 值。

关键问题是寻求自由基寿命的测定方法。自由基寿命极短 ($10^{-1} \sim 10\text{s}$)，只有光引发聚合才适用，因为光照和光灭能够及时跟踪自由基的生灭。

3.12.1 非稳态阶段自由基寿命的测定

图 3-19 是光引发聚合时自由基浓度-时间曲线 (ABCD) 和转化率-时间曲线 (AB'C'D')。A 点光照开始，自由基浓度或转化率逐渐增加，B 或 B' 点进入稳态，自由基浓度或聚合速率恒定。C 或 C' 点光灭，自由基浓度或聚合速率开始逐渐下降，到 D 或 D' 点结束聚合。AB 段为前效应，BC 段为稳态期，CD 段则为后效应。

(1) 前效应

光照初期，自由基因光引发被“强制”产生，另一方面，自由基又因终止而自然消亡。稳态以前，自由基产生速率大于消失速率，自由基不断积累，浓度逐步增加，一直到稳态自由基浓度 $[M\cdot]_s$ ，才趋于恒定，其图形如图 3-19 中曲线 AB 段，数学表达式为

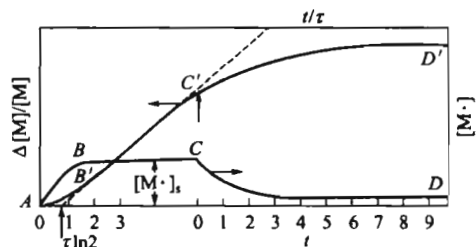


图 3-19 光引发聚合时自由基浓度-时间和转化率-时间关系

$$\frac{[M\cdot]}{[M\cdot]_s} = \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (3-84)$$

在短时间 t 内单体浓度的变化 $\Delta[M]$ 为

$$\Delta[M] = \int_0^t k_p [M][M\cdot] dt = k_p [M][M\cdot] \tau \operatorname{Incosh}\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (3-85)$$

转化率 $\Delta[M]/[M]$ 为

$$\frac{\Delta[M]}{[M]} = \frac{k_p}{2k_t} \operatorname{Incosh}\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{k_p}{2k_t} \times \frac{1}{\tau} (t - \tau \ln 2) \quad (t \gg \tau) \quad (3-86)$$

式(3-86)代表图 3-19 中 AB' 段的函数。将稳态时的 $\Delta[M]/[M]-t$ 直线外推, 交于横坐标 $(\tau \ln 2)$, 可算出 τ , 由斜率可求出 k_p/k_t 。

(2) 后效应

C 点开始光灭, 后效应时期的自由基消失速率就是正常的终止速率, 浓度随时间的变化如下式:

$$\frac{[M\cdot]}{[M\cdot]_s} = \frac{1}{1+t/\tau} \quad (3-87)$$

式(3-87)代表图 3-19 中 $[M\cdot]-t$ 曲线 CD 段的函数。

经时间 t 后, 单体浓度的变化 $\Delta[M]$ 为

$$\Delta[M] = \int_0^t k_p [M][M\cdot] dt = \frac{k_p}{2k_t} [M] \ln\left(1 + \frac{t}{\tau}\right) \quad (3-88)$$

转化率 $\Delta[M]/[M]$ 为

$$\frac{\Delta[M]}{[M]} = \frac{k_p}{2k_t} \ln\left(1 + \frac{t}{\tau}\right) \quad (3-89)$$

式(3-89)代表图 3-19 中 $\Delta[M]/[M]-t$ 曲线 $C'D'$ 段的函数。

光灭后经时间 t_1 和 t_2 , 分别测得 $\Delta[M]_1$ 和 $\Delta[M]_2$, 从式(3-89), 由 $\Delta[M]_1/\Delta[M]_2$ 可求 τ 。

由图 3-19 可看出, 前效应 $t < 3\tau$, 后效应 $t < 10\tau$, 后效应时间较长, 实验相对比较容易。乙烯基单体聚合速率约 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\tau = 1 \sim 10 \text{ s}$, 非稳态时间为 $1 \sim 100 \text{ s}$ 。即使是后效应时期, 时间也很短, 转化率很低, 要求测量精度很高。因此 τ 的测定多应用假稳态阶段。

3.12.2 假稳态阶段自由基寿命的测定

假稳态阶段利用间断光照法测定自由基寿命的装置可分成两大系统: ①聚合系统, 包括膨胀计、恒温装置等; ②光照系统, 包括光源、聚焦部分、旋转光闸等。光闸是一圆盘, 切去部分扇形, 使留下部分和切去部分等于一定比值 r , 图 3-20 所示为 $r=1$ 。这样, 光闸旋转时, 黑暗时间和光照时间比也等于定值 r 。光闸与同步马达减速装置连接, 可调转速, 转速增加时, 每次光照时间缩短。

光闸旋转速度对自由基浓度或聚合速率变化的影响, 可按两种极端情况进行剖析。

(1) 光闸慢速旋转 ($t \gg \tau$)

以图 3-21(a) 为例, 光照时间和黑暗时间各 6min, 12min 为一周期。自由基寿命只有几

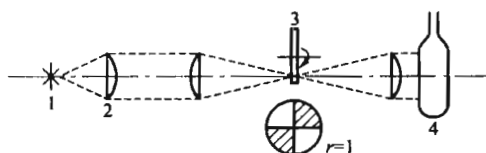


图 3-20 旋转光闸法测定自由基装置示意图

1—光源; 2—聚焦透镜; 3—旋转光闸; 4—膨胀计

秒钟,可忽略前、后效应。自由基浓度-时间曲线由一组矩形组成:光照期自由基浓度为 $[M\cdot]_s$,黑暗期为零。 $r=1$,则只有一半时间有自由基,因此一周期的平均速率 \bar{R}_p 只有稳态时速率 \bar{R}_{ps} 的一半。

$$\bar{R}_p = \frac{1}{2} R_{ps} = \frac{1}{2} K I_a^{1/2} \quad (3-90)$$

(2) 光闸快速旋转 ($t \ll \tau$)

如图 3-21(b) 所示,光照开始,自由基浓度增加,但尚未增加到稳态,光照就停止。光停后,自由基浓度开始降低,未降至零,光照再开始,自由基浓度又回升。由光照时自由基被“强制”产生的增加速度比黑暗期自由基自然衰减的速度大,自由基浓度逐步递增,直至自由基浓度超过某一数值 $\{[M\cdot]_s/(1+r)\}$ 后,才不再增加。光闸快速旋转时,自由基浓度就在这平均浓度上下作振动变化,如图 3-21(b) 中 AEFD 锯齿形曲线,这可称作假稳态。

如闪光的时间很短,吸收光强约为连续光照时的 $1/(1+r)$, 平均聚合速率与稳态时速率的关系如下式:

$$\bar{R}_s = K \left(\frac{I_a}{1+r} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{1+r} \right)^{1/2} R_{ps} \quad (3-91)$$

可见平均聚合速率(或自由基浓度)是稳态时的 $1/(1+r)^{1/2}$ 。若 $r=1$, 则 $\bar{R}_p/R_{ps}=1/\sqrt{2}$ 。

光闸旋转从慢速到快速, \bar{R}_p/R_{ps} 在 $1/(1+r)$ 和 $1/(1+r)^{1/2}$ 之间波动,该比值是 t/τ 的函数,且与 r 有关,其关系式可简示如下式:

$$\frac{\bar{R}_p}{\bar{R}_{ps}} = \frac{[\bar{M}\cdot]}{[M\cdot]_s} = f\left(\frac{t}{\tau}, r\right) \quad (3-92)$$

推导上式的具体关系时,取假稳态光照和光灭的 1 个周期,即图 3-20(b) 曲线 AEFD 中的一齿。按前效应先求出左半齿光照期 t 的平均自由基浓度 $[\bar{M}\cdot]_t$,再按后效应求出右半齿光灭期 rt 的平均自由基浓度 $[\bar{M}\cdot]_r$,然后再将两者按 $1:r$ 求出一周期 $(1+r)t$ 的总平均自由基浓度 $[\bar{M}\cdot]$,综合计算式如下:

$$[\bar{M}\cdot] = \frac{1}{1+r} ([\bar{M}\cdot]_t + r[\bar{M}\cdot]_r) = \frac{1}{1+r} \left(\int_0^t [M\cdot]_t dt + r \int_t^{t+rt} [M\cdot]_r dt \right) \quad (3-93)$$

将式(3-84)和式(3-87)的光照和光灭期自由基浓度与时间 $([M\cdot]-t)$ 的关系式分别代入式(3-93)的 $[M\cdot]_t$ 和 $[M\cdot]_r$, 进行积分,最后得到

$$\frac{[\bar{M}\cdot]}{[M\cdot]_s} = \frac{1}{1+r} \left\{ 1 + \frac{\tau}{t} \ln \left[1 + \frac{\frac{rt}{\tau}}{1 + \frac{[M\cdot]_s}{[M\cdot]_t}} \right] \right\} \quad (3-94)$$

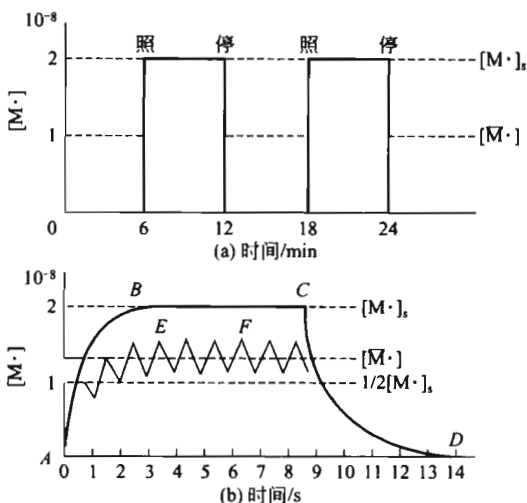


图 3-21 光间断照射引发聚合时自由基浓度变化 ($r=1$)

(a) $t \gg \tau$, $[\bar{M}\cdot] = [M\cdot]/2$; (b) $t \leq \tau$, $[\bar{M}\cdot] > [M\cdot]/2$

$$\frac{[\text{M}\cdot]_t}{[\text{M}\cdot]_s} = \frac{\frac{rt}{\tau} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right)}{2\left\{\frac{rt}{\tau} + \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right)\right\}} \left\{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{\frac{rt}{\tau} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right)} + \frac{4}{\left(\frac{rt}{\tau}\right)^2}}\right\} \quad (3-95)$$

光照时间和黑暗时间相等 ($r=1$) 时, 式(3-94) $[\overline{\text{M}\cdot}]/[\text{M}\cdot]_s - t/\tau$ 的图像如图 2-22 中的实线。 $t_1/\tau=0.1$, $[\overline{\text{M}\cdot}]/[\text{M}\cdot]_s=1/\sqrt{2}=0.707$; $t_1/\tau=1000$, $[\overline{\text{M}\cdot}]/[\text{M}\cdot]_s=1/2=0.5$ 。 t_1/τ 从 0.1 增到 1000, 则 $[\overline{\text{M}\cdot}]/[\text{M}\cdot]_s$ 或 \overline{R}_p/R_{ps} 就在 0.707~0.5 间变动; $r=3$, 则在 0.5~0.25 间变动。

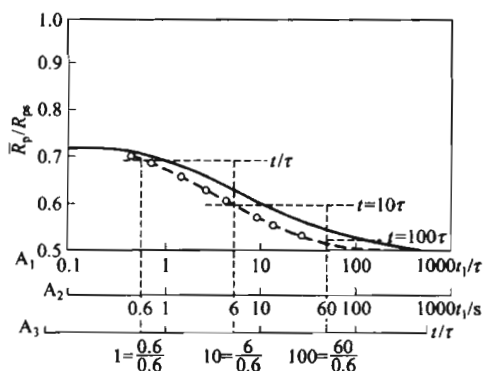


图 3-22 假稳态时平均聚合速率
与光照时间的关系

A₁—理论曲线 (实线), 横坐标 t/τ 对数刻度;

A₂—实验曲线 (虚线), 横坐标 t 对数刻度;

A₃—将 A₁ 横坐标平移, 使两曲线重叠

理论推导结果是 $\overline{R}_p/R_{ps} - t/\tau$ 的关系式, 而实测的却是 \overline{R}_p/R_{ps} 与 t 的关系式, 两者比较, 就可求出自由基寿命 τ 。求法如下: 固定 $r=1$, 取不同 t/τ 值代入式(3-95) 和式(3-94), 计算出 \overline{R}_p/R_{ps} , 对 t/τ 作图, 如图 3-22 中的实线, 横坐标为 A₁。另将不同光照时间 t 下的 \overline{R}_p/R_{ps} 实验值对 t 作图, 画在同一坐标上, 如图 3-22 中的虚线, 横坐标为 A₂。如果虚实两线重叠, 则 $t/\tau=t$, $\tau=1$ 。一般 t 并不等于 τ , 两曲线并不重叠。 $r=1$, $t/\tau=1$ 时, 按式(3-95) 和式(3-94) 计算得 $\overline{R}_p/R_{ps}=0.697$ 。以纵坐标等于 0.697 画一条水平线, 交于实验实线, 交点横坐标为 $t=0.6\text{s}$ 。因为 $t/\tau=1$, 所以 $\tau=0.6\text{s}$ 。

根据光闸法测得自由基寿命为 $10^{-1} \sim 10\text{s}$ 。

由测得的 τ 值按式(3-83) 可计算出 k_p/k_t 比值。

结合按式(3-81) 求得的 $k_p/k_t^{1/2}$ 综合值, 就可联立解得 k_p 和 k_t 的绝对值。25℃ 下测得醋酸乙烯酯的 τ 为 1.5~4s, 详细数据见表 3-27。

表 3-27 25℃ 时醋酸乙烯酯的光聚合速率常数

参 数	实验 1	实验 2	参 数	实验 1	实验 2
$R_i/10^{-9}$	1.11	7.29	$(k_p/k_t)/10^{-5}$	3.35	3.32
$R_p/10^{-4}$	0.45	1.19	$k_p/10^3$	0.94	1.01
$(k_p^2/k_t)/10^{-2}$	3.17	3.37	$k_t/10^7$	2.83	3.06
τ/s	4.00	1.50	$[\text{M}\cdot]/10^{-8}$	0.44	0.54

3.12.3 链增长和链终止速率常数测定方法的发展

以上介绍了光闸法自由基寿命的测定, 进一步可求得链增长和链终止速率常数。20 世纪 80 年代, 还陆续发展了顺磁共振 (ESR) 法、乳液胶粒数法、脉冲激光法。

(1) ESR 法

原先顺磁共振仪测量精度不高, 只能定性地检出自由基。但近 20 年来, 测量精度不断提高, 可直接定量测定聚合体系中的自由基浓度, 因而可由自由基浓度 $[\text{M}\cdot]$ 和聚合速率 R_p 两可测参数, 按链增长速率方程 ($R_p=k_p [\text{M}][\text{M}\cdot]$) 直接计算出链增长速率常数 k_p 。

在聚合过程中, 链增长速率常数并非定值, 将随体系粘度或转化率而变。可用 ESR 来跟踪测量自由基浓度的变化, 从而获得 k_p 变化的信息。因此, ESR 成了测定 k_p 的重要

方法。

(2) 乳液胶粒数法

本书第5章将介绍乳液聚合, 对于难溶于水的单体进行经典乳液聚合时, 第Ⅱ阶段每一乳液胶粒中的平均自由基数为0.5。因此, 由乳液胶粒数可求得自由基数 [按式(5-1)], 或由乳液胶粒数和聚合速率两可测参数, 按式(5-2) 计算出 k_p 。

(3) 脉冲激光法

将单体装入封管内, 进行聚合。发一束激光脉冲, 时间极短, 约10ns, 使产生一群自由基, 引发单体增长成链自由基。经相当于自由基寿命(τ)的一定时间 t_f (如1s, 准确计量)后, 再发一束激光脉冲, 又产生一群新自由基, 与原先形成的链自由基终止。第三次激光脉冲又产生自由基引发单体增长, 第四次激光脉冲所产生的新自由基又使链自由基终止。如此反复约千次, 积累到一定量的聚合物(2%~3%转化率), 供测定数均聚合度之需。按动力学链长 ν_l 与两脉冲之间的时间 t_f 的关系式($\nu_l = k_p[M]t_f$)来计算 k_p 。脉冲激光法是独立测定链增长速率常数的方法, 已使用得比较有效。

在自由基聚合动力学研究中, 目前已经有4个可以直接测定的参数: R_p 、 \bar{X}_n 、 τ 、 $[M\cdot]$ 。如果将其中两个参数相乘或相除, 如 $R_p\tau$ 、 $R_p/[M\cdot]$ 、 \bar{X}_n/τ 、 $\bar{X}_n[M\cdot]$, 按有关方程式即可求得待测参数 k_p 和 k_t 或其综合值 $k_p/k_t^{1/2}$ 和 k_p/k_t , 再由这两个综合值得解 k_p 和 k_t 。应用图3-23的图解, 可以加深理解链增长和链终止速率常数、自由基寿命和自由基浓度的含义, 以及它们之间的相互关系。

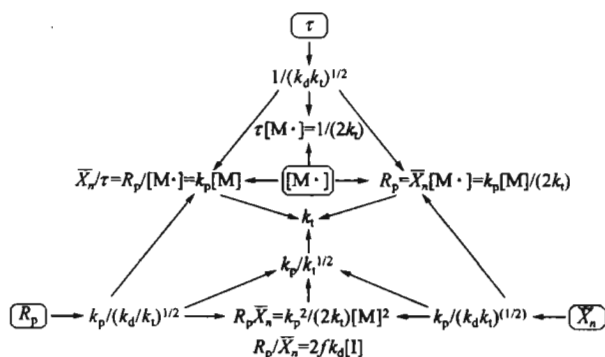


图 3-23 自由基聚合速率常数关系图 (方框内为可测参数)

3.13 可控/“活性”自由基聚合

3.13.1 概述

传统自由基聚合在机理研究和工业应用两方面都比较成熟, 其优点是聚合条件温和, 耐水, 适用于各种聚合方法, 可聚合的单体多, 几乎60%~70%聚合物由自由基聚合生产。缺点是聚合物的微结构、聚合度和多分散性无法控制, 其根本原因与慢引发($k_d = 10^{-5} \pm 1 \text{ s}^{-1}$)、快增长($k_p = 10^3 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、速终止($k_t = 10^8 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)的机理特征有关。

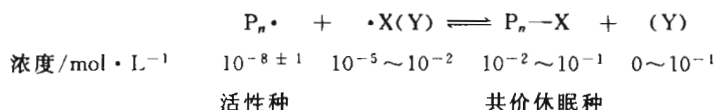
相反, 阴离子聚合机理的特点则是快引发、慢增长、无终止和无转移, 具有活性聚合的特征, 例如: 单体消耗完毕, 阴离子仍保持有活性, 加入新单体, 可以继续聚合; 分子量随转化率而线性增加, 分子量分布较窄; 聚合物的端基、组成、结构和分子量都可以控制。

自由基聚合的链增长对自由基浓度呈一级反应, 而链终止则呈二级反应。如能降低自由基的浓度 $[M\cdot]$ 或活性, 就可减弱双基终止, 有望成为可控/“活性”聚合。一般措施是令活性增长自由基($P_n\cdot$)与某化合物反应, 经链终止或链转移, 使之蜕化成低活性的共价休眠种(P_n-X)。但希望休眠种仍能分解成增长自由基, 构成可逆平衡, 并要求平衡倾向于休眠种一侧, 以降低自由基浓度和链终止速率, 这就成为可控/“活性”自由基聚合的关键。



按活性种和休眠种可逆互变的机理, 可能有以下三条途径。

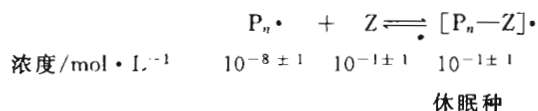
① 增长自由基和稳定自由基可逆形成共价休眠种 逆反应是休眠种均裂成增长自由基, 继续聚合, 表示如下式:



式中, 稳定自由基 $X \cdot$ 浓度远大于自由基 $P_n \cdot$, 转变成休眠种 P_n-X 后, $P_n \cdot$ 浓度降低, 链终止减弱; 休眠种逆均裂产生的增长自由基可继续聚合, 从而达到可控/“活性”聚合的目的。

这一类有氮氧稳定自由基法、引发转移终止剂法、原子转移自由基聚合法三种。

② 增长自由基和非自由基化合物可逆形成休眠自由基 逆反应是休眠自由基 $[P_n-Z] \cdot$ 均裂成增长自由基, 再引发单体聚合, 表示如下式:



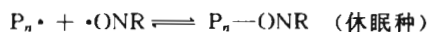
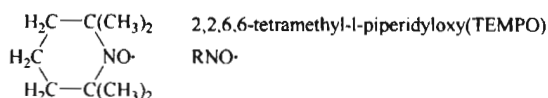
Z 通常是有机金属化合物 [如有机铝与配体的络合物 (AlR_2L)], 也可以是无机化合物 (如 $Cr^{II}L_n$) 或不能聚合的乙烯基单体 (如 1,2-二苯基乙烯)。该法还研究得不够。

③ 增长自由基与链转移剂间的蜕化转移 主要有可逆加成-断裂转移 (RAFT) 法。

现在依次介绍比较成熟的几种方法。

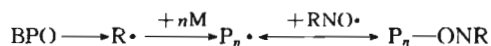
3.13.2 氮氧稳定自由基法

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 是氮氧稳定自由基 ($RNO \cdot$) 的代表, 水溶性, 可用作自由基捕捉剂, 易与增长自由基 $P_n \cdot$ 共价结合成休眠种; 较高温度 (120°C) 下, 休眠种又能逆均裂成增长自由基, 再参与引发聚合。



采用 TEMPO 或 TEMPO/BPO 引发体系 (摩尔比为 1 : 1.2), 苯乙烯在 120°C 以上聚合, 所得聚合物分子量随转化率而线性增加, \bar{X}_w/\bar{X}_n 为 1.15 ~ 1.3, 显示出活性聚合的特征。

苯乙烯可进行热聚合; 加入 BPO, 则引发剂引发聚合和热聚合并存。TEMPO 的加入, 可加速 BPO 分解, 活化能仅 $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远低于 BPO 分解活化能 ($120\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 或热引发活化能。初级自由基引发单体聚合, 增长自由基迅速被 TEMPO 捕捉, 偶合成共价休眠种。在较高温度下, 休眠种逆均裂成增长自由基, 进一步引发单体聚合; 均裂的另一产物 $RNO \cdot$ 又能与新的增长自由基终止成休眠种。如此反复, 最终形成高分子量聚合物。



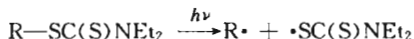
该法的主要缺点是只适用于苯乙烯等少数单体, 聚合温度较高, 聚合速率低, TEMPO 较贵等。研究方向有合成新型氮氧自由基、降低聚合温度、扩大单体范围、合成新聚合物等。

也可选用碳自由基 (如三苯基甲基自由基)、金属离子自由基、硫自由基等稳定自由基来研究可控/“活性”自由基聚合。

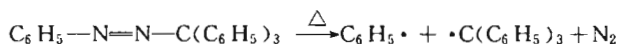
3.13.3 引发转移终止剂 (Iniferter) 法

引发转移终止剂是将链引发、链转移、链终止三种功能合而为一的化合物, 有两种类型。

① 光分解型 一般含有 S—S 或 C—S 弱键, 而且多半是二硫代二乙氨基甲酸酯, 通式为 $R-SC(S)N(C_2H_5)_2$, 典型的例子有 $C_6H_5CH_2-SC(S)NEt_2$ 和 $Et_2N(S)CS-SC(S)NEt_2$ 。经光照活化, 可分解成 2 个自由基。



② 热分解型 可以是偶氮化合物, 例如:



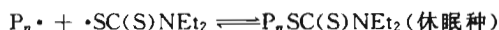
上述两式中, $R\cdot$ 、 $C_6H_5\cdot$ 都可引发单体聚合成增长自由基 $P_n\cdot$, 而 $\cdot SC(S)NEt_2$ 、 $\cdot C(C_6H_5)_3$ 比较稳定, 与 $RNO\cdot$ 相当, 可与增长自由基偶合终止, 或向引发转移终止剂转移, 而成休眠种。

休眠种可以逆分解成 $P_n\cdot$, 继续与单体加成而增长。如此引发→增长→暂时终止或转移→休眠种均裂→再增长, 反复进行下去, 使聚合度不断增加。

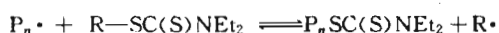
引发增长



双基终止



转移终止



为简化起见, 以 $R-R'$ 代表引发转移终止剂, 引发单体聚合与连续多次插入聚合有点相似, 聚合物两端带有引发剂碎片 R 、 R' 。

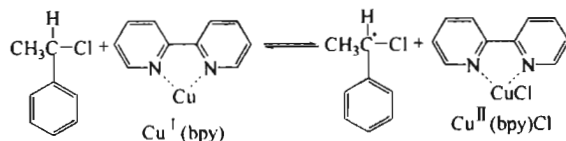


该法制得的聚合物分子量随转化率而增加, 具有可控/“活性”聚合的特征, 虽然分子量分布还不够理想, 但可用的单体较多, 包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯腈等, 可以合成嵌段、接枝和星形共聚物。

3.13.4 原子转移自由基聚合 (ATRP) 法

TEMPO 法和 Iniferter 法活性自由基聚合均无过渡金属化合物参与, 而本节所讨论的原子转移活性自由基聚合的引发剂中, 过渡金属化合物却是不可或缺的组分, 常用的有氯化亚铜和 Ru^{II} 等变价金属化合物。下面着重介绍亚铜体系。

以有机卤化物 RX (如 1-氯-1-苯基乙烷) 为引发剂, 以过渡金属卤化物 (如氯化亚铜 $CuCl$) 为卤素载体即催化剂, 双吡啶 (bpy) 为配体 (L) 以提高催化剂的溶解度, 构成三元引发体系。1-氯-1-苯基乙烷 ($R-X$) 与亚铜双吡啶配合物 $[Cu^I(bpy)]$ 反应, 形成苯乙基自由基 $R\cdot$ 和氯化铜双吡啶配合物 $[Cu^{II}(bpy)Cl]$:

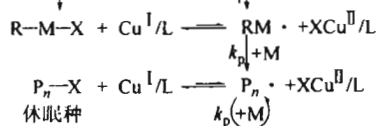


链引发和链增长过程可进一步用下式来表述:

链引发



链增长



卤代烃 RX 单独较难均裂成为自由基，但亚铜却可夺取其卤原子而成为高价铜 (CuX_2)，同时使自由基 $R\cdot$ 游离出来。 $R\cdot$ 引发单体聚合成增长自由基 $P_n\cdot$ ，增长自由基 $P_n\cdot$ 又从高价卤化铜获得卤原子而成休眠种 P_n-X ，活性种和休眠种之间构成动态可逆平衡。结果，降低了自由基浓度，抑制了链终止反应，导致可控/“活性”聚合。上述引发增长反应都是通过可逆的(卤)原子转移而完成的，因此，称作原子转移自由基聚合。

研究成功的原子转移自由基聚合引发体系很多，引发剂除 α -卤代苯基化合物外，还有 α -卤代羰基化合物、 α -卤代氰基化合物等；卤素载体除卤化亚铜外，还有 Ru^{II} 、 Rh^{II} 、 Ni^{II} 、 Fe^{II} 等过渡金属卤化物；配体也有多种变化。该法还可以在水相、乳液聚合中进行。

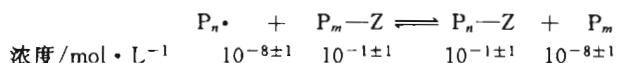
应用这一方法，苯乙烯、二烯烃、(甲基)丙烯酸酯类等均曾聚合成结构清晰和可控的均聚物，其分子量为 $10^4 \sim 10^5$ ，分子量分布窄， $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.05 \sim 1.5$ 。

原子转移自由基聚合最大的优点是适用单体范围广，聚合条件温和，分子设计能力强，可以合成无规、嵌段、接枝、星形和梯度共聚物，无规和超支化共聚物，端基功能聚合物等多种类型(共)聚合物。因此，ATRP 是比较有发展前途的方法。值得深入研究的有：提高聚合速率、降低聚合温度、进行溶液或水溶液聚合、过渡金属的脱除等。

比较以上三种方法，氮氧稳定自由基法和引发转移终止剂法中的休眠种依靠热能或光能来均裂，而原子转移自由基聚合法则需要催化剂(过渡金属的卤化物)。

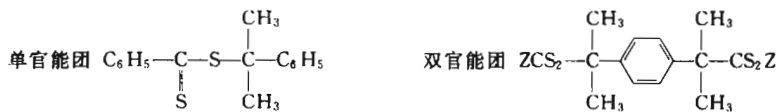
3.13.5 可逆加成-断裂转移(RAFT)法

在传统自由基聚合体系中，链转移反应不可逆，导致聚合度降低，无法控制。如果加入链转移常数高的特种链转移剂，如双硫酯，增长自由基与该链转移剂进行蜕化转移，有可能实现可逆加成-断裂转移(RAFT)活性自由基聚合。

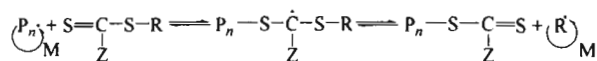


RAFT 法机理的核心是再生转移，再生转移的平衡常数 $K=1$ ，交换反应在热力学上并无优势。如果交换比增长快，链转移剂的浓度又较大，就为可控/“活性”聚合创造了条件。

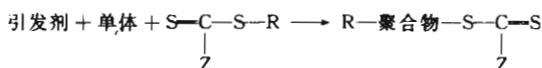
双硫酯 $[ZC(S)S-R]$ 中的 Z 是能活化 $C=S$ 键与自由基加成的基团，如烷基、苯基等； R 是容易形成活泼自由基的基团，如异丙苯基、腈异丙苯基等。双硫酯举例如下：



BPO、AIBN 等传统引发剂受热分解成初级自由基 $I\cdot$ ，初级自由基引发单体聚合成增长自由基 $IM_n\cdot$ ，增长自由基与双硫酯中的 $C=S$ 双键可逆加成，加成产物双硫酯自由基中 $S-R$ 键断裂，形成新的活性种 $R\cdot$ ，再引发单体聚合，如此循环，使聚合进行下去。可逆加成和断裂的综合结果，类似增长自由基向双硫酯转移，如下式所示：



总的反应结果可以综合成下式，在聚合过程中或末尾，多数大分子链端基为硫代羰基。



比较以上几种方法，TEMPO 法活性自由基聚合原理是增长自由基的可逆终止，引发转移终止剂法原理是兼有可逆终止和可逆转移，而 RAFT 过程则是增长自由基的可逆蜕化转移。RAFT 中的双硫酯 $R-SC(S)Z$ 与引发转移终止剂 $R-SC(S)N(C_2H_5)_2$ 的结构有相似之

处，都是双硫酯。

RAFT 法的优点是：单体范围广，包括苯乙烯类、丙烯酸酯类、乙烯基单体；分子设计的能力强，可用来制备嵌段、接枝、星形共聚物。缺点是双硫酯的制备过程比较复杂。

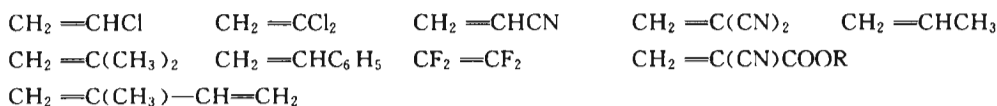
以上介绍的氮氧稳定自由基 (TEMPO) 法、引发转移终止剂 (Iniferter) 法、原子转移自由基聚合 (ATRP) 法、可逆加成-断裂转移 (RAFT) 法等可控/“活性”自由基聚合，都在进一步发展。今后的研究方向有三：开发新的引发/催化体系、拓宽单体种类、合成结构清晰可控的新颖聚合物。更重要的是要缩短工业化的进程。

习 题

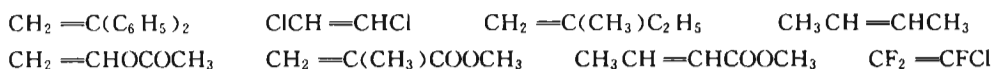
思 考 题

1. 烯类单体加聚有下列规律：①单取代和 1,1-双取代烯类容易聚合，而 1,2-双取代烯类难聚合；②大部分烯类单体能自由基聚合，而能离子聚合的烯类单体却较少。试说明原因。

2. 下列烯类单体适用于何种机理聚合？自由基聚合、阳离子聚合还是阴离子聚合？并说明原因。



3. 下列单体能否进行自由基聚合，并说明原因。



4. 比较乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的聚合热，分析引起聚合热差异的原因，从热力学上判断聚合倾向。这些单体能否在 200℃ 正常聚合？判断适用于哪种引发机理聚合？

5. 是否所有自由基都可以用来引发烯类单体聚合？试举活性不等的自由基 3~4 例，说明应用结果。

6. 以偶氮二异庚腈为引发剂，写出氯乙烯自由基聚合中各基元反应：链引发、链增长、偶合终止、歧化终止、向单体转移、向大分子转移。

7. 为什么说传统自由基聚合的机理特征是慢引发、快增长、速终止？在聚合过程中，聚合物的聚合度、转化率、聚合产物中的物种变化趋向如何？

8. 过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈是常用的引发剂，有几种方法可以促使其分解成自由基？写出分解反应式。这两种引发剂的诱导分解和笼蔽效应有何特点，对引发剂效率的影响如何？

9. 大致说明下列引发剂的使用温度范围，并写出分解反应式：①异丙苯过氧化氢；②过氧化十二酰；③过氧碳酸二环己酯；④过硫酸钾-亚铁盐；⑤过氧化二苯甲酰-二甲基苯胺。

10. 评述下列烯类单体自由基聚合所选用的引发剂和温度条件是否合理。如有错误，试作纠正。

单 体	聚合方法	聚合温度/℃	引 发 剂
苯乙烯	本体聚合	120	过氧化二苯甲酰
氯乙烯	悬浮聚合	50	偶氮二异丁腈
丙烯酸酯类	溶液共聚	70	过硫酸钾-亚硫酸钠
四氯乙烯	水相沉淀聚合	40	过硫酸钾

11. 与引发剂引发聚合相比，光引发聚合有何优缺点？举例说明直接光引发、光引发剂引发和光敏剂间接引发的聚合原理。

12. 等离子体对聚合和聚合物化学反应有何作用？传统聚合反应与等离子态聚合有何区别？

13. 推导自由基聚合动力学方程时，作了哪些基本假定？一般聚合速率与引发速率（引发剂浓度）的平方根成正比（0.5 级），是哪一机理（链引发或链终止）造成的？什么条件会产生 0.5~1 级、一级或二级？

14. 氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时，都存在自动加速现象，三者有何异同？这三种单体聚

- 合的链终止方式有何不同？氯乙烯聚合时，选用半衰期约 2h 的引发剂，可望接近匀速反应，解释其原因。
15. 建立数量和单位概念：引发剂分解、链引发、链增长、链终止诸基元反应的速率常数和活化能，单体、引发剂和自由基浓度，自由基寿命等。剖析和比较微观和宏观体系的链增长速率、链终止速率和总速率。
16. 在自由基溶液聚合中，单体浓度增 10 倍，求：a. 对聚合速率的影响；b. 数均聚合度的变化。如果保持单体浓度不变，欲使引发剂浓度减半，求：a. 聚合速率的变化；b. 数均聚合度的变化。
17. 动力学链长的定义是什么？与平均聚合度有何关系？链转移反应对动力学链长和聚合度有何影响？试举 2~3 例说明利用链转移反应来控制聚合度的工业应用，试用链转移常数数值来帮助说明。
18. 说明聚合度与温度的关系，引发条件为：a. 引发剂热分解；b. 光引发聚合；c. 链转移为控制反应。
19. 提高聚合温度和增加引发剂浓度，均可提高聚合速率，问哪一措施更好？
20. 链转移反应对支链的形成有何影响？聚乙烯的长支链和短支链，以及聚氯乙烯的支链是如何形成的？
21. 按理论推导，歧化终止和偶合终止时聚合度分布有何差异？为什么凝胶效应和沉淀聚合使分布变宽？
22. 低转化聚合偶合终止时，聚合物分布如何？下列条件对分布有何影响：a. 向正丁硫醇转移；b. 高转化率；c. 向聚合物转移；d. 自动加速。使分布加宽的条件下，有无可能采取措施使分布变窄？
23. 苯乙烯和醋酸乙烯酯分别在苯、甲苯、乙苯、异丙苯中聚合，从链转移常数来比较不同自由基向不同溶剂链转移的难易程度和对聚合度的影响，并作出分子级的解释。
24. 指明和改正下列方程式中的错误：
- $R_p = k_p^{1/2} (fk_d/k_t) [I]^{1/2} [M]$
 - $\nu = k_p / (2k_t) [M \cdot] [M]$
 - $\bar{X}_n = (\bar{X}_n)_0 + C_S [S] / [M]$
 - $\tau_s = k_p^2 / (2k_t) [M] / R_i$
25. 简述产生诱导期的原因。从阻聚常数来评价硝基苯、苯醌、DPPH、氯化铁的阻聚效果。
26. 简述自由基聚合中的下列问题：a. 产生自由基的方法；b. 速率、聚合度与温度的关系；c. 速率常数与自由基寿命；d. 阻聚与缓聚；e. 如何区别偶合终止和歧化终止；f. 如何区别向单体和向引发剂转移。
27. 为什么可以说丁二烯或苯乙烯是氯乙烯或醋酸乙烯酯聚合的终止剂或阻聚剂？比较醋酸乙烯酯和醋酸烯丙基酯的聚合速率和聚合产物的分子量，说明原因。
28. 在求取自由基聚合动力学参数 k_p 、 k_t 时，可以利用哪 4 个可测参数、相应关系和方法来测定？
29. 可控/“活性”自由基聚合的基本原则是什么？简述氮氧稳定自由基法、引发转移终止剂法、原子转移自由基聚合、可逆加成-断裂转移 (RAFT) 法可控自由基聚合的基本原理。

计 算 题

1. 甲基丙烯酸甲酯进行聚合，试由 ΔH 和 ΔS 来计算 77℃、127℃、177℃、227℃ 时的平衡单体浓度，从热力学上判断聚合能否正常进行。

2. 60℃ 过氧化二碳酸二乙基酯在某溶剂中分解，用碘量法测定不同时间的残留引发剂浓度，数据如下，试计算分解速率常数 (s^{-1}) 和半衰期 (h)。

时间/h	0	0.2	0.7	1.2	1.7
DCPD 浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	0.0754	0.0660	0.0484	0.0334	0.0288

3. 在甲苯中不同温度下测定偶氮二异丁腈的分解速率常数，数据如下，求分解活化能。再求 40℃ 和 80℃ 下的半衰期，判断在这两温度下聚合是否有效。

温度/℃	50	60.5	69.5
分解速率常数/ s^{-1}	2.64×10^{-6}	1.16×10^{-5}	3.78×10^{-5}

4. 引发剂半衰期与温度的关系式中的常数 A、B 与指前因子、活化能有什么关系？文献经常报道半衰期为 1h 和 10h 的温度，这有什么方便之处？过氧化二碳酸二异丙酯半衰期为 1h 和 10h 的温度分别为 61℃ 和 45℃，试求 A、B 值和 56℃ 的半衰期。

5. 过氧化二乙基的一级分解速率常数为 $1.0 \times 10^{14} \exp(-146.5 \text{ kJ}/RT)$ ，在什么温度范围使用才有效？

6. 苯乙烯溶液浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，过氧类引发剂浓度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，在 60°C 下聚合，如引发剂半衰期为 44h，引发剂效率 $f=0.80$ ， $k_p=145 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $k_t=7.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，欲达到 50% 转化率，需多长时间？

(7) 过氧化二苯甲酰引发某单体聚合的动力学方程为 $R_p=k_p[M](fk_d/k_t)^{1/2}[I]^{1/2}$ ，假定各基元反应的速率常数和 f 都与转化率无关， $[M]_0=2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[I]_0=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，欲将最终转化率从 10% 提高到 20%，试求：

a. $[M]_0$ 增加或降低多少倍？

b. $[I]_0$ 增加或降低多少倍？ $[I]_0$ 改变后，聚合速率和聚合度有何变化？

c. 如果热引发或光引发聚合，应该升高还是降低聚合温度？ E_d 、 E_p 、 E_t 分别为 $124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. 以过氧化二苯甲酰作引发剂，苯乙烯聚合时各基元反应的活化能为 $E_d=125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_p=32.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E_t=10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试比较从 50°C 增至 60°C 以及从 80°C 增至 90°C 聚合速率和聚合度的变化。光引发的情况又如何？

9. 以过氧化二苯甲酰为引发剂，在 60°C 进行苯乙烯聚合动力学研究，数据如下：a. 60°C 苯乙烯的密度为 $0.887 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；b. 引发剂用量为单体量的 0.109%；c. $R_p=0.255 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ；d. 聚合度=2460；e. $f=0.80$ ；f. 自由基寿命=0.82s。试求 k_d 、 k_p 、 k_t ，建立三常数的数量级概念，比较 $[M]$ 和 $[M^*]$ 的大小，比较 R_i 、 R_p 、 R_t 的大小。

10. 27°C 苯乙烯分别用 AIBN 和紫外光引发聚合，获得相同的聚合速率 ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和聚合度 (200)， 77°C 聚合时，聚合速率和聚合度各多少？

11. 对于双基终止的自由基聚合物，每一大分子含有 1.30 个引发剂残基，假定无链转移反应，试计算歧化终止和偶合终止的相对量。

12. 以过氧化叔丁基作引发剂， 60°C 时苯乙烯在苯中进行溶液聚合，苯乙烯浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，过氧化物浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，初期引发速率和聚合速率分别为 $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。苯乙烯-苯为理想体系，计算 fk_d 、初期聚合度、初期动力学链长和聚合度，求由过氧化物分解所产生的自由基平均要转移几次，分子量分布宽度如何？

计算时采用下列数据：

$C_M=8.0 \times 10^{-5}$ ， $C_I=3.2 \times 10^{-4}$ ， $C_S=2.3 \times 10^{-6}$ ， 60°C 下苯乙烯密度为 $0.887 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，苯的密度为 $0.839 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

13. 按上题制得的聚苯乙烯分子量很高，常加入正丁硫醇 ($C_S=21$) 调节，问加多少才能制得分子量为 8.5 万的聚苯乙烯？加入正丁硫醇后，聚合速率有何变化？

14. 聚氯乙烯的分子量为什么与引发剂浓度无关而仅决定于聚合温度？向氯乙烯单体链转移常数 C_M 与温度的关系如下： $C_M=12.5 \exp(30.5/RT)$ ，试求 40°C 、 50°C 、 55°C 、 60°C 下的聚氯乙烯平均聚合度。

15. 用过氧化二苯甲酰作引发剂，苯乙烯在 60°C 下进行本体聚合，试计算链引发、向引发剂转移、向单体转移三部分在聚合度倒数中所占的百分比。对聚合有何影响？

计算时用下列数据： $[I]=0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $f=0.8$ ， $k_d=2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ， $k_p=176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $k_t=3.6 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\rho(60^\circ\text{C})=0.887 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ， $C_I=0.05$ ， $C_M=0.85 \times 10^{-4}$ 。

16. 自由基聚合遵循下式规律 $R_p=k_p(fk_d[I]/k_t)^{1/2}[M]$ ，在某一引发剂起始浓度、单体浓度和聚合时间下的转化率如下表，试计算下表实验 4 达到 50% 转化率所需的时间，并计算总活化能。

实验	$T/^\circ\text{C}$	$[M]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[I]/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	聚合时间/min	转化率/%
1	60	1.00	2.5	500	50
2	80	0.50	1.0	700	75
3	60	0.80	1.0	500	60
4	60	0.25	10.0	7	50

17. 100℃下，苯乙烯（M）在甲苯（S）中进行热聚合，测得数均聚合度与 $[S]/[M]$ 比值有如下关系：

$\bar{X}_n/10^5$	3.3	1.62	1.14	0.80	0.65
$[S]/[M]$	0	5	10	15	20

求向甲苯的转移常数 C_s ，要制得平均聚合度为 2×10^5 的聚苯乙烯， $[S]/[M]$ 应该为多少？

18. 某单体用不同浓度的某引发剂进行自由基聚合，链引发速率单独测定，自由基寿命用光闸旋转法测定，有如下实验数据。链引发速率和自由基寿命的变化均符合自由基聚合动力学规律，试求链终止速率常数。

$R_i/10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2.35	1.59	12.75	5.00	14.85
τ/s	0.73	0.93	0.32	0.50	0.29

4 自由基共聚合

4.1 引言

在连锁加聚中,由一种单体参与的聚合,称作均聚,产物是组成单一的均聚物;由两种或多种单体同时参与的聚合,则称作(二元)共聚或多元共聚,产物为多组分的共聚物。

本章着重讨论研究得比较成熟的自由基共聚,有关离子共聚,则附在离子聚合一章内参比自由基共聚,作适当简介。

4.1.1 共聚物的类型和命名

根据大分子中结构单元的排列情况,二元共聚物有下列四种类型:

① 无规共聚物 两结构单元 M_1 、 M_2 按概率无规排布, M_1 、 M_2 连续的单元数不多,自一至十几不等。多数自由基共聚物属于这一类型,如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

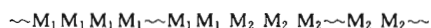


② 交替共聚物 共聚物中 M_1 、 M_2 两单元严格交替相间。



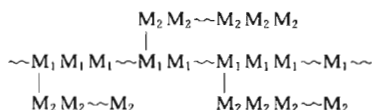
这可以看作无规共聚物的特例。苯乙烯-马来酸酐共聚物属于这一类。

③ 嵌段共聚物 由较长的 M_1 链段和另一较长的 M_2 链段构成的大分子,每一链段可长达几百至几千结构单元,这一类称作 AB 型嵌段共聚物。



也有 ABA 型(如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 SBS)和 $(AB)_x$ 型。

④ 接枝共聚物 主链由 M_1 单元组成,支链则由另一种 M_2 单元组成。



抗冲聚苯乙烯(聚丁二烯接枝苯乙烯)属于这一类。

无规共聚物和交替共聚物呈均相,遵循同一共聚合原理,将在本章作详细讨论。嵌段共聚物和接枝共聚物往往呈非均相,可由多种聚合机理合成,详见第 9 章。

共聚物的命名原则系将两单体名称连以短横,前面冠以“聚”字,如聚(丁二烯-苯乙烯),或称作丁二烯-苯乙烯共聚物。国际命名中常在两单体名之间插入 -co-、-alt-、-b-、-g-,分别代表无规、交替、嵌段、接枝。无规共聚物名称中前单体 M_1 为主单体,后为第二单体 M_2 。嵌段共聚物名称中的前后单体则代表单体加入聚合的次序。接枝共聚物中前单体 M_1 为主链,后单体 M_2 则为支链。

4.1.2 研究共聚合反应的意义

均聚物的种类有限,一种单体只能形成一种均聚物,虽然可以生产不同聚合度的多种牌号,但品种仍然不多。通过与第二、三单体共聚,可以改进大分子的结构性能,增加品种,扩大应用范围。可改变的性能有:力学性能、弹性、塑性、柔软性、玻璃化温度、塑化温度、熔点、溶解性能、染色性能、表面性能等。性能改变的程度与共单体的种类、数量以及

排列方式有关。根据第二单体的用量，可将无规共聚粗分成两类：①第二单体用量较多，以百分之数十计，共聚物性能多介于两种均聚物之间；②第二单体用量较少，以百分之几计，主要用来改善某种特殊性能。第三单体用量更少，按特殊需要添加。

典型共聚物改性例子见表 4-1。

表 4-1 典型共聚物

主单体	第二单体	共聚物	改进的性能和主要用途	聚合机理
乙烯	35% 醋酸乙烯酯	EVA	增加韧性；聚氯乙烯抗冲改性剂	自由基
乙烯	30% (摩尔分数) 丙烯	乙丙橡胶	破坏结晶性，增加弹性；合成橡胶	配位
异丁烯	3% 异戊二烯	丁基橡胶	引入双键，供交联用；气密性橡胶	阳离子
丁二烯	25% 苯乙烯	丁苯橡胶	增加强度；通用合成橡胶	自由基
丁二烯	26% 丙烯腈	丁腈橡胶	增加极性；耐油合成橡胶	自由基
苯乙烯	40% 丙烯腈	SAN 树脂	提高抗冲强度；工程塑料	自由基
氯乙烯	13% 醋酸乙烯酯	氯-醋共聚物	增加塑性和溶解性能；塑料和涂料	自由基
偏氯乙烯	15% 氯乙烯	偏-氯共聚物	破坏结晶性，增加塑性；阻透塑料	自由基
四氟乙烯	全氟丙烯	F-46 树脂	破坏结晶性，增加柔性；特种橡胶	自由基
甲基丙烯酸甲酯	10% 苯乙烯	MMA-S 共聚物	改善流动性和加工性能；塑料	自由基
丙烯腈	7% 丙烯酸甲酯	腈纶树脂	改善柔软性，有利于染色；合成纤维	自由基
醋酸乙烯	50% (摩尔分数) 马来酸酐		交替共聚物；分散剂	自由基

通过共聚，除了可以扩大聚合物品种外，还可以将一些难以均聚的单体用作共聚单体，例如马来酸酐是难均聚的单体，却可以与苯乙烯共聚，制备苯乙烯-马来酸酐无规共聚物 (SMA)，用作工程塑料；或改变合成条件，制备交替共聚物，用作悬浮聚合的分散剂。

在理论上，通过共聚合研究，可以评价单体、自由基、碳阳离子、碳阴离子的活性，进一步了解单体活性与结构的关系。

在均聚中，聚合速率、平均聚合度、聚合度分布是需要研究的三项重要指标；在共聚反应中，共聚物组成和序列分布却上升为首要问题。

4.2 二元共聚物的组成

两单体共聚时，会出现多种情况，例如：共聚物组成与单体配比不同；共聚前期和后期生成的共聚物组成并不一致，共聚物组成随转化率而变，存在着组成分布和平均组成问题；有些易均聚的单体难以共聚，少数难均聚的单体却能共聚。所有这些问题都有待于共聚物组成与单体组成间关系的基本规律来解决。共聚物瞬时组成、平均组成、序列分布等都是共聚研究中的重要问题。

4.2.1 共聚物组成微分方程

共聚物组成方程系描述共聚物组成与单体组成间的定量关系，可以由共聚动力学或由链增长概率推导出来。

20 世纪 40 年代，Mayo 等就着手研究共聚物组成问题，建立了共聚物组成方程和共聚理论。

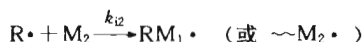
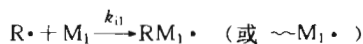
用动力学法推导共聚物组成方程时，需作下列假定：

- ① 等活性理论，即自由基活性与链长无关，在处理均聚动力学时已采用了这一假定；
- ② 无前末端效应，即链自由基中倒数第二单元的结构对自由基活性无影响；
- ③ 无解聚反应，即不可逆聚合；
- ④ 共聚物聚合度很大，链引发和链终止对共聚物组成的影响可以忽略；

⑤ 稳态，要求自由基总浓度和两种自由基的浓度都不变。

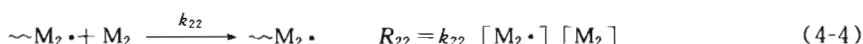
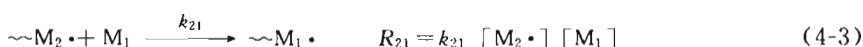
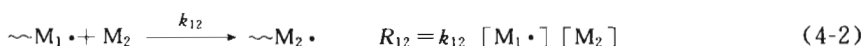
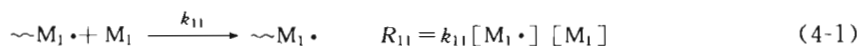
以 M_1 、 M_2 代表 2 种单体，以 $\sim M_1\cdot$ 、 $\sim M_2\cdot$ 代表 2 种链自由基。二元共聚时就有 2 种链引发、4 种链增长、3 种链终止。

链引发



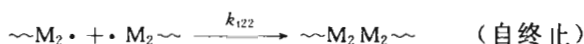
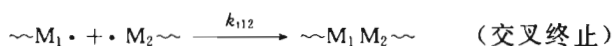
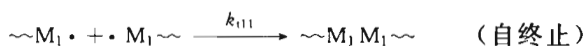
式中， k_{11} 和 k_{12} 分别代表初级自由基引发单体 M_1 和 M_2 的速率常数。

链增长



R 和 k 中下标两位数中前一数字代表自由基，后一位数字代表单体，例如 R_{11} 和 k_{11} 分别代表自由基 $M_1\cdot$ 和单体 M_1 反应的增长速率和增长速率常数，其余类推。

链终止



k_{111} 代表链自由基 $M_1\cdot$ 与链自由基 $M_1\cdot$ 的终止速率常数，其余类推。

根据假定④，共聚物聚合度很大，链引发和链终止对共聚物组成的影响甚微，可以忽略不计。 M_1 和 M_2 的消失速率或进入共聚物的速率仅决定于链增长速率。

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (4-5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} = k_{12} [M_1\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2\cdot] [M_2] \quad (4-6)$$

两单体消耗速率之比等于两单体进入共聚物的摩尔比(n_1/n_2)。

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1]}{k_{12} [M_1\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2\cdot] [M_2]} \quad (4-7)$$

对 $M_1\cdot$ 和 $M_2\cdot$ 分别作稳态处理，得

$$\frac{d[M_1\cdot]}{dt} = R_{i1} + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] - k_{12} [M_1\cdot] [M_2] - R_{t12} - R_{t11} = 0 \quad (4-8a)$$

$$\frac{d[M_2\cdot]}{dt} = R_{i2} + k_{12} [M_1\cdot] [M_2] - k_{21} [M_2\cdot] [M_1] - R_{t21} - R_{t22} = 0 \quad (4-8b)$$

满足上述稳态假定的要求，需具备两个条件：一是 $M_1\cdot$ 和 $M_2\cdot$ 的链引发速率分别等于各自的链终止速率，即 $R_{i1} = R_{t11} + R_{t12}$ ， $R_{i2} = R_{t22} + R_{t21}$ ，这相当于自由基均聚中所作的稳态假定 $R_i = R_t$ ；二是 $M_1\cdot$ 转变成 $M_2\cdot$ 和 $M_2\cdot$ 转变成 $M_1\cdot$ 的速率相等，即

$$k_{12} [M_1\cdot] [M_2] = k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (4-9)$$

由式(4-9)解出 $[M_2\cdot]$ ，代入式(4-7)，消去 $[M_1\cdot]$ 。并将均聚和共聚链增长速率常数

之比定义为竞聚率 r ，以表征两单体的相对活性。

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

最后得到最基本的共聚物组成微分方程，描述共聚物瞬时组成与单体组成间的定量关系。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4-10)$$

根据统计法，由链增长概率，也可以得到同样的结果。

令 f_1 等于某瞬间单体 M_1 占单体混合物的摩尔分数，即

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

而 F_1 代表同一瞬间单元 M_1 占共聚物的摩尔分数，即

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

式 (4-10) 就可以转换成以摩尔分数表示的共聚物组成微分方程。

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (4-11)$$

在不同场合，选用得当，式 (4-10) 和式 (4-11) 各有方便之处。也可以转换成以质量比或质量分数为单位的组成方程。

4.2.2 共聚行为类型——共聚物组成曲线

共聚行为与气液平衡原理类似。式 (4-11) 表示共聚物瞬时组成 F_1 是单体组成 f_1 的函数，相应地有 F_1 - f_1 关系曲线，竞聚率 r_1 、 r_2 是影响两者关系的主要参数。竞聚率可以在很广的范围内变动，共聚物组成曲线也相应有多种类型，差异很大。

竞聚率是自增长速率常数与交叉增长速率常数的比值 ($r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$)。在剖析共聚行为以前，预先了解一下竞聚率典型数值的意义，将有助于理解和记忆。

① $r_1 = 0$ ，表示 $k_{11} = 0$ ，自由基 $M_1 \cdot$ 不能与同种单体均聚，只能与异种单体 M_2 共聚。

② $r_1 = 1$ ，表示 $k_{11} = k_{12}$ ，即 $M_1 \cdot$ 加上同种和异种单体的难易程度相同，或两者概率相同。

③ $r_1 = \infty$, $k_{12} \rightarrow 0$ ，表示不能共聚，只能均聚，实际上尚未发现这种特殊情况。

④ $r_1 < 0$ ，自由基 $M_1 \cdot$ 容易和异种单体 M_2 共聚； $r_1 > 0$ ，则容易和同种单体 M_1 均聚。

先介绍理想共聚和交替共聚两种比较简单的情况，然后讨论一般规律。

(1) 理想共聚 ($r_1 r_2 = 1$)

$r_1 = r_2 = 1$ 是极端的情况，表示两自由基的自增长和交叉增长的概率完全相同。在此条件下，不论单体配比和转化率如何，共聚物组成与单体组成完全相等，即 $F_1 = f_1$ ，共聚物组成曲线是一一对角线，可称为理想恒比共聚。乙烯-醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯-偏二氯乙烯和四氟乙烯-三氟氯乙烯的共聚属于这一情况。这类共聚物组成很容易由单体配比来控制。

一般理想共聚， $r_1 r_2 = 1$ 或 $r_2 = 1/r_1$ ，式 (4-10) 和式 (4-11) 可简化为

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (4-12a)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (4-12b)$$

式(4-12a)表明,共聚物中两单元摩尔比是原料中两单体摩尔比的 r_1 倍。组成曲线处于恒比对角线的上方,与另一对角线(未画出)呈对称状态,如图 4-1 所示。60℃ 丁二烯 ($r_1=1.39$)-苯乙烯 ($r_2=0.78$)、偏氯乙烯 ($r_1=3.2$)-氯乙烯 ($r_2=0.3$) 共聚接近这种情况。离子共聚多理想共聚。

(2) 交替共聚 ($r_1=r_2=0$)

$r_1=r_2=0$, 表明两种自由基都不能与同种单体均聚,只能与异种单体共聚,因此共聚物中两单元严格交替相间。不论单体配比如何,共聚物组成均恒定为

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=1 \quad (4-13)$$

上式在 F_1-f_1 图上是一条 $F_1=0.5$ 的水平线(见图 4-2), F_1 与 f_1 值无关。原始物料中两种单体量不相等进行共聚时,含量少的单体消耗完毕,就停止聚合,留下的是多余的另一单体。

易成电荷转移配合物的两种单体,如马来酸酐和醋酸-2-氯烯丙基酯,属于上述情况。

如果 $r_2=0$, $r_1>0$, 则式(4-10)可简化为

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=1+r_1\frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (4-14)$$

当 $[M_2]$ 过量很多、 $r_1[M_1]/[M_2]\ll 1$ 时,才形成组成为 1:1 的交替共聚物。 M_1 耗尽后,聚合也就停止。如 $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 不相上下,则共聚物中 $F_1>50\%$ 。60℃ 时苯乙烯 ($r_1=0.01$) 和马来酸酐 ($r_2=0$) 共聚是这方面的例子。

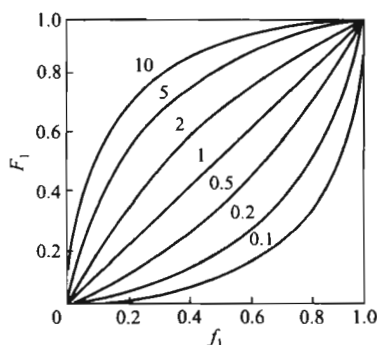


图 4-1 理想共聚曲线 ($r_1 r_2=1$)

曲线上数字为 r_1 值

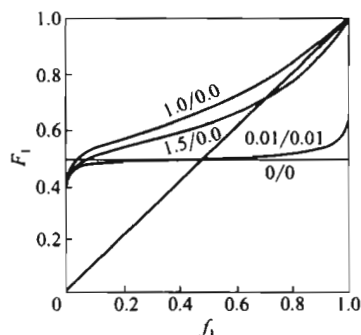


图 4-2 交替共聚曲线 ($r_1<0, r_2<0$)

曲线上数字为 r_1/r_2 值

交替共聚物瞬时组成与单体组成的关系变化情况如图 4-2 所示。

(3) $r_1 r_2<1$ 而 $r_1>1, r_2<1$ 的非理想共聚

这类共聚曲线与理想共聚有点相似,也处于对角线的上方,但与另一对角线并不对称,如图 4-3 所示。这类例子很多,如氯乙烯 ($r_1=1.68$)-醋酸乙酯 ($r_2=0.23$)、甲基丙烯酸甲酯 ($r_1=1.91$)-丙烯酸甲酯 ($r_2=0.5$)。苯乙烯 ($r_1=55$) 与醋酸乙烯酯 ($r_2=0.01$) 的特征是 $r_1\gg 1, r_2\ll 1$, 其共聚行为表面上看来也应属于这一类,但实际上,聚合前期产物是含有微量醋酸乙烯酯单元的聚苯乙烯,苯乙烯聚合结束,后期产物才是纯醋酸乙烯酯均聚物,结果几乎是两种均聚物的混合物。

$r_1<1, r_2>1$ 时,则共聚物组成曲线处在对角线的下方。

(4) $r_1 r_2<1$ 而 $r_1<1, r_2<1$ 的非理想共聚

这类共聚曲线与对角线有一交点,该点的共聚物组成与单体组成相等,特称作恒比点,

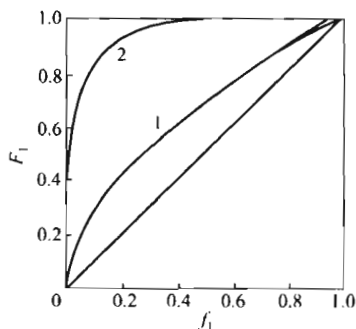


图 4-3 非理想共聚曲线

1—氯乙烯($r_1=1.68$)—醋酸乙烯酯($r_2=0.23$);

2—苯乙烯($r_1=55$)—醋酸乙烯酯($r_2=0.01$)

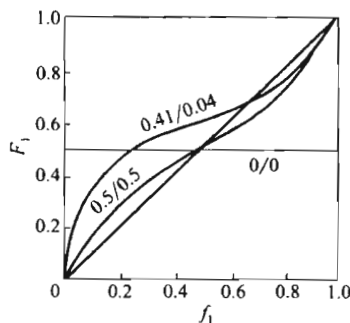


图 4-4 非理想恒比共聚曲线

类似于气液平衡中的恒沸点。根据 $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$ 的条件, 由式(4-10) 可以得出恒比点的组成与竞聚率的关系。

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad (4-15a)$$

$$F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \quad (4-15b)$$

当 $r_1=r_2<1$ 时, 恒比点处于 $F_1=f_1$, 共聚物组成曲线相对于恒比点作点对称。这一情况只有很少例子, 如丙烯腈 ($r_1=0.83$) 与丙烯酸甲酯 ($r_2=0.84$) 共聚。 $r_1<1$ 、 $r_2<1$ 且 $r_1 \neq r_2$ 时, 共聚曲线对恒比点不再呈点对称, 如图 4-4 所示。这类例子很多, 如苯乙烯 ($r_1=0.41$) 与丙烯腈 ($r_2=0.04$)、丁二烯 ($r_1=0.3$) 与丙烯腈 ($r_2=0.2$) 等。

$r_1 r_2$ 接近于零, 则趋向于交替共聚; $r_1 r_2$ 接近于 1, 则接近理想共聚。 $0 < r_1 r_2 < 1$ 的共聚曲线介于交替共聚 ($F_1=0.5$) 和恒比对角线 ($F_1=f_1$) 之间。

(5) “嵌段”共聚 ($r_1>1$ 且 $r_2>1$)

$r_1>1$ 且 $r_2>1$ 只有少数例子, 如苯乙烯 ($r_1=1.38$) 与异戊二烯 ($r_2=2.05$)。这种情况下, 两种链自由基都倾向于加上同种单体, 形成“嵌段”共聚物, 链段长短决定于 r_1 、 r_2 的大小。但 M_1 和 M_2 的链段都不长, 很难用这种方法来制备真正嵌段共聚物商品。

$r_1>1$ 且 $r_2>1$ 的共聚曲线也有恒比点, 但曲线形状和位置与 $r_1<1$ 且 $r_2<1$ 时相反。

4.2.3 共聚物组成与转化率的关系

(1) 定性描述

二元共聚时, 由于两单体活性或竞聚率不同, 除恒比点外, 共聚物组成并不等于单体组成, 两者均随转化率而变。

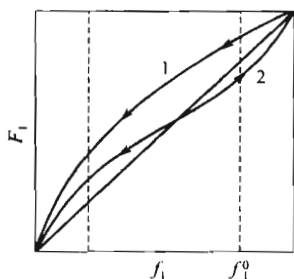


图 4-5 共聚物瞬时组成的变化方向

$r_1>1$ 而 $r_2<1$ 时, 瞬时组成曲线如图 4-5 中的曲线 1。起始瞬时共聚物组成 F_1^0 大于相对应的起始单体组成 f_1^0 。这就使得残留单体组成 f_1 递减, 所对应的共聚物组成 F_1 也在递减。组成变化如曲线 1 上的箭头方向。结果, 单体 M_1 先耗尽, 以致后期产生一定量的均聚物 M_2 。因此, 先后形成的共聚物组成并不均一, 存在着组成分布, 产物应该是平均组成 \bar{F}_1 。

如果 $r_1<1$ 且 $r_2<1$, 则有恒比点, 如图 4-5 中的曲线 2。 f_1 低于恒比组成时, 共聚曲线处于对角线的上方, 共聚物组成

的变化与曲线 1 相同。但 f_1 大于恒比组成时，曲线则处于对角线的下方，形成共聚物的组成 F_1 将小于单体组成 f_1 。结果 f_1 、 F_1 均随转化率增加而增大。

(2) 共聚物平均组成-转化率关系式

根据以上分析，单体组成 f_1 、共聚物瞬时组成 F_1 、共聚物平均组成 \bar{F}_1 与起始单体组成 f_1^0 、转化率 C 有关，有待进一步建立相互间的定量关系。

1944 年，Skeist 曾提出处理办法。设某二元共聚体系中两单体的总摩尔数为 M ，形成的共聚物中 M_1 较单体中多，即 $F_1 > f_1$ 。当 dM 消耗于共聚时，共聚物中单元 M_1 的量为 $F_1 dM$ ，残留单体中 M_1 的量为 $(M - dM)(f_1 - df_1)$ 。于共聚前后，在配料、共聚物间对 M_1 进行物料衡算。

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM \quad (4-16)$$

$dMdf_1$ 项很小，可以略去，式(4-16)可以重排成下式。

$$\int_{M^0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M^0} = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (4-17)$$

上标“0”代表起始。在式(4-17)积分结果出现以前，往往用图解积分法来处理。

转化率 C 为进入共聚物的单体量 $(M^0 - M)$ 占起始单体量 M^0 的百分比。

$$C = \frac{M^0 - M}{M^0} = 1 - \frac{M}{M^0} \quad \text{或} \quad M = M^0(1 - C) \quad (4-18)$$

20 世纪 60 年代，Meyer 曾将 $F_1 - f_1$ 的关系式(4-11)代入式(4-17)，积分得

$$C = 1 - \frac{M}{M^0} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_1^0}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_2^0}\right)^\beta \left(\frac{f_1^0 - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (4-19)$$

式中 4 个常数的定义如下：

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{r_2}{1 - r_2} & \beta &= \frac{r_1}{1 - r_1} \\ \gamma &= \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} & \delta &= \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \end{aligned} \quad (4-20)$$

Kruse 曾将式(4-10)积分，经重排，也得到式(4-19)。

由式(4-19)算出 $f_1 - C$ 关系，按式(4-11)的 $F_1 - f_1$ 关系，就可进一步求得 $F_1 - C$ 的关系。

共聚产物需用平均组成表示。设两种单体起始总数 M^0 为 1mol，则 $f_1^0 = M_1^0 / M^0 = M_1^0$ 。利用式(4-18)，共聚物的平均组成可由下式计算：

$$\bar{F}_1 = \frac{M_1^0 - M_1}{M^0 - M} = \frac{f_1^0 - (1 - C)f_1}{C} \quad (4-21)$$

联立式(4-21)和式(4-19)，消去 f_1 ，由起始单体浓度 f_1^0 和转化率 C 求出共聚物平均组成 \bar{F}_1 。

有许多特殊情况，如 $r_1 = r_2 = 1$ 、 $r_1 = r_2 = 0$ 、 $r_1 r_2 = 1$ ，式(4-11)就可简化，代入式(4-17)，积分就容易得多，积分结果也简单得多。

有些普通情况也可特殊处理。例如 60℃ 氯乙烯和醋酸乙烯酯的竞聚率分别为 $r_1 = 1.68$ ， $r_2 = 0.23$ ，在常用的 $f_1 = 0.6 \sim 1.0$ 范围内， $F_1 - f_1$ 几乎呈下列线性关系：

$$F_1 = 0.605f_1 + 0.395 \quad (4-22)$$

代入式(4-17)，就很容易积分成

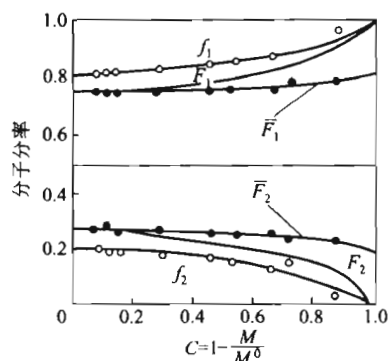


图 4-6 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚体系的组成-转化率关系曲线

$f_1^0 = 0.80$, $f_2^0 = 0.20$, $r_1 = 0.53$, $r_2 = 0.56$;
中间水平线为恒比组成, $f_1 = F_1 = \bar{F}_1 = 0.484$

率而变, 欲获得组成比较均一的共聚物, 应设法控制。一般控制方法有二:

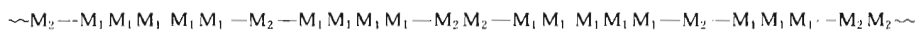
① 控制转化率的一次投料法 当 $r_1 > 1$ 且 $r_2 < 1$, 以 M_1 为主时, 可采用此法。例如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚, $r_1 = 1.68$, $r_2 = 0.23$, 醋酸乙烯酯含量为 3%~15%, 符合上述条件, 按适当单体配比一次投料后, 控制转化率在 80% 以下, 可以获得组成分布不宽的共聚物。

② 补加活泼单体法 当 $r_1 > 1$ 且 $r_2 < 1$, 以 M_2 为主或所占的量相当多时, 采用此法。例如, 按性能要求, 希望氯乙烯-丙烯腈共聚物含有 60% 氯乙烯。但丙烯腈的竞聚率 ($r_2 = 2.7$) 很大, 远大于氯乙烯竞聚率 ($r_1 = 0.04$), 单体中氯乙烯: 丙烯腈 = 92: 8, 才能保证共聚物中氯乙烯: 丙烯腈 = 60: 40。在共聚过程中, 丙烯腈消耗得很快, 浓度迅速降低, 因此, 在共聚过程中, 必须陆续补加丙烯腈, 以保持单体组成恒定, 才能获得组成比较均一的共聚物。

4.3 二元共聚物微结构和链段序列分布

以上讨论了共聚物瞬时组成和平均组成、转化率的关系。除了严格的交替共聚和嵌段共聚外, 在无规共聚物中, 同一大分子内 M_1 、 M_2 两单元的排列是不规则的, 存在着链段序列分布问题。两大分子之间的链段分布也可能有差别。

以 $r_1 = 5$ 、 $r_2 = 0.2$ 的理想共聚体系为例, $[M_1]/[M_2] = 1$ 时, 按式 (4-10) 计算, 得 $d[M_1]/d[M_2] = 5$ 。这并不表示大分子都完全由 5 个 M_1 链节组成的链段 (简称 $5M_1$ 段) 和 1 个 M_2 链节组成的链段 (简称 $1M_2$ 段) 相间而成, 只不过是出现概率最大的一种情况而已。实际上, $1M_1$ 段、 $2M_1$ 段、 \dots 、 xM_1 段均可能存在, 按一定概率分布, 1 、 2 、 \dots 、 x 称作链段长。



链段分布有点类似聚合度分布, 也可用概率法导出分布函数。

自由基 $M_1 \cdot$ 与单体 M_1 、 M_2 加聚是一对竞争反应, 形成 $M_1 M_1 \cdot$ 和 $M_1 M_2 \cdot$ 的概率分别为 p_{11} 和 p_{12} 。

$$p_{11} = 1 - p_{12} = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]} \quad (4-24)$$

同理, 形成 $M_2 M_2 \cdot$ 和 $M_2 M_1 \cdot$ 的概率分别为 p_{22} 和 p_{21} 。

$$C = 1 - \left(\frac{1 - f_1^0}{1 - f_1} \right)^{2.53} \quad (4-23)$$

丁二烯 ($r_1 = 1.39$)-苯乙烯 ($r_2 = 0.78$)、丙烯腈 ($r_1 = 1.26$)-丙烯酸甲酯 ($r_2 = 0.67$) 等的共聚也可作类似简化处理。

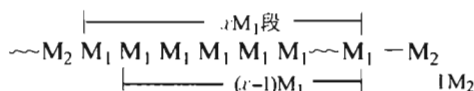
根据式 (4-19)、式 (4-11) 和式 (4-21), 就可以作出 f_1 、 F_1 、 \bar{F}_1 与 C 间的关系曲线。有恒比点的苯乙烯 (M_1)-甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 体系的组成-转化率关系曲线如图 4-6 所示。

(3) 共聚物平均组成的控制

对于理想恒比共聚和在恒比点的共聚, 共聚物组成与单体组成相同, 不随转化率而变, 不存在组成控制问题。除此之外, 单体组成和共聚物组成均随转化率而变。

$$p_{22} = 1 - p_{21} = \frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (4-25)$$

由 $M_2 M_1$ 形成 xM_1 段, 必须连续加上 $(x-1)$ 个 M_1 单元, 而后接上一个 M_2 。



形成 xM_1 段 $[-(M_1)_x M_2 -]$ 的概率 $(p_{M_1})_x$ 为

$$(p_{M_1})_x = p_{11}^{x-1} p_{12} = p_{11}^{x-1} (1 - p_{11}) \quad (4-26)$$

式(4-26)称作数量链段序列分布函数, 酷似数量聚合度分布函数式(3-67), 其图像[见图4-7(a)]也与图3-13相似。

式(4-26)表明形成 xM_1 段的概率是单体组成和 r_1 的函数, 与 r_2 无关, 该式可用来计算某一单体组成下的共聚物链段分布。

同理, 形成 xM_2 段 $[-(M_2)_x -]$ 的概率 $(p_{M_2})_x$ 为

$$(p_{M_2})_x = p_{22}^{x-1} p_{21} = p_{22}^{x-1} (1 - p_{22}) \quad (4-27)$$

式(4-27)表明 $(p_{M_2})_x$ 是 r_2 的函数, 与 r_1 无关。

xM_1 段的数均长度 \bar{N}_{M_1} 可以参照数均聚合度的关系式(3-69)求得。

$$\bar{N}_{M_1} = \sum_{x=1}^{\infty} x (p_{M_1})_x = \sum_{x=1}^{\infty} x p_{11}^{x-1} (1 - p_{11}) = \frac{1}{1 - p_{11}} \quad (4-28a)$$

同理, xM_2 段的数均长度为

$$\bar{N}_{M_2} = \sum_{x=1}^{\infty} x (p_{M_2})_x = \sum_{x=1}^{\infty} x p_{22}^{x-1} (1 - p_{22}) = \frac{1}{1 - p_{22}} \quad (4-28b)$$

以上两式中, x 为 M_1 或 M_2 链段任意长度, 等于 1、2、3 等整数。

以 $r_1 = 5$ 、 $r_2 = 0.2$ 、 $[M_1]/[M_2] = 1$ 为例, 按式(4-24)计算的 $p_{11} = 5/6$ 。再按式(4-26)计算出 $1M_1$ 段、 $2M_1$ 段、 $3M_1$ 段等的概率或百分数分别为 16.7%、13.6%、11.5% 等。由此可见, xM_1 段的概率随链段长度增加而递减, 详见表 4-2 第二列和图 4-7(a)。按式(4-28a)计算得 xM_1 段数均长度 \bar{N}_{M_1} 为 6。

表 4-2 二元共聚物链段序列分布概率 ($r_1 = 5$ 、 $r_2 = 0.2$ 、 $[M_1]/[M_2] = 1$)

M_1 单元链段长度 N_{M_1}	xM_1 链段概率 $(p_{M_1})_x / \%$	xM_1 段中 M_1 单元数 $x(p_{M_1})_x / \%$	$\frac{x(p_{M_1})_x}{\sum x(p_{M_1})_x}$
1	16.7	16.7	2.78
2	13.9	27.8	4.63
3	11.5	34.5	3.75
4	9.6	39.4	6.06
5	8.0	40.0	6.67
6	6.67	40.0	6.67
7	5.55	38.9	6.49
8	4.63	37.0	6.17
9	3.85	33.8	5.64
10	3.21	32.1	5.35
20	0.52	10.4	1.74
30	0.084	2.52	0.42
40	0.0136	0.54	0.09
50	0.0022	0.11	0.018
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
	$\sum (p_{M_1})_x = 100\%$	$\sum x(p_{M_1})_x = 600\% = 6$	100%

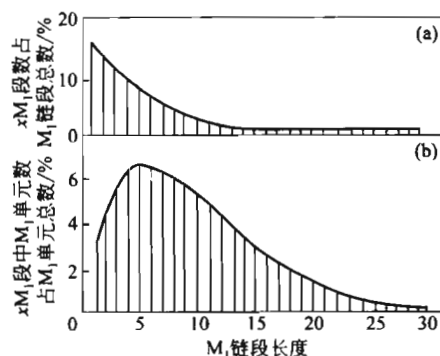


图 4-7 二元共聚物链段序列分布 (a) 和链节分布 (b)

可进一步计算 xM_1 链段所含的 M_1 单元数。以 100 个链设计, 数均链段长度 $\bar{N}_{M_1} = 6$, 因此 M_1 单元总数 = 600。1 M_1 段含有 $100 \times 16.7\% = 16.7$ 单元, 占 M_1 单元总数 600 的 2.78%; 2 M_1 段含有 $2 \times 100 \times 13.9\% = 27.8$ 单元, 占 4.6%; 其余类推, 详见表 4-2 第三、四列和图 4-7(b)。5 M_1 段或 6 M_1 段中 M_1 单元数占 100 个链段中单元总数的百分比最大, 约 6.67%。

根据式 (4-26) 和式 (4-28a), xM_1 段中的 M_1 单元数占 M_1 单元总数的百分比可由式 (4-29) 表示:

$$\frac{x(p_{M_1})_x}{\sum x(p_{M_1})_x} = x p_{11}^{x-1} (1 - p_{11})^2 \quad (4-29)$$

式 (4-29) 与聚合度质量分布函数相当, 如图 4-7(b) 所示。

同理, 也可求出 xM_2 段及其所含 M_2 单元的分布。

如聚合度不够大 (< 1000), 二元共聚物中某一大分子与另一大分子的链段分布并不完全相同。聚合度 > 5000 以后, 大分子间链段序列分布才较接近。

根据概率, 也可以推导出二元共聚物组成微分方程。因为共聚物中两单元数比 n_1/n_2 等于两种链段的数均长度比 $\bar{N}_{M_1}/\bar{N}_{M_2}$, 将式 (4-28a)、式 (4-28b)、式 (4-24)、式 (4-25) 的关系代入, 就可以得到与式 (4-10) 相同的方程。

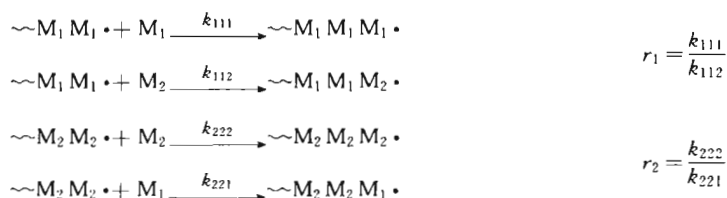
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\bar{N}_{M_1}}{\bar{N}_{M_2}} = \frac{1/(1-p_{11})}{1/(1-p_{12})} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

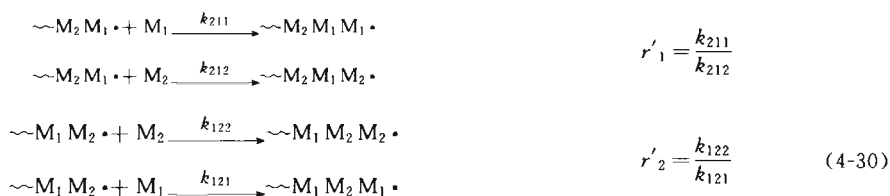
4.4 前末端效应

推导共聚物组成方程时有两个重要假定: 一是前末端单元对自由基活性无影响, 这属于动力学行为; 二是链增长反应不可逆, 这属于热力学问题。如果有些单体或条件不符合这两个假定, 上述导得的共聚物组成方程将产生一定的偏离。现着重讨论前末端效应。

带有位阻或极性较大基团的烯类单体进行自由基共聚合时, 前末端单元对末端自由基的活性将产生影响, 苯乙烯 (M_1)-反丁烯二腈 (M_2) 共聚是一个典型例子。前末端单元为反丁烯二腈的苯乙烯自由基 $\sim M_2 M_1 \cdot$ 与反丁烯二腈单体 M_2 反应的活性将显著降低, 主要原因是前末端反丁烯二腈单元与参加链增长反应的反丁烯二腈单体之间有位阻和极性斥力。前末端效应不能忽略的还有许多例子, 如苯乙烯-丙烯腈、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯-4-乙烯基吡啶、丁二烯-丙烯酸甲酯等。

考虑到 $\sim M_1 M_1 \cdot$ 和 $\sim M_2 M_1 \cdot$ 、 $\sim M_2 M_2 \cdot$ 和 $\sim M_1 M_2 \cdot$ 的活性不同, 对前末端效应作数学处理时, 将有 8 个链增长反应和 4 个竞聚率。





与推导式(4-10)时相似,先写出 M_1 和 M_2 的消失速率比。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{R_{111} + R_{221} + R_{211} + R_{121}}{R_{112} + R_{222} + R_{212} + R_{122}} \quad (4-31)$$

对 $[M_1 M_1 \cdot]$ 、 $[M_2 M_2 \cdot]$ 、 $[M_2 M_1 \cdot]$ 作下列稳态处理。

$$\begin{aligned}
k_{112}[M_1 M_1 \cdot][M_2] &= k_{211}[M_2 M_1 \cdot][M_1] \\
k_{221}[M_2 M_2 \cdot][M_1] &= k_{122}[M_1 M_2 \cdot][M_2]
\end{aligned} \quad (4-32)$$

$k_{211}[M_2 M_1 \cdot][M_1] + k_{212}[M_2 M_1 \cdot][M_2] = k_{121}[M_1 M_2 \cdot][M_1] + k_{122}[M_1 M_2 \cdot][M_2]$
 $[M_1 M_2 \cdot]$ 的稳态方程并不是独立方程,不必写出。

将以上三式代入式(4-30),令 $X = [M_1] / [M_2]$, 则得

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r'_1 X(r_1 X + 1)}{r'_1 X + 1}}{1 + \frac{r'_2(r_2 + X)}{X(r'_2 + X)}} \quad (4-33)$$

如果还要考虑前末端效应,将有更复杂的方程式,但形式类似。

对于苯乙烯-反丁烯二腈体系,反丁烯二腈不能自聚, $r_2 = r'_2 = 0$, 上式就可简化成

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{r'_1 X(r_1 X + 1)}{r'_1 X + 1} \quad (4-34)$$

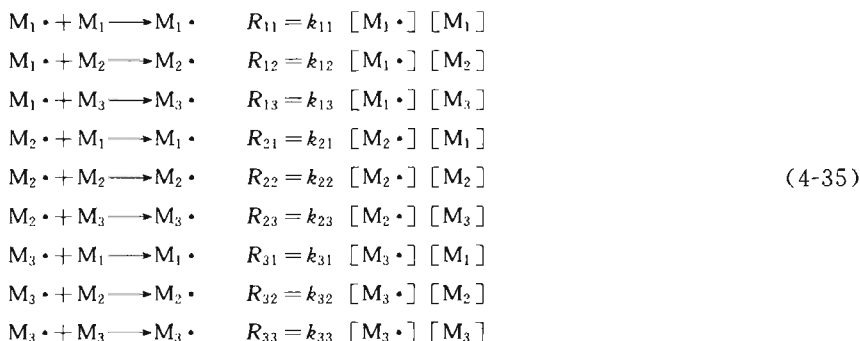
$r_1 = 0.072$, $r'_1 = 1.0$, 代入式(4-34)计算得共聚物组成,与实验结果比较吻合。

4.5 多元共聚

在实际应用中,共聚并不限于二元,三元共聚已很普通,四元共聚也有出现。

常见的三元共聚物多以两种主要单体确定基本性能,再加少量第三单体作特殊改性。例如,氯乙烯-醋酸乙烯酯(15%)共聚物配有1%~2%马来酸酐可提高粘接性能;丙烯腈-丙烯酸甲酯(7%~8%)共聚物中加1%~2%衣康酸,可改善聚丙烯腈的染色性能;乙烯-丙烯共聚物中加2%~3%二烯烃,可为乙丙橡胶交联提供必要的双键等。

三元共聚物组成方程可以参照二元共聚方程进行推导。三元共聚时,有3种链引发、9种链增长、6种链终止。9种链增长反应式及其速率方程如下:



6 个竞聚率为

$$\begin{array}{ccc} M_1 - M_2 & M_2 - M_3 & M_1 - M_3 \\ r_1 : r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} & r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}} & r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}} \\ r_2 : r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}} & r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}} & r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}} \end{array} \quad (4-36)$$

3 种单体的消失速率为

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= R_{11} + R_{21} + R_{31} \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= R_{12} + R_{22} + R_{32} \\ -\frac{d[M_3]}{dt} &= R_{13} + R_{23} + R_{33} \end{aligned} \quad (4-37)$$

作 $[M_1 \cdot]$ 、 $[M_2 \cdot]$ 、 $[M_3 \cdot]$ 稳态假定，可以导出三元共聚组成方程。有 2 种稳态处理方式，相应地有 2 种形式的方程式。

① Alfrey-Goldfinger 作如下稳态假定：

$$\begin{aligned} R_{12} + R_{13} &= R_{21} + R_{31} \\ R_{21} + R_{23} &= R_{12} + R_{32} \\ R_{31} + R_{32} &= R_{13} + R_{23} \end{aligned} \quad (4-38)$$

最后得到三元共聚物组成为

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31} r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21} r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31} r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &[M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12} r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12} r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32} r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &[M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13} r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23} r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13} r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\} \end{aligned} \quad (4-39)$$

② Valvassori-Sartori 作比较简单的稳态处理：

$$R_{12} = R_{21} \quad R_{23} = R_{32} \quad R_{13} = R_{31} \quad (4-40)$$

得到另一种形式的方程：

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [M_1] \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &[M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &[M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right\} \end{aligned} \quad (4-41)$$

Ham 用概率处理，得到类似的结果。

如果已知三种单体的两两竞聚率，就可以用式(4-39)或式(4-41)算出三元共聚物组成，示例见表 4-3。很难说哪一方程比较准确。这两个方程还可以延伸用于四元共聚。

表 4-3 三元共聚物组成计算值和实验值

体系	配料组成		共聚物组成(摩尔分数)/%		
	单体	摩尔分数/%	实验值	按式(4-39)计算	按式(4-41)计算
1	苯乙烯	31.24	43.4	44.3	44.3
	甲基丙烯酸甲酯	31.12	39.4	41.2	42.7
	偏二氯乙烯	37.64	17.2	14.5	13.0
2	甲基丙烯酸甲酯	35.10	50.8	54.3	56.6
	丙烯腈	28.24	28.3	29.7	23.5
	偏二氯乙烯	36.66	20.9	16.0	19.9
3	苯乙烯	34.03	52.8	52.4	53.8
	丙烯腈	34.49	36.0	40.5	36.6
	偏二氯乙烯	31.48	10.5	7.1	9.6
4	苯乙烯	35.92	44.7	43.6	45.2
	甲基丙烯酸甲酯	36.03	26.1	29.2	33.8
	丙烯腈	28.05	29.2	26.2	21.0
5	苯乙烯	20.00	55.2	55.8	55.8
	丙烯腈	20.00	40.3	41.3	41.4
	氯乙烯	60.00	4.5	2.9	2.8
6	苯乙烯	25.21	40.7	41.0	41.0
	甲基丙烯酸甲酯	25.48	25.5	27.3	29.3
	丙烯腈	25.40	25.8	24.8	22.8
	偏二氯乙烯	23.91	6.0	6.9	6.9

三元或四元共聚时，如某一单体不能均聚，其竞聚率为零，就不能应用式(4-39)和式(4-41)了，需另作推导。

共聚合类似气液平衡，原先常借用气液平衡原理来解释共聚行为。但当共聚理论发展以后，上述方程反过来倒可以用来关联三元气液平衡数据。

4.6 竞聚率

4.6.1 竞聚率的测定

竞聚率是共聚物组成方程中的重要参数，可用来判断共聚行为，也可从单体组成来计算共聚物组成。因此，事前应该求取竞聚率。文献手册中有大量竞聚率数据，少数见表 4-4。

表 4-4 常用单体的竞聚率

M_1	M_2	$T / ^\circ\text{C}$	r_1	r_2
丁二烯	异戊二烯	5	0.75	0.85
	苯乙烯	50	1.35	0.58
		60	1.39	0.78
	丙烯腈	40	0.3	0.02
	甲基丙烯酸甲酯	90	0.75	0.25
	丙烯酸甲酯	5	0.76	0.05
	氯乙烯	50	8.8	0.035
苯乙烯	异戊二烯	50	0.80	1.68
	丙烯腈	60	0.40	0.04
	甲基丙烯酸甲酯	60	0.52	0.46
	丙烯酸甲酯	60	0.75	0.20
	偏二氯乙烯	60	1.85	0.085
	氯乙烯	60	17	0.02
	醋酸乙烯酯	60	55	0.01

续表

M_1	M_2	$T / ^\circ\text{C}$	r_1	r_2
丙烯腈	甲基丙烯酸甲酯	80	0.15	1.224
	丙烯酸甲酯	50	1.5	0.84
	偏二氯乙烯	60	0.91	0.37
	氯乙烯	60	2.7	0.04
	醋酸乙烯酯	50	4.2	0.05
甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸甲酯	130	1.91	0.504
	偏二氯乙烯	60	2.35	0.24
	氯乙烯	68	10	0.1
	醋酸乙烯酯	60	20	0.015
丙烯酸甲酯	氯乙烯	45	4	0.06
	醋酸乙烯酯	60	9	0.1
氯乙烯	醋酸乙烯酯	60	1.68	0.23
	偏二氯乙烯	68	0.1	6
醋酸乙烯酯	乙烯	130	1.02	0.97
马来酸酐	苯乙烯	50	0.04	0.015
	α -甲基苯乙烯	60	0.08	0.038
	反二苯基乙烯	60	0.03	0.03
	丙烯腈	60	0	6
	甲基丙烯酸甲酯	75	0.02	6.7
	丙烯酸甲酯	75	0.02	2.8
	醋酸乙烯酯	75	0.055	0.003
四氯乙烯	三氟氯乙烯	60	1.0	1.0
	乙烯	80	0.85	0.15
	异丁烯	80	0.3	0.0

求取竞聚率时,需测定几个单体配比下低转化($<5\%$)共聚物的组成或残留单体组成,有时两者需同时分析。共聚物组成可以选用元素分析、红外光谱、紫外光谱或浊度滴定来分析,残留单体组成则多用气相色谱法测定。

为了使结果更具准确性,往往需要3组以上的单体配比,获得相应共聚物组成,然后选用下列方法求取竞聚率。

(1) 曲线拟合法

取多组配比不同的单体混合物进行共聚,控制转化率在 $5\%\sim 10\%$ 以下,共聚物经分离精制后,测定组成,作 F_1-f_1 图。根据图形判断,由试差法初步选取 r_1 、 r_2 值,按拟定的 f_1 来计算 F_1 。如果计算的 F_1-f_1 图与实测图重合,则说明预先拟定的 r_1 、 r_2 正确。一般反复几次,就可以得到准确值。以前认为该法繁琐,但有了计算机后,却成为简便的方法。

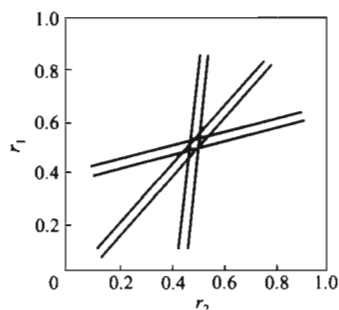


图 4-8 直线交叉法求竞聚率

计算 F_1 。如果计算的 F_1-f_1 图与实测图重合,则说明预先拟定的 r_1 、 r_2 正确。一般反复几次,就可以得到准确值。以前认为该法繁琐,但有了计算机后,却成为简便的方法。

(2) 直线交叉法

这是比较古老的方法。将式(4-10)重排成下式:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\} \quad (4-42)$$

几组单体配比将有对应的共聚物组成,代入式(4-42),就有几条 r_1-r_2 直线。交点或交叉区域的重心坐标就是 r_1 、 r_2 值,如图4-8所示。交叉区域的大小与实验的准确程度有关。

(3) 截距斜率法

令 $\rho = d[M_1]/d[M_2]$, $R = [M_1]/[M_2]$, 可将式(4-10)重排成式(4-43)和式(4-44)。

$$\frac{\rho-1}{R} = r_1 - r_2 \frac{\rho}{R^2} \quad (4-43)$$

$$\frac{R(\rho-1)}{\rho} = -r_2 + r_1 \frac{R^2}{\rho} \quad (4-44)$$

按式(4-43), 由一组 $(\rho-1)/R$ 对 ρ/R^2 作图, 得一直线, 如图 4-9 所示, 截距为 r_1 , 斜率为 $-r_2$ 。按式(4-44), 由一组 $R(\rho-1)/\rho$ 对 R^2/ρ 作图, 如图 4-10 所示, 则截距为 $-r_2$, 斜率为 r_1 。由于实验误差, 这两种方法求得的 r_1 、 r_2 值可能有些差异。后来曾有人作了改进。

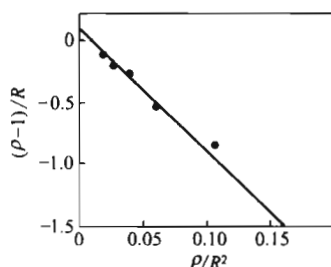


图 4-9 共聚竞聚率截距斜率图
N-乙烯基琥珀酰亚胺(M_1) - 甲基丙烯酸甲酯(M_2), $r_1 = 0.07$, $r_2 = 0.7$

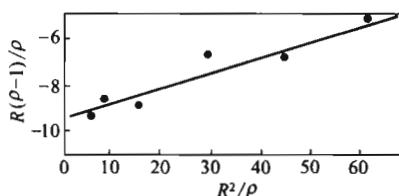


图 4-10 竞聚率截距斜率图
(条件同图 4-9)

(4) 积分法

上述三法都只适用于低转化率阶段。如转化率 $> 10\%$ 或更高, 最好采用积分法。式(4-10)经积分, 重排, 得

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{P} \lg \frac{(1-P[M_1]/[M_2])}{(1-P[M_1]_0/[M_2]_0)}}{\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg \frac{(1-P[M_1]/[M_2])}{(1-P[M_1]_0/[M_2]_0)}} \quad (4-45)$$

其中

$$P = \frac{1-r_1}{1-r_2} \quad (4-46)$$

将一组实验的 $[M_1]_0$ 、 $[M_2]_0$ 和测得的 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 值代入式(4-45), 就得到 r_1 、 r_2 的关系式。但该式属于隐式函数, 需用试差法求取。先拟定 P 值, 代入式(4-45), 解得 r_2 。由 P 、 r_2 代入式(4-46), 求 r_1 。同一组实验, 可以拟定 2~3 个 P 值, 分别求得 2~3 组 r_1 、 r_2 值。由此画成一条直线。多组实验就有多条直线, 由直线交点求 r_1 、 r_2 , 类似图 4-8。积分法和微分直线交叉法相似, 只是转化率不受过分限制而已, 但转化率过高也容易造成误差。

近年来曾用共聚物组成-转化率数据来求取 r_1 、 r_2 值。例如应用式(4-19), 作 f_1 -C 图, 由计算机确定 r_1 、 r_2 最佳值。将求得的 r_1 、 r_2 代入式(4-19), 会得到相同的曲线。

各种方法求出的竞聚率会有误差, 使用时应加以注意。

4.6.2 影响竞聚率的因素

竞聚率是两链增长速率常数之比, 影响链增长速率常数的因素都将影响到竞聚率。本节将讨论温度、压力、溶剂等外因对竞聚率的影响。

表 4-5 温度对竞聚率的影响 (M_1 = 苯乙烯)

M_2	$T/^\circ\text{C}$	r_1	r_2
甲基丙烯酸甲酯	35	0.52	0.44
	60	0.52	0.46
	131	0.59	0.54
丙烯腈	60	0.40	0.04
	75	0.41	0.03
	99	0.39	0.06
丁二烯	5	0.44	1.40
	50	0.58	1.35
	60	0.78	1.39

(1) 温度

竞聚率的定义为 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, 因此

$$\frac{d(\ln r_1)}{dT} = \frac{E_{11} - E_{12}}{RT^2} \quad (4-47)$$

式中, E_{11} 、 E_{12} 分别是自增长和交叉增长的活化能。链增长活化能本身就小 ($21 \sim 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ($E_{11} - E_{12}$) 差值就更小。结果, 温度对竞聚率的影响并不大, 见表 4-5。

共聚中的自增长和交叉增长反应相似, 频率因子值也相近, 因此两者的速率常数仅

决定于活化能。若 $r_1 < 1$, 表明 $k_{11} < k_{12}$, 也就是说 $E_{11} > E_{12}$ 。温度升高, 活化能较大的增长速率常数 k_{11} 增加得较快, k_{12} 增加较慢。结果, r_1 值逐渐上升, 向 1 逼近。相反, $r_1 > 1$ 时, 将使 r_1 随温度升高而降低, 最后也接近 1。总之, 温度升高, 将向理想共聚方向发展。

(2) 压力

压力对竞聚率影响的报道不多。从现有数据看来, 竞聚率随压力的变化有点与温度的影响类似。升高压力也使共聚向理想共聚方向移动。例如在 0.001MPa、0.1MPa、10MPa 下, 甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈进行共聚, 其 $r_1 r_2$ 分别为 0.16、0.54、0.91。

(3) 溶剂

溶剂的极性对竞聚率有影响, 见表 4-6。

表 4-6 苯乙烯(M_1)-甲基丙烯酸甲酯(M_2)在不同溶剂中的竞聚率

溶剂	r_1	r_2	溶剂	r_1	r_2
苯	0.570 ± 0.032	0.460 ± 0.032	苯甲醇	0.440 ± 0.054	0.390 ± 0.054
苯甲腈	0.480 ± 0.045	0.490 ± 0.045	苯酚	0.350 ± 0.024	0.350 ± 0.024

对于离子聚合, 溶剂极性将影响离子对的性质, 对链增长速率和竞聚率的影响都较大。

(4) 其他因素

介质 pH 和盐类将引起竞聚率的变化。

酸类单体, 如甲基丙烯酸 (M_1) 和 N -二乙氨基乙酯 (M_2) 共聚, 介质 pH 改变, 将引起竞聚率的变化, 这与单体处于酸或盐的状态有关。例如 pH=1 时, M_1 以酸的形式存在, 易形成氢键缔合, 活性高, 故 $r_1 = 0.98$, $r_2 = 0.90$; pH=7.2 时, M_1 转变成盐, 氢键消失, 活性低, 故 $r_1 = 0.08$, $r_2 = 0.65$ 。两者相差很大。实际上, 丙烯酸与丙烯酸盐已属两类单体。

某些盐类将增加交替共聚倾向。例如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯用偶氮二异丁腈引发共聚, 50℃下 $r_1 r_2$ 值为 0.212, 有不同浓度的氯化锌时, $r_1 r_2$ 值逐步降为 0.014, 逼近交替共聚。

此外, 聚合方法不同, 共聚物组成可能会有所差异。这可能是聚合场所局部浓度与宏观的总体平均浓度不同所引起的, 并非竞聚率本身的变化。例如含有丙烯腈体系的悬浮共聚或乳液共聚, 需注意丙烯腈在水中的溶解度。

4.7 单体活性和自由基活性

链增长是自由基与单体间的反应, 增长速率常数的大小与两物种的活性都有关。很难用单体增长速率常数这个单一参数来判断单体活性或自由基活性, 例如苯乙烯的 $k_p = 145 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 醋酸

乙烯酯的 $k_p = 2300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，很容易误认为苯乙烯的活性小于醋酸乙烯酯，实际上苯乙烯单体的活性大于醋酸乙烯酯单体，而苯乙烯自由基的活性远小于醋酸乙烯酯自由基。因此比较两单体活性时，需考虑与同种自由基反应；与此相似，比较两自由基活性时，需考虑与同种单体反应。竞聚率对两物种活性的判断就起了关键作用。

4.7.1 单体的相对活性

竞聚率的倒数 $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$ ，表示同一自由基和异种单体的交叉增长速率常数与和同种单体的自增长速率常数之比，可用来衡量两单体的相对活性。表 4-7 就是 $1/r_1$ 值，纵列数值代表不同单体对同一自由基反应的相对活性，例如第二列代表各单体与苯乙烯自由基反应。

表 4-7 乙烯基单体对同一自由基的相对活性 ($1/r_1$)

单 体	链 自 由 基						
	B•	S•	VAc•	VC•	MMA•	MA•	AN•
B		1.7		29	4	20	50
S	0.4		100	50	2.2	6.7	25
MMA	1.3	1.9	67	10		2	6.7
甲基乙烯酮		3.4	20	10		1.2	1.7
AN	3.3	2.5	20	25	0.82		
MA	1.3	1.4	10	17	0.52		0.67
VDC		0.54	10		0.39		1.1
VC	0.11	0.059	4.4		0.10	0.25	0.37
VAc		0.019		0.59	0.050	0.11	0.24

从表 4-7 可看出，大部分单体的活性由上而下依次减弱。乙烯基单体 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 的活性次序可排列如下。

$\text{X: C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CH} > \text{CN}, \text{COR} > \text{COH}, \text{COOR} > \text{CCl} > \text{OCOR}, \text{R} > \text{OR}, \text{H}$

从表 4-8 可以看出，自由基活性次序与此恰好相反。表 4-7 横行数据没有比较意义。

4.7.2 自由基活性

$r_1 = k_{11}/k_{12}$ ，其中 k_{11} 相当于单体 M_1 的增长速率常数 k_p 。 r_1 和 k_p 都是可测参数，因此就可求出 k_{12} 值。一些典型 k_{12} 值见表 4-8。

表 4-8 同一自由基与不同单体反应的 k_{12} 单位： $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

单 体	链 自 由 基						
	B•	S•	MMA•	AN•	MA•	VC•	VAc•
B	100	246	2820	9 8000	4 1800		35 7000
S	40	145	1550	4 9000	1 4000	23 0000	61 5000
MMA	130	276	705	1 3100	4180	15 4000	12 3000
AN	330	435	578	1960	2510	4 6000	17 8000
MA	130	203	367	1310	2090	2 3000	20 9000
VC	11	8.7	71	720	520	1 0100	1 2300
VAc		3.9	35	230	230	2300	7760

由表 4-8 中的横行数据可以看出，自由基的相对活性从左到右依次增加；由表中纵列数据则可以看出，单体活性从上而下依次减弱。从取代基的影响看来，单体活性次序与自由基活性次序恰好相反，但变化的倍数并不相同。例如苯乙烯单体的活性是醋酸乙烯酯单体的 50~100 倍，但醋酸乙烯酯自由基的活性却是苯乙烯自由基的 100~1000 倍。可见，取代基

对自由基活性的影响比对单体活性的影响要大得多，因此，醋酸乙烯酯均聚速率常数反而比苯乙烯的大。

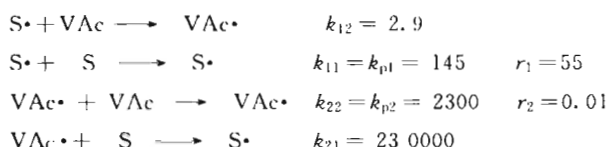
4.7.3 取代基对单体活性和自由基活性的影响

正如剖析影响烯类单体的聚合倾向一样，取代基的共轭效应、极性效应和位阻效应对单体活性和自由基活性均有影响，但影响程度不一。

(1) 共轭效应

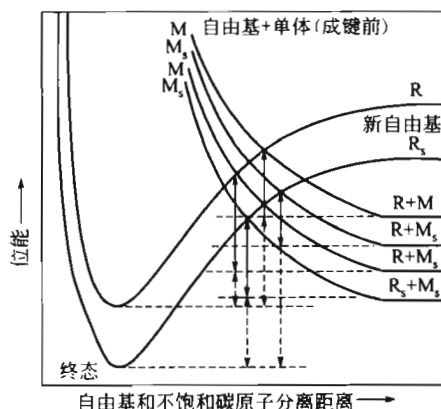
按表 4-8 所列自由基活性的次序，可见共轭效应对自由基活性的影响很大。苯乙烯自由基中的苯环与独电子共轭稳定，使活性降低，几乎成为烯类自由基中活性较低的一员。—CN、—COOH、—COOR 等基团对自由基均有共轭效应，这类自由基的活性也不很高。相反，卤素、乙酰基、醚等基团只有卤原子、氧原子上的未键合电子对自由基稍有作用，因此氯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯基醚等自由基就很活泼。另一重要现象是单体活性与自由基活性次序正好相反，即苯乙烯单体活泼，而醋酸乙烯酯单体并不活泼。

先选择单体和自由基活性处于两个极端的苯乙烯 (M_1) - 醋酸乙烯酯 (M_2) 体系为例，来说明 4 种链增长反应速率常数的变化规律，显示共轭效应对单体活性和自由基活性影响的程度。



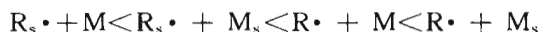
显然，低活性的苯乙烯自由基很难与低活性的醋酸乙烯酯单体交叉增长 ($k_{12} = 2.9$)，而特高活性的醋酸乙烯酯自由基与高活性的苯乙烯单体将迅速交叉增长 ($k_{21} = 23\,0000$)。一旦形成苯乙烯自由基，再难引发醋酸乙烯酯单体聚合。实际上，苯乙烯很难与醋酸乙烯酯共聚，只能先后形成两种均聚物。苯乙烯单体可以看作醋酸乙烯酯聚合的阻聚剂，要在苯乙烯完全均聚结束之后，醋酸乙烯酯才开始均聚。介于两交叉增长之间的是两单体的均聚：苯乙烯单体的活性虽高，但其自由基活性过低，其均聚速率较小 ($k_{11} = k_{p1} = 145$)，聚合时间往往需要十几小时；而醋酸乙烯酯的自由基活性很高，足以弥补较低的单体活性，能以较高的速率 ($k_{11} = k_{p1} = 2300$) 进行聚合，聚合时间以 h (小时) 计。

自由基与单体活性次序相反的情况还可以用两者作用的势能图来说明。图 4-11 有两组



势能曲线：一组是势能斥力线，代表自由基与单体靠近时势能随距离缩短而增加的情况；另一组是两条 Morse 曲线，代表形成键的稳定性。两组曲线的交点代表单体与自由基反应的过渡态，交点处键合和未键合状态的势能相同。带箭头垂直实线代表活化能，虚线则代表反应热。有共轭效应的取代基对自由基活性的降低远大于对单体活性的降低，因此两 Morse 曲线间的距离比斥力曲线间的距离要大。

根据图 4-11 活化能的大小 (实线的长短)，反应速率常数的次序为



下标 s 代表共轭。这正说明了苯乙烯-醋酸乙烯

图 4-11 链自由基与单体作用的势能-距离图

(2) 极性效应

按极性大小排成表 4-9 的形式。带供电子基团的单体处于左上方，带吸电子基团的单体处于右下方。两单体在表中的位置愈远，即极性相差愈大，则 $r_1 r_2$ 乘积愈接近于 0，交替倾向愈甚。一些难均聚的单体，如顺丁烯二酸酐（马来酸酐）、反丁烯二酸二乙酯，却能与极性相反的单体，如苯乙烯、乙烯基醚等共聚。反二苯基乙烯（电子给体）和马来酸酐（电子受体）两单体虽然不能均聚，却往往形成电荷转移配合物而交替共聚。配合物过渡态的形成将使活化能降低，从而使共聚速率增加。

表 4-9 自由基共聚中的 $r_1 r_2$ 值^①

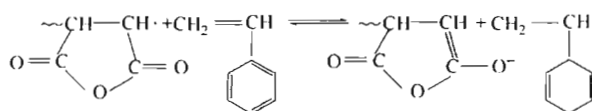
乙烯基 ⁽²⁾										
醚类(-1.3) ⁽²⁾										
0.0004 约0 约0.002	丁二烯(-1.05)									
	0.98	苯乙烯(-0.80)								
		0.55	醋酸乙烯酯(-0.22)							
	0.31	0.34	0.39	氯乙烯(0.20)						
	0.19	0.24	0.30	1.0	甲基丙烯酸甲酯(0.40)					
	<0.1	0.16	0.6	0.96	0.61	偏二氯乙烯(0.36)				
		0.10	0.35	0.83		0.99	甲基乙烯基酮(0.68)			
	0.006	0.016	0.21	0.11	0.18	0.34	1.1	丙烯腈(1.20)		
		0.021	0.0049	0.056		0.56	反丁烯二酸二乙酯(1.25)			
		0.006	0.00017	0.0024	0.11	马来酸酐(2.25)				

① $r_1 r_2$ 值计算自表 4-7。

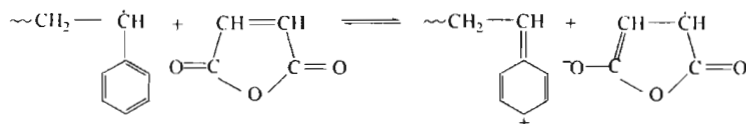
②乙基、异丁基或十二烷基乙烯基醚。

③括号内为 e 值。

马来酸酐自由基与苯乙烯单体间的电荷转移如下式:



苯乙烯自由基与马来酸酐单体间的电荷转移也相似。



并非极性单一因素就能决定交替倾向的次序,尚需考虑位阻的影响。例如,与丙烯腈共聚,醋酸乙烯酯的交替倾向比苯乙烯小;与反丁烯二酸二乙酯共聚,则醋酸乙烯酯的交替倾向比苯乙烯大。两者情况相反,这可能是由于伴有位阻影响所致。

(3) 位阻效应

自由基与单体的共聚速率还与位阻效应有关。表 4-10 为多种氯代乙烯与不同自由基反应的 k_{12} 值。

表 4-10 自由基-单体共聚速率常数 k_{12}

单 体	链 自 由 基			单 体	链 自 由 基		
	VAc•	S•	AN•		VAc•	S•	AN•
偏二氯乙烯	23 000	78	2200	反-1, 2-二氯乙烯	2300	3.90	
氯乙烯	10 100	8.7	720	三氯乙烯	3450	8.60	29
顺-1, 2-二氯乙烯	370	0.60		四氯乙烯	460	0.70	4.1

1,1-双取代烯类单体的位阻效应并不显著, 2个取代基电子效应的叠加反而使单体活性增加。如果2个取代基处在不同的碳原子上, 则因位阻效应使活性减弱。例如, 与氯乙烯相比, 偏二氯乙烯和多种自由基反应的活性要增加2~10倍, 而1,2-二氯乙烯的活性则降低2~20倍。因位阻关系, 1,2-双取代乙烯不能均聚, 却能与苯乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯酯等单取代乙烯共聚, 共聚速率比1,1-双取代乙烯要低。

比较顺式和反式1,2-二氯乙烯, 可以看出反式异构体的活性要高6倍, 这是普遍现象。主要原因是顺式异构体不易成平面型, 因而活性较低。氟原子体积小, 位阻效应小, 因此四氯乙烯和三氟氯乙烯既易均聚, 又易共聚。

4.8 $Q-e$ 概念

竞聚率是共聚物组成方程中的重要参数。每一对单体可由实验测得一对竞聚率, 100种单体将构成4950对竞聚率, 全面测定 r_1 、 r_2 值, 将不胜其烦。因此希望建立单体结构与活性间的定量关联式来估算竞聚率。最通用的关联式是Alfrey-Price的 $Q-e$ 式。该式将自由基-单体间的反应速率常数与共轭效应、极性效应关联起来。

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (4-48)$$

式中, P_1 、 Q_2 分别为自由基和单体活性的共轭效应度量; e_1 、 e_2 分别为自由基和单体活性的极性度量。

假定单体及其自由基的极性 e 值相同, 以 e_1 代表 M_1 和 $M_1\cdot$ 的极性, e_2 代表 M_2 和 $M_2\cdot$ 的极性, 则可写出与式(4-48)相似的 k_{11} 、 k_{22} 、 k_{21} 表达式。最后可得到

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (4-49)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (4-50)$$

将上述两式相乘, 得

$$\ln(r_1 r_2) = -(e_1 - e_2)^2 \quad (4-51)$$

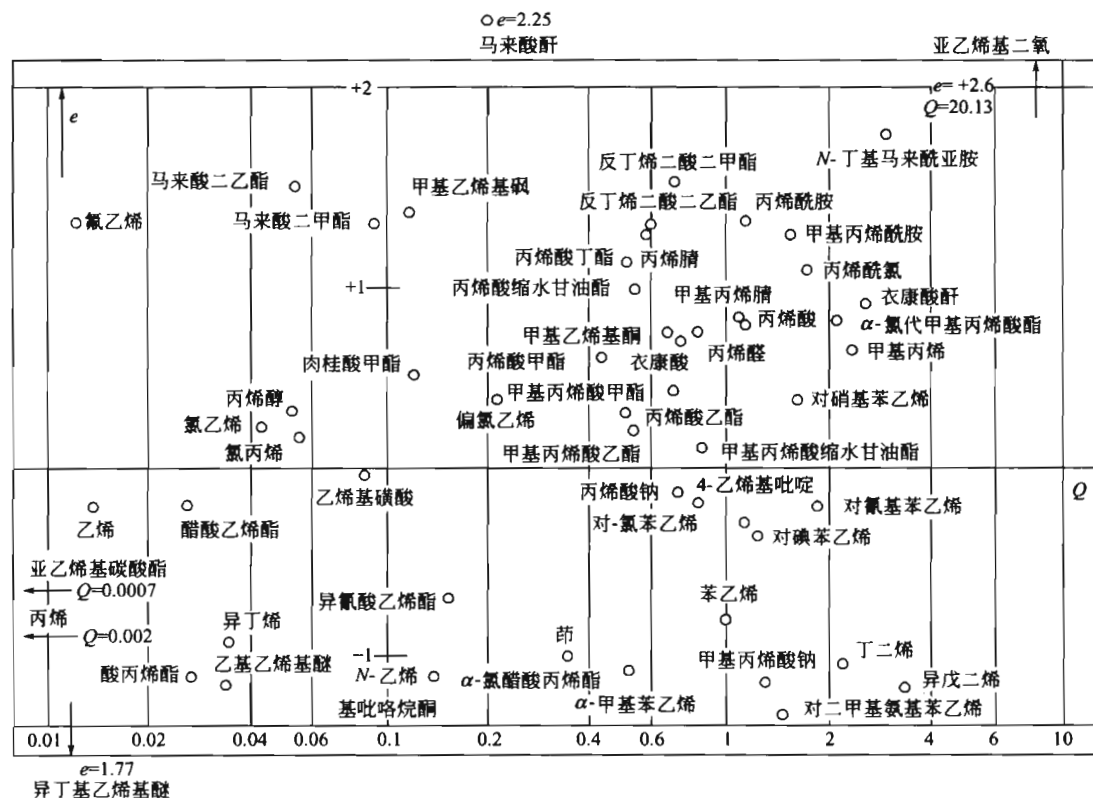
由实验测得 r_1 、 r_2 , 但无法应用式(4-51)解出 e_1 、 e_2 两个未知数。因此规定苯乙烯的 $Q=1.0$ 、 $e=-0.8$ 作基准。代入式(4-51)、式(4-49)和式(4-50), 就可求出其他单体的 Q 、 e 值。常用 Q 、 e 值见表4-11。在没有竞聚率实验数据的情况下, 可以由 Q 、 e 值来估算。

竞聚率的测定有一定的实验误差, $Q-e$ 方程中还没有包括位阻效应, 从实验和理论基础两方面来看, 由 Q 、 e 来计算竞聚率会有偏差, 但 $Q-e$ 方程仍不失为有价值的关联式。

Q 值大小代表共轭效应, 表示单体转变成自由基的容易程度, 例如丁二烯($Q=2.39$)和苯乙烯($Q=1.00$)的 Q 值大, 易形成自由基。 e 值代表极性, 吸电子基团使双键带正电, 规定 e 为正值, 如丙烯腈 $e=+1.20$ 。带有供电子基团的烯类单体 e 值为负值, 如醋酸乙烯酯 $e=-0.22$ 。

表 4-11 常见单体的 Q 、 e 值

单体	Q	e	单体	Q	e
叔丁基乙烯基醚	0.15	-1.58	甲基丙烯酸甲酯	0.74	0.40
乙基乙烯基醚	0.032	-1.17	丙烯酸甲酯	0.42	0.60
丁二烯	2.39	-1.05	甲基乙烯基醚	0.69	0.68
苯乙烯	1.00	-0.80	丙烯腈	0.60	1.20
醋酸乙烯酯	0.026	-0.22	反式丁烯酸二乙酯	0.61	1.25
氯乙烯	0.044	0.20	马来酸酐	0.23	2.25
偏氯乙烯	0.22	0.36			

图 4-12 Q - e 图

以 Q 值为横坐标, e 为纵坐标, 将各单体的 Q 、 e 值标绘在 Q - e 图(见图 4-12) 上。图中右边和左边距离较远, Q 值相差较大, 难以共聚。 Q 、 e 相近的一对单体, 往往接近理想共聚, 如苯乙烯-丁二烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯。 e 值相差较大的一对单体, 如苯乙烯-马来酸酐、苯乙烯-丙烯腈, 则有较大的交替共聚倾向。

4.9 共聚速率

共聚速率是继共聚物组成之后的另一个重要问题。共聚物组成仅与链增长反应有关, 而速率则涉及链引发、链增长、链终止三种基元反应。与均聚相比, 共聚又有 2 种链引发、4 种链增长、3 种链终止, 影响共聚总速率的因素将更复杂。

曾用化学控制终止和扩散控制终止两种方法推导共聚速率方程。

4.9.1 化学控制终止

20 世纪 50 年代以前，多假定终止为化学控制。

共聚总速率为 4 种链增长速率之和。

$$R_p = -\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (4-52)$$

设法消去上式中的自由基浓度，作两种稳态假定：一是每种自由基都处于稳态，即

$$k_{21}[M_2 \cdot][M_1] = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] \quad (4-53)$$

二是自由基总浓度处于稳态，即引发速率等于终止速率。

$$R_i = 2k_{t11}[M_1 \cdot]^2 + 2k_{t12}[M_1 \cdot][M_2 \cdot] + 2k_{t22}[M_2 \cdot]^2 \quad (4-54)$$

将式 (4-52) 与式 (4-53)、式 (4-54) 联立，消去自由基浓度，引入 r_1 、 r_2 ，就得到共聚速率方程。

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{1/2}}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2[M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{1/2}} \quad (4-55)$$

$$\delta_1 = \left(\frac{2k_{t11}}{k_{i1}^2}\right)^{1/2} \quad \delta_2 = \left(\frac{2k_{t22}}{k_{i2}^2}\right)^{1/2} \quad \phi = \frac{k_{t12}}{2(k_{t11}k_{t22})^{1/2}} \quad (4-56)$$

δ 是单体均聚时综合常数 $k_p/(2k_t)^{1/2}$ 的倒数， ϕ 为交叉终止速率常数的一半与两种自终止速率常数几何平均值的比值。 ϕ 式分母中的系数 2 代表交叉终止的机会比自终止多一倍。 $\phi > 1$ 代表有利于交叉终止； $\phi < 1$ ，则有利于自终止。

δ_1 、 δ_2 可由实验测得， r_1 、 r_2 则由共聚求得。再加上测得的共聚速率 R_p ，就可按式 (4-55) 计算出 ϕ 值，其典型数据列于表 4-12。

表 4-12 自由基共聚 ϕ 值和 $r_1 r_2$ 值

共单体体系	ϕ	$r_1 r_2$	共单体体系	ϕ	$r_1 r_2$
苯乙烯-丙烯酸丁酯	150	0.07	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯	13	0.24
苯乙烯-丙烯酸甲酯	50	0.14	苯乙烯- <i>p</i> -甲氧苯乙烯	1	0.95
甲基丙烯酸甲酯- <i>p</i> -甲氧苯乙烯	24	0.09			

有利于交叉终止 ($\phi > 1$) 往往也有利于交叉增长 (交替倾向)。 $r_1 r_2$ 接近零， ϕ 值增加，这也反映了极性效应有利于交叉终止的结论。

交替共聚的特点是增长加速 (r_1 和 r_2 均小于 1)，终止也加速。这两个相反因素作用的

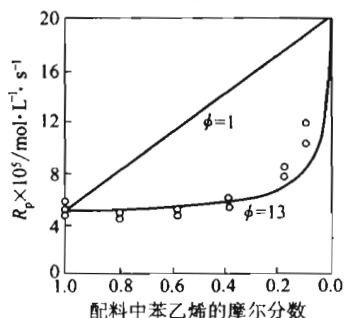


图 4-13 苯乙烯-MMA 共聚速率与单体组成的关系 (AIBN, 60℃)
两条实线为理论计算曲线，圆点为实验点

结果，就很难预测共聚速率与单体配比的关系。共聚速率-单体组成图的形状将决定于 ϕ 、 r_1 、 r_2 值。图 4-13 代表苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚速率与单体组成的关系，两条曲线代表 $\phi=1$ 和 $\phi=13$ 时的理论曲线，实验点与 $\phi=13$ 时比较相符。从图 4-13 上可看出共聚速率普遍降低的情况。对于交替共聚，由于终止加速超过增长加速，一般总有一段配比范围的共聚速率低于主单体的均聚速率，另一段配比就可能近于或高于另一单体的均聚速率。苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚就有此复杂行为。

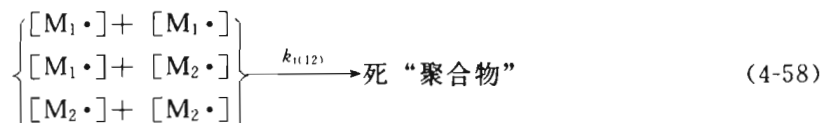
苯乙烯-醋酸乙烯酯这对特殊体系， $r_1 = 55$ ， $r_2 = 0.01$ ，接近理想体系； $r_2 \approx 0$ ，式 (4-55) 可简化成下式：

$$R_p = \left([M_1] + \frac{2[M_2]}{r_1} \right) \frac{R_i^{1/2}}{\delta_1} \quad (4-57)$$

r_1 很大 ($=55$), 上式右边括号内第二项很小, 聚合速率主要决定于苯乙烯。只要有苯乙烯存在, 醋酸乙烯酯就很难聚合。这进一步帮助说明了苯乙烯是醋酸乙烯酯的阻聚剂的原因。

4.9.2 扩散控制终止

目前普遍认为, 自由基聚合的链终止属于扩散控制。可以认为链终止是物理扩散和化学反应的串联过程。按理讲, 自终止 (k_{t11} 、 k_{t22}) 和交叉终止 (k_{t12}) 的速率常数不同, 但在扩散控制的条件下, 扩散成为链终止全过程的主要阻力, 因此, 再用 ϕ 因子来处理共聚合就不甚合理, 特引入综合的扩散终止速率常数 $k_{t(12)}$:



扩散终止速率常数 $k_{t(12)}$ 无法测定。共聚物组成影响到链的平移和链段重排, 因此考虑 $k_{t(12)}$ 是共聚物组成和两均聚链终止速率的函数, 按摩尔分数 (F_1 , F_2) 平均加和。

$$k_{t(12)} = F_1 k_{t11} + F_2 k_{t22} \quad (4-59)$$

对自由基总浓度作稳态处理, 得

$$R_i = 2k_{t(12)} ([M_1 \cdot] + [M_2 \cdot])^2 \quad (4-60)$$

联立方程 (4-52)、式 (4-53) 和式 (4-60), 并引入 r_1 、 r_2 , 得扩散控制的共聚速率方程:

$$R_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2) R_i^2}{k_{t(12)}^{1/2} \left\{ \frac{r_1 [M_1]}{k_{t11}} + \frac{r_2 [M_2]}{k_{t22}} \right\}} \quad (4-61)$$

图 4-14 为醋酸乙烯酯-甲基丙烯酸甲酯共聚的 k_t 值与醋酸乙烯酯摩尔分数的关系曲线, 实线是按式 (4-59) 的计算结果, 虚线是实验结果按式 (4-61) 计算所得, 两者有一定的差距。式 (4-59) 还不甚理想, 尚停留在定性描述阶段。

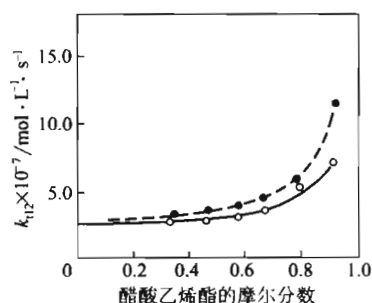


图 4-14 VAc-MMA 共聚 $k_{t(12)}$ 与 VAc 摩尔分数的关系
实线为按式 (4-59) 计算; 虚线为按式 (4-61) 计算

习 题

思 考 题

1. 无规、交替、嵌段、接枝共聚物的结构有何差异? 举例说明这些共聚物名称中单体前后位置的规定。
2. 试用共聚动力学和概率两种方法来推导二元共聚物组成微分方程, 推导时有哪些基本假定?
3. 说明竞聚率 r_1 、 r_2 的定义, 指明理想共聚、交替共聚、恒比共聚时竞聚率数值的特征。
4. 考虑 $r_1 = r_2 = 1$ 、 $r_1 = r_2 = 0$ 、 $r_1 > 0$ 且 $r_2 = 0$ 、 $r_1 r_2 = 1$ 等情况, 说明 $F_1 = f(f_1)$ 的函数关系和图像特征。
5. 示意画出下列各对竞聚率的共聚物组成曲线, 并说明其特征。 $f_1 = 0.5$ 时, 低转化阶段的 F_1 约多少?

情况	1	2	3	4	5	6	7	8	9
r_1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2
r_2	0.1	1	10	0.5	0.2	0.8	0.8	5	10

6. 醋酸烯丙基酯 ($e = -1.13$ 、 $Q = 0.028$) 和甲基丙烯酸甲酯 ($e = 0.41$ 、 $Q = 0.74$) 等摩尔共聚, 是否合理?

7. 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯酯、丙烯腈等单体与丁二烯共聚, 交替倾向的次序如何? 说明原因。(提示: 如无竞聚率数据, 可用 Q 、 e 值)

计 算 题

1. 氯乙烯-醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯两对单体共聚, 若两体系中醋酸乙烯酯和苯乙烯的浓度均为 15% (质量分数), 根据文献报道的竞聚率, 试求共聚物起始组成。

2. 甲基丙烯酸甲酯 (M_1) 浓度为 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 5-乙基-2-乙烯基吡啶浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 竞聚率 $r_1 = 0.40$ 、 $r_2 = 0.69$ 。a. 计算聚合共聚物起始组成 (以摩尔分数计); b. 求共聚物组成与单体组成相同时两单体的摩尔配比。

3. 氯乙烯 ($r_1 = 1.67$) 与醋酸乙烯酯 ($r_2 = 0.23$) 共聚, 希望获得初始共聚物瞬时组成和 85% 转化率时共聚物平均组成为 5% (摩尔分数) 醋酸乙烯酯, 分别求两单体的初始配比。

4. 两单体竞聚率为 $r_1 = 0.9$ 、 $r_2 = 0.083$, 摩尔配比为 50:50, 对下列关系进行计算和作图:

- 残余单体组成与转化率
- 瞬时共聚物组成与转化率
- 平均共聚物组成与转化率
- 共聚物组成分布

5. 0.3mol 甲基丙烯腈和 0.7mol 苯乙烯进行自由基共聚, 求共聚物中每种单元的链段长。

6. 0.75mol 丙烯腈 (M_1 、 $r_1 = 0.9$) 和 0.25mol 偏二氯乙烯 (M_2 、 $r_2 = 0.4$) 进行共聚。

- 求共聚物中含 3 个或 3 个以上单元丙烯腈链段的分数。
- 要求共聚物组成不随转化率而变, 求配方中两单体组成。

7. 0.414mol 甲基丙烯腈 MAN (M_1)、0.424mol 苯乙烯 S (M_2)、0.162mol α -甲基苯乙烯 α -MS (M_3) 三元共聚, 计算起始三元共聚物组成 (以摩尔分数计)。竞聚率如下:

MAN/S: $r_{12} = 0.44$, $r_{21} = 0.37$

MAN/ α -MS: $r_{13} = 0.38$, $r_{31} = 0.53$

S/ α -MS: $r_{23} = 1.124$, $r_{32} = 0.627$

8. 丙烯酸和丙烯腈进行共聚, 实验数据如下, 试用斜率截距法求竞聚率。

单体中 M_1 的质量分数/%	20	25	50	60	70	80
共聚物 M_1 的质量分数/%	25.5	30.5	59.3	69.5	78.6	86.4

9. 根据下列 Q 、 e 值, 计算竞聚率, 与文献实验值比较。讨论这些单体 Q 、 e 方案的优点。

单体	丁二烯	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	氯乙烯
Q	2.39	0.74	1.00	0.044
e	1.05	0.40	-0.80	0.20

5 聚合方法

5.1 引言

聚合反应需要通过一定的聚合方法（过程）来实施。

传统自由基聚合沿用本体、溶液、悬浮、乳液四种聚合方法。逐步聚合多采用熔融聚合、溶液聚合、界面聚合的术语；离子聚合则有溶液聚合、淤浆聚合和气相聚合；实质上这些多可以归入本体聚合和溶液聚合的范畴。

本体聚合是单体加有（或不加）少量引发剂的聚合，可以包括熔融聚合和气相聚合。溶液聚合则是单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合，可以包括淤浆聚合，溶剂可以是有机溶剂或水。悬浮聚合一般是单体以液滴状悬浮在水中的聚合，体系主要由单体、水、油溶性引发剂、分散剂四部分组成，反应机理与本体聚合相同。乳液聚合则是单体在水中分散成乳液状的聚合，一般体系由单体、水、水溶性引发剂、水溶性乳化剂组成，机理独特。

应该更多关注初始聚合体系的相态和聚合过程中的相态变化。初始状态，本体聚合和溶液聚合多属于均相体系，而悬浮聚合和乳液聚合则属于非均相体系。聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯可与其单体完全互溶，因此在本体聚合全过程中始终保持均相状态，悬浮聚合中单体液滴转变成透明的聚合物珠粒，也保持着均相。而聚氯乙烯、聚丙烯腈却不溶于其单体，在本体聚合、悬浮聚合过程中都将从单体中析出，粒子呈不透明粉状，成为非均相的沉淀聚合。溶液聚合中的溶剂一般都能溶解单体，如不溶解聚合物，就成为沉淀聚合或淤浆聚合。气相聚合也类似沉淀聚合。

乳液聚合在微小的胶束或胶粒内进行，根据胶粒中聚合物-单体的相溶性，虽也有均相和沉淀的情况，但实际上并不再细分。非均相聚合的反应本身和传递特性都要复杂得多。

以上各种情况的相互关系简示如表 5-1。

表 5-1 聚合体系和实施方法示例

单体-介质体系	聚合方法	聚合物-单体(或溶剂)体系	
		均 相	非均相
均相体系	本体聚合 气态 液态 固态	乙烯高压聚合 苯乙烯,丙烯酸酯类	氯乙烯
	溶液聚合	苯乙烯-苯 丙烯酸-水 丙烯腈-二甲基甲酰胺	苯乙烯-甲醇 丙烯酸-己烷 丙烯腈-水
非均相体系	悬浮聚合	苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯	氯乙烯 偏氯乙烯
	乳液聚合	苯乙烯,丁二烯	氯乙烯

离子聚合或配位聚合的引发剂将被水所破坏，因此只能选用适当的有机溶剂进行溶液聚合或本体聚合。乙烯、丙烯在烃类溶剂中配位聚合时，聚合物将从溶液中沉析出来，呈淤浆

状，故称为淤浆聚合。乙烯可以进行气相本体聚合，而丙烯则可进行液相本体聚合。

烯类单体采用上述四种方法进行自由基聚合的配方、机理、生产特征、产物特性等比较如表 5-2。

表 5-2 四种聚合方法的比较

项 目	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
配方主要成分	单体 引发剂	单体 引发剂 溶剂	单体 水 油溶性引发剂 分散剂	单体 水 水溶性引发剂 水溶性乳化剂
聚合场所	本体内	溶液内	液滴内	胶束和乳胶粒内
聚合机理	提高速率的因素将使分子量降低	向溶剂链转移，分子量和速率均降低	同本体聚合	能同时提高速率和分子量
生产特征	不易散热，连续聚合时要保证传热混合；间歇法生产板材或型材的设备简单	散热容易，可连续化，不宜制成干燥粉状或粒状树脂	散热容易，间歇生产，需有分离、洗涤、干燥等工序	散热容易，可连续化，制粉状树脂时，需经凝聚、洗涤、干燥
产物特性	聚合物纯净，宜生产透明浅色制品，分子量分布较宽	一般聚合物溶液直接使用	比较纯净，可能留有少量分散剂	留有部分乳化剂和其他助剂

在工程上，聚合操作方式还有间歇、半连续和连续之分，但已超出本书范围。

5.2 本体聚合

本体聚合体系仅由单体和少量（或无）引发剂组成，产物纯净，后处理简单，是比较经济的聚合方法；多适用于实验室研究，如单体聚合能力的初步评价、少量聚合物的试制、动力学研究、竞聚率测定等，所用的仪器有简单的试管、封管、膨胀计、特制模板等。

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯、乙烯等气、液态单体均可进行本体聚合。不同单体的聚合活性、聚合物-单体的溶解情况、凝胶效应等各不相同，虽然都以本体聚合为名，但其动力学行为、传递特征以及聚合工艺可以差别很大，简示如表 5-3。

表 5-3 本体聚合工业生产举例

聚 合 物	过 程 要 点
聚苯乙烯	第一阶段于 80~85℃预聚至 33%~35%转化率，然后送入特殊聚合反应器内在 100~220℃温度递增的条件下聚合，最后熔体挤出造粒
聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃板）	第一阶段预聚至约 10%转化率的粘稠浆液，然后浇模分段升温聚合，最后脱模成板材或型材
聚氯乙烯	第一阶段预聚至 7%~11%转化率，形成颗粒骨架，然后在第二反应器内继续沉淀聚合，保持原有的颗粒形态，最后以粉状出料
高压聚乙烯	选用管式或釜式反应器进行连续聚合，控制单程转化率 15%~30%，最后熔体从气相中分离出来，挤出造粒，未反应单体经精制后循环使用

工业上本体聚合可采用间歇法和连续法，关键问题是聚合热的排除。烯类单体的聚合热为 55~95kJ·mol⁻¹。聚合初期，转化率不高，体系粘度不大，散热当无困难。但转化率提高（如 20%~30%）后，体系粘度增大，产生凝胶效应，自动加速。如不及时散热，轻则造成局部过热，使分子量分布变宽，影响到聚合物的强度；重则温度失控，引起爆聚。这一缺点曾一度使本体聚合的发展受到限制，但经反应器搅拌、传热的改善和工艺调整后，得到

了克服。一般多采用两段聚合：第一阶段保持较低转化率，10%~35%不等，粘度较低，可在普通聚合釜中进行；第二阶段转化率和粘度较高，则在特殊设计的反应器内聚合。

5.2.1 苯乙烯连续本体聚合

聚苯乙烯系列一般包括通用级聚苯乙烯 (GPPS)、抗冲聚苯乙烯 (HIPS)、可发性聚苯乙烯 (EPS) 三类。前两种可以采用本体法生产，而可发性聚苯乙烯选用悬浮法。

苯乙烯连续本体聚合的散热问题可由预聚和聚合两段来克服。20 世纪 40 年代开发了釜-塔串联反应器，分别承担预聚和后聚合的任务。预聚可在立式搅拌釜内进行，聚合温度 80~90℃，BPO 或 AIBN 作引发剂，转化率控制在 30%~35% 以下。这时，尚未出现自动加速现象，聚合热不难排除。透明粘稠的预聚物流入聚合塔顶缓慢流向塔底，温度自 100℃ 渐增至 200℃，最后达 99% 转化率，自塔底出料，经挤出、冷却、切粒，即成透明粒料产品。

旧有方法无脱挥装置，聚苯乙烯中残留有较多的单体，影响到质量。近几十年来，有多种新型聚合反应器能保证有效地搅拌混合和传热。在工艺上，添加 20% 乙苯，并控制最终转化率在 80% 以下，使最终聚合物含量 < 60%，体系粘度不至于过高，保证聚合正常进行。聚合结束后，物料进入脱挥装置，将残留苯乙烯降到合理含量 (< 0.3%)，保证质量。

5.2.2 甲基丙烯酸甲酯的间歇本体聚合——有机玻璃板的制备

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 可选用悬浮法、乳液法甚至溶液法聚合，但间歇本体聚合却是制备板、管、棒和其他型材的主要方法。在间歇法制有机玻璃板过程中，有散热困难、体积收缩、产生气泡诸多问题，可以分成预聚合、聚合和高温后处理三个阶段来控制。

① 预聚合 将 MMA、引发剂 BPO 或 AIBN，以及适量增塑剂、脱模剂等加入普通搅拌釜内，90~95℃ 下聚合至 10%~20% 转化率，成为粘度 (约 1Pa·s) 不高的浆液。这时体积已部分收缩，粘滞的预聚物不易漏模。有时在单体中溶有少量有机玻璃碎片，增加粘度，提前自动加速，缩短预聚时间。预聚结束，用冰水冷却，暂停聚合，备用。

② 聚合 将粘稠预聚物灌入无机玻璃平板模，移入空气浴或水浴中，慢慢升温至 40~50℃，聚合数天，5cm 板需要一周，使达 90% 转化率。低温缓慢聚合的目的在于与散热速度相适应。此外，温度过高，易产生气泡。

③ 高温后处理 转化率达 90% 以后，进一步升温至 PMMA 玻璃化温度以上，如 100~120℃，进行高温热处理，使残余单体充分聚合。这样由本体浇铸聚合法制成的有机玻璃，分子量可达 10^6 ，而注射用的悬浮法 PMMA 的分子量一般只有 5 万~10 万。

聚甲基丙烯酸甲酯呈非晶态， $T_g = 105^\circ\text{C}$ ，强度好，尺寸稳定，耐光耐候，耐化学品，透光率 92%，俗称有机玻璃，可用作航空玻璃、光导纤维、指示灯罩、标牌、仪表牌等。

5.2.3 氯乙烯间歇本体沉淀聚合

聚氯乙烯主要采用悬浮聚合法生产 (占 80%~82%)，其次是乳液法 (10%~12%)，近几十年来发展了本体聚合。

本体法聚氯乙烯的颗粒特性与悬浮法树脂相似，疏松，但无皮膜，更洁净。本体聚合除散热、防粘外，更需要解决颗粒疏松结构的保持问题，多采用两段聚合来解决。

第一段为预聚合，在立式釜中进行。小部分氯乙烯和限量高活性引发剂 (如过氧化乙酰基磺酰) 加入釜内，在 50~70℃ 下预聚至 7%~11% 转化率，成为死端聚合，防止转化率过高。快速搅拌，形成疏松的颗粒骨架。由夹套和冷凝器带走的热量来估算转化率。

预聚物、更多单体和另一部分引发剂加入另一低速搅拌 (30r/min) 釜，单体就在预先形成的颗粒骨架上继续聚合，使颗粒长大，保持形态不变。到 70%~90% 转化率，结束聚

合。预聚只需 1~2h, 聚合却要 5~9h, 一个预聚釜可配用几台聚合釜。产物过筛, 即得成品。

5.2.4 乙烯高压连续气相本体聚合

乙烯的聚合热很高 (约 $96\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $3440\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), 在高压 (150~200MPa)、高温 (180~200℃)、微量 ($10^{-6}\sim 10^{-4}$) 氧作引发剂的苛刻条件下, 乙烯可聚合成聚乙烯。在此高压下, 乙烯处于临界温度以上, 类似液相, 聚乙烯为乙烯高度溶胀, 可看作均相体系。氧和乙烯先形成过氧化物, 在较高的温度下, 分解成自由基, 引发乙烯聚合。

乙烯本体聚合一般采用连续法, 管式或釜式反应器均有使用。管式反应器可以长达千米, 在高压下, 物料线速度很高, 停留时间只有几分钟, 单程转化率为 15%~30%, 总反应速率很快。聚合末期, 经过几段减压, 聚乙烯与气液相分离, 单体经精制后循环使用, 聚乙烯熔体经挤出、冷却、切粒, 即成聚乙烯树脂成品。

高压聚乙烯多支链, 不易紧密堆砌, 致使结晶度 (55%~65%)、熔点 (105~110℃) 和密度 ($0.91\sim 0.93\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 都较低, 因此称为低密度聚乙烯。其熔体流动性好, 适于制薄膜。

5.3 溶液聚合

单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合称作溶液聚合, 以水为溶剂时, 则成为水溶液聚合。本节着重讨论自由基溶液聚合, 顺便提及离子型溶液聚合。

5.3.1 自由基溶液聚合

溶液聚合体系粘度较低, 混合和传热较易, 温度容易控制, 减弱凝胶效应, 可避免局部过热。但是溶液聚合也有缺点: ①单体浓度较低, 聚合速率较慢, 设备生产能力较低; ②单体浓度低和向溶剂链转移的双重结果, 使聚合物分子量降低; ③溶剂分离回收费用高, 难以除净聚合物中的残留溶剂。因此, 工业上溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合, 如涂料、胶粘剂、合成纤维纺丝液、继续化学反应等, 示例如表 5-4。

表 5-4 自由基溶液聚合示例

单体	溶剂	引发剂	聚合温度/℃	聚合液用途
丙烯腈加第二、三单体	硫氰化钠水溶液 水	AIBN	75~80	纺丝液
		氧化-还原体系	40~50	粉料、配制纺丝液
醋酸乙烯酯	甲醇	AIBN	50	醇解成聚乙烯醇
丙烯酸酯类	醋酸乙酯加芳烃	BPO	沸腾回流	涂料、粘接剂
丙烯酰胺	水	过硫酸铵	沸腾回流	絮凝剂

此外, 溶液聚合有可能消除凝胶效应, 有利于动力学实验研究。

自由基溶液聚合选择溶剂时, 需注意下列两方面问题:

① 溶剂对聚合活性的影响 溶剂往往并非绝对惰性, 对引发剂有诱导分解作用, 链自由基对溶剂有链转移反应。这两方面都可能影响到聚合速率和分子量。

② 溶剂对凝胶效应的影响 选用聚合物的良溶剂时, 为均相聚合, 如浓度不高, 可不出凝胶效应, 接近正常动力学规律。选用沉淀剂时, 则成为沉淀聚合, 凝胶效应显著。不良溶剂的影响则介于两者之间。有凝胶效应时, 反应自动加速, 分子量也增大。

5.3.2 丙烯腈连续溶液聚合

聚丙烯腈是重要的合成纤维, 其产量仅次于涤纶和聚酰胺, 居第三位。

丙烯腈均聚物中氰基极性强，分子间力大，加热时不熔融；只有少数强极性溶剂，如 N,N' -二甲基甲酰胺和二甲亚砜，才能使其溶解。均聚物难成纤维，纤维性脆不柔软，难染色。因此聚丙烯腈纤维都是丙烯腈和第二、三单体的共聚物，其中丙烯腈为 90%~92%。丙烯酸甲酯常用作第二单体（7%~10%），减弱分子间力，增加柔软性和手感，利于染色。第三单体一般含有酸性或碱性基团，用量约 1%。羧基（如衣康酸）和磺酸盐（如烯丙基磺酸钠）有助于盐基性染料的染色，碱性基团（如乙烯基吡啶）则有助于酸性染料的染色。

丙烯腈连续溶液聚合有两种工艺：均相聚合和沉淀聚合。

① 连续均相溶液聚合 选用能使聚丙烯腈溶解的溶剂进行聚合，如 N,N' -二甲基甲酰胺、51%~52% 硫氰化钠水溶液等。聚合结束后的溶液可直接用于纺丝，故称作一步法。

② 连续沉淀聚合 仅以水作介质进行共聚合。丙烯腈在水中有相当溶解度（25℃ 约 7.3%），而聚丙烯腈则不溶于水中，聚合后将从水中沉析出来。选用过硫酸盐或氯酸钠与适当还原剂组成氧化-还原引发体系，聚合温度 40~50℃，转化率 80%。从水中沉析出来的共聚物经洗涤、分离、干燥（如必要），再用适当溶剂配成纺丝液。这一方法称作二步法，因质量容易控制，目前多有选用。

5.3.3 醋酸乙烯酯溶液聚合

聚醋酸乙烯酯的玻璃化温度约 28℃，用作涂料或粘接剂时，多采用乳液聚合或分散聚合生产。如果要进一步醇解成聚乙烯醇，则采用溶液聚合的方法。

聚醋酸乙烯酯的溶液聚合多选用甲醇作溶剂，以偶氮二异丁腈作引发剂，在回流条件下（65℃）聚合，转化率控制在 60% 左右，过高将引起支链。产物聚合度为 1700~2000。

聚醋酸乙烯酯的甲醇溶液可以进一步醇解成聚乙烯醇。合成纤维用聚乙烯醇要求醇解度 >99%，分散剂和织物上浆剂用的则要求醇解度在 80% 左右。

5.3.4 丙烯酸酯类溶液共聚合

（甲基）丙烯酸酯类种类很多，其共聚物有耐光耐候、浅色透明、粘接力强等优点，广泛用作涂料、粘接剂以及织物、纸张、木材等的处理剂。

丙烯酸酯类有甲酯、乙酯、丁酯、乙基己酯等，其均聚物玻璃化温度都低，分别为 +8℃、-22℃、-54℃、-70℃。这些酯类很少单独均聚，而是用作共聚物中的软组分。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等则用作硬组分。根据两者比例来调整共聚物的玻璃化温度。

最简单的丙烯酸酯类溶液共聚系以丙烯酸丁酯为软单体，苯乙烯为硬单体，两者质量比约 2:1，再加少量丙烯酸（2%~3%）。以醋酸乙酯和甲苯为溶剂，溶剂量与单体量相等。将全部溶剂和少量单体混合物、过氧化二苯甲酰引发剂加入聚合釜内，在回流温度下聚合，热量由夹套或釜顶回流冷凝器带走。其余单体混合物根据散热速率逐步滴加。加完单体混合物，再经充分聚合，冷却，聚合液出料装桶，即为成品。

为环保需要，丙烯酸酯类涂料和粘接剂的生产已摒弃溶液共聚法，多改用乳液法。

5.3.5 离子型溶液聚合

离子聚合和配位聚合的引发剂容易被水、醇、氧、二氧化碳等含氧化合物所破坏，因此多采用有机溶剂进行溶液聚合。

根据聚合物在溶剂中的溶解能力，可分为均相溶液聚合和沉淀（或淤浆）聚合。一些配位引发剂可溶于溶剂中，另一些则不溶，构成微非均相体系，见表 5-5。

表 5-5 离子型溶液聚合示例

聚合物	引发剂	溶剂	溶解情况		聚合方法 习惯名称
			引发剂	聚合物	
聚乙烯	$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	烷烃	不溶	沉淀	淤浆聚合
聚丙烯	$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	烷烃	不溶	沉淀	淤浆聚合
顺丁橡胶	$\text{Ni 盐-AlR}_3\text{-BF}_3\cdot\text{OEt}_2$	烷烃或芳烃	不溶	均相	溶液聚合
异戊橡胶	LiC_4H_9	烷烃	溶	均相	溶液聚合
乙丙橡胶	$\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	烷烃	溶	均相	溶液聚合
丁基橡胶	AlCl_3	氯甲烷	溶	沉淀	悬浮聚合

离子聚合选用溶剂的原则首先应该考虑溶剂化能力，即溶剂对活性种离子对紧密程度和活性的影响，这对聚合速率、分子量及其分布、聚合物微结构都有深远的影响。其次才考虑溶剂的链转移反应。在离子聚合中，溶剂的选择与引发剂同样重要。

5.3.6 超临界 CO_2 中的溶液聚合

超临界 CO_2 的临界温度为 31.1°C ，临界压力为 73.8bar ^①，呈低粘液体，可以用作聚合介质，对自由基稳定，无链转移反应，并能溶解含氟单体和聚合物。

在超临界 CO_2 中，自由基聚合可以分成均相溶液聚合和沉淀分散聚合两类。第一类均相溶液聚合具有溶剂容易脱除、无毒、阻燃的优点。适用的单体包括四氟乙烯、丙烯酸-1,1-二羟基全氟辛酯、*p*-氟烷基苯乙烯等。此外，氟代单体还可以与甲基丙烯酸甲酯、乙烯、苯乙烯等共聚，不沉淀，仍能保持均相溶液状态。

第二类沉淀分散聚合的特点是单体和引发剂溶解，而聚合物不溶，苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等都属于这种情况。随着反应条件和稳定剂的不同，分散粒径可达 $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。该法聚合物的分子量比均相溶液聚合的要高，其可能原因是自由基被包埋。

超临界 CO_2 聚合具有环保优势。该法也不局限于自由基聚合，甲醛和乙烯基醚的阳离子聚合，环氧烷烃、丁氧环的开环聚合，降冰片烯的开环易位聚合（ROMP），甚至缩聚都可以在超临界 CO_2 中进行，可见其发展前景看好。

5.4 悬浮聚合

5.4.1 概述

悬浮聚合是单体以小液滴状悬浮在水中的聚合方法。单体中溶有引发剂，一个小液滴就相当于一个小本体聚合单元。从单体液滴转变为聚合物固体粒子，中间经过聚合物-单体粘性粒子阶段，为了防止粒子粘连，需加分散剂，在粒子表面形成保护层。因此，悬浮聚合体系一般由单体、油溶性引发剂、水、分散剂四个基本组分构成，实际配方则较复杂。

悬浮聚合的反应机理与本体聚合相同。苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合的初始体系属于非均相，其中液滴小单元则属均相，最后形成透明小珠粒，故有珠状（悬浮）聚合之称。另一方面，在氯乙烯悬浮聚合中，聚氯乙烯将从单体液滴中沉析出来，形成不透明粉状产物，故可称作沉淀聚合或粉状（悬浮）聚合。

悬浮聚合物的粒径为 $0.05\sim 2\text{mm}$ （或 $0.01\sim 5\text{mm}$ ），主要受搅拌和分散剂控制。聚合结束后，回收未聚合的单体，聚合物经分离、洗涤、干燥，即得粒状或粉状树脂产品。

① $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$ 。

悬浮聚合具有下列优点：① 体系粘度低，传热和温度容易控制，产品分子量及其分布比较稳定；② 产品分子量比溶液聚合的高，杂质含量比乳液聚合的少；③ 后处理工序比乳液聚合和溶液聚合简单，生产成本也低，粒状树脂可直接成型。悬浮聚合的主要缺点是产物中多少带有少量分散剂残留物，要生产透明和绝缘性能好的产品，需除净这些残留物。

综合悬浮聚合的优缺点，其工业应用还比较广泛。80%聚氯乙烯、全部苯乙烯型离子交换树脂和可发性聚苯乙烯、部分聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯用悬浮法生产。有些单体的所谓“悬浮聚合”，如合成聚四氟乙烯、丁基橡胶和乙丙橡胶的“悬浮聚合”，实质上都是沉淀聚合，只因为产物悬浮在介质中而得名。

悬浮聚合多采用间歇法，连续法尚在研究之中。

悬浮聚合反应机理和动力学与本体聚合相同，需要研究的是成粒机理和颗粒控制。

5.4.2 液-液分散和成粒过程

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯等乙烯基单体在水中的溶解度很小，只有万分之几到百分之几，可以看作不溶于水。单体与水未经混合，将分成两层。在搅拌剪切力作用下，单体液层将分散成液滴，大液滴受力还会继续分散成小液滴，如图 5-1 中的过程①和②。单体-水间的界面张力愈小，愈易分散，

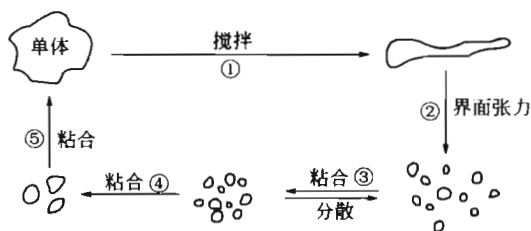


图 5-1 悬浮单体液滴分散-聚并模型图

形成的液滴也愈小。过小的液滴会聚并成大液滴。液-液分散和液滴的聚并构成动平衡，最终达到一定的平均粒度。但聚合釜内各处的搅拌强度不一，因此产物的粒度有一定的分布。

无分散剂时，搅拌停止后，液滴将聚并变大，最后仍与水分层，如图 5-1 中的③、④、⑤过程。聚合到一定的转化率，如 15%~30%，单体-聚合物体系发粘，两液滴碰撞时，将粘接在一起，搅拌反而促进粘接。因此体系中需加分散剂，防止粘接。当转化率较高，如 60%~70%时，液滴转变成弹性和刚性固体粒子，粘接性减弱，不再聚并。可见分散剂和搅拌是影响和控制粒度的两大重要因素。此外，水-单体比、温度、转化率也有一定的影响。

5.4.3 分散剂和分散作用

用于悬浮聚合的分散剂大致可以分成两类，作用机理也有差异。

(1) 水溶性有机高分子物

属于这一类的有部分水解的聚乙烯醇、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐类、马来酸酐-苯乙烯共聚物等合成高分子，甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素衍生物，明胶、藻酸钠等天然高分子等。目前多采用质量比较稳定的合成高分子，并且将两种以上分散剂复合使用。

高分子分散剂的作用机理主要是吸附在液滴表面，形成一层保护膜，起着保护胶体的作用。同时还使表面（或界面）张力降低，有利于液滴分散，如图 5-2 所示。

(2) 不溶于水的无机粉末

如碳酸镁、碳酸钙、磷酸钙、滑石粉等。这类分散剂的作用机理是细粉吸附在液滴表面，起着机械隔离的作用，如图 5-3 所示。

有些无机粉末分散剂往往就地配制使用，例如碱式碳酸镁微粒由碳酸钠溶液和硫酸镁溶液配制而成，羟基磷酸钙粉末由磷酸钠溶液和氯化钙溶液制成等。

分散剂种类的选择和用量的确定随聚合物种类和颗粒要求而定。除颗粒大小和形状外，尚需考虑树脂的透明性和成膜性能等。例如聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯要求透明，以选用

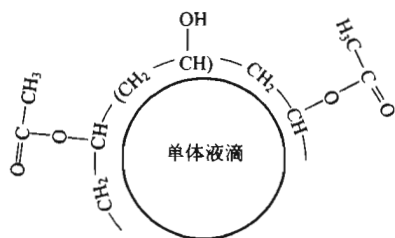


图 5-2 聚乙烯醇分散保护作用模型

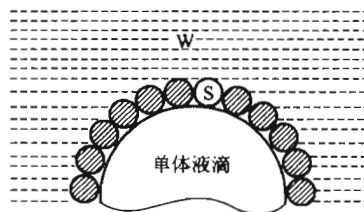


图 5-3 无机粉末分散保护作用

模型 (●表示无机粉末)

无机分散剂为宜,因为聚合结束后可以用稀硫酸洗去。制备聚氯乙烯时,可选用保护能力和表面张力适当的有机高分子作分散剂。除了上述主分散剂外,有时还添加少量表面活性剂,如十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、聚醚型表面活性剂等。

5.4.4 氯乙烯悬浮聚合

聚氯乙烯是应用范围很广的通用塑料,按溶液粘度或聚合度划分成许多品种和牌号,为便于成型加工时增塑剂和其他助剂的吸收和混匀,对颗粒结构有特殊要求。

80%~82%聚氯乙烯用悬浮聚合法生产,本体法约8%,两者颗粒结构相似,平均粒径为100~160 μm 。10%~12%糊用聚氯乙烯则用乳液法和微悬浮法生产,粒径分别约0.2 μm 和1 μm 。少量涂料用氯乙烯共聚物才用溶液法制备。

从原则上说,氯乙烯悬浮聚合的配方由氯乙烯单体、水、油溶性引发剂、分散剂组成,但实际配方却较复杂,而且变动很大。根据疏松型和紧密型聚氯乙烯的要求不同,配方中的水和单体比在2:1到1.2:1之间变动。氯乙烯聚合反应中,向单体转移是主要的链终止方式,以致通用级聚氯乙烯的聚合度(600~1600)与引发剂浓度无关,仅由温度来控制,聚合温度一般在45~70 $^{\circ}\text{C}$ 之间,温度波动希望控制在0.2~0.5 $^{\circ}\text{C}$ 之内。

聚合速率主要由引发剂用量来调节。目前聚合釜的传热性能较好,多选用过氧化碳酸酯一类高活性引发剂,用量为0.02%~0.05%。如果采用高活性和低活性引发剂复合使用,且复合得当,如半衰期为2h,则可望接近匀速反应。匀速反应有利于传热和温度的控制。

聚氯乙烯-氯乙烯是部分互溶体系,聚氯乙烯可被氯乙烯溶胀,其中氯乙烯含量约30%;但聚氯乙烯在氯乙烯中的溶解度甚微(<0.1%)。因此,<70%转化率时,体系中有氯乙烯液滴存在,聚合在两相中进行:一相为单体相,接近纯单体;另一相为聚氯乙烯富相,聚合以富相中为主。转化率>70%时,单体相消失,体系压力开始低于纯氯乙烯的饱和蒸气压,聚氯乙烯富相中氯乙烯继续聚合。一般在85%转化率以下,结束聚合反应,以免影响树脂的疏松颗粒结构。

分散剂的性质对聚氯乙烯颗粒形态的影响至关重要。选用明胶时,其水溶液表面张力较大(25 $^{\circ}\text{C}$ 为68 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$),将形成紧密型树脂。制备疏松型聚氯乙烯时,要求介质表面张力在50 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下,则可将部分水解聚乙烯醇(水溶液表面张力为50~55 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)和羟丙基纤维素(水溶液表面张力为45~50 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)复合使用,有时还添加第三组分。复合分散剂的配合虽然可以表面张力作部分参考,但还带有经验技艺的成分。

氯乙烯悬浮聚合配方中除了四种基本组分外,还可能添加pH调节剂、分子量调节剂(主要用于低聚合度品种)、防粘釜剂、消泡剂等。

聚合釜的高传热能力对聚合温度恒定起着保证作用,而搅拌除对混匀物料和传热有帮助外,对液-液分散和树脂颗粒特性也有显著影响。传热和搅拌是氯乙烯聚合的两大工程问题。

氯乙烯悬浮聚合过程大致如下：将水、分散剂、其他助剂、引发剂先后加入聚合釜中，抽真空和充氮排氧，然后加单体，升温至预定温度聚合。在聚合过程中温度和压力保持恒定。后期压力下降 0.1~0.2MPa，相当于 80%~85% 转化率，结束聚合。如降压过多，将使树脂致密。聚合结束后，回收单体，出料，经后处理工序，即得聚氯乙烯树脂成品。

5.4.5 苯乙烯悬浮聚合

可发性聚苯乙烯、苯乙烯型离子交换树脂以及部分通用级和抗冲级聚苯乙烯可以采用悬浮法生产。苯乙烯悬浮聚合可在 120~150℃ 下进行。苯乙烯具有热聚合的特点，不加引发剂，在 120℃ 以上，就有较高的聚合速率。在 150℃ 聚合 2h，转化率可达 85%。如果加入适当的引发剂，还可以进一步提高聚合速率。高温聚合时多采用无机分散剂，如磷酸钙、碳酸镁等，聚合结束后，可在后处理工序中用酸洗去。

苯乙烯在有丁烷等挥发性液体存在下进行悬浮聚合，则可制得可发性聚苯乙烯。

5.4.6 微悬浮聚合

悬浮聚合物的粒度一般在 50~2000 μm 之间，乳液聚合产物的粒度只有 0.1~0.2 μm ，而微悬浮（microsuspension）聚合物的粒度则介于其间（0.2~1.5 μm ），可达亚微米级（<1 μm ），与常规乳液聚合的液滴相当，因此也可称作细乳液（mini-emulsion）聚合。微悬浮聚氯乙烯和 0.1~0.2 μm 级的乳液聚氯乙烯混合配制聚氯乙烯糊，可以提高固体含量，却可降低糊的粘度，改善涂布施工条件，提高生产能力。

微悬浮聚合体系需采用特殊的复合乳化体系，即由离子型表面活性剂（如十二烷基硫酸钠）和难溶助剂（如 C_{16} 长链脂肪醇或长链烷烃）组成。复合物可使单体-水的界面张力降得很低，稍加搅拌，就可将单体分散成亚微米级的微液滴；另一方面，复合物对微液滴或聚合物微粒有强的吸附保护能力，防止聚并，并阻碍微粒间单体的扩散传递和重新分配，以致最终粒子数、粒径及分布与起始微液滴相当，这是微悬浮聚合的特征和优点。

采用油溶性引发剂时，直接引发液滴内的单体聚合，聚合机理与悬浮聚合相同。即使采用水溶性引发剂，在水中产生的初级自由基或短链自由基也容易被微液滴所捕捉，液滴成核成为主要成核机理，而均相成核和胶束成核可以忽略。

配制微悬浮聚合体系时，需注意下列要点：

- ① 乳化剂-难溶助剂的微乳液要在加单体前配好，配制温度需在难溶助剂熔点以上。
- ② 长链脂肪醇的碳原子数应在 16 以上。
- ③ 乳化剂-长链脂肪醇的摩尔比需在 1:1~1:4 之间。
- ④ 单体微悬浮液配制以后，应立即进行聚合。

5.5 乳液聚合

5.5.1 概述

简单地讲，单体在水中分散成乳液状态的聚合，称作乳液聚合。传统（或经典）乳液聚合的基本配方由单体、水、水溶性引发剂和水溶性乳化剂四组分构成。

乳液聚合具有许多优点：①以水作介质，环保安全，胶乳粘度低，便于混合传热、管道输送和连续生产；②聚合速率快，可在较低的温度下聚合，同时产物分子量高；③胶乳可直接使用，如水乳漆，粘接剂，纸张、织物、皮革的处理剂等。

乳液聚合也有若干缺点：①需要固体产品时，胶乳需经凝聚、洗涤、脱水、干燥等多道工序，成本较高；②产品中留有乳化剂杂质，难以完全除净，有损电性能等。

乳液聚合的应用主要有三方面：

① 聚合后分离成胶状或粉状固体产品，如丁苯、丁腈、氯丁等合成橡胶，ABS、MBS等工程塑料和抗冲改性剂，糊用聚氯乙烯树脂，聚四氟乙烯等塑料。

② 聚合后胶乳直接用作涂料和粘接剂，如丁苯胶乳、聚醋酸乙烯酯胶乳、丙烯酸酯类胶乳等，可用作内外墙涂料、纸张涂层、木器涂料以及地毯、无纺布、木材的粘接剂等。

③ 微粒用作颜料、粒径测定标样、免疫试剂的载体等。

大吨位乳液聚合产品，如丁苯橡胶，多采用连续法生产；多批量小吨位产品则选用间歇法；糊用聚氯乙烯树脂也用间歇法；半连续法有利于共聚物组成的控制，也普遍使用。

乳液聚合在机理上以及产品的颗粒形态上，均有独特之处，如聚合速率和分子量可以同时提高。普通乳液聚合物粒径为 $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ ，小于单液滴 ($1 \sim 10 \mu\text{m}$)，这是乳液聚合的特殊成粒机理造成的，值得深入研究。

5.5.2 乳液聚合的主要组分

传统或经典乳液聚合体系由四大部分组成，以单体 100 份（质量）为基准，水 150~250，乳化剂 2~5，引发剂 0.3~0.5。工业配方则要复杂得多，这是因为：乳液聚合多半是主单体和第二、三单体的共聚合；多数乳液聚合采用氧化-还原引发体系，往往主还原剂、副还原剂甚至络合剂并用；乳化剂多由阴离子乳化剂与非离子表面活性剂混合使用；水相中还可能分子量调节剂、pH 调节剂等，如表 5-6 中热（50℃）丁苯胶和冷（5℃）丁苯胶的配方。

表 5-6 丁苯橡胶配方示例

组 分	质量 / 份		组 分	质量 / 份	
	50℃ 热胶	5℃ 冷胶		50℃ 热胶	5℃ 冷胶
单体：苯乙烯	29	30	乳化剂：硬脂酸钠	5	
丁二烯	71	70	歧化松香皂		4.5
引发剂：过硫酸盐	0.3		分散剂：萘磺酸-甲醛缩合物		0.15
对蒽烷过氧化氢		0.08	分子量调节剂：十二硫醇	0.5	0.18
主还原剂：硫酸亚铁		0.03	缓冲剂： $\text{Na}_3\text{P}(\text{O})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		0.5
络合剂：乙二胺四乙酸盐		0.035	水	200	200
副还原剂：拉开粉		0.08			

乙烯基类、丙烯酸酯类、二烯烃等都是乳液聚合的常用单体。单体在水中的溶解度将影响聚合机理和产物性能。苯乙烯、丁二烯难溶于水，醋酸乙烯酯水溶性较大，甲基丙烯酸甲酯介于其间，三者乳液聚合机理和结果各异。丙烯酸、丙烯酰胺则与水完全互溶，就不能再采用常规乳液聚合，而另选反相乳液聚合。

传统乳液聚合以水作介质，水与单体质量比为 70 : 30~40 : 60；选用水溶性引发剂；采用过硫酸盐单一引发剂时，聚合温度为 50~80℃；采用氧化-还原引发体系，可在 5~10℃ 下聚合。

在低温丁苯橡胶的配方中，除以亚铁盐作主还原剂外，还加雕白粉（次硫酸钠和甲醛的缩合物）作副还原剂。亚铁盐被过硫酸盐氧化成正铁盐后，可以被雕白粉再还原成亚铁离子，循环使用。这样，就可以减少亚铁盐的用量和橡胶中的残铁量，提高耐老化性能。

5.5.3 乳化剂和乳化作用

(1) 乳化剂的作用

乳液聚合中常用的乳化剂属于阴离子型，如油酸钾 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$)，其作用是使单体

乳化成小液滴 ($1\sim 10\mu\text{m}$) 并形成胶束, 提供引发和聚合的场所。

当乳化剂的浓度很低时, 乳化剂以分子状态真溶于水, 在水-空气界面处, 亲水基伸向水层, 疏水基伸向空气层, 使水的表面张力急剧下降, 有利于单体分散成细小的液滴。当乳化剂浓度到达一定值时, 表面张力的下降趋向平缓, 溶液的其他物理性质也有类似变化, 如图 5-4 所示。主要的原因是乳化剂的浓度超过真正分子状态的溶解度后, 往往由多个乳化剂分子聚集在一起, 形成胶束 (或胶团)。乳化剂开始形成胶束的浓度, 称作临界胶束浓度 (CMC), 可由溶液表面张力 (或其他物理性质) 随乳化剂浓度变化曲线中的转折点来确定。乳化剂的临界胶束浓度都很低, 为 $1\sim 30\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.1\sim 3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

乳化剂浓度超过 CMC 后还不很高时, 胶束较小, 由 $50\sim 150$ 个乳化剂分子聚集球形, 直径为 $4\sim 5\text{nm}$ 。乳化剂浓度较大时, 胶束呈棒状, 长度可达 $100\sim 300\text{nm}$, 直径相当于乳化剂分子长度的 2 倍。胶束中乳化剂分子的疏水基伸向胶束内部, 亲水基伸向水层。

一般乳化剂用量为 $2\%\sim 3\%$, CMC 为 $0.01\%\sim 0.03\%$, 可见乳化剂浓度比 CMC 值大百千倍, 即大部分乳化剂处于胶束状态。典型乳化剂的分子量约 300, 用量以 $30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 计, 则 1cm^3 水中有 6×10^{19} 个乳化剂分子, 相当于 $10^{17}\sim 10^{18}$ 个胶束。胶束的大小和数量取决于乳化剂用量。乳化剂用量多, 则胶束小而多, 胶束的表面积随乳化剂用量的增加而增大。

常用烯类单体在纯水中的溶解度较小, 室温下, 苯乙烯、丁二烯、氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯的溶解度分别为 $0.37\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.81\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。乳化剂的存在, 将使单体的溶解度增加, 例如苯乙烯的溶解度可增至 $10\sim 20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这称为增溶作用。增溶的原因有二: 一是单体伴随乳化剂分子的疏水部分真溶在水中; 二是单体增溶入胶束内, 使溶解度大增, 这占增溶的主要部分。增溶后的球形胶束直径可从原来的 $4\sim 5\text{nm}$ 增大到 $6\sim 10\text{nm}$ 。

单体液滴的尺寸取决于搅拌强度和乳化剂浓度, 一般大于 $1\mu\text{m}$ ($1\sim 10\mu\text{m}$)。液滴表面吸附了一层乳化剂分子, 形成带电保护层, 乳液得以稳定。

在经典乳液聚合体系中, 初始时, 乳化剂可以处于水溶液、胶束、液滴表面 3 个场所。乳化剂的作用有三: ①降低表面张力, 使单体分散成细小液滴; ②在液滴或胶粒表面形成保护层, 防止凝聚, 使乳液稳定; ③形成胶束, 使单体增溶。胶束数为 $10^{17}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$, 单体液滴数为 $10^{10}\sim 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 。胶束虽小, 但表面积却比单体液滴大得多。

(2) 乳化剂的种类

乳化剂分子由非极性基团和极性基团两部分组成。按极性基团的不同, 可将乳化剂分成四类, 传统乳液聚合主要选用的是阴离子乳化剂, 而非离子型表面活性剂则配合使用。

阴离子乳化剂的极性基团是阴离子, 非极性部分一般是 $\text{C}_{11}\sim 17$ 的直链烷基或烷基芳基 (其中烷基 $\text{C}_3\sim 8$)。常用的阴离子乳化剂有脂肪酸钠 RCOONa ($\text{R}=\text{C}_{11}\sim 17$)、十二烷基硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Na}$ 、烷基磺酸钠 RSO_3Na ($\text{R}=\text{C}_{12}\sim 16$)、烷基芳基磺酸钠, 如二丁基萘磺酸钠 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ (俗称拉开粉)、松香皂等。阴离子乳化剂在碱性溶液中比较稳定,

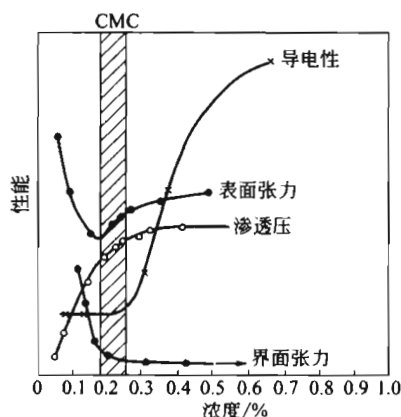


图 5-4 十二烷基硫酸钠水溶液的性能与浓度的关系

遇酸、金属盐、硬水等会形成不溶于水的脂肪酸或金属皂，使乳化失效。在乳液聚合配方中需加 pH 调节剂，如磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)，使溶液呈碱性，保持乳液稳定。

非离子型表面活性剂在水中不能离解成离子，其典型代表是环氧乙烷聚合物，如 $\text{R}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OH}$ 、 $\text{RCO}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OH}$ 等，其中 $\text{R}=\text{C}_{10}\sim\text{C}_{16}$ ， $n=4\sim 30$ 。聚乙烯醇也属于非离子型表面活性剂。这类乳化剂对 pH 变化不敏感，比较稳定。但乳液聚合中很少单独使用，多与离子型乳化剂合用，以改善乳液稳定性、粒径和粒径分布。

1949 年 Griffin 曾提出用亲水亲油平衡值 (HLB) 来表示亲水性的大小。HLB 值愈大，则愈亲水。按 HLB 值来选择用途，见表 5-7。常规乳液聚合所用的乳化剂一般属于水包油型 (O/W)，其 HLB 值在 8~18 范围内，例如烷基芳基磺酸盐的 HLB 值为 12，油酸钾为 20 等。

阴离子乳化剂有一个三相平衡点。三相平衡点是乳化剂处于分子溶解、胶束、凝胶三相平衡时的温度。高于该温度，溶解度突增，凝胶消失，乳化剂只以分子溶解和胶束两种状态存在，起到乳化作用。如温度降到三相平衡点以下，将有凝胶析出，乳化能力减弱。

常用的几种阴离子表面活性剂的 CMC 值及三相平衡点见表 5-8。

表 5-7 表面活性剂的 HLB 范围及应用

HLB 范围	应用	HLB 范围	应用
3~6	油包水 (W/O) 型乳化剂	13~15	洗涤剂
7~9	润湿剂	15~18	增溶剂
8~18	水包油 (O/W) 型乳化剂		

表 5-8 典型乳化剂的临界胶束浓度和三相平衡点

乳化剂	分子量	温度/℃	CMC		三相平衡点 /℃
			/mol · L ⁻¹	/g · L ⁻¹	
C ₁₁ H ₂₃ COONa	222.3	20~70	0.05	5.6	36
C ₁₃ H ₂₇ COONa	250.35	50~70	0.0065	1.6	53
C ₁₅ H ₃₁ COONa	278.40	50~70	0.0017	0.47	62
C ₁₇ H ₃₅ COONa	306.45	50~60	0.00044	0.13	71
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	288.40	35~60	0.009	2.6	20
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	272.4	35~80	0.011	2.3	33
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	348.5	50~70	0.0012	0.4	
去氢松香酸钾			0.025~0.03		
松香钠皂			<0.01		

非离子型乳化剂水溶液随温度升高而分相的温度，称作浊点。在浊点以上，非离子型表面活性剂将沉析出来。因此选用非离子型乳化剂时，其浊点需在聚合温度以上。离子型乳化剂和非离子型乳化剂复合使用时，三相平衡点和浊点都会有所偏离。

5.5.4 乳液聚合机理

乳液聚合遵循自由基聚合规律，但聚合速率和聚合度却可同时增加，可见存在着独特的反应机理和成粒机理。先选择苯乙烯、过硫酸钾、十二烷基硫酸钠、水组成的经典理想体系进行剖析。20 世纪 40 年代，Harkins 对经典乳液聚合的机理提出了定性物理模型，接着 Smith-Ewart 作了定量处理。实际体系虽有偏差，但可以参比理想体系的规律作些修正。

乳液聚合开始时, 单体和乳化剂分别处在水溶液、胶束、液滴三相, 如图 5-5 所示。

① 微量单体和乳化剂以分子分散状态真正溶解于水中, 构成水溶液连续相。

② 大部分乳化剂形成胶束, 每一胶束由 50~150 个乳化剂分子聚集而成, 直径为 4~5nm, 胶束数为 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。单体增溶在胶束内, 使直径增大至 6~10nm, 构成增溶胶束。

③ 大部分单体分散成液滴, 直径为 1~10 μm , 比胶束大百倍。液滴数为 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 比胶束数少 6~7 数量级。液滴表面吸附有乳化剂, 使乳液稳定, 构成液滴相。

链引发、链增长、链终止等究竟在哪一相发生, 尤其是在哪一相引发成核, 而后聚合发育成胶粒, 这是乳液聚合机理的核心问题。

(1) 成核机理和聚合场所

单体的水溶性、乳化剂浓度、引发剂的溶解性能等是影响成核机理的重要因素, 有胶束成核、水相成核、液滴成核三种可能。

① 胶束成核 难溶于水的单体所进行的经典乳液聚合, 以胶束成核为主。

经典乳液聚合体系选用水溶性引发剂, 在水中分解成初级自由基, 引发溶于水中的微量单体, 在水相中增长成短链自由基。聚苯乙烯疏水, 短链自由基只增长少数单元 (<4) 就沉析出来, 与初级自由基一起被增溶胶束捕捉, 引发其中的单体聚合而成核, 即所谓胶束成核。

单体液滴是否参与捕捉水相中的自由基, 比较一下胶束和液滴的比表面, 就可说明两者捕捉自由基的优势。体系中胶束数为 10^{18} cm^{-3} , 增溶后的直径为 10nm, 总表面积约 $3 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 。而液滴数为 10^{12} cm^{-3} , 直径为 1000nm, 总表面积为 $3 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 。可见胶束的表面积比液滴要大百倍, 说明胶束更有利于捕捉水相中的初级自由基和短链自由基。

胶束成核后继续聚合, 转变成单体-聚合物胶粒, 增长聚合就在胶粒内进行。胶粒内单体浓度降低后, 就由液滴内的单体通过水相扩散来补充, 保持胶粒内单体浓度恒定, 构成动平衡。液滴只是储存单体的仓库, 并非引发聚合的场所。单体液滴消失后, 才由胶粒内的残余单体继续聚合至结束, 最后成为聚合物胶粒 (0.1~0.2 μm)。分析最终聚合产物的粒径发现, 只有 0.1% 的聚合物才由液滴形成, 这也证明了胶束成核的机理。

原来构成胶束的乳化剂不足以覆盖逐渐长大的胶粒表面, 就由未曾成核的胶束中的乳化剂通过水相扩散来补充。原始胶束数约 10^{18} cm^{-3} , 最后胶粒数仅 $10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 可见只有很少一部分 (0.1%~0.01%) 胶束才成核, 未成核的大部分胶束只是乳化剂的临时仓库。液滴中单体为胶束或胶粒继续聚合提供原料后, 留下的乳化剂也扩散至胶粒表面, 使之稳定。

初期的单体-聚合物胶粒较小 (十几纳米), 只能容纳 1 个自由基。由于胶粒表面乳化剂的保护作用, 包埋在胶粒内的自由基寿命较长 (10~100s), 允许较长时间的增长, 等水相中的第 2 个自由基扩散入胶粒内, 才双基终止, 胶粒内自由基数变为零。第 3 个自由基进入

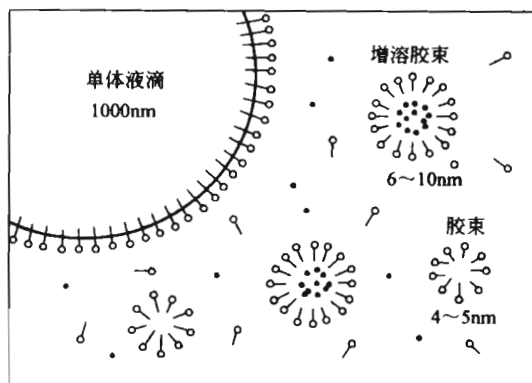


图 5-5 乳液聚合体系三相示意图

胶粒后，又引发聚合；第4个自由基进入，再终止；如此反复进行，胶粒中的自由基数在0和1之间变化。总体来说，体系中一半胶粒含有1个自由基，另一半则无自由基，胶粒内平均自由基数 $\bar{n}=0.5$ 。聚合中后期，当胶粒足够大时，也可能容纳几个自由基，同时引发增长。乳液聚合的特征就是链引发、链增长、链终止的基元反应在“被隔离”的胶束或胶粒内进行。就是这种“隔离作用”才使乳液聚合兼有高速率和高分子量的特点。

② 水相（均相）成核 有相当多水溶性的单体进行乳液聚合时，以均相成核为主。

醋酸乙烯酯的亲水性较大，在水中的溶解度高达 $25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶于水中的单体经引发聚合后，所形成的短链自由基亲水性也较大，聚合度上百后才能从水中沉析出来。水相中多条这样较长的短链自由基相互聚集在一起，絮凝成核（原始微粒）。以此为核心，单体不断扩散入内，聚合成胶粒。胶粒形成以后，更有利于吸取水相中的初级自由基和短链自由基，而后在胶粒中引发增长。这就成为水相成核（或均相成核）机理。

一般认为：单体溶解度 $[M]<15\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，如苯乙烯（ $[M]=3.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），在水相中的临界聚合度仅3~4，以胶束成核为主； $[M]>170\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，如醋酸乙烯酯（ $[M]=300\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ），临界聚合度上百，则均相成核占优势。甲基丙烯酸甲酯的溶解度（ $[M]=150\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）介于两者之间，临界聚合度为50~65，虽然胶束成核仍然存在，但水相成核已不容忽视，而且占重要地位。

③ 液滴成核 液滴粒径较小和/或采用油性引发剂，有利于液滴成核。

有两种情况可导致液滴成核：一是液滴小而多，表面积与增溶胶束相当，可参与吸附水中形成的自由基，引发成核，而后发育成胶粒；二是用油性引发剂，溶于单体液滴内，就地引发聚合，类似液滴内的本体聚合。微悬浮聚合具备此双重条件，因此是液滴成核。

(2) 乳液聚合过程中的三个阶段

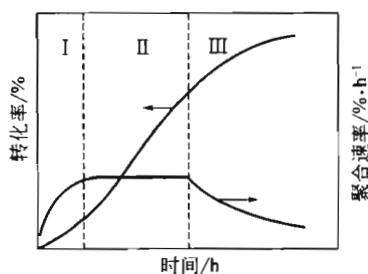


图 5-6 乳液聚合动力学曲线示意图
I—增速期；II—恒速期；III—降速期

根据胶粒发育情况和相应速率变化，可将经典乳液聚合过程分成三个阶段，如图5-6所示。

① 第一阶段——成核期或增速期 水相中自由基不断进入增溶胶束，引发其中的单体而成核，继续增长聚合，转变成单体-聚合物胶粒。这一阶段，胶束不断减少，胶粒不断增多，速率相应增加；单体液滴数不变，只是体积不断缩小。到达一定转化率，未成核的胶束消失，表示成核期结束，胶粒数趋向恒定（ $10^{13} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ），聚合速率也因而恒定，这是第一阶段结束和第二阶段开始的宏观标志。

第一阶段时间较短，相当于2%~15%转化率。醋酸乙烯酯等水溶性较大的单体成核期较短，转化率也较低；而苯乙烯等难溶于水的单体，成核时间长，转化率则较高。

② 第二阶段——胶粒数恒定期或恒速期 这一阶段从增溶胶束消失开始，只有胶粒和液滴两种粒子。单体从液滴经水相不断扩散入胶粒内，保持胶粒内的单体浓度恒定，因此聚合速率也恒定。胶粒不断长大，最终直径可达50~150nm。单体液滴的消失或聚合速率开始下降是这一阶段结束的标志。

第二阶段结束的转化率与单体种类有关，单体水溶性大的，第二阶段结束的转化率也较低，如苯乙烯40%~50%，甲基丙烯酸甲酯25%，醋酸乙烯酯15%。聚氯乙烯可以被30%氯乙烯所溶胀，因此可以聚合至70%转化率才结束第二阶段。

③ 第三阶段——降速期 这个阶段体系中已无单体液滴，只剩下胶粒一种粒子，胶粒数不变。依靠胶粒内的残余单体继续聚合，聚合速率递降。这个阶段粒径变化不大，最终形成 100~200nm 的聚合物粒子，这比增溶胶束直径（6~10nm）大十几倍，却比原始液滴（>1000nm）要小一个数量级。

三个阶段中胶束、胶粒、液滴等粒子和速率变化简示如表 5-9。

表 5-9 乳液聚合过程中颗粒和速率变化

项 目		第一阶段	第二阶段	第三阶段
速率变化		增速期	恒速期	降速期
颗粒数变化/cm ⁻³	胶束	胶束数渐减, $10^{17} \sim 10^{18} \rightarrow 0$ 增溶胶束 6~10nm	0	0
	胶粒	成核期(胶束→胶粒) 胶粒数, $0 \rightarrow 10^{13} \sim 10^{15}$	胶粒数恒定, $10^{13} \sim 10^{15}$ 胶粒长大 10nm → 100nm 胶粒内单体浓度一定	胶粒数恒定 体积变化微小 胶粒内单体浓度下降
单体液滴		液滴数不变, $10^{10} \sim 10^{12}$ 液滴直径 > 1000nm	液滴数 $10^{10} \sim 10^{12} \rightarrow 0$ 直径缩小 > 1000nm → 0nm	0

传统乳液聚合的机理特征可总结如下：在水相中引发，胶束成核，在胶束或胶粒的隔离环境下增长，自由基寿命长，另一自由基进入胶粒后，才终止；兼具高速率和高聚合度。

5.5.5 乳液聚合动力学

乳液聚合具有同时提高聚合速率和聚合度的动力学行为。

(1) 聚合速率

乳液聚合过程可分为增速、恒速、降速三个阶段，动力学研究多着重恒速阶段。

在自由基聚合中，聚合速率方程可表示为

$$R_p = k_p [M] [M\cdot]$$

式中，浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该式也适用于乳液聚合，不过 $[M]$ 代表胶粒中的单体浓度（ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， $[M\cdot]$ 也另有表达式。乳液聚合中多采用 cm^3 作单位，转换成 L 时，要乘以 10^3 因子。

令 N = 胶粒数（ L^{-1} ）， N_A = 阿伏伽德罗常数，则 N/N_A = 胶粒摩尔浓度（ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。 \bar{n} = 胶粒中平均自由基数（理想体系为 0.5），因此乳胶粒中的自由基摩尔浓度 $[M\cdot]$ （ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）为

$$[M\cdot] = \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (5-1)$$

将式(5-1) 代入聚合速率式，则得乳液聚合第二阶段恒速期的速率表达式：

$$R_p = \frac{k_p [M] \bar{n} N}{N_A} \quad (5-2)$$

式(5-2) 表明聚合速率与胶粒数 N 成正比。第二阶段，胶束消失，胶粒数 N 恒定，单体液滴的存在又保证了胶粒内单体浓度 $[M]$ 恒定，因此速率也恒定。

一般乳液聚合体系中胶粒数 $N = 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ， $\bar{n} = 0.5$ ，因而 $[M\cdot]$ 可达 $10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，比一般自由基聚合（ $[M\cdot] = 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）要大 10 倍。同时，多数聚合物和单体达溶胀平衡时，单体的体积分数为 0.5~0.85，胶粒内单体浓度可达 $5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此乳液聚合速率比较快。

(2) 聚合度

自由基聚合物的动力学链长或聚合度可由链增长速率和链终止（或引发）速率的比值求

得, 但应考虑 1 个胶粒内的增长速率和引发速率。一个胶粒的引发速率 r_i 是总引发速率 R_i (相当于自由基生成速率 ρ) 与捕捉自由基的粒子数之比, 而捕捉自由基的粒子数是胶粒中平均自由基数 \bar{n} 与总粒子数 N 的乘积。因此

$$r_i = \frac{R_i}{\bar{n}N} \quad (5-3)$$

1 个胶粒的增长速率 r_p 为

$$r_p = k_p [M] \quad (5-4)$$

聚合物的平均聚合度为

$$\bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p [M] \bar{n} N}{R_i} \quad (5-5)$$

从式(5-5) 粗看起来, 聚合度与总引发速率成反比。但聚合度与胶粒数成正比, 而胶粒数却与总引发速率有正变关系。结果是, 增加胶粒数, 可同时提高聚合速率和聚合度。

从以上理想体系乳液聚合机理来看, 一个胶粒内的自由基数在 0 和 1 之间交替变化, 平均数 $\bar{n}=0.5$ 。一般自由基寿命只有 10^{-1} s, 双基终止时间只有 10^{-3} s。由于隔离和包埋作用, 胶粒内自由基的寿命很长 (10~100s), 因而有较长的增长时间, 从而提高了分子量。

若有链转移反应, 例如加入链转移剂供作分子量调节剂, 则使聚合度降低, 其规律与一般自由基聚合相同。

(3) 胶粒数

从上述分析可知, 乳液聚合中的胶粒数 N 是决定聚合速率和聚合度的关键因素, 且都呈一次方的正比关系 [式(5-2) 和式(5-5)]。稳定的胶粒数与体系中的乳化剂总表面积 $a_s S$ 有关。其中, a_s 是一个乳化剂分子所具有的表面积, S 是体系中乳化剂的总浓度。同时, N 也与自由基生成速率 ρ (相当于引发速率 R_i) 直接有关。其定量关系为

$$N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (5-6)$$

式中, μ 是胶粒体积增加速率; k 为常数, 处于 0.37~0.53 之间, 取决于胶束和胶粒捕获自由基的相对效率以及胶粒的几何参数, 如半径、表面积或体积等。粒子数与粒径有立方根的关系, 即胶粒数多, 则粒径小。

式(5-6) 表明, 胶粒数与自由基生成速率 ρ 和乳化剂浓度 S 有关。乳化剂浓度愈大, 形成的胶束数愈多, 成核的机会也愈多。但是否成核, 还需要自由基进入胶束, 这就与自由基生成速率有关。

氯乙烯、醋酸乙烯酯等易链转移的单体, 链转移后产生的小自由基容易解吸, 水相中终止显著, 胶粒内自由基数 $\bar{n} < 0.5$, 聚合速率对式(5-2) 就有偏差。这些单体乳液聚合时, 胶粒数 N 将与 $[S]$ 的一次方成正比, 与 ρ 基本无关。

(4) 乳胶粒中平均自由基数 \bar{n}

以上提到, 经典乳液聚合的理想情况下胶粒中平均自由基数 $\bar{n} = 0.5$ 。实际上 \bar{n} 与单体水溶性、引发剂浓度、胶粒数、粒径、自由基进入胶粒的效率因子 f 和逸出胶粒速率、终止速率等因素有关, 基本上可分成下列 3 种情况:

① $\bar{n} = 0.5$ 单体难溶于水的理想体系, 胶粒小, 只容纳 1 个自由基, 忽略自由基的逸出; 第 2 个自由基进入时, 双基终止, 自由基数为零。每一胶粒的平均自由基数为 0.5。

② $\bar{n} < 0.5$ 单体水溶性较大而又容易链转移时 (如醋酸乙烯酯、氯乙烯), 短链自由

基容易解吸，即自由基逸出速度 $>$ 进入速度，最后在水相中终止，就可能有 $\bar{n}=0.1$ 的情况。

③ $\bar{n}>0.5$ 当胶粒体积增大时，可容纳多个自由基同时增长，胶粒中的终止速率小于自由基进入速率，自由基解吸忽略，则 $\bar{n}>0.5$ 。例如聚苯乙烯胶粒达 $0.7\mu\text{m}$ 和90%转化率时， \bar{n} 从0.5增至0.6；当胶粒达 $1.4\mu\text{m}$ 和80%转化率时， \bar{n} 增加到1，90%转化率时 $\bar{n}>2$ 。

(5) 温度对乳液聚合的影响

在一般自由基聚合中，升高温度，将使聚合速率增加，使聚合度降低。但温度对乳液聚合的影响却比较复杂，温度升高的结果是： k_p 增加； ρ 增加，因而 N 增加；胶粒中单体浓度 $[M]$ 降低；自由基和单体扩散入胶粒的速率增加。

升高温度除了使聚合速率增加、聚合度降低外，还可能引起许多副作用，如乳液凝聚和破乳，产生支链和交联（凝胶），并对聚合物微结构和分子量分布产生影响。

5.6 乳液聚合技术进展

以上介绍了经典乳液聚合的基本概念、机理和动力学。近几十年来，乳液聚合技术研究继续向纵深方向发展。在机理上，有胶束成核、均相成核和液滴成核，以及相应的聚合动力学。在实施方法上，有间歇法、半连续法和连续法。影响因素涉及单体、引发剂和乳化剂、其他助剂的种类和用量等配方问题；以及温度、搅拌强度、加料方式、停留时间分布（连续法）等操作条件。控制目标有聚合速率、微结构、分子量及其分布、共聚物组成及序列分布、支化度和交联度、微量组分和基团等分子特性；以及乳胶粒度和粒度分布、颗粒结构和形貌、孔隙度、表面积、堆砌密度等颗粒特性。胶乳性质则有流变行为、剪切、电解质和冷冻稳定性，电泳现象等。胶粒的化学特性和颗粒特性还进一步影响到物理机械性能，如玻璃化温度、熔点、溶解度、透明度、强度和应力-应变行为、断裂和动态力学行为等。

在机理和动力学的实验基础上，还应该进一步开展过程模型化、仿真、检测和控制方面的研究，速率、分子量、共聚物组成、粒度等都是建模的目标。建模时往往还需要许多热力学参数，如单体的溶解度和在两相中的分配、溶胀能力、相分离、表面张力、扩散系数等。另一方面还要考虑聚合反应器的操作特性和放大技术。

发展乳液聚合新技术时，可以选择以上适当内容，参比经典乳液聚合的反应机理和成粒机理进行研究，但不能受其困惑和局限。

5.6.1 种子乳液聚合

常规乳液聚合产物的粒度较细，一般在 $100\sim150\text{nm}$ （可以波动在 $50\sim200\text{nm}$ 范围内）之间，如果需要较大的粒径，则可通过种子聚合和溶胀技术来制备。

所谓种子乳液聚合，是将少量单体在有限的乳化剂条件下先乳液聚合成种子胶乳（ $50\sim100\text{nm}$ 或更小），然后将少量种子胶乳（1%~3%）加入正式乳液聚合的配方中，种子胶粒被单体所溶胀，继续聚合，使粒径增大。经过多级溶胀聚合，粒径可达 $1\sim2\mu\text{m}$ 或更大。种子乳液聚合成功的关键是防止乳化剂过量，以免形成新胶束，胶束仅供胶粒保护之需即可。

种子乳液聚合的粒径分布接近单分散。如果在聚合体系中同时加入粒径不同的第一代和第二代种子胶乳，则可形成双峰分布的胶粒。这种聚氯乙烯树脂制成的糊，小粒子可充填在大粒子间的空隙，可提高树脂浓度，降低糊粘度，便于施工，提高生产能力。

5.6.2 核壳乳液聚合

核壳乳液聚合是种子乳液聚合的发展。若种子聚合和后继聚合采用不同单体,则形成核壳结构的胶粒,在核与壳的界面上形成接枝层,增加两者的相容性和粘接力,提高力学性能。核壳乳液聚合成功的关键也要限量乳化剂。核和壳单体的选择视聚合物的性能要求而定。正常的核壳聚合物基本上有两种类型:

① 软核硬壳 例如以聚丁二烯 (B) 为核, 苯乙烯 (S) 和丙烯腈 (A) 共聚物为壳, 可合成 ABS 工程塑料; 以甲基丙烯酸甲酯 (M) 和苯乙烯共聚物为壳, 则成为 MBS 抗冲改性剂。以丙烯酸丁酯为核, 以甲基丙烯酸甲酯为壳, 则可聚合成 ACR 抗冲改性剂。

② 硬核软壳 这类核壳聚合物主要用作涂料，硬核赋予漆膜强度，软壳则可调节玻璃化温度或最低成膜温度。

影响核壳结构的因素中,除了两种单体的加料次序外,还与单体亲水性有关。一般先聚合的为核,后聚合的为壳。但先将亲水性的单体聚合成核,在后续疏水性单体聚合时,亲水性核将向外迁移,趋向水相,将使内核和外壳逆转;逆转不完全,有可能形成草莓形、雪人形等异形结构。其他如引发剂的水溶性、温度、pH、聚合物粘度都有影响。

5.6.3 无皂乳液聚合

一般乳胶粒表面吸附有乳化剂，难以用水洗净，在生化医药制品的载体应用上受到了限制，因此考虑无皂聚合。所谓“无皂”聚合，只是利用引发剂或极性共单体，将极性或可电离的基团化学键接在聚合物上，使聚合产物本身就成为表面活性剂，举例见表 5-10。

表 5-10 无皂聚合中的共单体

基团特性	共单体示例
非离子极性	丙烯酸胺类
弱电离	(甲基)丙烯酸, 马来酸。共聚物中 COOH 可用碱中和成 $\text{COO}^- \text{Na}^+$
强电离	(甲基)烯丙基磺酸钠, 对苯乙烯磺酸钠
离子和非离子基团复合型	羧酸-聚醚复合型 $\text{HOOCCH}=\text{CHCO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$
可聚合的表面活性剂(surfmer)	烯丙基型离子型表面活性共单体 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \cdot \text{OCC}(\text{H}_2\text{CHCO}) \cdot \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ </div>

采用过硫酸盐引发剂时，硫酸根就成为大分子的端基，只是硫酸根含量太少，乳化稳定能力有限，所得胶乳浓度很低（ $<10\%$ ）。而利用不电离、弱电离或强电离的亲水性极性共单体与苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯类共聚，则可使较多的极性基团成为共聚物的侧基，乳化稳定作用较强，可以制备高固体含量的胶乳。

无皂聚合可用来制备粒度单分散性好、表面洁净、带有功能基团的聚合物微球，可在粒径和孔径测定、生物医药载体等特殊场合获得应用。

5.6.4 微乳液聚合

传统乳液聚合最终乳胶粒径为 100~150nm, 乳液不透明, 呈乳白色, 属于热力学不稳定体系。而微乳液粒径为 8~80nm, 属于纳米级微粒, 经特殊表面活性剂体系保护, 可成为热力学稳定体系, 各向同性, 清亮透明。

微乳液聚合配方的特点是：单体用量很少 ($<10\%$)，乳化剂很多 ($>$ 单体量)，并加有大量戊醇（其摩尔数 $>$ 乳化剂摩尔数）作助乳化剂，乳化剂和戊醇能形成复合胶束和保护膜，还可使水的表面张力降得很低，因而使单体分散成 $10\sim 80\text{nm}$ 的微液滴，乳液稳定性良

好。这一点与微悬浮（或细乳液）聚合中采用乳化剂/难溶助剂复合体系的情况有点相似。

十六烷基三甲基溴化铵等阳离子型乳化剂用于微乳液聚合时，可不加其他助剂。

在微乳液聚合过程中，除胶束成核外，微液滴可以与增溶胶束（约 10nm）竞争，吸取水相中的自由基而进行液滴成核。聚合成胶粒后，未成核的微液滴中单体通过水相扩散，供应胶粒继续聚合，微液滴很快消失（相当于 4%~5% 转化率）。微液滴消失后，增溶胶束仍继续胶束成核。未成核的胶束就为胶粒提供保护所需的乳化剂，最终形成热力学稳定的胶乳。

微乳液聚合的最终乳胶粒径小，表面张力低，渗透、润湿、流平等性能特好，可得透明涂膜，如与常规聚合物乳液混用，更能优势互补。

几种多相聚合的特征比较见表 5-11。

表 5-11 几种多相聚合的特征比较

特 征	悬浮聚合	微悬浮聚合	经典乳液聚合	O/W 微乳液聚合
胶粒直径/ nm	50 000~2000 000	200~2000	100~150	10~80
液滴直径/nm	50 000~2000 000	200~2000	1000~10 000	10~80
单体, 质量份	苯乙烯 100	苯乙烯 100	苯乙烯 100	苯乙烯 4.85
介质, 质量份	水 200	水 300	水 200	水 82.5
引发剂, 质量份	过氧化二苯甲酰 0.3	过硫酸钾 0.4	过硫酸钾 0.3	过硫酸钾 0.27
表面活性剂, 质量份	部分水解聚乙烯醇 0.05	十二烷基硫酸钠 3 + 十六醇 10	十二烷基硫酸钠 3	十二烷基硫酸钠 9.05 + 戊醇 3.85
成核聚合机理	液滴内本体聚合	液滴成核	胶束成核	液滴成核 + 胶束成核

5.6.5 反相乳液聚合

如将丙烯酰胺水溶液、有机溶剂、油溶性引发剂、油溶性乳化剂分散成油包水型（W/O）乳液，而后聚合，就成为反相乳液聚合。

反相乳液聚合中研究得最多的单体是丙烯酰胺，（甲基）丙烯酸及其钠盐、对乙烯基苯磺酸钠、丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮等也有研究。甲苯、二甲苯等芳烃是常用的分散介质，环己烷、庚烷、异辛烷等也常选用。

HLB 值在 5 以下的非离子型油溶性表面活性剂，如山梨糖醇脂肪酸酯（Span60、Span80 等）及其环氧乙烷加成物（Tween80）以及两者的混合物，常选作乳化剂。乳化剂可以处于液滴的保护层，也可能在有机相内形成胶束，单体扩散入内，形成增溶胶束。

水溶性（如过硫酸钾）和油溶性（如 AIBN、BPO）引发剂均有选用，成粒机理均以液滴成核为主。反相乳液聚合的最终粒子都很小（100~200nm）。

反相乳液聚合法聚丙烯酰胺分子量可达千万以上，常用作采油助剂、絮凝剂等。

5.6.6 分散聚合

四氟乙烯聚合中有一种俗称“分散聚合”的方法，实质上属于稀水溶液沉淀聚合。水中全氟辛酸皂用量在 CMC 以下，防止细粒子聚并，并非真正的乳液聚合。溶液聚合、沉淀聚合、分散聚合三个术语仅仅用来描述同一体系不同聚合阶段的相态特征。

乙烯、丙烯在烃类溶剂中的聚合俗称淤浆聚合，也属沉淀聚合，但不称作分散聚合。

一般所谓分散聚合多半是在有机溶剂中的沉淀聚合，即单体和引发剂溶于烃类溶剂中进行溶液聚合，但聚合物不溶于溶剂，将沉析出来。为了使沉析出来的聚合物粒子稳定，体系

中加有位障型高分子稳定剂。非水分散聚合体系由单体、引发剂、稳定剂、有机溶剂四部分组成，这四组分都属油性，选择范围很宽。

许多乙烯基单体和丙烯酸酯类都曾选作单体，其中甲基丙烯酸甲酯（MMA）研究得最多，也可加入少量带有功能基团的单体进行共聚。引发剂多半是偶氮二异丁腈（AIBN）和过氧化二苯甲酰（BPO）。溶剂要求是不使聚合物溶胀，例如 MMA 选用己烷或甲醇-水混合溶剂。稳定剂多半是特制的位障型接枝或嵌段共聚物，其中一部分锚定在聚合物粒子表面，另一部分则溶于溶剂。MMA-AIBN-己烷-天然橡胶/MMA 接枝物体系是典型的代表，聚乙烯吡咯烷酮也常用作稳定剂。

分散聚合的成核机理大致如下：AIBN 在溶剂中分解产生初级自由基，引发单体形成短链自由基。短链自由基超过临界长度后，就聚集成核，以后继续聚合成长为初级粒子。初级粒子一旦形成，更有利于捕捉自由基，引发其中溶胀单体继续聚合，粒子不断增大，粒子聚并也使粒子增大。粒子就成为聚合的主要场所，自动加速现象显著，往往 1h 内就可以达到 90% 以上的转化率。粒子表面吸附有位障型稳定剂，得以稳定。

通过分散聚合，可制备单分散微米级带功能基团的聚合物微球，还可以根据应用领域的不同要求，进一步化学转化为多种类型的功能化微球。

习 题

思 考 题

1. 聚合方法（过程）中有许多名称，如本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合，均相聚合和非均相聚合，沉淀聚合和淤浆聚合，试说明它们相互间的区别和关系。
2. 本体法制备有机玻璃板和通用级聚苯乙烯，比较过程特征，说明如何解决传热问题、保证产品质量。
3. 溶液聚合多用于离子聚合和配位聚合，而较少用于自由基聚合，为什么？
4. 悬浮聚合和微悬浮聚合在分散剂选用、产品颗粒特性上有何不同？
5. 苯乙烯和氯乙烯悬浮聚合在过程特征、分散剂选用、产品颗粒特性上有何不同？
6. 比较氯乙烯本体聚合和悬浮聚合的过程特征、产品品质有何异同？
7. 简述传统乳液聚合中单体、乳化剂和引发剂的所在场所，链引发、链增长和链终止的场所和特征，胶束、胶粒、单体液滴和速率的变化规律。
8. 简述胶束成核、液滴成核、水相成核的机理和区别。
9. 简述种子乳液聚合和核壳乳液聚合的区别和关系。
10. 无皂乳液聚合有几种途径？
11. 比较微悬浮聚合、乳液聚合、微乳液聚合的产物粒径和稳定用的分散剂。
12. 举例说明反相乳液聚合的特征。
13. 说明分散聚合和沉淀聚合的关系。举例说明分散聚合配方中的溶剂和稳定剂以及稳定机理。

计 算 题

1. 用氧化-还原体系引发 20%（质量分数）丙烯酰胺溶液绝热聚合，起始温度 30℃，聚合热 $-74\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，假定反应器和内容物的热容为 $4\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，问最终温度是多少、最高浓度为多少才无失控危险。
2. 计算苯乙烯乳液聚合速率和聚合度。已知：60℃ 时， $k_p = 176\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $[\text{M}] = 5.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $N = 3.2 \times 10^{14}/\text{mL}$ ， $\rho = 1.1 \times 10^{13}\text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
3. 比较苯乙烯在 60℃ 下本体聚合和乳液聚合的速率和聚合度。乳胶粒数 $= 1.0 \times 10^{15}\text{mL}^{-1}$ ， $[\text{M}] =$

$5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho = 5.0 \times 10^{12} \text{ mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。两体系的速率常数相同: $k_p = 176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_t = 3.6 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

4. 经典乳液聚合配方如下: 苯乙烯 100g, 水 200g, 过硫酸钾 0.3g, 硬脂酸钠 5g。试计算:

a. 溶于水中的苯乙烯分子数 (mL^{-1})。已知: 20°C 溶解度为 $0.02 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水, 阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

b. 单体液滴数 (mL^{-1})。条件: 液滴直径 1000 nm , 苯乙烯溶解和增溶量共 2 g , 苯乙烯密度为 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

c. 溶于水中的钠皂分子数 (mL^{-1})。条件: 硬脂酸钠的 CMC 为 $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 分子量为 306.5 。

d. 水中胶束数 (mL^{-1})。条件: 每胶束由 100 个肥皂分子组成。

e. 水中过硫酸钾分子数 (mL^{-1})。条件: 分子量为 270 。

f. 初级自由基形成速率 ρ ($\text{分子} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。条件: 50°C 时, $k_d = 9.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。

g. 乳胶粒数 (mL^{-1})。条件: 粒径 100 nm , 无单体液滴。已知: 苯乙烯密度 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 聚苯乙烯密度 $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 转化率 50% 。

5. 60°C 下乳液聚合制备聚丙烯酸酯类胶乳, 聚合时间 8 h , 转化率 100% 。配方: (丙烯酸乙酯 + 共单体) 100 , 水 133 , 过硫酸钾 1 , 十二烷基硫酸钠 3 , 焦磷酸钠 (pH 缓冲剂) 0.7 。

下列各组分变动时, 第二阶段的聚合速率有何变化?

a. 用 6 份十二烷基硫酸钠

b. 用 2 份过硫酸钾

c. 用 6 份十二烷基硫酸钠和 2 份过硫酸钾

d. 添加 0.1 份十二硫醇 (链转移剂)

6. 按下列乳液聚合配方, 计算每升水相的聚合速率。[提示: 计算每升水中的胶粒数, 再用式(5-2)。]

组分	质量份	密度
苯乙烯	100	$0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
水	180	$1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
过硫酸钾	0.85	
十二烷基磺酸钠	3.5	

每一表面活性剂分子的表面积	$50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$
第二阶段聚苯乙烯粒子体积增长速率	$5 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
乳胶粒中苯乙烯浓度	$5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
过硫酸钾 $k_d(60^\circ\text{C})$	$6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
苯乙烯 $k_p(60^\circ\text{C})$	$200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

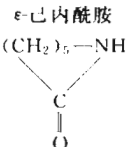
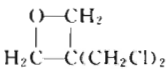
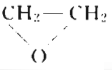
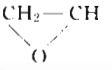

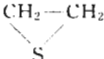

6 离子聚合

6.1 引言

离子聚合是由离子活性种引发的聚合反应。根据离子电荷性质的不同，又可分为阴（负）离子聚合和阳（正）离子聚合。配位聚合也可归属于离子聚合的范畴，但机理独特，故另列一章。离子聚合和配位聚合都属于连锁机理，但与自由基聚合有些差异。

大部分烯类单体都能进行自由基聚合，但离子聚合对单体却有较大的选择性，见表6-1。通常带有氰基、羰基等吸电子基团的烯类单体，如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等，有利于阴离子聚合；带有烷基、烷氧基等供电子基团的烯类单体，如异丁烯、乙烯基烷基醚等，有利于阳离子聚合；带苯基、乙烯基等的共轭烯类单体，如苯乙烯、丁二烯等，则既能阴离子聚合，又能阳离子聚合，更是自由基聚合的常用单体。

表 6-1 离子聚合的单体

阴离子聚合	阴、阳离子聚合	阳离子聚合
丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 亚甲基丙二酸酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2$ α -氰基丙烯酸酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$	苯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ α -甲基苯乙烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 异戊二烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	异丁烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 3-甲基-1-丁烯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ 4-甲基-1-戊烯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 烷基乙烯基醚 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$
 <p>ϵ-己内酰胺 (CH_2)₅-NH C=O</p>	甲醛 $\text{CH}_2=\text{O}$	氧杂环丁烷衍生物 
	环氧乙烷 CH_2-CH_2  环氧烷烃 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}$ 	四氢呋喃 
	硫化乙烯 CH_2-CH_2 	三氧六环 

杂环也是离子聚合的常用单体，部分见表 6-1，详见第 8 章。

烯类单体自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合的活性链末端分别是碳自由基 ($\text{C}\cdot$)、碳阴离子 (C^\ominus)、碳阳离子 (C^\oplus)，三种活性种的分子结构不同，反应特性和聚合机理各异。

离子聚合引发剂容易被水破坏，多采用溶液聚合方法。溶剂性质影响颇大，因此需考虑单体、引发剂、溶剂三组分对聚合速率、聚合度、聚合物立构规整性等的综合影响。

顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、聚醚、聚甲醛等重要聚合物，由离子聚合来合成。有些常用单体，如丁二烯、苯乙烯，原可以采用价廉的自由基聚合来合成聚合物，但改用离子聚合或配位聚合后，却可控制结构、改进性能。可见离子聚合有其特殊作用。

6.2 阴离子聚合

阴离子聚合的常用单体有丁二烯类和丙烯酸酯类，常用引发剂有丁基锂，生产的聚合物

有低顺聚丁二烯、顺 1,4-聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 嵌段共聚物等。

阴离子活性种末端 B^{\ominus} 近旁往往伴有金属阳离子作为反离子 A^{\oplus} , 形成离子对 $B^{\ominus}A^{\oplus}$ 。特别标以 “ $\ominus\oplus$ ”, 以示与真正的无机离子相区别; 为书写方便, 有时也可简化成 “ $-+$ ”。

阴离子聚合反应的通式可用下式表示, 单体插入离子对引发聚合。

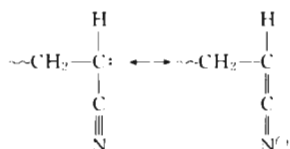


20 世纪早期, 碱催化环氧乙烷开环聚合和丁钠橡胶的合成都属于阴离子聚合, 但当时并不知道机理。1956 年 Szwarc 根据苯乙烯-萘钠-四氢呋喃体系的聚合特征, 首次提出活性阴离子聚合的概念。从此以后, 这一领域发展迅速。

6.2.1 阴离子聚合的烯类单体

阴离子聚合的单体可以粗分为烯类和杂环两大类, 本章着重讨论烯类单体。

具有吸电子基团的烯类单体原则上容易阴离子聚合。吸电子基团能使双键上的电子云密度减弱, 有利于阴离子的进攻, 并使所形成的碳阴离子的电子云密度分散而稳定。但鹤田楨二进一步指出, 带有吸电子基团并且是 π - π 共轭的烯类单体才能阴离子聚合, 如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等, 共轭更有利于阴离子活性中心的稳定。



但 p - π 共轭而带吸电子基团的烯类单体, 如氯乙烯, 却难阴离子聚合, 因为 p - π 共轭效应和诱导效应相反, 削弱了双键电子云密度降低的程度, 不利于阴离子的进攻。

按阴离子聚合活性次序, 可将烯类单体分成四组, 列在表 6-2 内。表中从上而下, 单体活性递增, A 组为共轭烯类, 如苯乙烯、丁二烯类, 活性较弱; B 组为 (甲基) 丙烯酸酯类, 活性较强; C 组为丙烯腈类, 活性更强; D 组为硝基乙烯和双取代吸电子基单体, 活性最强。

表 6-2 阴离子聚合的单体活性和引发剂活性

引发剂	单体	分子式	Q	e	σ
$\text{SrR}_2, \text{CaR}_2$ Na, NaR Li, LiR	a — A	α -甲基苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$		-0.161
		苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1	-0.8
		丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.28	0
RMgX $t\text{-ROLi}$	b — B	甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1.92	1.20
		丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	1.33	1.41
ROX ROLi 强碱	c — C	丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2.70	1.91
		甲基丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	3.33	1.74
		甲基烯基腈	$\text{CH}_2=\text{CHCOCN}$	3.45	1.51
吡啶 NR_3 弱碱 ROR H_2O	d — D	硝基乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$		0.778
		亚甲基丙二酸二乙酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$		1.150
		α -氰基丙烯酸乙酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$		1.150
		偏二氰基乙烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$		1.256
		α -氰基-2,4-己二烯酸乙酯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$		1.256

Q - e 概念中的 e 值 (极性或吸电子性), 以及 Hammett 方程 $[\lg(1/r_1) = \rho\sigma]$ 中的基团特性常数 σ 值, 也可半定量地用来衡量聚合活性。表 6-2 中 e 、 σ 值从上而下逐渐增大, 与

聚合活性相一致。有些单体 +e 值虽不大, 但 Q 值较大 (共轭效应), 也可阴离子聚合。

6.2.2 阴离子聚合的引发剂和引发反应

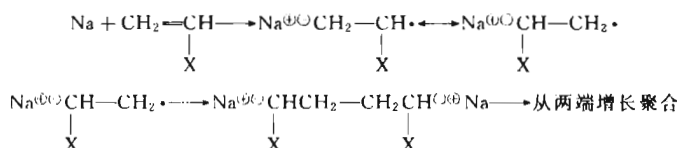
阴离子聚合的引发剂有碱金属及碱金属和碱土金属的有机化合物、三级胺等碱类、给电子体或亲核试剂, 其活性可参见表 6-2, 从上而下递减。其中碱金属引发属于电子转移机理, 而其他则属于阴离子直接引发机理。

(1) 碱金属——电子转移引发

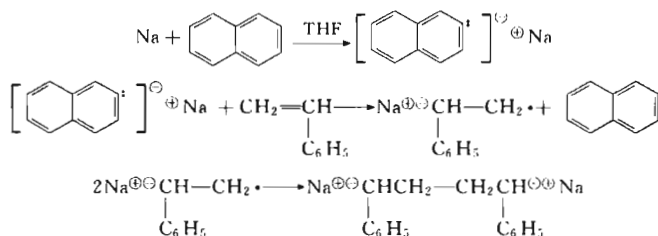
钠、钾等碱金属原子最外层只有一个电子, 易转移给单体, 形成阴离子而后引发聚合。

① 电子直接转移引发 20 世纪早期, 钠细分散液引发丁二烯聚合, 生产丁钠橡胶, 是这一引发机理的例子。但丁钠橡胶性能差, 引发剂效率低, 该技术早已淘汰。现以苯乙烯为单体来说明其引发机理。

钠将外层电子直接转移给苯乙烯, 生成单体自由基-阴离子, 两分子的自由基末端偶合终止, 转变成双阴离子, 而后由两端阴离子引发单体双向增长而聚合。



② 电子间接转移引发 苯乙烯-萘-四氢呋喃体系是典型的例子。钠和萘溶于四氢呋喃中, 钠将外层电子转移给萘, 形成萘钠自由基-阴离子, 呈绿色。溶剂四氢呋喃中氧原子上的未共用电子对与钠离子形成络合阳离子, 使萘钠结合疏松, 更有利于萘自由基-阴离子的引发。



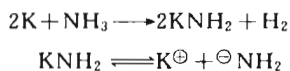
一加入苯乙烯, 萘自由基-阴离子就将电子转移给苯乙烯, 形成苯乙烯自由基-阴离子, 呈红色。两阴离子的自由基端基偶合成苯乙烯双阴离子, 而后双向引发苯乙烯聚合。最终结果与钠电子直接转移引发相似, 只是萘成了电子转移的媒介, 故称为电子间接转移引发。

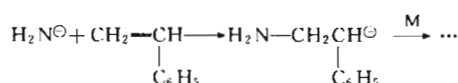
苯乙烯单体聚合耗尽, 红色并不消失, 表明活性苯乙烯阴离子仍然存在, 再加入单体, 仍可继续聚合, 聚合度不断增加, 显示出无终止的特征, 因此称作活性聚合。碳阴离子 C^{\ominus} 具有未成键的电子对, 比较稳定, 寿命长, 为活性聚合创造了条件。

(2) 有机金属化合物——阴离子引发

这类引发剂有金属的烷基化合物和烷氧基化合物、格氏试剂等亲核试剂。碱金属氨基化合物虽非有机金属化合物, 却是典型的阴离子引发剂, 且历史悠久, 故一并介绍。

① 碱金属氨基化合物——氨基钾 K 或 Na 金属性强, 液氨介电常数大, 溶剂化能力强, KNH_2 -液氨就构成了高活性的阴离子引发体系, 氨基以游离的单阴离子存在, 引发单体聚合, 最后向氨转移而终止。





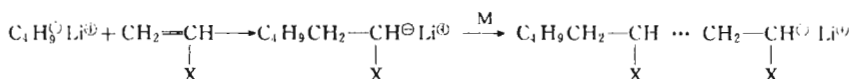
这类阴离子引发剂研究得较早，聚合机理和动力学均有详细报道，但目前少用，故从简。

② 金属烷基化合物 许多金属都可以形成烷基化合物，但常用作阴离子聚合引发剂的却是丁基锂，其次是格氏试剂 RMgX 。能否用作引发剂，需从引发活性和溶解性能两方面因素综合考虑。

丁基锂之所以成为最常用的阴离子引发剂，原因是其兼具引发活性和良好的溶解性能。锂电负性为 1.0，是碱金属中原子半径最小的元素， $\text{Li}-\text{C}$ 键为极性共价键，丁基锂可溶于多种非极性溶剂（如烷烃）和极性溶剂（如四氢呋喃等）中。丁基锂在非极性溶剂中以缔合体存在，无引发活性；若添加少量四氢呋喃，则解缔合成单量体，就有引发活性。同时，四氢呋喃中氧的未配对电子与锂阳离子络合，有利于疏松离子对或自由离子的形成，活性得以提高。



丁基锂就以单阴离子的形式引发单体聚合，并以相同的方式增长。



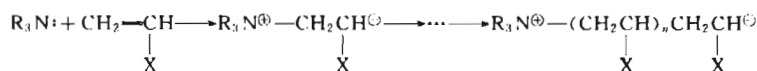
K、Na 电负性分别为 0.8、0.9， $\text{K}-\text{C}$ 、 $\text{Na}-\text{C}$ 键倾向于离子键，引发活性虽强，但不溶于有机溶剂中，难以使用。相反，金属电负性越大，如 Al(1.5)， $\text{Metal}-\text{C}$ 键越倾向于共价键，溶解性能虽好，但活性过低，无引发能力。

Mg 的电负性为 1.2， R_2Mg 中的 $\text{Mg}-\text{C}$ 键的极性过弱，尚难引发阴离子聚合；如引入卤素，成为格氏试剂 RMgX ，适当增加 $\text{Mg}-\text{C}$ 键的极性，也可成为阴离子引发剂。

③ 金属烷氧基化合物 甲醇钠或甲醇钾是碱金属烷氧基化合物的代表，活性较低，无法引发共轭烯烃和丙烯酸酯类聚合，多用于高活性环氧烷烃（如环氧乙烷、环氧丙烷等）的开环聚合，详见第 8 章。

(3) 其他亲核试剂

R_3N 、 R_3P 、 ROH 、 H_2O 等中性亲核试剂或给电子体，都有未共用的电子对。引发和增长过程中，生成电荷分离的两性离子，但其活性很弱，只能引发很活泼的单体聚合。



6.2.3 单体和引发剂的匹配

阴离子聚合的引发剂和单体的活性可以差别很大，两者配合得当，才能聚合。表 6-2 中四组引发剂的活性从上而下递减，四组单体活性从上而下递增，两者间能反应的则以直线相连。

a 组引发剂活性最高，可引发 A、B、C、D 四组单体聚合。引发 C、D 组高活性单体，反应过于剧烈，难以控制，还可能产生副反应使链终止，需进行低温聚合。

b 组引发剂的代表是格氏试剂，能引发 B、C、D 组单体，并可能制得立体规整聚合物。

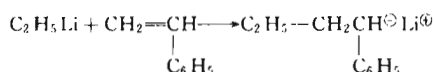
c 组引发剂可引发 C、D 组单体聚合。

d 组是活性最低的引发剂，只能引发 D 组高活性单体聚合。微量水往往使阴离子聚合终止，但可引发高活性的 α -氰基丙烯酸乙酯聚合。

判断阴离子引发剂能否引发单体，还希望有一个半定量的评价指标。

阴离子聚合引发剂属于 Lewis 碱类，其活性即引发单体的能力与碱性强度有关。以乙基

锂引发苯乙烯为例, 能否继续增长, 与苯乙烯阴离子的相对碱性有关。



共轭“碳酸” HA 与碳阴离子 A⁻ 构成离解平衡。

$$\text{HA} \xrightleftharpoons{K_a} \text{A}^- + \text{H}^+$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a = \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]}$$

K_a 愈小, 则 pK_a 值愈大, 表示碱性愈大或亲电性愈小。

pK_a 值大的烷基金属化合物可以引发 pK_a 值较小的单体, 反之则不能。从表 6-3 中可见, 苯乙烯 pK_a(=40~42) 最大, 其阴离子碱性最强, 活性最高, 可以引发所有其他单体(如丙烯酸酯类 pK_a=24) 聚合。除二烯烃外, 其他单体碳阴离子都不能引发苯乙烯聚合。这一规律可用来指导嵌段共聚物合成中单体的加入次序。

表 6-3 化合物的 pK_a 值

化合物	pK _a 值	化合物	pK _a 值	化合物	pK _a 值
乙烷	48	氢	36	炔烃	25
苯	41	丙烯酸酯类	24	甲醇	16
苯乙烯、二烯烃	40~42	丙烯腈	(25)	环氧化合物	15
				硝基烯烃	11

pK_a 值很低的化合物, 如甲醇 (pK_a=16), 所形成的甲氧基阴离子活性很低, 不再引发苯乙烯、丙烯酸酯类单体, 甲醇就成了这些单体阴离子聚合的阻聚剂。

自由基聚合中曾有单体活性次序与自由基活性次序相反的规律, 阴离子聚合中也类似, 即单体活性愈低, 则其阴离子活性愈高。

实际上, 低活性的共轭二烯烃进行阴离子聚合, 多选用丁基锂作引发剂; 而高活性环醚的阴离子开环聚合, 则多选用低活性的醇钠、醇钾作引发剂。

阴离子聚合多采用溶液聚合, 溶剂对聚合速率和聚合物立构规整性很有影响。应用得最多的阴离子聚合当推二烯烃-丁基锂-烷烃体系, 而苯乙烯-萘-钠-四氢呋喃体系多用于研究。

6.2.4 活性阴离子聚合的机理和应用

阴离子聚合中, 单体一经引发成阴离子活性种, 就以相同的模式进行链增长, 一般无终止和链转移, 直至单体耗尽, 几天乃至几周都能保持活性, 因此称作活性聚合。难终止的原因有: ①活性链末端都是阴离子, 无法双基终止; ②反离子为金属离子, 无 H⁺ 可供夺取而终止; ③夺取活性链中的 H⁺ 需要很高的能量, 也难进行。

因此, 活性阴离子聚合的机理特征是快引发、慢增长、无终止、无链转移, 成为最简单的聚合机理。一般情况下, 可按此机理来处理动力学问题。

根据无终止的机理特征, 活性阴离子聚合可以有下列应用。

(1) 合成分子量均一的聚合物, 用作凝胶色谱技术测定分子量时的填料标样。

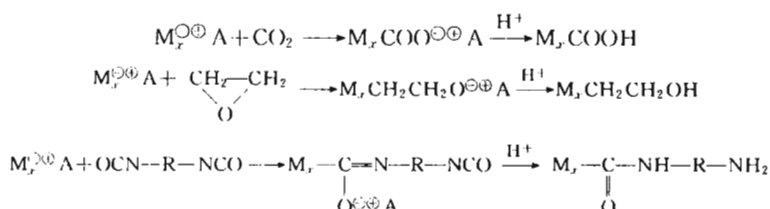
(2) 制备嵌段聚合物 利用阴离子聚合, 相继加入不同活性的单体进行聚合, 就可以制得嵌段聚合物。



该法制备嵌段共聚物的关键在于单体加料的先后次序,并非所有活性聚合物都能引发另一种单体聚合,而决定于 M_1^\ominus 和 M_2 的相对碱性,即 M_1^\ominus 的给电子能力和 M_2 的亲电子能力。

嵌段共聚中单体的加料次序可用 pK_a 值大小来指导。 pK_a 值大的单体形成阴离子后,能引发 pK_a 值小的单体;反之,则不能。例如 PS^\ominus ($pK_a=40\sim42$) 可以引发 MMA ($pK_a=24$) 聚合,但 $PMMA^\ominus$ 却不能引发苯乙烯 (S) 聚合。因此苯乙烯必须先加,而 MMA 后加。苯乙烯和丁二烯 (BD) 的 pK_a 值属于同一级别, S^\ominus 易引发 BD, BD^\ominus 引发 S 稍慢一些,仍能引发剂苯乙烯聚合。这一原理已用来生产苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS)。

(3) 制备带有特殊官能团的遥爪聚合物 活性聚合结束,加入二氧化碳、环氧乙烷或二异氰酸酯进行反应,形成带有羧基、羟基、氨基等端基的聚合物。如果是双阴离子引发,则大分子链两端都有这些端基,就成为遥爪聚合物。

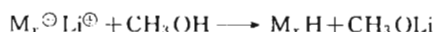


6.2.5 特殊链终止和链转移反应

实际上,阴离子聚合体系长期储存,也可能自终止;试剂和器皿难以绝对除净微量杂质,也可以经链转移而终止。聚合末期,还需人为地加入终止剂。初学时,可暂缓深究。

自发终止的原因是活性端基异构化,而后形成不活泼的烯丙基型端基阴离子。活性阴离子可以向氨、甲苯、极性单体转移而终止。氧、水、二氧化碳等含氧杂质均可使阴离子终止。因此,实验时,器皿要反复抽真空烘烤,并用高纯氮或氦吹扫,除净吸附的痕量水,甚至用少量“活”的聚合物溶液来洗涤;单体、溶剂要严格纯化。

活性聚合结束时,需加特定终止剂使聚合终止。凡 pK_a 值比单体小的化合物都能终止阴离子聚合,如甲醇 ($pK_a=16$)。新形成的甲醇锂活性低,不能再引发烯类单体聚合。



环氧乙烷阴离子开环聚合时,活性种本身就是醇氧阴离子,常加草酸、磷酸等来终止。

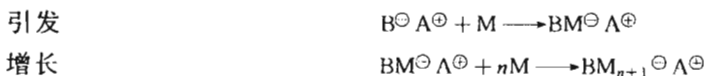


6.2.6 活性阴离子聚合动力学

根据活性阴离子聚合的快引发、慢增长、无终止、无转移的机理特征,动力学处理就比较简单。快引发活化能低,与光引发相当。所谓慢增长,是与快引发相对而言的,实际上阴离子聚合的增长速率比自由基聚合还要大,且受溶剂极性的显著影响。

(1) 聚合速率

阴离子活性聚合的引发剂,如钠、萘钠、丁基锂等,有化学计量和瞬时离解的特性,聚合前,预先全部瞬时转变成阴离子活性种,然后同时以同一速率引发单体增长。在增长过程中,再无新的引发,活性种数不变。每一活性种所连接的单体数基本相等,聚合度就等于单体摩尔数除以引发剂摩尔数,而且比较均一,分布窄。如无杂质,则不终止,聚合将一直进行到单体耗尽。根据这一机理,就可依次写出引发、增长的反应式以及聚合速率方程:



$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[B^-][M] \quad (6-1)$$

上式表明, 聚合速率对单体呈一级反应。在聚合过程中, 阴离子活性增长种的总浓度 $[B^-]$ 始终保持不变, 且等于引发剂浓度 $[C]$, 即 $[B^-] = [C]$ 。如将式(6-1) 积分, 就可求得单体浓度 (或转化率) 随时间作线性变化的关系式。

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[C]t \quad (6-2)$$

式中, 引发剂浓度 $[C]$ 和起始单体浓度 $[M]_0$ 已知, 只要测得 t 时的残留单体浓度 $[M]$, 就可求出增长速率常数 k_p 。在适当溶剂中, 苯乙烯阴离子聚合的 k_p 值与自由基聚合的 k_p 可能相近, 但阴离子聚合无终止, 阴离子浓度 ($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 比自由基浓度 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 高得多, 因此阴离子聚合速率总比自由基聚合快得多。

(2) 聚合度和聚合度分布

根据阴离子聚合机理, 所消耗的单体平均分配键接在每个活性端基上, 活性聚合物的平均聚合度就等于消耗单体数 (或起始和 t 时的单体浓度差 $[M]_0 - [M]$) 与活性端基浓度 $[M^-]$ 之比, 因此可将活性聚合称作化学计量聚合。

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-]/n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]} \quad (6-3)$$

式中, $[C]$ 为引发剂浓度; n 为每一大分子所带有的活性端基数。采用萘钠时, 活性种为双阴离子, $n=2$; 丁基锂活性种为单阴离子, $n=1$ 。如果聚合至结束, 单体全部耗尽, 则 $[M]=0$ 。

聚合度分布服从 Flory 分布或 Poisson 分布, 即 x -聚体的摩尔分数为

$$n_x = \frac{N_x}{N} = \frac{e^{-\nu} \cdot \nu^{x-1}}{(x-1)!} \quad (6-4)$$

式中, ν 是每个引发剂分子所反应的单体分子数, 即动力学链长。若引发反应包含一个单体分子, 则 $\bar{X}_n = \nu + 1$ 。由式(6-4) 可得质均聚合度和数均聚合度之比:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n}{(\bar{X}_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{\bar{X}_n} \quad (6-5)$$

当 \bar{X}_n 很大时, \bar{X}_w/\bar{X}_n 接近于 1, 表示分布很窄。例如以萘钠-四氢呋喃引发所制得的聚苯乙烯, $\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1.06 \sim 1.12$, 接近单分散, 可用来制备分子量测定中的标样。

以上有关聚合速率、分子量及其分布的方程是建立在引发剂完全转变成活性种以及无终止和无链转移的条件下推导出来的, 否则, 需另作处理。

总结以上机理, 活性聚合有下列四大特征, 这些特征可以用作活性聚合的判据。

- ① 大分子具有活性末端, 有再引发单体聚合的能力;
- ② 聚合度正比于单体浓度和起始引发剂浓度的比值;
- ③ 聚合物分子量随转化率线性增加;
- ④ 所有大分子链同时增长, 增长链数不变, 聚合物分子量分布窄。

6.2.7 阴离子聚合增长速率常数及其影响因素

不同烯类单体阴离子聚合活性或增长速率常数 k_p 差别很大, 并与金属反离子和溶剂性质有关。固定 Na^+ 为反离子, THF 为溶剂, 多种单体的 k_p 比较见表 6-4。苯乙烯阴离子聚合 $k_p = 950$, 是该单体自由基聚合 $k_p (=145)$ 的 6~7 倍。2-乙烯基吡啶 $k_p = 7300$, 说明吸电子的吡啶基的增强作用; 而 α -甲基苯乙烯 $k_p = 2.5$, 则说明供电子的甲基对 k_p 的减弱作用。

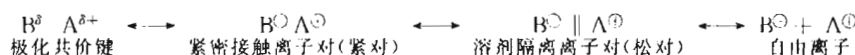
表 6-4 阴离子聚合增长速率常数 (反离子为 Na^+ 、溶剂为 THF、 $T=25^\circ\text{C}$)

单 体	$k_p/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	单 体	$k_p/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
σ -甲基苯乙烯	2.5	苯乙烯	950
p -甲氧基苯乙烯	52	4-乙烯基吡啶	3500
o -甲基苯乙烯	170	2-乙烯基吡啶	7300

表 6-4 是在四氢呋喃溶剂中的阴离子聚合 k_p ，溶剂、反离子、温度对 k_p 值均有影响。

(1) 溶剂的影响

从非极性溶剂到极性溶剂，阴离子活性种与反离子所构成的离子对可以处在多种形态，定性地说，可在极化共价键、紧密离子对、疏松离子对、自由离子之间平衡变动：



紧密离子对有利于单体的定向配位插入聚合，形成立构规整聚合物，但聚合速率较低；疏松离子对和自由离子的聚合速率较高，却失去了定向能力。单体-引发剂-溶剂配合得当，才能兼顾聚合活性和定向能力两方面指标。

丁基锂是阴离子聚合中最常用的引发剂，可溶于从非极性到极性的多种溶剂，但最常用的溶剂却是烷烃，另加少量四氢呋喃来调节极性。溶剂的极性常用介电常数来评价，电子给予指数也是表征溶剂化能力的辅助参数，见表 6-5。评价溶剂对聚合速率常数的影响时，需综合考虑。

表 6-5 溶剂的介电常数和电子给予指数

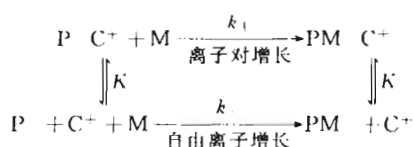
溶 剂	介电常数	电子给予指数	溶 剂	介电常数	电子给予指数
正己烷	2.2		四氢呋喃	7.6	20.0
苯	2.2	2	丙酮	20.7	17.0
二氧六环	2.2	5	硝基苯	34.5	4.4
乙醚	4.3	19.2	二甲基甲酰胺	35	30.9

表 6-6 表明溶剂性质对苯乙烯-萘钠体系 k_p 的影响。在弱极性苯或二氧六环 ($\epsilon=2.2$) 中，活性种以紧对存在， $k_p=k_{\pm}=2\sim 5$ ，比自由基聚合 $k_p(=145)$ 低一两个数量级。极性四氢呋喃 ($\epsilon=7.6$) 和 1,2-二甲氧基乙烷 ($\epsilon=5.5$) 中的 k_p 为 550 和 3800，是自由基聚合 k_p 的几倍至几十倍，应以疏松离子对和/或自由离子存在。1,2-二甲氧基乙烷的介电常数虽然不大，但电子给予指数很大，溶剂化能力很强，有利于松对或自由离子的形成。

表 6-6 溶剂对苯乙烯阴离子聚合 k_p 的影响 (萘钠, 25°C)

溶 剂	介电常数 ϵ	$k_p/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	溶 剂	介电常数 ϵ	$k_p/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
苯	2.2	2	四氢呋喃	7.6	550
二氧六环	2.2	5	1,2-二甲氧基乙烷	5.5	3800

通常测得的增长速率常数是离子对各种状态的综合值。希望对离子对和自由离子的速率常数进行分离。离子对结合的松紧程度很难量化，为简化起见，仅将活性种区分成离子对 P^-C^+ 和自由离子 P^- 两种，其增长速率常数分别以 k_{\pm} 和 k_- 表示，离解平衡可写成下式：



总聚合速率是离子对 $P^{\cdot-}C^+$ 和自由离子 $P^{\cdot-}$ 聚合速率之和。

$$R_p = k_{\pm}[P^{\cdot-}C^+][M] + k_-[P^{\cdot-}][M] \quad (6-6)$$

联立式(6-1)和式(6-6)，得表观增长速率常数 k_p 。

$$k_p = \frac{k_{\pm}[P^{\cdot-}C^+] + k_-[P^{\cdot-}]}{[M^-]} \quad (6-7)$$

式中，活性种总浓度 $[M^-] = [P^{\cdot-}] + [P^{\cdot-}C^+]$ ，两活性种处于平衡状态，平衡常数 K 为

$$K = \frac{[P^{\cdot-}][C^+]}{[P^{\cdot-}C^+]} \quad (6-8)$$

通常 $[P^{\cdot-}] = [C^+]$ ，则

$$[P^{\cdot-}] = (K[P^{\cdot-}C^+])^{1/2} \quad (6-9)$$

联立式(6-6)和式(6-9)得

$$\frac{R_p}{[M][P^{\cdot-}C^+]} = k_{\pm} + \frac{K^{1/2}k_-}{[P^{\cdot-}C^+]^{1/2}} \quad (6-10)$$

离子对离解程度很小 ($K = 10^{-7}$)，离子对、活性种和引发剂的浓度都相近，即 $[P^{\cdot-}C^+] \approx [M^-] = [C]$ ，代入式(6-10)，得

$$k_p = k_{\pm} + \frac{K^{1/2}k_-}{[C]^{1/2}} \quad (6-11)$$

以 k_p 对 $[C]^{-1/2}$ 作图 (见图 6-1)，得一直线，由截距得 k_{\pm} ，由斜率得 $K^{1/2}k_-$ 。再由电导法测得平衡常数 K 后，就可求得 k_- ，结果见表 6-7。以极性和溶剂化能力较强的四氢呋喃为溶剂，离解平衡常数仍然很小 ($K = 10^{-7}$)，大部分活性种以离子对存在。自由离子虽少，但其 k_- 极大 (6.5×10^4)，比离子对的 k_{\pm} ($= 10^2$) 要大上百倍，因此表观增长速率常数主要决定于 k_- 。

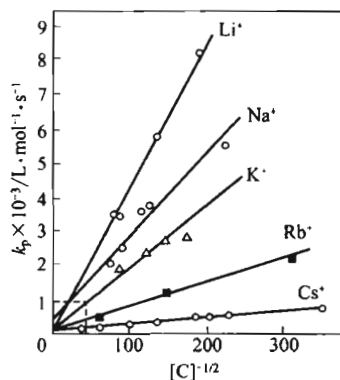


图 6-1 在 THF 中苯乙烯活性聚合
表观速率常数 k_p 与 $[C]^{-1/2}$ 的关系

(2) 反离子的影响

碱金属反离子半径愈大，则溶剂化程度愈低，离子对的离解程度也愈低，由锂到铯， k_{\pm} 递减 (100→22)，但四氢呋喃作溶剂时， k_- 值大得多 ($10^4 \sim 10^5$)，掩盖了反离子半径的影响。

以极性和溶剂化能力均较小的二氧六环作溶剂时，离解平衡常数小，自由离子少，活性种可能以紧离子对存在，导致 k_{\pm} 很低。这种情况下，金属离子半径的影响就不容忽视，从锂到铯，原子半径递增，离子对愈来愈疏松，致使 k_{\pm} 从 0.04 渐增至 24.5。

表 6-7 苯乙烯阴离子聚合增长速率常数 (25℃)

反离子	四氢呋喃			二氧六环
	k_{\pm}	$K/10^{-7}$	k_-	
Li^+	100	2.2	6.5×10^4	0.04
Na^+	80	1.5		3.4
K^+	60~80	0.8		19.8
Rb^+	50~80	1.1		21.5
Cs^+	22	0.02		24.5

可见溶剂极性、溶剂化能力和反离子性质的综合影响关系复杂。

(3) 温度的影响

温度对阴离子聚合 k_p 的影响比较复杂, 需从对速率常数本身的影响和对离解平衡的影响两方面来考虑。一方面, 升高温度可使离子对和自由离子的增长速率常数增加, 遵循 Arrhenius 指数关系。增长反应综合活化能一般是小的正值, 速率随温度升高而略增, 但并不敏感。另一方面, 升高温度却使离解平衡常数 K 降低, 自由离子浓度也相应降低, 速率因而降低。两方面对速率的影响方向相反, 但并不一定完全相互抵消, 可能有多种综合结果。

离子对离解平衡常数 K 与温度的关系有如下式:

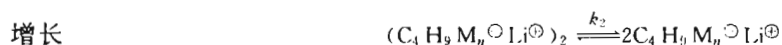
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6-12)$$

ΔH 为负值, 因此 K 随 T 而反变。例如苯乙烯-钠-THF 体系, 温度从 -70°C 升至 25°C , K 值约降低 300 倍, 活性种浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 自由离子的浓度要减少 20 倍。

6.2.8 丁基锂的缔合和解缔合

n -丁基锂是目前应用得最广的阴离子聚合引发剂, 在正己烷、环己烷、苯、甲苯等非极性或非极性溶剂中, 往往以缔合体存在, 缔合度 2、4、6 不等。其缔合体无引发活性, 只在解缔合成单量体以后, 才有活性。

n -丁基锂在芳烃中的引发和增长速率分别与丁基锂和活性链浓度呈 1/6 和 1/2 级, 表明 n -丁基锂和活性链的缔合度分别为 6 和 2, 缔合体和单量体在引发和增长中存在下列平衡:



未缔合的丁基锂和活性链的浓度分别为

$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}] = k_1^{1/6} [(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li})_6]^{1/6}$$

$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{M}_n\text{O}^-\text{Li}^+] = k_2^{1/2} [(\text{C}_4\text{H}_9\text{M}_n\text{O}^-\text{Li}^+)_2]^{1/2}$$

用粘度法和光散射法测定聚合物的分子量, 可证明上述六缔合体和二缔合体的存在。苯乙烯在丁基锂-苯体系中的聚合速率远比在萘钠-四氢呋喃体系中低。

以脂肪烃为溶剂, 丁基锂引发苯乙烯的聚合速率比芳烃中还要低, 因为更难使丁基锂解缔合。在烷烃和环烷烃中, 丁基锂多以四缔合体或二缔合体存在, 相应有 1/4 或 1/2 方次关系。

n -丁基锂浓度很低 ($< 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或在非极性溶剂中加少量 Lewis 碱 (如 THF) 时, 不缔合, 引发和增长速率都与丁基锂浓度呈一级反应。THF 还可与单量体络合, 形成松对或自由离子, 从而提高聚合速率, 并改变聚合物微结构。四氢呋喃、乙醚、二甲氧基乙醚、三乙胺、二氧六环等都是有效的 Lewis 碱。Lewis 碱与引发剂的摩尔比为 0.1~10 时, 对解缔合比较有效。

6.2.9 丁基锂的配位能力和定向作用

引发剂 (反离子) 和溶剂不仅影响阴离子聚合速率, 而且还影响到配位定向能力。碱金属和溶剂对聚丁二烯微结构的影响见表 6-8。

表 6-8 引发剂(反离子)和溶剂对聚丁二烯微结构的影响(聚合温度为 0℃)

溶剂和反离子	聚丁二烯微结构 / %			溶剂和反离子	聚丁二烯微结构 / %		
	顺 1,4-	反 1,4-	1,2-		顺 1,4-	反 1,4-	1,2-
在戊烷中				在四氢呋喃中			
Li	35	52	13	Li-萘	0	4	96
Na	10	25	65	Na-萘	0	9	91
K	15	40	45	K-萘	0	18	82
Rb	7	31	62	Rb-萘	0	35	75
Cs	6	35	59	Cs-萘	0	35	75
				自由基聚合(5℃)	15	68	17

在戊烷中, 锂引发, 顺 1,4-聚丁二烯含量(约 35%) 最高, 并随碱金属原子半径的增大而降低。在四氢呋喃中, 以任何碱金属作引发剂, 顺 1,4-聚丁二烯含量均为零, 而以 1,2-聚丁二烯结构为主, 且随碱金属原子半径的增加而有所降低。

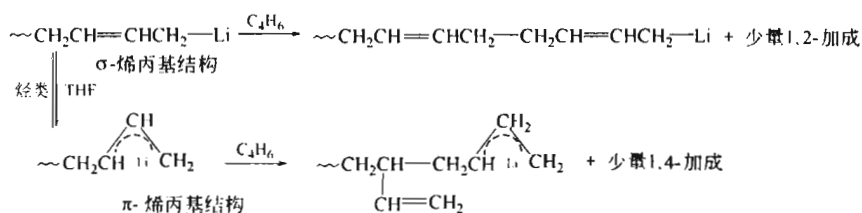
碱金属和溶剂对聚异戊二烯微结构的影响见表 6-9。以丁基锂为引发剂, 异戊二烯在戊烷、苯、环己烷中聚合, 顺 1,4-聚异戊二烯的含量依次递减。在戊烷中添加 10% THF 或全用 THF 作溶剂时, 顺 1,4-聚异戊二烯含量降为零。总的规律是溶剂的极性和碱金属的原子半径增加, 均使顺 1,4-聚异戊二烯含量减小。

表 6-9 引发剂和溶剂对聚异戊二烯微结构的影响

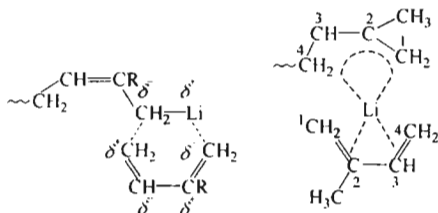
引发剂	溶 剂	聚合物微结构 / %			
		顺 1,4-	反 1,4-	1,2-	3,4-
C_4H_9Li	戊烷	93	0	0	7
C_4H_9Li	苯	75	12	0	7
$C_4H_9Li / 2THF$	环己烷	68	19	0	13
C_4H_9Li	戊烷/THF(90:10)	0	26	9	66
C_4H_9Li	THF	0	12	27	59
Li	戊烷	94	0	0	6
Li	乙醚	0	49	5	46
Li	苯甲醚	64	0	0	36
Li	二苯醚	82	0	0	18
Na	戊烷	0	43	6	51
Na	THF	0	0	18	82
Cs	戊烷	4	51	8	37

聚二烯烃的微结构有两类: 一类是 1,4-和 1,2-(或 3,4-) 连接, 另一类是顺式和反式、全同或间同构型。决定聚二烯烃微结构的因素中, 除碱金属的电负性和原子半径以及溶剂的极性对离子对的紧密程度有影响以外, 还需考虑单体本身构型的配位和定向问题。

阴离子聚合时, 丁二烯活性链末端可能有 σ -烯丙基和 π -烯丙基两种形态。烃类中以 σ -烯丙基末端为主, 多 1,4-加成; 极性溶剂中, 则以 π -烯丙基末端为主, 多 1,2-加成。如下式所示。



在非极性溶剂中，由丁基锂引发二烯烃聚合时，单体首先与 sp^3 构型的 Li^+ 配位，形成六元环过渡态，如下左式，而后插入 C^--Li^+ 键而增长，结果，顺 1,4-结构占优势。



此外，NMR 研究表明，在非极性溶剂中，聚异戊二烯增长链主要是顺式，负电荷基本在 1C 和 3C 之间，1,4-结构占优势，加上锂离子同时与增长链和异戊二烯单体配位（如上右式）， 2C 上的甲基阻碍了链端上 $^2C-^3C$ 单键的旋转，使单体处于 *S*-顺式，单体的 1C 和烯丙基的 1C 之间成键后，即成顺 1,4-聚合，其含量可以高达 90%~94%。对于丁二烯， $^2C-^3C$ 键可以自由旋转，而且单体又以 *S*-反式为主，因而顺 1,4-聚丁二烯的含量较低（30%~40%）。在极性溶剂中，上述链端配位结合较弱，致使链端 $^2C-^3C$ 键可以自由旋转，顺、反 1,4-聚合甚至 1,2-聚合和 3,4-聚合随机进行。因此，在极性溶剂中易获得反 1,4-聚丁二烯或 1,2-聚丁二烯、3,4-聚异戊二烯。

上述规律可以指导工业生产多种微结构的聚二烯烃：丁二烯或异戊二烯的自由基聚合物呈无规立构（10%~20%顺 1,4-）。丁基锂/烷烃体系中，可制得 36%~44%顺 1,4-聚丁二烯和 92%~94%顺 1,4-聚异戊二烯。在四氢呋喃中聚合，则得高 1,2-聚丁二烯（约 80%）或 75% 3,4-聚异戊二烯。采用非极性和极性混合溶剂，还有可能制得中乙烯基（35%~55%）和更高的 1,2-聚丁二烯。

6.3 阳离子聚合

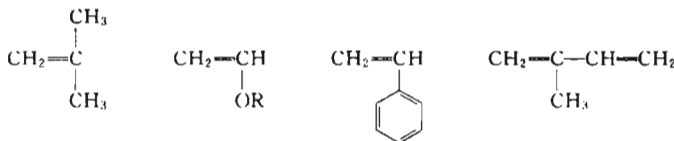
阳离子聚合的研究工作和工业应用都有着悠久的历史。可供阳离子聚合的单体种类颇少，主要是异丁烯；但引发剂种类很多，从质子酸到 Lewis 酸。可用的溶剂有限，一般选用卤代烃，如氟甲烷。主要聚合物商品有聚异丁烯、丁基橡胶等。

烯烃阳离子聚合的活性种是碳阳离子 A^+ ，与反离子（或抗衡离子） B^- 形成离子对，单体插入离子对而引发聚合。阳离子聚合的通式可写如下式：



6.3.1 阳离子聚合的烯类单体

除羰基化合物、杂环外，阳离子聚合的烯类单体只限于带有供电子基团的异丁烯、乙烯基烷基醚，以及有共轭结构的苯乙烯类、二烯烃等少数几种。



供电子基团一方面使碳碳双键电子云密度增加，有利于阳离子活性种的进攻；另一方面又使生成的碳阳离子电子云分散而稳定，减弱副反应。

(1) 异丁烯和 α -烯烃

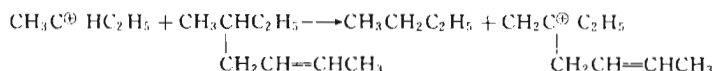
异丁烯几乎是单烯烃中唯一能阳离子聚合的单体，原因如下：

① 乙烯无取代基, 非极性, 原有的电子云密度不足以被碳阳离子进攻, 也就无法聚合。

② 丙烯、丁烯等 α -烯烃只有 1 个烷基, 供电不足, 对质子或阳离子亲和力弱, 聚合速率慢; 另一方面, 接受质子后的二级碳阳离子比较活泼, 易重排成较稳定的三级碳阳离子 C^+ 。



二级碳阳离子还可能进攻丁烯二聚体, 形成位阻更大的三级碳阳离子, 而后链转移终止。



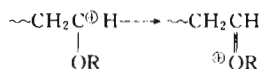
因此, 丙烯、丁烯等 α -烯烃经阳离子聚合, 最多只能得到低分子油状物, 甚至二聚物。

③ 异丁烯有两个供电子甲基, 使碳碳双键电子云密度增加很多, 易受阳离子进攻而被引发, 形成三级碳阳离子 $-CH_2C^+(CH_3)_2$ 。链中 $-CH_2-$ 上的氢受两边 4 个甲基的保护, 不易被夺取, 减少了转移、重排、支化等副反应, 最终则可增长成高分子量的线形聚异丁烯。

实际上, 异丁烯几乎成为 α -烯烃中唯一能阳离子聚合的单体; 而且异丁烯也只能阳离子聚合。根据这一特性, 异丁烯可用来判断聚合是否属于阳离子机理。

(2) 乙烯基烷基醚

乙烯基烷基醚是容易阳离子聚合的另一类单体。其中烷氧基的诱导效应使双键的电子云密度降低, 但氧原子上未共用电子对与双键形成的 $p-\pi$ 共轭效应, 却使双键电子云密度增加, 相比之下, 共轭效应占主导地位。因此, 烷氧基的共振结构使形成的碳阳离子上的正电荷分散而稳定, 结果, 乙烯基烷基醚更容易进行阳离子聚合。



相反, 乙烯基苯基醚阳离子聚合活性却很低, 因为苯环与氧原子上未共用电子对共轭稳定。

(3) 共轭烯烃

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等共轭烯类, π 电子的活动性强, 易诱导极化, 因此, 能进行阴、阳离子聚合和自由基聚合。但其阳离子聚合活性远不及异丁烯和乙烯基烷基醚。以苯乙烯为标准, 烯类阳离子聚合的相对活性比较见表 6-10。

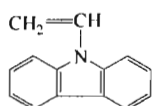
表 6-10 单体阳离子聚合相对活性

单 体	相对活性	单 体	相对活性	单 体	相对活性
乙烯基烷基醚	很大	<i>p</i> -甲基苯乙烯	1.5	<i>p</i> -氯代苯乙烯	0.4
<i>p</i> -甲氧基苯乙烯	100	苯乙烯	1	异戊二烯	0.12
异丁烯	4	α -甲基苯乙烯	1.0	氯苄基乙烯	0.05
				丁二烯	0.02

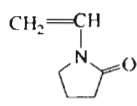
共轭烯类很少用阳离子聚合来生产均聚物, 多选作共单体, 如异丁烯与少量异戊二烯共聚, 制备丁基橡胶。共聚时, 需考虑两单体的竞聚率。在 $AlCl_3-CH_3Cl$ 中, $-100^\circ C$ 下, 异丁烯-异戊二烯的竞聚率为 $r_1 = 2.5$, $r_2 = 0.4$; 异丁烯-丁二烯的竞聚率为 $r_1 = 115$, $r_2 = 0.01$ 。可见丁二烯阳离子聚合活性过低, 不宜选作共单体。

(4) 其他

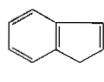
N-乙烯基吡唑、乙烯基吡咯烷酮、茚和古马隆等都是可进行阳离子聚合的活泼单体。



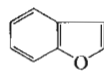
N-乙烯基吡唑



乙烯基吡咯烷酮



茚



古马隆

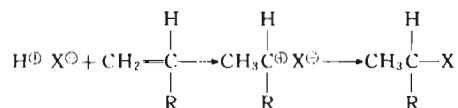
环醚、醛类、环缩醛、三元环酰胺的阳离子聚合另见第 8 章。

6.3.2 阳离子聚合的引发体系和引发作用

阳离子聚合的引发剂主要有质子酸和 Lewis 酸两大类，都属于亲电试剂。

(1) 质子酸

质子酸使烯烃质子化，有可能引发阳离子聚合。酸要有足够强度，保证质子化种的形成，但酸中阴离子的亲核性不应太强（如氢卤酸），以免与质子或阳离子共价结合而终止。



浓硫酸、磷酸、高氯酸、氯磺酸（ HSO_3Cl ）、氟磺酸（ HSO_3F ）、三氯代乙酸（ CCl_3COOH ）、三氟代乙酸（ CF_3COOH ）、三氟甲基磺酸（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）等强质子酸在非水介质中部分电离，产生质子 H^+ ，能引发一些烯类聚合。实际应用时多将质子酸分散在载体上，在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 下，按阳离子机理引发 α -烯烃低聚，产物分子量很少超过几千，主要用作柴油、润滑油等。

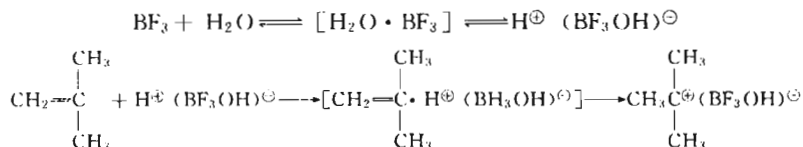
用硫酸作引发剂，古马隆和茚的阳离子聚合产物分子量为 $1000 \sim 3000$ ，可用作涂料、粘接剂、地砖、蜡纸等。

(2) Lewis 酸

Lewis 酸是最常用的阳离子引发剂，种类很多，主要有 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 SbCl_5 等。聚合多在低温下进行，所得聚合物分子量可以很高（ $10^5 \sim 10^6$ ）。

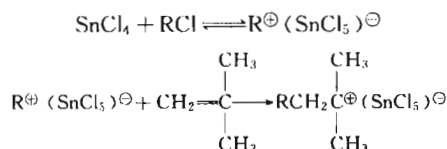
纯 Lewis 酸引发活性低，需添加微量共引发剂作为阳离子源，才能保证正常聚合。阳离子源有质子供体和碳阳离子供体两类，与 Lewis 酸配合的引发反应举例如下。

① 质子供体，如 H_2O 、 ROH 、 RCOOH 、 HX 等，与 Lewis 酸先形成络合物和离子对，如三氟化硼-水体系，然后引发异丁烯聚合。



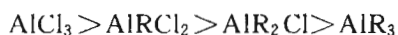
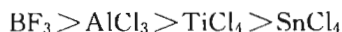
异丁烯插入离子对，按引发的相同模式，以极快的速率进行增长，直至很高的聚合度。

② 碳阳离子供体，如 RX 、 RCOX 、 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 等（R 为烷基），离子对的形成和引发反应与上相似，如 SnCl_4 - RCl 体系：



以上两式表明，水或卤代烷提供质子或碳阳离子，理应是（主）引发剂， BF_3 或 SiCl_4 为共引发剂。参照习惯，本书将 Lewis 酸称作阳离子引发剂，水或氯代烷称作共引发剂。

引发剂和共引发剂的不同组合，活性差异很大，主要决定于向单体提供质子的能力。主引发剂的活性与接受电子的能力、酸性强弱有关，次序如下：



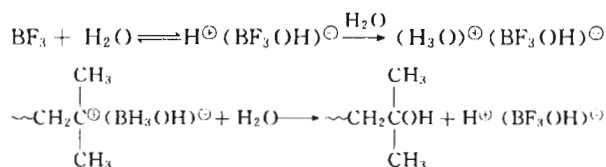
BF₃ 引发异丁烯时，共引发剂的活性比为

水：醋酸：甲醇=50：1.5：1

SnCl₄ 引发异丁烯聚合时，聚合速率随共引发剂酸的强度增加而增大，其次序为

氯化氢>醋酸>硝基乙烷>苯酚>水>甲醇>丙酮

一般引发剂和共引发剂有一最佳比，才能获得最大聚合速率和最高分子量。两者最佳比还与溶剂性质有关。定性地说，共引发剂过少，则活性不足；共引发剂过多，则将终止。水过量使阳离子聚合活性降低的原因有二：一是可能生成活性较低的氧鎓离子；二是向水转移而终止，新产生的“络合物”无活性。



以 BF₃、AlCl₃ 作引发剂时，极微量水 (10⁻³ mg/L) 就足以保证高活性，引发速率可以比无水时高 10³ 倍。聚合体系未经人为干燥，实际上就吸附有微量水。若水过量，则会使引发剂失活。

有些强 Lewis 酸，如 AlCl₃、AlBr₃、TiCl₄ 等，经自身双分子反应，电离成离子对而起引发作用，但活性较低，只能引发高活性单体。



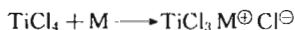
(3) 其他

其他阳离子引发剂还有碘、氧鎓离子以及比较稳定的阳离子盐，如高氯酸盐 [CH₃CO⁺(ClO₄)⁻]、三苯基甲基盐 [(C₆H₅)₃C⁺(SbO₆)⁻] 和 (C₆H₅)₃C⁺(BF₄)⁻] 和环庚三烯盐 [C₇H₇⁺(SbO₆)⁻] 等。这些比较稳定的阳离子盐只能引发 N-乙烯基吡啶、对甲氧基苯乙烯、乙烯基醚等高活性单体聚合，用于动力学机理研究有方便之处，但不能引发异丁烯或苯乙烯。

碘分子按下式歧化成离子对，再按阳离子机理引发聚合。



TiCl₄ 经自电离，可以直接引发单体聚合。



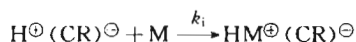
此外，电解、电离辐射也曾用来引发阳离子聚合。

6.3.3 阳离子聚合机理

阳离子聚合的机理可以概括为快引发、快增长、易转移、难终止，其中转移是终止的主要方式，是影响聚合度的主要因素。阳离子聚合的特点有：引发剂往往与共引发剂配合使用，引发体系离解度很低，很难达到活性聚合的要求。

(1) 链引发

一般情况下，Lewis 酸 (C) 先与质子供体 (RH) 或碳阳离子供体 (RX) 形成络合物离子对，小部分离解成质子 (自由离子)，两者构成平衡，而后引发单体 M。

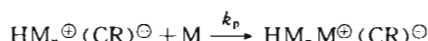


阳离子引发极快，几乎瞬间完成，引发活化能 E_i 为 8.4~21 kJ·mol⁻¹，与自由基聚合中的

慢引发截然不同 ($E_d = 105 \sim 125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

(2) 链增长

引发生成的碳阳离子活性种与反离子形成离子对，单体分子不断插入其中而增长。

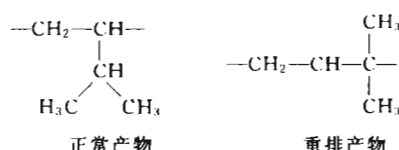


阳离子聚合的增长反应有下列特征：

① 增长速率快，活化能低 ($E_p = 8.4 \sim 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，几乎与引发同时瞬间完成，反映出“低温高速”的宏观特征。

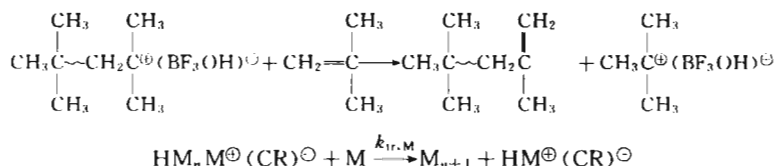
② 阳离子聚合中，单体按头尾结构插入离子对而增长，对单体单元构型有一定控制能力，但控制能力远不及阴离子聚合和配位聚合，较难达到真正活性聚合的标准。

③ 伴有分子内重排、转移、异构化等副反应。例如 3-甲基-1-丁烯的阳离子聚合物含有下列两种结构单元，这是重排的结果，因此有异构化聚合或分子内氢转移聚合之称。



(3) 链转移

阳离子聚合的活性种很活泼，容易向单体或溶剂链转移，形成带不饱和端基的大分子，同时再生出仍有引发能力的离子对，使动力学链不终止。以异丁烯-三氟化硼-水体系为例：

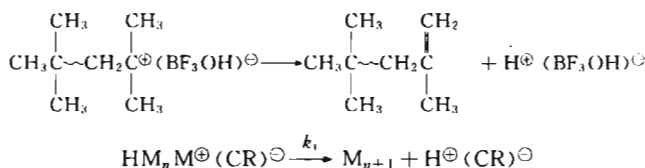


阳离子聚合中向单体的转移常数很大 ($C_M = k_{tr,M}/k_p = 10^{-1} \sim 10^{-2}$)，比自由基聚合的 $C_M (= 10^{-3} \sim 10^{-5})$ 要大 2~3 个数量级。向溶剂转移的情况也类似。链转移就成为控制分子量的关键因素。阳离子聚合往往在低温（如 -100°C ）下进行，其目的在于减弱链转移，提高分子量。

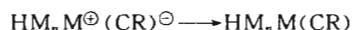
(4) 链终止

阳离子聚合的活性种带有正电荷，同种电荷相斥，不能双基终止，也无凝胶效应，这是与自由基聚合显著不同之处。但也可能有以下几种终止方式。

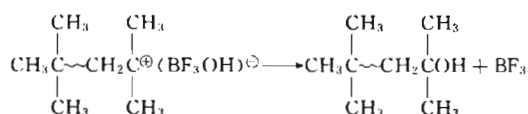
① 自发终止 增长离子对重排，终止成聚合物，同时再生出引发剂-共引发剂络合物，继续引发单体，保持动力学链不终止。但自发终止比向单体或溶剂转移终止要慢得多。



② 反离子加成 当反离子的亲核性足够强时，将与增长碳阳离子共价结合而终止。如三氟乙酸引发苯乙烯聚合，就有这种情况发生。

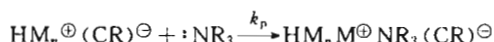
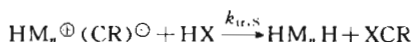


③ 活性中心与反离子中的一部分结合而终止，不再引发。例如：

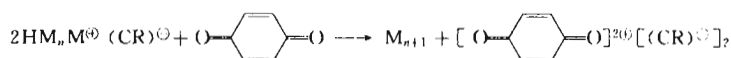


以上众多阳离子聚合终止方式往往都难以顺利进行, 因此有“难终止”之称, 但未达到完全无终止的程度。

实际上, 阳离子聚合中经常添加水、醇、酸等来人为地终止。下式形成的 XCR 再无引发活性; 添加胺, 则形成稳定季铵盐, 也不再引发。



苯醌对自由基聚合和阳离子聚合都有阻聚作用, 但阻聚机理不同, 因此苯醌不能用来判别这两类聚合的归属。阳离子活性链将质子转移给醌分子, 生成稳定的二价阳离子而终止。



阳离子聚合中真正动力学链终止反应比较少, 又不像阴离子聚合那样无终止而成为活性聚合。阳离子聚合的机理特征为快引发、快增长、易转移、难终止; 动力学特征是低温高速, 高分子量。

6.3.4 阳离子聚合动力学

阳离子聚合动力学研究要比自由基聚合困难得多, 这是因为: 阳离子聚合体系总伴有共引发剂, 使引发反应复杂化, 微量共引发剂和杂质对聚合速率影响很大; 离子对和(少量)自由离子并存, 两者影响难以分离; 聚合速率极快, 引发和增长几乎同步瞬时完成, 数据重现性差; 很难确定真正的终止反应, 稳态假定并不一定适用等。

(1) 聚合速率

为了建立速率方程, 多选用低活性引发剂(如 SnCl_4) 进行研究。选择向反离子转移作为(单分子)自终止方式, 终止前后引发剂浓度不变, 则各基元反应的速率方程如下:

$$\begin{aligned} \text{引发} \quad R_i &= k_i [\text{H}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}] \\ &= K k_i [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}] \end{aligned} \quad (6-13)$$

$$\text{增长} \quad R_p = k_p [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}] \quad (6-14)$$

$$\text{自终止} \quad R_t = k_t [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] \quad (6-15a)$$

$$\text{向单体转移终止} \quad R_{tr} = k_{tr} [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}] \quad (6-15b)$$

式中, $[\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}]$ 代表所有增长离子对的总浓度; K 代表引发剂-共引发剂络合平衡常数。

虽然阳离子聚合极快, 一般 $R_i > R_t$, 很难建立稳态, 但对聚合较慢的异丁烯- SnCl_4 体系, 作稳态假定 $R_i = R_t$ 倒也可取, 因此由式(6-13)和式(6-15)可以解得离子对浓度。

$$[\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] = \frac{R_i}{k_t} = \frac{K k_i [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}]}{k_t} \quad (6-16)$$

将式(6-16)代入式(6-14), 则单分子终止时的聚合速率方程为

$$R_p = \left(\frac{k_p}{k_t} \right) [\text{M}] R_i = \frac{K k_i k_p [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}]^2}{k_t} \quad (6-17a)$$

式(6-17a)表明, 在自终止的条件下, 速率对引发剂和共引发剂浓度呈一级反应, 对单体浓度则呈二级反应。

自终止比较困难, 而向单体转移往往是主要终止方式, 如果 $R_i = R_{tr}$, 也可导得类似速

率方程 [式(6-17b)], 只是与单体浓度的一次方成正比。

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][RH][M]}{k_{tr}} \quad (6-17b)$$

(2) 聚合度

在阳离子聚合中, 向单体转移和向溶剂转移是主要的终止方式, 转移后, 速率不变, 聚合度则降低。向单体和溶剂转移的速率方程如下:

$$R_{tr,M} = k_{tr,M} [HM^+(CR)^-][M] \quad (6-18)$$

$$R_{tr,S} = k_{tr,S} [HM^+(CR)^-][S] \quad (6-19)$$

阳离子聚合物的聚合度综合式可表示如下:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p [M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (6-20)$$

上式右边各项分别代表单基终止、向单体转移终止和向溶剂 (及杂质) 转移终止对聚合度的贡献。

在氯甲烷中低温下合成丁基橡胶, 向单体转移和向溶剂转移对聚合度的影响都不容忽视, 温度不同, 两者影响程度不一。图 6-2 中聚合度与温度倒数的关系曲线在 -100°C 附近有一转折点。 -100°C 以下, 主要向单体转移; -100°C 以上, 则向溶剂转移为主。

暂时忽略向溶剂转移, 则式(6-20)可简化为

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p [M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad (6-21)$$

根据 $(1/\bar{X}_n) - (1/[M])$ 线性关系, 由截距可求得向单体的转移常数。阳离子聚合向单体转移常数为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$, 比自由基聚合的要大 2~3 个数量级, 因此, 向单体链转移成为重要终止方式。低温聚合的目的就是要减弱链转移反应, 提高分子量。

(3) 阳离子聚合动力学参数

阳离子聚合速率常数测定值 (表观值) k_p 往往是离子对 k_{\pm} 和自由离子 k_+ 的综合贡献, 两者贡献大小随引发体系和实验条件而定。一般引发体系的离解度很小, 虽然自由离子只占极小的比值, 但 k_+ 值要比 k_{\pm} 值大 1~3 个数量级, 结果, 综合表观增长速率常数也较大。

测定阳离子聚合中自由离子增长速率常数 k_+ 的方法有二: ①辐射引发, 排除了反离子的影响; ②稳定的阳离子盐作引发剂, 如 $(C_6H_5)_3C^+ SbCl_6^-$ 和 $C_7H_7^+ SbCl_6^-$, 瞬时完全离解成自由离子。典型 $k_p(k_+)$ 见表 6-11。数据表明, 即使在较低温度下, 辐射聚合的 k_p 仍高达 10^6 , 远比 60°C 自由基聚合的 k_p 大。 $C_7H_7^+ SbCl_6^-$ 作引发剂时, k_p 较小 ($10^2 \sim 10^3$), 与自由基聚合的常数相当。

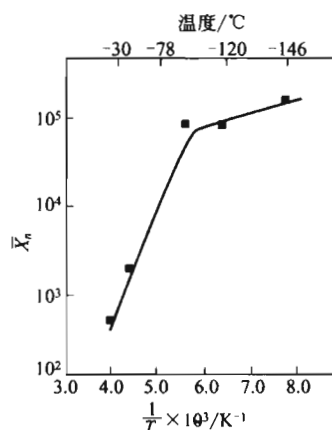


图 6-2 氯化铝引发异丁烯聚合 \bar{X}_n 与温度的关系

表 6-11 阳离子聚合自由离子增长速率常数

单体	溶剂	温度/ $^\circ\text{C}$	引发剂	$k_p / 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
苯乙烯	无	15	辐射	350
α -甲基苯乙烯	无	0	辐射	400
异丁基乙烯基醚	无	30	辐射	30
异丁基乙烯基醚	CH_2Cl_2	0	$C_7H_7^+ SbCl_6^-$	0.5
甲基乙烯基醚	CH_2Cl_2	0	$C_7H_7^+ SbCl_6^-$	0.014

工业上异丁烯-氯化铝体系的阳离子聚合速率很快，动力学参数较难获得。现取活性较低的阳离子聚合动力学参数，与自由基聚合比较。由表 6-12 可以看出，阳离子聚合 k_p 波动范围较大，随引发体系而定； $k_{tr,M}$ 要大 3~4 个数量级，对聚合度的影响显著；自终止 k_t 要小 9 个数量级，综合常数 k_p/k_t 比 $k_p/k_t^{1/2}$ 大 4 个数量级，可见阳离子聚合极快，近于瞬时反应。

表 6-12 苯乙烯阳离子聚合和自由基聚合动力学参数比较

项 目	苯乙烯/ H_2SO_4	异丁基乙烯基醚 / $(C_6H_5)_3C^+ SbCl_6^-$	苯乙烯 / BPO
溶剂	二氯乙烷 (25℃)	二氯乙烷 (0℃)	本体 / 60
[I]	约 $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$	6.0×10^{-5}	$10^{-2} \sim 10^{-4}$
$k_p / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	7.6	7.0×10^3	145
$k_{tr,M} / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.2×10^{-1}	1.9×10^2	$10^{-1} \sim 10^{-5}$
自终止 k_t / s^{-1}	4.9×10^{-2}	0.2	
结合终止 k_t / s^{-1}	6.7×10^{-3}		$10^6 \sim 10^8$
	$k_p/k_t = 10^2$		$k_p/k_t^{1/2} = 10^{-2}$

6.3.5 影响阳离子聚合速率常数的因素

(1) 溶剂

阳离子聚合所用的溶剂受到许多限制：烃类非极性，离子对紧密，聚合速率过低；芳烃可能与碳阳离子发生亲电取代反应；含氧化合物（如四氢呋喃、醚、酮、酯等）将与阳离子反应而终止。通常选用低极性卤代烷作溶剂，如氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、四氯化碳等。因此，阳离子聚合引发体系较少离解成自由离子，这一点与阴离子聚合选用四氢呋喃-烃类作溶剂有所区别。

溶剂的极性（介电常数）和溶剂化能力将有利于离子对的疏松和自由离子的形成，因此也就影响到阳离子活性种的活性和增长速率常数，见表 6-13 中数据。

表 6-13 溶剂极性对苯乙烯阳离子聚合增长速率常数的影响 ($HClO_4$, $[M] = 0.43 mol \cdot L^{-1}$, 25℃)

溶 剂	介电常数	$k_p / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	溶 剂	介电常数	$k_p / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
CCl_4	2.3	0.0012	$CCl_4-(CH_2Cl)_2 (20:80)$	7.0	3.2
$CCl_4-(CH_2Cl)_2 (40:60)$	5.16	0.40	$(CH_2Cl)_2$	9.72	17.0

(2) 反离子

反离子对阳离子聚合的影响很大：亲核性过强，将使链终止；反离子体积大，则离子对疏松，聚合速率较大。在 1,2-二氯乙烷中于 25℃ 下，分别以 I_2 、 $SnCl_4-H_2O$ 和 $HClO_4$ 引发苯乙烯聚合，表观增长速率常数分别为 $0.003 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 、 $0.42 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 $1.70 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ，就可说明这一点。

(3) 聚合温度

阳离子聚合通过离子对和自由离子引发，温度对引发速率影响较小，对聚合速率和聚合度的影响就决定于温度对 $k_i k_p/k_t$ 和对 $k_p/k_{tr,M}$ 的影响。将式 (6-17) 和式 (6-21) 写成 Arrhenius 式：

$$R_p \propto \frac{A_i A_p}{A_t} \exp[(E_i - E_t - E_p)/RT] \quad (6-22)$$

$$\bar{X}_n = \frac{A_p}{A_{tr,M}} \exp[(E_{tr,M} - E_p)/RT] \quad (6-23)$$

阳离子引发和增长的活化能一般都很小, 终止活化能较大, 且 $E_t > E_p + E_i$, 聚合速率总活化能 $E_R = E_i + E_p - E_t = -21 \sim +42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 会出现聚合速率随温度降低而增加的现象。但不论 E_R 是正还是负, 其绝对值都较小, 温度对速率的影响比自由基聚合时要小得多。

阳离子聚合 E_i 或 $E_{tr} > E_p$, $E_{X_n} = E_{tr,M} - E_p$ 常为正值 ($12.5 \sim 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 聚合度将随温度降低而增大。因此, 常在 -100°C 下合成丁基橡胶, 减弱链转移反应, 提高分子量。

6.3.6 聚异丁烯和丁基橡胶

由异丁烯合成聚异丁烯和丁基橡胶是阳离子聚合的重要工业应用。

以 AlCl_3 为引发剂, 在 $0 \sim -40^\circ\text{C}$ 条件下, 异丁烯经阳离子聚合, 可合成低分子量聚异丁烯 ($\overline{M}_n < 5 \times 10^4$), 该产物是粘滞液体或半固体, 主要用作粘接剂、嵌缝材料、密封材料、动力油料的添加剂, 以改进粘度。异丁烯在 -100°C 下低温聚合, 则得橡胶状固态的高分子量聚异丁烯 ($\overline{M}_n = 5 \times 10^4 \sim 10^6$), 可用作蜡、其他聚合物、封装材料的添加剂。

异丁烯主要用来合成丁基橡胶。以氯甲烷为稀释剂, AlCl_3 为引发剂, 在 -100°C 条件下, 异丁烯和异戊二烯 ($1\% \sim 6\%$) 进行共聚, 可合成丁基橡胶, 反应几乎瞬间完成。丁基橡胶不溶于氯甲烷, 以细粉状沉析出来, 属于淤浆聚合, 俗称悬浮聚合。在聚合过程中, 保证传热和悬浮分散是技术关键。丁基橡胶分子量在 20×10^4 以上才不发粘, 低温下并不结晶, -50°C 下仍能保持柔软, 具有耐臭氧、气密性好等优点, 主要用来制作内胎。

6.4 离子聚合与自由基聚合的比较

离子聚合与自由基聚合同属于连锁聚合, 但聚合机理却有差异, 反映在单体种类、引发剂, 以及溶剂、温度等影响因素上, 归纳如表 6-14。

表 6-14 自由基聚合和离子聚合的特点比较

聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
引发剂	过氧化物、偶氮化合物; 本体、溶液、悬浮聚合选用油性引发剂; 乳液聚合选用水溶性引发剂	Lewis 酸、质子酸、碳阳离子、亲电试剂	Lewis 碱、碱金属、有机金属化合物、碳阴离子、亲核试剂
单体聚合活性	带弱吸电子基团的烯类单体、共轭单体	带供电子基团的烯类单体、易极化为负电性的单体	带吸电子基团的共轭烯类单体、易极化为正电性的单体
活性中心	自由基	碳阳离子等	碳阴离子等
主要终止方式	双基终止	向单体和溶剂转移	难终止, 活性聚合
阻聚剂	生成稳定自由基和化合物的试剂, 如对苯二酚、DPPH	亲核试剂, 水、醇、酸、胺类	亲电试剂, 水、醇、酸等含活性氢物质, 氧、 CO_2 等
水和溶剂	可用水作介质, 帮助散热	氯代烃, 如氯甲烷、二氯甲烷等	从非极性到极性有机溶剂
		极性影响到离子对的紧密程度, 从而影响到速率和立构规整性	
聚合速率	$[M][I]^{1/2}$	$k[M]^2[C]$	
聚合度	$k'[M][I]^{-1/2}$	$k'[M]$	
聚合活化能	较大, $84 \sim 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	小, $0 \sim 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
聚合温度	一般 $50 \sim 80^\circ\text{C}$	低温, 0°C 以下 $\sim -100^\circ\text{C}$	室温或 0°C 以下
聚合方法	本体、溶液、悬浮、乳液	本体、溶液	

① 单体 大多数乙烯基单体都能自由基聚合，带吸电子基团的共轭烯类单体容易阴离子聚合，带供电子基团的烯类单体有利于阳离子聚合，共轭烯烃能以三种机理聚合。

② 引发剂和活性种 自由基聚合的活性种是自由基，常选用过氧类、偶氮类化合物作引发剂，引发剂的影响仅局限于引发反应。阴离子聚合的活性种是阴离子，选用碱金属及其烷基化合物等亲核试剂作引发剂。阳离子聚合的活性种是阳离子，选用 Lewis 酸等亲电试剂作引发剂。离子聚合的活性种常以离子对存在，离子对始终影响着聚合反应的全过程。

③ 溶剂 自由基聚合中，溶剂影响限于引发剂的诱导分解和链转移反应。离子聚合中，溶剂首先影响到活性种的形态和离子对的紧密程度，进而影响到聚合速率和定向能力。阴离子聚合可选用非极性或中极性的溶剂，如烷烃、四氢呋喃等；而阳离子聚合则限用弱极性溶剂，如卤代烃等。

④ 温度 自由基聚合的引发剂分解活化能较大，需在较高的温度（50~80℃）下聚合，温度对聚合速率和分子量的影响较大。而离子聚合中的引发活化能较低，为了减弱链转移反应，通常在较低的温度下聚合，温度对速率的影响较小。

⑤ 聚合机理特征 自由基聚合的机理特征概括为慢引发、快增长、速终止。阴离子聚合是快引发、慢增长、无终止、无转移，可成为活性聚合。阳离子聚合为快引发、快增长、易转移、难终止，主要是向单体或溶剂转移或单分子自发终止。

⑥ 阻聚剂 自由基聚合的阻聚剂一般为氧、苯醌、DPPH 等能与自由基结合而终止的化合物。水、醇等极性化合物是离子聚合的阻聚剂，酸类（亲电试剂）使阴离子聚合阻聚，碱类（亲核试剂）则使阳离子聚合阻聚；苯醌也是阳离子聚合的终止剂。

6.5 离子共聚

能够进行离子共聚的单体对数不多。离子共聚的研究工作不像自由基共聚那么深透。离子共聚与自由基共聚虽有差异，但共聚物组成方程仍可参照使用。

① 离子共聚对单体有较高的选择性，丙烯腈等带吸电子基团的烯类是容易阴离子聚合的单体群，异丁烯等带供电子基团的烯类是容易阳离子聚合的单体群，苯乙烯、共轭二烯烃则能进行阴、阳离子聚合和自由基聚合。极性相差大的两群单体很难共聚，因此离子共聚的单体对数有限，多采用少量共单体进行改性。

② 同一对单体用不同机理的引发体系进行共聚时，竞聚率和共聚物组成会有很大的差异。表 6-15 是 3 对单体进行自由基共聚、阳离子共聚和阴离子共聚时竞聚率的比较。以苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯（MMA）为例：自由基共聚，两竞聚率相近（ $r_1=0.52$ ， $r_2=0.46$ ）；阳离子共聚，MMA 竞聚率很小（ $r_1=10.5$ ， $r_2=0.1$ ）；阴离子共聚，MMA 竞聚率却很大（ $r_1=0.12$ ， $r_2=6.4$ ）。

表 6-15 3 对单体经不同机理共聚的竞聚率

单体 M ₁	单体 M ₂	自由基共聚		阳离子共聚		阴离子共聚	
		r ₁	r ₂	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
苯乙烯	醋酸乙烯酯	55	0.01	8.25	0.015	0.01	0.1
苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	0.52	0.46	10.5	0.1	0.12	6.4
甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯腈	0.67	0.65	—	—	0.67	5.2

③ 极性相近的单体进行离子共聚，多接近理想共聚， $r_1 r_2 \approx 1$ ，较难合成两种单体单元含量都很高的共聚物，但可引入少量第二单体来改性，如异丁烯与 5% 异戊二烯共聚，合成丁基橡胶。少数单体有交替倾向。

④ 溶剂、反离子、温度对离子共聚均有影响，遵循离子均聚时的一般规律。

6.5.1 阴离子共聚

烯类单体阴离子共聚的竞聚率数据不多，表 6-16 是以苯乙烯为 M_1 的共聚数据。

表 6-16 苯乙烯 (M_1) 阴离子共聚的竞聚率

M_2	引发剂	溶剂	温度 / °C	r_1	r_2	$r_1 r_2$
丙烯腈	C_6H_5MgBr / 甲苯	环己烷	-45	0.05	15.0	0.75
甲基丙烯酸甲酯	C_6H_5MgBr / 醚	甲苯	-30	0.01	25.0	0.25
甲基丙烯酸甲酯	C_6H_5MgBr / 醚	乙醚	-30	0.05	11.0	0.7
α -甲基苯乙烯	Na-K 合金	四氢呋喃	25	35	0.003	0.105
p-甲基苯乙烯	Na-K 合金	四氢呋喃	25	5.3	0.18	0.95

表 6-16 中许多对单体的 $r_1 r_2 = 0.7 \sim 0.95$ ，接近理想共聚；两竞聚率相差很大，容易形成嵌段共聚物或长链段序列分布。苯乙烯和 α -甲基苯乙烯共聚，有交替倾向，可能与 α -甲基的位阻有关。位阻更大的 1,1-二苯基乙烯、反 1,2-二苯基乙烯与共轭二烯烃共聚，几乎完全交替。

溶剂和反离子对阴离子共聚的竞聚率和组成均有影响，苯乙烯-异戊二烯共聚结果见表 6-17。反离子为 Li^+ 时，活性种多以紧对存在，溶剂影响较大。在非极性溶剂中，异戊二烯更容易与 Li^+ 络合而进入共聚物。介质溶剂化能力增加，共聚物中苯乙烯含量增多。反离子为钾时，增加得更多。

表 6-17 溶剂和反离子对苯乙烯-异戊二烯阴离子共聚物组成的影响

溶剂	溶剂化能力	共聚物中苯乙烯含量/%	
		Na	K
本体		66	15
苯	小	66	15
三乙胺	↓	77	59
乙醚		75	68
四氢呋喃		80	80

温度对阴离子共聚竞聚率的影响研究得较少，不同体系的温度效应差别很大。仲丁基锂引发苯乙烯和丁二烯共聚，在正己烷中，0°C 时， $r_1 = 0.03$ ， $r_2 = 13.3$ ；50°C 时， $r_1 = 0.04$ ， $r_2 = 11.8$ ，温度影响小。而在四氢呋喃中，-78°C 时， $r_1 = 11.0$ ， $r_2 = 0.04$ ；25°C 时， $r_1 = 4.00$ ， $r_2 = 0.30$ ，温度影响就很显著。

6.5.2 阳离子共聚

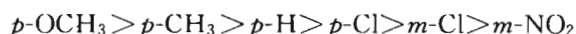
能够阳离子均聚的单体本来就不多，共聚的单体对数更有限，少数竞聚率见表 6-18。

工业上阳离子聚合的主要单体是异丁烯，以异丁烯为主单体的竞聚率更显得重要。苯乙烯的竞聚率多用于研究工作。

表 6-18 少数单体阳离子共聚的竞聚率

M_1	M_2	引发剂	溶剂	温度 / °C	r_1	r_2
异丁烯	异戊二烯	$AlCl_3$	CH_3Cl	-100	2.5 ± 0.5	0.4 ± 0.1
异丁烯	丁二烯	$AlCl_3$	CH_3Cl	-100	115	0.01
异丁烯	苯乙烯	$TiCl_4$	正己烷	-20	0.54 ± 0.34	1.20 ± 0.11
苯乙烯	α -甲基苯乙烯	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	CH_2Cl_2	-20	$0.2 \sim 0.5$	12
苯乙烯	异戊二烯	$SnCl_4$	C_2H_5Cl	-20 ~ 0	0.8	0.1

竞聚率可从单体活性获得一些信息，间、对位取代苯乙烯的阳离子聚合活性大小如下：



$$\sigma: (-0.27) \quad (-0.17) \quad (0) \quad (+0.23) \quad (+0.37) \quad (+0.71)$$

括号中数值为 Hammett 方程 $[\lg(1/r_1) = \rho\sigma]$ 中的 σ 值称作极性取代常数，表征基团的电子效应，供电子基团的 σ 为负，吸电子基团为正。Hammett 方程中斜率 ρ 代表极性对平衡常数贡献程度的参数。 ρ 为负值，表示供电子基团使 $1/r_1$ 增加； ρ 为正值，则表示吸电子基团使 $1/r_1$ 减少。

空间位阻对单体阳离子聚合的活性和竞聚率有显著影响，例如在 SnCl_4 、 CCl_4 、 0°C 条件下， α -甲基苯乙烯 (M_1) 和 p -氯苯乙烯 (M_2) 共聚的竞聚率为 $r_1 = 9.44$ ， $r_2 = 0.11$ ；改用 β -甲基苯乙烯 (M_1) 共聚，则 $r_1 = 0.32$ ， $r_2 = 0.74 \sim 1.0$ ，原因是 β 位甲基的位阻效应使其活性降低。

溶剂和反离子对竞聚率的影响很大，示例见表 6-19。按理来讲，异丁烯阳离子聚合的活性本应比 p -氯苯乙烯大，但在非极性溶剂正己烷中，异丁烯的竞聚率并不高。而极性的 p -氯苯乙烯容易使阳离子活性种溶剂化，其竞聚率反而提高。相反，在强极性的硝基苯中，活性种被介质溶剂化，异丁烯的活性容易显现出来，竞聚率显著提高。

表 6-19 溶剂和反离子对异丁烯 (M_1) 和 p -氯苯乙烯 (M_2) 阳离子共聚竞聚率的影响 (0°C)

溶剂	引发剂	r_1	r_2	溶剂	引发剂	r_1	r_2
正己烷 ($\epsilon = 1.8$)	AlBr_3	1.0	1.0	硝基苯 ($\epsilon = 36$)	SnCl_4	8.6	1.2
硝基苯 ($\epsilon = 36$)	AlBr_3	14.7	0.15				

温度对阳离子共聚竞聚率的影响比较大，竞聚率随温度升高而增、减的情况都有，对不同单体的影响也不一。例如异丁烯-苯乙烯阳离子共聚，从 -90°C 升到 -30°C ， r_1 增加 1 倍， r_2 增加 3 倍；而苧烯-苯乙烯共聚，从 -70°C 升到 20°C ， r_1 从 0.075 增到 1.49， r_2 却从 8.3 降至 0.10。目前研究过的单体对数较少，尚难总结出规律。

习 题

思 考 题

1. 试从单体结构来解释丙烯腈和异丁烯离子聚合行为的差异，选用何种引发剂？丙烯酸、烯丙醇、丙烯酰胺、氯乙烯能否进行离子聚合，为什么？

2. 下列单体选用哪一引发剂才能聚合？指出聚合机理类型。

单 体	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
引发体系	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$	$\text{Na} + \text{萘}$	$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$

3. 下列引发剂可以引发哪些单体聚合？选择一种单体，写出引发反应式。

a. KNH_2 b. $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ c. $\text{SnCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ d. CH_3ONa

4. 在离子聚合中，活性种离子和反离子之间的结合可能有几种形式？其存在形式受哪些因素影响？不同形式对单体的聚合机理、活性和定向能力有何影响？

5. 进行阴、阳离子聚合时，分别叙述控制聚合速率和聚合物分子量的主要方法。离子聚合中有无自动加速现象？离子聚合物的主要微观构型是头尾连接还是头头连接？聚合温度对立构规整性有何影响？
6. 丁基锂和萘钠是阴离子聚合的常用引发剂，试说明两者引发机理和溶剂选择有何差别。
7. 由阴离子聚合来合成顺式聚异戊二烯，如何选择引发剂和溶剂？说明产生高顺式结构的机理。
8. 甲基丙烯酸甲酯分别在苯、四氢呋喃、硝基苯中用萘钠引发聚合。试问在哪一种溶剂中的聚合速率最大？
9. 应用活性阴离子聚合来制备下列嵌段共聚物，试提出加料次序方案。
 - a. (苯乙烯)_x-(甲基丙烯腈)_y
 - b. (甲基苯乙烯)_x-(异戊二烯)_y-(苯乙烯)_z
 - c. (苯乙烯)_x-(甲基丙烯酸甲酯)_y-(苯乙烯)_z
10. 由阳离子聚合来合成丁基橡胶，如何选择共单体、引发剂、溶剂和温度条件？为什么？
11. 用 BF₃ 引发异丁烯聚合，如果将氯甲烷溶剂改成苯，预计会有什么影响？
12. 阳离子聚合和自由基聚合的终止机理有何不同？采用哪种简单方法可以鉴别属于哪种聚合机理？
13. 比较阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合的主要差别，哪一种聚合的副反应最少？说明溶剂种类的影响，讨论其原因和本质。
14. 为什么离子聚合的单体对数远比自由基聚合的少？能否合成异丁烯和丙烯酸酯类的共聚物？

计 算 题

1. 用 *n*-丁基锂引发 100g 苯乙烯聚合，丁基锂加入量恰好是 500 分子，如无终止，苯乙烯和丁基锂都耗尽，计算活性聚苯乙烯链的数均分子量。
2. 将 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 萘钠溶于四氢呋喃中，然后迅速加入 2.0mol 苯乙烯，溶液的总体积为 1L。假如单体立即混合均匀，发现 2000s 内已有一半单体聚合。计算聚合 2000s 和 4000s 时的聚合度。
3. 将苯乙烯加到萘钠的四氢呋喃溶液中，苯乙烯和萘钠的浓度分别为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 25℃ 下聚合 5s，测得苯乙烯的浓度为 $1.73 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试计算：
 - a. 增长速率常数
 - b. 引发速率
 - c. 10s 的聚合速率
 - d. 10s 的数均聚合度
4. 将 5g 充分纯化和干燥的苯乙烯在 50mL 四氢呋喃中的溶液保持在 -50℃。另将 1.0g 钠和 6.0g 萘加入干燥的 50mL 四氢呋喃中搅拌均匀，形成暗绿色萘钠溶液。将 1.0mL 萘钠绿色溶液注入苯乙烯溶液中，立刻变成橘红色，数分钟后反应完全。加入数毫升甲醇急冷，颜色消失。将反应混合物加热至室温，聚合物析出，用甲醇洗涤，无其他副反应，试求聚苯乙烯的 \overline{M}_n 。如所有大分子同时开始增长和终止，则产物 \overline{M}_w 应为多少？
5. 25℃ 时，在四氢呋喃中，以 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 作引发剂 ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，1-乙烯基萘 ($0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行阴离子聚合，计算：a. 平均聚合度；b. 聚合度的数量分布和质量分布。
6. 异丁烯阳离子聚合时，以向单体链转移为主要终止方式，聚合物末端为不饱和端基。现在 4.0g 聚异丁烯恰好使 6.0mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴-四氯化碳溶液褪色，试计算聚合物的数均分子量。
7. 在搅拌下依次向装有四氢呋喃的反应器中加入 0.2mol *n*-BuLi 和 20kg 苯乙烯。当单体聚合一半时，再加入 1.8g 水，然后继续反应。假如用水终止的和以后继续增长的聚苯乙烯的分子量分布指数均是 1，试计算：a. 由水终止的聚合物的数均分子量；b. 单体全部聚合后体系中全部聚合物的分子量分布；c. 水终止完成以后所得聚合物的分子量分布指数。
8. -35℃ 下，以 TiCl₄ 作引发剂，水作共引发剂，异丁烯进行低温聚合，单体浓度对平均聚合度的影响如下：

$[\text{C}_4\text{H}_8] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.667	0.333	0.278	0.145	0.059
DP	6940	4130	2860	2350	1030

求 k_{tr}/k_p 和 k_t/k_p 。

9. 在四氢呋喃中用 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 引发异丁烯聚合, 发现聚合速率 $R_p \propto [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{异丁烯}]^2$ 。起始生成的聚合物数均分子量为 20000。1.00g 聚合物含 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 羟基但不含氟。写出引发、增长、终止反应式。推导聚合速率和聚合度的表达式。指出推导过程中用了何种假定。什么情况下聚合速率对水或 SnCl_4 呈零级关系, 对单体为一级反应?

10. 异丁烯阳离子聚合时的单体浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 链转移剂浓度分别为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所得聚合物的聚合度依次是 25.34、16.01、11.70、9.20。向单体和向链转移剂的转移是主要终止方式, 试用作图法求转移常数 C_M 和 C_S 。

7 配位聚合

7.1 引言

从热力学判断, 乙烯、丙烯都应该是能够聚合的单体, 但在很长一段时期内, 它们却未能聚合成高分子量聚合物, 这主要是引发剂和动力学上的原因。

1937~1939 年间, 英国 ICI 公司在高温 ($180\sim 200^{\circ}\text{C}$)、高压 ($150\sim 300\text{MPa}$) 的苛刻条件下, 以微量氧作引发剂, 将乙烯按自由基机理聚合成聚乙烯。这种聚乙烯的结构性能特征是多支链 (8~40 个支链/1000 碳原子)、低结晶度 (50%~65%)、低熔点 ($105\sim 110^{\circ}\text{C}$) 和低密度 ($0.91\sim 0.93\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 旧称高压聚乙烯, 现多改称低密度聚乙烯 (LDPE), 主要用来加工薄膜。但是, 在相似的条件, 迄今还未能使丙烯聚合成聚丙烯。

1953 年, 德国 K. Ziegler 以四氯化钛-三乙基铝 [$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] 作引发剂, 在温度 ($60\sim 90^{\circ}\text{C}$) 和压力 ($0.2\sim 1.5\text{MPa}$) 温和的条件下, 使乙烯聚合成高密度聚乙烯 HDPE ($0.94\sim 0.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 其特点是少支链 (1~3 个支链/1000 碳原子)、高结晶度 (约 90%) 和高熔点 ($125\sim 135^{\circ}\text{C}$)。1954 年, 意大利 G. Natta 进一步以 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 作引发剂, 使丙烯聚合成等规聚丙烯 (熔点 175°C)。Ziegler 和 Natta 在这方面的成就, 为高分子科学开拓了新的领域, 因而获得了诺贝尔奖。

随后, 有人分别采用 $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和烷基锂作引发剂, 使异戊二烯聚合成高顺-1,4-聚异戊二烯 (90%~97%)。采用钛、钴、镍或稀土络合引发体系, 合成了高顺 1,4-聚丁二烯 (94%~97%)。

石油化工中的乙烯、丙烯、丁二烯, 即所谓“三烯”, 是高分子的重要单体。Ziegler-Natta 引发剂的重大意义是: 可使难以自由基聚合或离子聚合的烯类单体聚合, 并形成立构规整聚合物, 赋予特殊性能, 如高密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚苯乙烯、等规聚 4-甲基-1-戊烯等合成树脂和塑料, 以及顺 1,4-聚丁二烯、顺 1,4-聚异戊二烯、乙丙共聚物等合成橡胶。

学习和研究配位聚合, 需要了解立体异构现象, 掌握配位聚合引发剂 (催化剂)、聚合机理和动力学、定向机理等基本规律, 并从烯烃扩展到二烯烃。

7.2 聚合物的立体异构现象

低分子化合物有同分异构 (结构异构) 现象, 高分子的异构更具多重性, 除结构异构外, 还有立体构型异构。这两种异构对聚合物性能都有显著的影响。

结构异构是元素组成相同而原子或基团键接位置不同所引起的, 例如聚乙烯醇和聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸乙酯、聚酰胺-66 和聚酰胺-6 等互为结构异构体。

本节着重讨论立体构型异构。

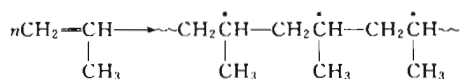
7.2.1 立体 (构型) 异构及其图式

立体构型异构是原子在大分子中不同空间排列 (构型, configuration) 所产生的异构现象, 与绕 C—C 单键内旋转而产生的构象 (conformation) 有别。

立体异构有对映异构和顺反异构两种。对映异构又称手性异构，是由手性中心产生的光学异构体 *R* (右) 型和 *S* (左) 型，如丙烯、环氧丙烷的聚合物。顺反异构是由双键引起的顺式 (*Z*) 和反式 (*E*) 的几何异构，两种构型不能互变，如聚异戊二烯。不论哪一类构型，立构规整大分子多以螺旋状构象存在。

(1) 乙烯衍生物

丙烯、1-丁烯等 α -烯烃 ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) 所形成的聚 α -烯烃大分子含有多个手性中心碳原子 (C^*)， C^* 连有 H、R 和两个碳氢链段。紧邻 C^* 的 CH_2 链段不等长，对旋光活性的影响差异甚微，并不显示光学活性，这种手性中心常称作假手性中心。



每个假手性中心 C^* 都是立体构型点，与 C^* 相连的取代基可以产生右 (*R*) 和左 (*S*) 两种构型。如将 C—C 主链拉直成锯齿形，使之处在同一平面上，取代基处于平面的同侧，或相邻手性中心的构型相同，就成为全同立构 (或等规, isotactic) 聚合物，如等规聚丙烯 (*it*-PP)。若取代基交替地处在平面的两侧，或相邻手性中心的构型相反并交替排列，则成为间同立构 (间规) 聚合物，如间规聚丙烯 (*st*-PP)。若取代基在平面两侧或手性中心的构型呈无规排列，则为无规聚合物，如无规聚丙烯 (*at*-PP)。还有可能形成立构嵌段聚合物。

聚 α -烯烃的立体构型可用多种图式来描述。图 7-1(a) 为锯齿形图式，碳-碳主链处在纸平面上，H、R 处在纸平面上、下方的分别以实线和虚线表示。图 7-1(b) 为 Fischer 图式，如将 Fischer 图式按反时针方向扭转 90° ，就成为 IUPAC 所推荐的图式，如图 7-1(c)。

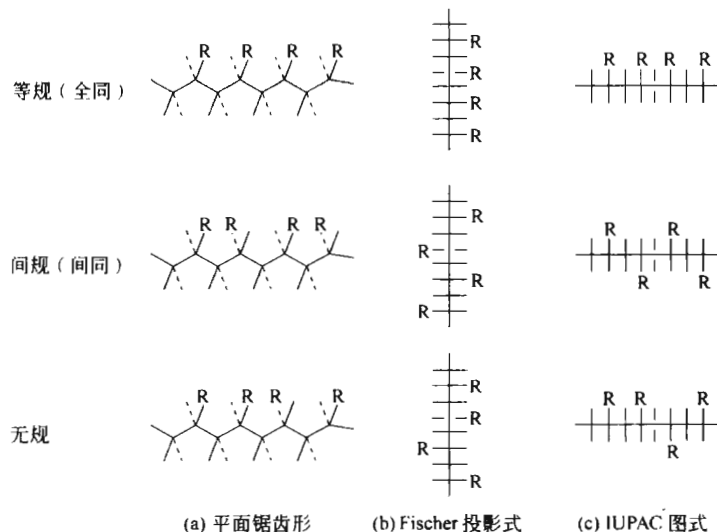
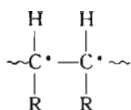


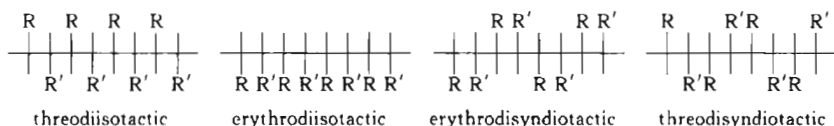
图 7-1 聚 α -烯烃的立构图像 (H 从略)

对于 1,1-双取代乙烯，若两基团相同 ($\text{CH}_2=\text{CR}_2$)，如异丁烯和偏氯乙烯，则没有立体异构现象。若两取代基不同 ($\text{CH}_2=\text{CRR}'$)，如甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ，则第二取代基伴随第一取代基同步定向，立体异构与单取代乙烯相似，也有等规、间规、无规三种构型。

1,2-双取代乙烯 $\text{RCH}=\text{CR}'$ 聚合物的构型异构更加复杂，该聚合物的结构单元有两个假手性中心，通过不同组合，就可能形成更多的立体异构现象。

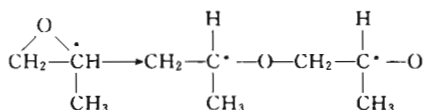


如果两手性原子均为等规,则可能出现两个双等规立构:①两个手性原子的构型互为对映体时,在IUPAC图式中R和R'在主链两侧,称为苏阿型对双等规立构(threodiisotactic);②两个手性原子的构型相同时,R和R'在主链同侧,则称为赤藓型叠双等规立构(erythrodiisotactic)。相似地,也有对双间规立构(threodisyndiotactic)和叠双间规立构(erythrodisyndiotactic)。



(2) 聚环氧丙烷

环氧丙烷分子本身含有手性碳原子C*。聚合后,手性碳原子仍留在聚环氧丙烷大分子中,连有4个不相同的基团,属于真正的手性中心,如条件得当,就可以显示出旋光性。



如果起始环氧丙烷是含有等量R和S对映体的外消旋混合物,所用引发剂(如氯化锌-甲醇体系)对2种对映体的聚合无选择性,则R和S对映体将等量地进入大分子链,结果,聚合产物也外消旋,不显示光学活性。纯的全同立构聚合物具有旋光活性,而间同聚环氧丙烷的相邻手性中心间有内对称面,内补偿使旋光活性消失。

(3) 聚二烯烃

丁二烯聚合,可以1,4-或1,2-加成,可能有顺、反1,4-和全同、间同1,2-聚丁二烯4种立体构型异构体,这4种异构体均已制得。

1,3-异戊二烯聚合,有可能1,4-、1,2-、3,4-加成;1,4-加成中有顺、反结构,如图7-2;1,2-或3,4-加成,都可能全同和间同。因此聚异戊二烯异构体理应有6种,但目前还只制得顺1,4-、反1,4-和3,4-三种立构异构体,这可能是由于位阻效应不利于1,2-加成。

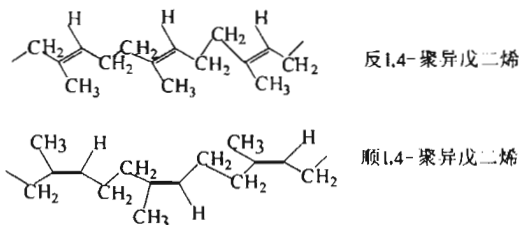
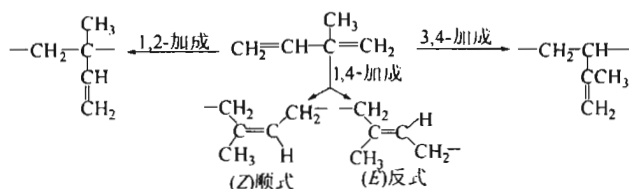


图7-2 顺式1,4-和反式1,4-聚异戊二烯结构的平面示意图

异戊二烯1,2-或3,4-加成以及1,4-加成的聚合反应式如下:



7.2.2 立构规整聚合物的性能

聚合物的立构规整性首先影响大分子堆砌的紧密程度和结晶度,进而影响到密度、熔点、溶解性能、强度、高弹性等一系列宏观性能,表 7-1 只是一部分数据。

表 7-1 聚 α -烯烃和聚二烯烃的物理性能

聚烯烃	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	聚二烯烃	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
低密度聚乙烯	0.91~0.93	105~110	顺 1,4-聚丁二烯	1.01	2	-102
高密度聚乙烯	0.94~0.96	120~130	反 1,4-聚丁二烯	0.97	146	-58
无规聚丙烯	0.85	75	全同 1,2-聚丁二烯	0.96	126	
全同聚丙烯	0.92	175	间同 1,2-聚丁二烯	0.96	156	
全同聚 1-丁烯	0.91	124~130	顺 1,4-聚异戊二烯		28	-73
全同聚 3-甲基-1-丁烯		300	反 1,4-聚异戊二烯		74	-58
全同聚 4-甲基-1-戊烯		250				
全同聚苯乙烯		240				
间同聚苯乙烯		270				

(1) 聚 α -烯烃

聚丙烯为聚 α -烯烃的代表。无规聚丙烯熔点低 (75°C),易溶于烃类溶剂,强度差,用途有限。而等规聚丙烯却是熔点高 (175°C)、耐溶剂、比强度(单位质量的强度)大的结晶性聚合物,广泛用作塑料和合成纤维(丙纶)。除 1-丁烯外,等规聚 α -烯烃的熔点随取代基增大而显著提高,如高密度聚乙烯的熔点为 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$,全同聚丙烯熔点为 175°C ,聚 3-甲基-1-丁烯熔点为 300°C ,聚 4-甲基-1-戊烯熔点为 250°C 等。因此,高级的聚 α -烯烃可用于耐热场合。

(2) 聚二烯烃

立构规整性不同的聚二烯烃,其结晶度、密度、熔点、高弹性、机械强度等也有差异。全同和间同 1,2-聚二烯烃是熔点较高的塑料,顺 1,4-聚丁二烯和顺 1,4-聚异戊二烯都是 T_g 和 T_m 较低、不易结晶、高弹性能良好的橡胶,而反 1,4-聚二烯烃则是 T_g 和 T_m 相对较高、易结晶、弹性较差、硬度大的塑料。天然的巴西三叶胶是顺 1,4-异构体含量在 98% 以上的聚异戊二烯,而产于中美洲和马来西亚的古塔和巴拉塔胶则主要是反 1,4-异构体。

(3) 天然高分子

许多天然高分子也具有立体规整性,且有立体异构现象。例如纤维素与淀粉互为异构体,纤维素的葡萄糖结构单元按反 1,4-键接,以伸直链的构象存在,分子堆砌紧密,结晶度较高,不溶于水,难水解,有较强的力学性能,可用作纤维材料。而淀粉中的葡萄糖单元则按顺 1,4-键接,以无规线团构象存在,能溶于水,易水解,是重要的食物来源。

蛋白质是氨基酸的缩聚物,具有立构规整性。酶是具有高度定向能力的生化反应催化剂,在生物高分子合成中起着关键作用。

7.2.3 立构规整度

立构规整度的定义是立构规整聚合物占聚合物总量的百分数。

(1) 立构规整度的测定

立构规整度可由红外、核磁共振等波谱直接测定,也可由结晶度、密度、溶解度等物理性质来间接表征。

聚丙烯的等规度或全同指数 IIP (isotactic index) 可用红外光谱的特征吸收谱带来测定。波数为 975cm^{-1} 是全同螺旋链段的特征吸收峰,而 1460cm^{-1} 是与 CH_3 基团振动有关、

对结构不敏感的参比吸收峰，取两者吸收强度（或峰面积）之比乘以仪器常数 K 即为等规度。

$$IIP = KA_{975}/A_{1460} \quad (7-1)$$

间规度可用波数 987cm^{-1} 为特征峰面积来计算。

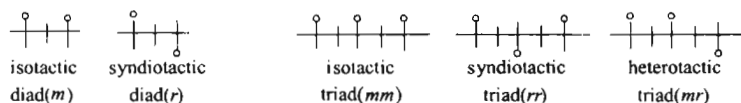
对于聚二烯烃，常用顺 1,4-、反 1,4-、全同 1,2-、间同 1,2- 等的百分数来表征立构规整度。根据红外光谱特征吸收峰的位置（波数， cm^{-1} ）和核磁共振氢谱的化学位移（ δ ， 10^{-6} ）可以定性测定各种立构的存在，从各特征吸收峰面积的积分则可定量计算这 4 种立构规整度的比值。

为方便起见，有时也用溶解性能、结晶度、密度等物理性质来间接表征等规度，例如常用沸腾的正庚烷萃取剩余物占聚丙烯试样的质量百分数来表示聚丙烯的等规度 IIP，也可以通过测定无规和等规聚丙烯的密度来计算结晶度，用 X 射线衍射直接测定等规聚丙烯的结晶度。

(2) 立构单元的序列分布

严格来说，立构规整度应该由二元组（diad）、三元组（triad）等的分数来表征。红外光谱难以分析这些立构单元的序列分布，核磁共振氢谱（ $^1\text{H-NMR}$ ）和碳谱（ $^{13}\text{C-NMR}$ ）则是有力的工具。

单取代乙烯聚合物的立构单元序列分布表述如下。等规或间规二元组是相邻两重复单元的立体构型相同或相反的组合，其分数（或概率）以（ m ）或（ r ）表示。等规三元组、间规三元组和杂三元组也相似，其分数分别以（ mm ）、（ rr ）、（ mr ）表示。下图中横线代表主链，带圈竖线代表重复单元中带取代基的手性中心部分，无圈竖线代表两手性中心之间的 CH_2 。等规和间规二元组中的 CH_2 所处的环境不同，在 NMR 谱中就显示出不同的化学位移。



两种二元组分数（或概率）的总和等于 1，3 种三元组分数的总和也等于 1，即

$$(m) + (r) = 1$$

$$(mm) + (rr) + (mr) = 1$$

二元组分数与三元组分数之间有如下关系：

$$(m) = (mm) + 0.5(mr)$$

$$(r) = (rr) + 0.5(mr)$$

只要测得任何两个三元组的分数，就可以按以上 4 式求得聚合物二元组和三元组的完整信息。无规聚合物的 $(m) = (r) = 0.5$ ， $(mm) = (rr) = 0.25$ ，二元组和三元组无序分布时， $(mr) = 0.5$ 。完全等规聚合物， $(m) = (mm) = 1$ ；完全间规聚合物，则 $(r) = (rr) = 1$ ；无序分布时， $(m) \neq (r) \neq 0.5$ ， $(mm) \neq (rr) \neq 0.25$ ，等规程度或间规程度不同。 $(m) > 0.5$ 或 $(mm) > 0.25$ 时，等规立构占优势； $(r) > 0.5$ 或 $(rr) > 0.25$ ，则间规立构占优势。

应用高分辨率的核磁共振氢谱（ $^1\text{H-NMR}$ ）和碳谱（ $^{13}\text{C-NMR}$ ），还可以测出四元组（tetrad）、五元组等，提供更详细的微结构信息。

7.3 Ziegler-Natta 引发剂

引发剂是影响聚合物立构规整程度的关键因素,溶剂和温度也有影响。

配位聚合往往经单体定向配位、络合活化、插入增长等过程,才成立构规整(或定向)聚合物,因而有配位聚合、络合聚合、插入聚合、定向聚合等名称,本章选用配位聚合术语。

目前配位阴离子聚合的引发体系有下列四类:

① Ziegler-Natta 引发体系 数量最多,可用于 α -烯烃、二烯烃、环烯烃的定向聚合。

② π -烯丙基镍(π - C_3H_5NiX) 限用于共轭二烯烃聚合,不能使 α -烯烃聚合。

③ 烷基锂类 可引发共轭二烯烃和部分极性单体定向聚合,已在第6章内介绍。

④ 茂金属引发剂 这是新近的发展,可用于多种烯类单体的聚合,包括氯乙烯。

这些体系参与引发聚合以后,残基都进入大分子链,因此本书采用“引发剂”术语,代替习惯沿用的“催化剂”。

7.3.1 Ziegler-Natta 引发剂的两主要组分

最初 Ziegler-Natta 引发剂由 $TiCl_4$ (或 $TiCl_3$) 和 $Al(C_2H_5)_3$ 组成,以后发展到由 IVB~VIII B 族过渡金属化合物和 IA~IIIA 族金属有机化合物两大组分配合而成,组合系列难以数计。

① IVB~VIII B 族过渡金属 (Mt) 化合物 包括 Ti、V、Mo、Zr、Cr 的氯(或溴、碘)化物 $MtCl_n$ 、氧氯化物 $MtOCl_n$ 、乙酰丙酮物 $Mt(acac)_n$ 、环戊二烯基 (Cp) 金属氯化物 Cp_2TiCl_2 等,这些组分主要用于 α -烯烃的配位聚合; $MoCl_5$ 和 WCl_6 组分专用于环烯烃的开环聚合; Co、Ni、Ru、Rh 等的卤化物或羧酸盐组分则主要用于二烯烃的定向聚合。

② IA~IIIA 族金属有机化合物 如 AlR_3 、 LiR 、 MgR_2 、 ZnR_2 等,式中 R 为烷基或环烷基。其中有机铝用得最多,如 $AlR_{3-n}Cl_n$ 、 AlH_nR_{3-n} ,一般 $n=0\sim1$ 。最常用的有 $Al(C_2H_5)_3$ (或 $AlEt_3$)、 $Al(C_2H_5)_2Cl$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 等。

在以上两组分的基础上,进一步添加给电子体和负载,可以提高活性和等规度。

7.3.2 Ziegler-Natta 引发剂的溶解性能

Ziegler-Natta 引发体系可分成不溶于烃类(非均相)和可溶(均相)两大类,溶解与否与过渡金属组分和反应条件有关。立构规整聚合物的合成一般与非均相引发体系有关。

① 非均相引发体系 钛系为主要代表。 $TiCl_4-AlR_3$ (或 AlR_2Cl) 在 $-78^\circ C$ 下尚可溶于庚烷或甲苯,对乙烯聚合有活性,对丙烯聚合的活性则很低。升高温度,则转变成非均相,活性略有提高。低价氯化钛(或钒),如 $TiCl_3$ 、 $TiCl_2$ 、 VCl_4 等,本身就不溶于烃类,与 AlR_3 或 AlR_2Cl 反应后,仍为(微)非均相,对丙烯聚合有较高的活性,并有定向作用。

② 均相引发体系 钒系为代表,如合成乙丙橡胶中的 $VOCl_3/AlEt_2Cl$ 或 $V(acac)_3/AlEt_2Cl$ 。卤化钛中的卤素部分或全部被 RO、acac 或 Cp 所取代,再与 AlR_3 络合,如 $Cp_2TiCl_2-AlEt_3$,也成为可溶性引发剂,对乙烯聚合尚有活性,但对丙烯聚合的活性和定向能力都很差。

凡能使丙烯聚合的引发剂一般都能使乙烯聚合,但能使乙烯聚合的却未必能使丙烯聚合。

7.3.3 Ziegler-Natta 引发剂的反应

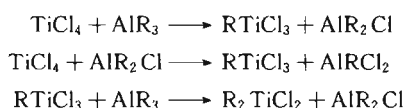
以 $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ (或 AlR_3) 为代表,剖析两组分的反应情况。

$TiCl_4$ 是阳离子引发剂, AlR_3 是阴离子引发剂。这两种引发剂单独使用时,都难使乙

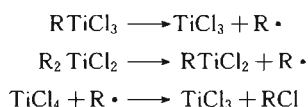
烯或丙烯聚合，但相互作用后，却易使乙烯聚合； $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 体系还能使丙烯定向聚合。

配制引发剂时需要一定的陈化时间，保证两组分适当反应。反应比较复杂，首先是两组分间基团交换或烷基化，形成钛-碳键。烷基氯化钛不稳定，进行还原性分解，在低价钛上形成空位，供单体配位之需，还原是产生活性不可或缺的反应。相反，高价钛的配位点全部与配体结合，就很难产生活性。分解产生的自由基双基终止，形成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 C_2H_6 、 H_2 等。

烷基化



烷基钛的均裂和还原

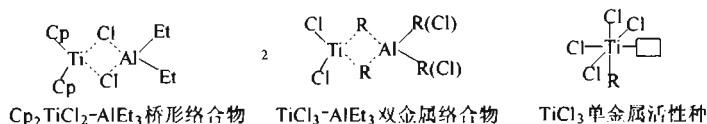


自由基的终止



以 TiCl_3 作主引发剂时，也发生类似反应。两组分比例不同，烷基化和还原的深度也有差异。上述只是部分反应式，非均相体系还可能存在着更复杂的反应。

研究 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlEt}_3$ 可溶性引发剂时，发现所形成的蓝色结晶有一定熔点（126～130℃）和一定分子量，经 X 射线衍射分析，确定结构为 $\text{Ti}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Al}$ 桥形络合物（如下左式）。估计氯化钛和烷基铝两组分反应，也可能形成类似的双金属桥形络合物（如下中式）或单金属络合物（如下右式），成为烯烃配位聚合的活性种，但情况会更加复杂。



7.3.4 Ziegler-Natta 引发剂两组分对聚丙烯等规度和聚合活性的影响

等规度（IIP）和分子量是评价聚丙烯性能的重要指标，等规度和聚合活性则是衡量配位聚合引发剂的主要指标。聚合活性常以单位质量钛所能形成聚丙烯的质量（ gPP/gTi ）来衡量，有时还引入时间单位 $[\text{gPP}/(\text{gTi}\cdot\text{h})]$ ，以便比较速率。引发剂两组分的搭配和配比不同，上述三指标会有很大的差异，从表 7-2 中数据可以看出影响聚丙烯立构规整度的一般规律。

引发剂组分的变化往往会使聚合活性和立构规整度的变化方向相反，选用时应加以注意。两组分对聚 α -烯烃立构规整性的影响大致有如下规律。

(1) 过渡金属组分的影响

定向能力与过渡金属元素的种类和价态、相态和晶型、配体的性质和数量等有关。研究得最多的过渡金属是钛，+4、+3、+2 等不同价态都可能成为活性中心，但定向能力各异，其中 TiCl_3 (α , γ , δ) 的定向能力最强。过渡金属对定向能力的影响规律如下：

- | | |
|---------------|---|
| a. 三价过渡金属氯化物 | $\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta) > \text{VCl}_3 > \text{ZrCl}_3 > \text{CrCl}_3$ |
| b. 高价态过渡金属氯化物 | $\text{TiCl}_4 \approx \text{VCl}_4 \approx \text{ZrCl}_4$ |
| c. 不同价态的氯化钛 | $\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta) > \text{TiCl}_2 > \text{TiCl}_4 \approx \beta\text{-TiCl}_3$ |
| d. 四卤化钛的配体 | $\text{TiCl}_4 \approx \text{TiBr}_4 \approx \text{TiI}_4$ |
| e. 三价卤化钛的配体 | $\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta) > \text{TiBr}_3 \approx \beta\text{-TiCl}_3 > \text{TiI}_3$ |
| | $\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta) > \text{TiCl}_2(\text{OR}) > \text{TiCl}(\text{OR})_2$ |

表 7-2 Ziegler-Natta 引发体系组分对聚丙烯等规度的影响

组别	主引发剂 过渡金属化合物	共引发剂 烷基金属化合物	IIP	组别	主引发剂 过渡金属化合物	共引发剂 烷基金属化合物	IIP
I	TiCl ₄	AlEt ₃	30~60	III	TiCl ₃ (α, γ, δ)	BeEt ₂	94
	TiBr ₄		42			MgEt ₂	81
	TiI ₄		46			ZnEt ₂	35
	VCl ₄		48			NaEt	0
	ZrCl ₄		52	IV	TiCl ₃ (α)	Al(CH ₃) ₃	50
	MoCl ₄		50			Al(C ₂ H ₅) ₃	85
II	TiCl ₃ (α, γ, δ)	AlEt ₃	80~92			Al(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃	78
	TiBr ₃		44			Al(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃	60
	TiCl ₃ (β)		40~50			Al(<i>n</i> -(C ₆ H ₁₃) ₃)	64
	TiI ₃		10			Al(C ₆ H ₅) ₃	约 60
	TiCl ₂ (OC ₄ H ₉)		35	V	TiCl ₃ (α)	AlEt ₂ F	83
	TiCl(OC ₄ H ₉) ₂		10			AlEt ₂ Cl	83
	VCl ₃		73			AlEt ₂ Br	93
	CrCl ₃		36			AlEt ₂ I	98
	ZrCl ₄		53				

f. 三氯化钛的晶型 三氯化钛有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种晶型，其中 α 、 γ 、 δ 三种结构相似，层状结晶，紧密堆砌，都可以形成高等规度的聚丙烯。而 TiCl₄ 经 AlEt₃ 还原成的 β -TiCl₃ 却是线形结构，定向能力很低，只能形成无规聚合物。

(2) IA~IIIA 族金属烷基化合物的影响

IA~IIIA 族金属组分的参与，对引发剂活性和定向能力都有显著影响。IA 族的 Li、Na、K，IIA 族的 Be、Mg、Zn、Cd，IIIA 族的 Al、Ga 等的烷基物，用于乙烯或 α -烯烃定向聚合都很有效，但铝化合物使用方便，用得最广。Ga 贵，Be 有毒，IA 族烷基物难溶于烃类溶剂，都很少应用。

若所用的 TiCl₃ 相同，金属烷基化合物共引发剂中的金属和烷基对 IIP 有如下影响。

- 金属 $\text{BeEt}_2 > \text{MgEt}_2 > \text{ZnEt}_2 > \text{NaEt}$
- 烷基铝中的烷基 $\text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 > \text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \approx \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3 \approx \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_5)_3$
- 一卤代烷基铝中的卤素 $\text{AlEt}_2\text{I} > \text{AlEt}_2\text{Br} > \text{AlEt}_2\text{Cl} \approx \text{AlEt}_2\text{F}$
- 氯代烷基铝中的氯原子数 $\text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2 > \text{AlCl}_3$

如果 IA~IIIA 族金属原子大小和电负性与过渡金属相当，如铍、铝与钛，可使活性种的稳定性增加。烷基铝中如被一个氯原子取代，可使铝的电负性更接近钛；第二个取代氯原子则使铝的正电性过大，从而失去活性。

由上述可见，Ziegler-Natta 引发体系两组分对聚丙烯等规度的影响因素非常复杂，诸如反应后形成络合物的晶型、状态和结构，活性种的价态和配位数，过渡金属和 IA~IIIA 族金属的电负性和原子半径，以及烷基化速率和还原能力等。从 IIP 考虑，首先选 TiCl₃ (α, γ, δ) 作丙烯配位聚合的主引发剂，但共引发剂的存在对丙烯聚合速率却起着重要作用，见表 7-3。

从 IIP、速率、价格等指标综合考虑，丙烯聚合时，优选 AlEt₂Cl 作共引发剂。对于乙烯配位聚合，无定向可言，速率成为考虑的首要条件，因此选用 TiCl₄-AlEt₃ 作引发剂。立构规整度和聚合速率不仅取决于引发剂两组分的搭配，而且还与配比有关。对于许多单体，最高立构规整度和最高转化率处在相近的 Al/Ti 比（见表 7-4），这对聚合工艺参数的选定颇为有利。

表 7-3 AlEt₂X 对丙烯聚合速率和 IIP 的影响 (主引发剂为 α-TiCl₃)

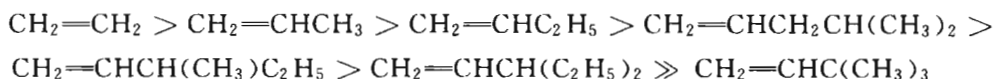
AlEt ₂ X	相对聚合速率	IIP	AlEt ₂ X	相对聚合速率	IIP
AlEt ₃	100	83	AlEt ₂ I	9	96
AlEt ₂ F	30	83	AlEt ₂ OC ₆ H ₅	0	—
AlEt ₂ Cl	33	93	AlEt ₂ SC ₆ H ₅	0.25	95
AlEt ₂ Br	33	95			

表 7-4 Al/Ti 摩尔比对转化率和聚烯烃立构规整度的影响

单体	最高转化率的 Al/Ti 比	最高立构规整度时的 Al/Ti 比	单体	最高转化率的 Al/Ti 比	最高立构规整度时的 Al/Ti 比
乙烯	2.5~3	—	苯乙烯	2.0	3
丙烯	1.5~2.5	3	丁二烯	1.0~1.25	1.0~1.25 (反 1,4-)
1-丁烯	2	2	异戊二烯	1.2	1
3-甲基-1-丁烯	1.2	1			

TiCl₃(α, γ, δ) - AlEt₂Cl 选作引发体系时, 聚丙烯的分子量也受 Al/Ti 比的影响, 呈钟形曲线变化, Al/Ti 比为 1.5~2.5 时, 转化率和分子量均达最大值, 因此是优化的条件。

对于同一引发体系, 因取代基空间位阻的影响, α-烯烃的聚合活性次序如下:

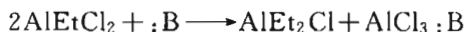


7.3.5 Ziegler-Natta 引发体系的发展

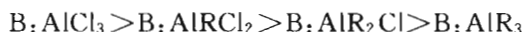
引发剂是 α-烯烃配位聚合的核心问题, 研究重点放在提高聚合活性、提高立构规整度、使聚合度分布和组成分布均一等目标上。关键措施有二: 添加给电子体和负载。

(1) 给电子体 (Lewis 碱) —— 第三组分的影响

α-TiCl₃ 配用 AlEt₂Cl 引发丙烯配位聚合时, 定向能力比配用 AlEt₃ 时高, 聚合活性则稍有降低。如配用 AlEtCl₂, 则活性和定向能力均接近于零, 但加入含有 O、N、P、S 等的给电子体 B: (Lewis 碱) 后, 聚合活性和 IIP 均有明显提高, 分子量也增大。早期多从化学反应角度进行局部解释, 例如 AlEtCl₂ 歧化成 AlEt₂Cl 和 AlCl₃ 后, Lewis 碱可与 AlCl₃ 络合, 使 AlEt₂Cl 游离出来, 恢复了部分活性和定向能力。



给电子体对铝化合物的络合能力随其中氯含量的增多而加强, 其顺序为



20 世纪 50~60 年代, 第一代 α-TiCl₃-AlEt₃ 两组分引发剂对丙烯的聚合活性只有 5 × 10³ gPP/gTi, 聚丙烯 IIP 约 90%。60 年代, 曾添加六甲基磷酸胺 (HMPTA), 使丙烯聚合活性提高到 5 × 10⁴ gPP/gTi, 增加了 10 倍。70~80 年代以后, 添加酯类给电子体并负载, 活性提高到 2.4 × 10⁶ gPP/gTi, IIP > 98%。活性提高后, 引发剂用量减少, 残留引发剂不必脱除, 后处理简化。

除上述从化学反应角度对聚合活性和定向能力提高的机理作出局部解释外, 更应该从晶型改变、物理分散等多方面来综合考虑。

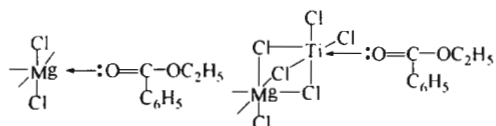
(2) 负载的影响

在早期 Ziegler-Natta 引发剂中, 裸露在晶体表面、边缘或缺陷处而成为活性中心的 Ti

原子只占约 1%，这是活性较低的重要原因。如果将氯化钛充分分散在载体上，使大部分 Ti 原子裸露（如 90%）而成为活性中心，则可大幅度地提高活性。

载体种类很多，如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 、 SiO_2 等。对于丙烯聚合，以 MgCl_2 最佳。常用的无水氯化镁多为 α -晶型，结构规整，钛负载量少，活性也低。负载时，如经给电子体活化，则可大幅度地提高活性。活化方法有研磨法和化学反应法两种。

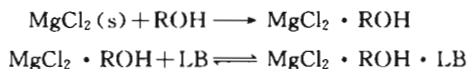
① 研磨法 TiCl_4 - AlEt_3 引发剂、 MgCl_2 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 载体、给电子体（如苯甲酸乙酯 EB）共同研磨，使引发剂分散并活化，则可显著提高聚合活性。这种在引发剂制备过程中所加入的给电子体，俗称内加给电子体（或内加酯）。活性提高的原因可能是形成了 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$ 或 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB} \cdot \text{TiCl}_4$ 络合物，构成了负载型引发剂的主体，据推测有如下结构：



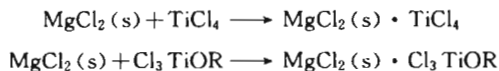
内加酯的配位能力愈强，则产物等规度愈高。酯的配位能力与电子云密度和邻近基团的空间障碍有关，一般双酯（如邻苯二甲酸二丁酯）对等规度的贡献比单酯（如苯甲酸乙酯）大。

负载型引发剂经内加酯后，聚合还应再加另一外加酯（如二苯基二甲氧基硅烷）参与活性中心的形成，以便改变钛中心的微环境，增加立体效应，有利于等规度的提高。醚类也可用作内外给电子体。载体和内、外给电子体配合得当，引发剂的聚合活性可以高达 10^6 gPP/gTi 。

② 化学反应法 研磨法主要是物理分散，而化学反应法则是在溶液中反应而后沉淀出来，使引发剂组分-载体分散得更细，形态更好。一般先将 MgCl_2 与醇、酯、醚类 Lewis 碱 (LB) 等制成可溶于烷烃的复合物。



再与 TiCl_4 进行一系列化学反应，重新析出 MgCl_2 ，同时使部分钛化合物负载在 MgCl_2 表面。加有 Lewis 碱，析出的 MgCl_2 晶体是带有螺旋 (rd) 缺陷的结晶 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LB}(\text{s})$ ，这是高活性引发剂的最好载体。而无 Lewis 碱时，析出的则是立方和六方紧密堆砌的 MgCl_2 晶体，活性较差。



根据成型加工的需要，还可以将负载引发剂制成球形，以便烯烃在此骨架上聚合发育成长，最终形成球形树脂。现已发展有多种高效、颗粒规整、结构可控的新型引发体系。

7.4 丙烯的配位聚合

丙烯是 α -烯烃的代表，经 Ziegler-Natta 聚合，可制得等规聚丙烯。

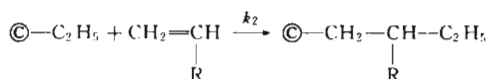
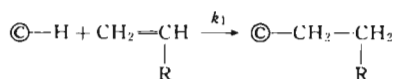
等规聚丙烯是结晶性聚合物，熔点高 (175°C)，抗张强度高 (35MPa)，相对密度约 0.90，比强度大，耐应力开裂和耐腐蚀，电性能优，性能接近工程塑料，可制纤维（丙纶）、薄膜、注塑件、热水管材等，是目前发展最快的塑料品种，约占聚合物总产量的 1/5。

7.4.1 丙烯配位聚合反应历程

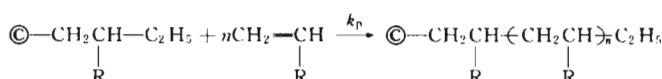
丙烯由 $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ (或 AlEt_2Cl) 体系引发进行配位聚合, 其机理特征与活性阴离子聚合相似, 基元反应主要由链引发、链增长组成, 难终止, 难转移。

暂不考虑吸附和配位定向问题, 参照离子聚合, 可写出如下反应历程。

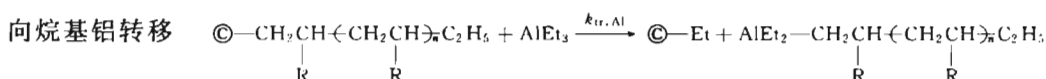
① 链引发 钛-铝两组分反应后, 形成活性种 $\text{C}^{\delta+} \cdots \delta\text{R}$ (简写作 $\text{C}-\text{R}$), 引发在表面进行。



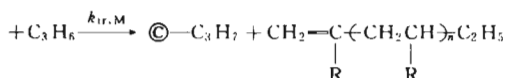
② 链增长 单体在过渡金属-碳键间 ($\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{Mt}^{\delta+}-\delta\text{CH}_2\sim\text{P}_n$) 插入而增长。



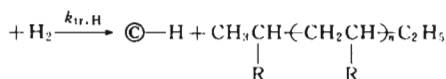
③ 链转移 活性链可能向烷基铝、丙烯转移，但转移常数较小。生产时，需加入氢作链转移剂来控制分子量。



向单体转移



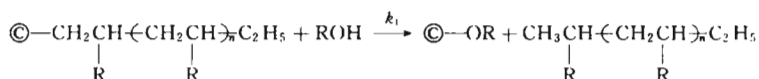
向氢转移



④ 链终止 配位聚合难终止，经过长时间，也可能向分子链内的 β -H 转移而自身终止。



水、醇、酸、胺等含活性氢的化合物是配位聚合的终止剂。聚合前，要除净这些活性氢物质，对单体纯度有严格的要求。聚合结束后，可加入醇类终止剂人为地结束聚合。



7.4.2 丙烯配位聚合动力学

对于均相体系配位聚合，可参照阴离子聚合写出下列增长速率方程：

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad (7-2)$$

但是, $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 是微非均相体系, 吸附是重要的步骤, 不容忽视。

根据引发剂制备方法的不同,聚合动力学或聚合速率-时间(R_p-t)曲线有两种类型,如图 7-3 所示。曲线 A 为衰减型,由研磨或活化后的引发体系所产生,曲线分三段:第Ⅰ段为增长期,在短时间(数分钟)内,速率即增至最大值,相当于活性种迅速形成的过程;第Ⅱ段为衰减

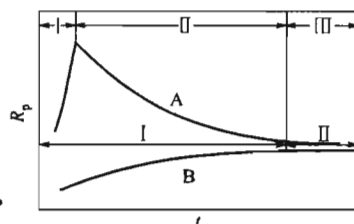


图 7-3 丙烯聚合动力学曲线
($\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$)

A—衰减型（I—增长期，

Ⅱ—衰減期，Ⅲ—穩定期)；

B—加速型 (I—增长期, II—稳定期)

期,可延续数小时;第Ⅲ段为稳定期,速率几乎不变。曲线B采用未经研磨或未经活化的引发剂,为加速型,可分为两段:第Ⅰ段开始速率就随时间而增加,是引发剂粒子逐渐破碎、表面积逐渐增大的结果;后来,粒子的破碎和聚集达到平衡,进入稳定期(第Ⅱ段)。B型聚合速率随聚合温度和丙烯压力的提高而增加。A型和B型稳定期的速率基本接近。

对于A型衰减期(Ⅱ段)的动力学,T.Keli按照曲线形状,曾用式(7-3)来描述。

$$\frac{R_0 - R_{\infty}}{R_1 - R_{\infty}} = e^{-kt} \quad (7-3)$$

式中, R 代表速率; t 为时间; R_0 为起始最大值; R_{∞} 为后期稳定值; k 为常数,与丙烯压力有关,与三乙基铝浓度无关。因为是实验数据的拟合,所以并不反映增长速率常数 k_p 。

上述丙烯配位聚合属于非均相体系,考虑到三乙基铝和丙烯在三氯化钛微粒子表面的吸附平衡,稳定期的速率可用Langmuir-Hinschelwood和Rideal两种模型来描述。

Langmuir-Hinschelwood模型的根据是,过渡金属表面的吸附点可以同时吸附烷基铝(所占分率为 θ_{Al})和单体(所占分率为 θ_M),单体只在吸附点上聚合,溶液中和吸附点上的烷基铝和单体各自平衡,服从Langmuir等温吸附式:

$$\theta_{Al} = \frac{K_{Al}[Al]}{1 + K_{Al}[Al] + K_M[M]} \quad (7-4)$$

$$\theta_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_{Al}[Al] + K_M[M]} \quad (7-5)$$

式中, $[Al]$ 和 $[M]$ 分别为溶液中烷基铝和单体的浓度; K_{Al} 和 K_M 分别为两者的吸附平衡常数。若表面上吸附点只与吸附的单体反应,则聚合速率应为

$$R_p = k_p \theta_{Al} \theta_M [S] \quad (7-6)$$

式中, $[S]$ 为吸附点的总浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。综合以上三式,得

$$R_p = \frac{k_p K_M K_{Al} [M][Al][S]}{(1 + K_M[M] + K_{Al}[Al])^2} \quad (7-7)$$

当氢用作分子量调节剂时,只考虑由氢转移来调节分子量,而不参加表面的竞争吸附,根据数均聚合度的定义 $[\bar{X}_n = R_p / (R_i + R_{tr})]$,取倒数,得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_s}{k_p K_M [M]} + \frac{k_{tr,Al} K_{Al} [Al]}{k_p K_M [M]} + \frac{k_{tr,H} [H_2]}{k_p K_M [M]} \quad (7-8)$$

Rideal模型假定活性种同溶液或气相中未被吸附的单体反应,吸附和聚合速率可简化为

$$\theta_{Al} = \frac{K_{Al}[Al]}{1 + K_{Al}[Al]} \quad (7-9)$$

$$R_p = \frac{k_p K_{Al} [M][Al][S]}{1 + K_{Al}[Al]} \quad (7-10)$$

实验数据表明,当单体的极性可与烷基铝在表面上的吸附竞争时,速率服从Langmuir-Hinschelwood模型;当单体的极性低从而在表面上的吸附弱得多时,则符合Rideal模型。

乙烯或丙烯配位聚合的动力学参数比较难测,文献数据比较有限,而且可能差别很大。早期曾测得活性中心数 $[C^*]$ 很低($0.1\% \sim 1\% \text{ Ti}$),增长速率常数也低(如 $80 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),低于自由基聚合的数据($10^2 \sim 10^4$),与离子聚合中的紧离子对相当。添加给电子体和负载后,聚合活性显著提高。

对于丙烯/ $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3/\text{MgCl}_2$ 体系,以苯甲酸乙酯为内加酯,苯甲酸甲酯为外加酯,

在 50℃ 下测得等规度为 96%，增长速率常数为 $133\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，向单体和烷基铝的链转移速率常数约 10^{-4} ，转移常数低达 10^{-6} ，对分子量影响不大。欲控制分子量，需添加氢气作分子量调节剂，向氢的链转移常数约 10^{-2} 。

由非均相引发剂制得的聚乙烯和聚丙烯的分子量分布很宽，一般 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 达 5~20。宽的原因很多，如各活性种的寿命不同，引发速率比增长速率慢，衰减期长，稳态期短，聚合后期扩散控制等。均相配位聚合物的分子量就要窄得多， $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2~3，甚至接近 1。

大多数 Ziegler-Natta 聚合速率总活化能 E_R 在 $20 \sim 70\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内， E_R 是引发、增长、终止、吸附等的综合活化能。虽然速率随温度而增加，但一般不宜在 70℃ 以上聚合。因为温度过高，将引起引发体系的变化，立构规整性和速率均会降低。

7.4.3 丙烯配位聚合的定向机理

Ziegler-Natta 引发剂引发 α -烯烃配位聚合的机理，主要集中在活性种的化学-物理结构和性质、增长的场所（钛—碳键或铝—碳键）、定向的原因等问题上。

高价态过渡金属的配位点全部被配体所占据，无空位可供烯类进行 π -络合，但低价过渡金属却能和烯烃形成稳定的 π -络合物，原因是过渡金属的 d 轨道和烯烃的 π 轨道重叠。可见引发剂制备过程中，还原是不可或缺的关键反应。

关于烯烃配位聚合，曾先后提出过多种机理，主要有双金属机理和单金属机理，目前单金属机理更易被接受，但双金属机理中某些部分倒可吸取参考。不论哪种机理，配位聚合过程可以归纳为：形成活性中心（或空位），吸附单体定向配位，络合活化，插入增长，类似模板地进行定向聚合，形成立构规整聚合物。

两种机理的过程和模式比较如图 7-4 所示。

(1) Natta 双金属机理

1959 年 Natta 提出双金属机理。金属有机化合物化学吸附在氯化钛上进行反应，形成缺电子桥双金属络合物，成为活性种，如图 7-4 左(a) 所示。富电子的 α -烯烃在亲电的钛原子和增长链端（或烷基）间配位（或叫 π -络合），在钛上引发，如图 7-4 左(b) 所示。缺电子桥络合物部分极化后，与配位后的单体形成六元环过渡状态，如图 7-4 左(c) 所示。极化的单体插入 Al—C 键而增长，六元环结构瓦解，恢复四元缺电子桥络合物，如图 7-4 左(d) 所示。如此反复，继续增长。由于聚合时首先是富电子的烯烃在钛上配位，Al—R 键断裂成 R 碳离子接到单体的碳上，因此称作配位阴离子聚合机理。

双金属机理的核心思想是单体在 Ti 上配位，而后再在 Al—C 键间插入，在 Al 上增长。这是最大的问题所在，因为许多实验都表明，在过渡金属—碳键（Mt—C）间插入增长。

(2) Cossee-Arlman 单金属机理

1960 年 P. Cossee 和 E. J. Arlman 提出单金属机理，其核心思想是活性种由单一过渡金属（Ti）构成，单体在 Ti 上配位，后在 Ti—C 键间插入增长。

氯化钛与烷基铝经交换烷基反应，形成以过渡金属原子为中心的活性种，其上连有 4 个氯原子和 1 个烷基配体 R，留出 1 个空位，呈正八面体，如图 7-4 右(a) 所示。

丙烯在非均相引发剂表面定向吸附，与烷基化后的 Ti^{3+} 配位（或称 π -络合），如图 7-4 右(b)。双键中 π 电子的给电子作用使 Ti—C 键活化，形成四元环过渡状态 [如图 7-4 右(c) 所示]，然后 $\text{CH}_2\sim$ 或烷基 R 从过渡金属转移给烯烃，发生加成，或者说烯烃在钛—碳键间插入增长 [如图 7-4(d) 所示]，空位重现，但位置改变。欲使丙烯按等规结构增长，空位须换位到原来位置。否则，将形成间规结构。

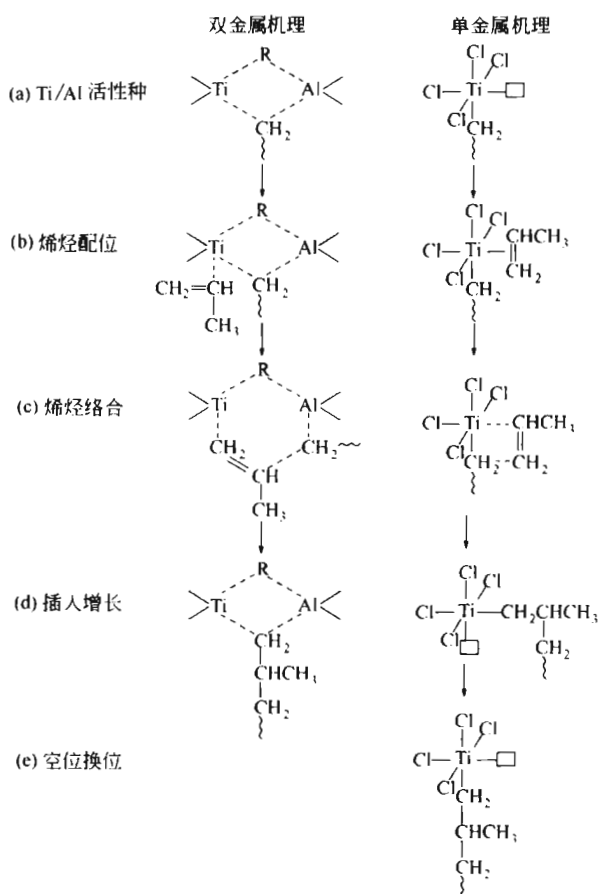


图 7-4 双金属和单金属配位聚合机理

用 IA~IIIA 族金属有机化合物单一组分，未能制得等规聚丙烯。但单用钛组分制得等规聚合物却有不少例子，这是单金属机理的有力论点。加上 TiCl_3 结晶表面存在空位的推断，以及过渡金属与烯烃络合时分子轨道能级的解释，使单金属机理推进了一步，更易被接受。但是不可忽视的是，在单金属机理中，钛组分须在 IA~IIIA 族金属烷基化合物作用下，才有较高的定向能力和活性。

配位聚合倾向于单金属机理，但有待进一步完善。

7.5 极性单体的配位聚合

一般情况下，极性单体多选用自由基聚合或离子聚合。自由基聚合或在溶剂化程度高的溶剂中离子聚合，活性种处于未配位状态，无定向能力，产物为无规聚合物。如单体、引发剂、溶剂、温度等条件配合得当，甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醚类等极性单体也能进行配位聚合，形成立构规整聚合物。在弱溶剂化介质中的离子聚合，增长种和反离子配位，才有定向能力。丙烯酸酯类极性单体有很强的配位能力，只需均相引发剂，就可形成全同聚合物。极性单体中的 O 或 N 等给电原子易与 Ziegler-Natta 引发剂形成稳定的络合物，反而使引发剂失效。

在极性单体的配位聚合中，研究得最多的是用 $n\text{-BuLi}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 引发（甲基）丙烯酸酯类，形成全同聚合物。以 $n\text{-BuLi}$ 为引发剂，在甲苯中和 0°C 下，使 MMA 聚合，得到

81%全同立构的聚合物，这是典型的配位阴离子聚合。如改用四氢呋喃极性溶剂，增长种以松离子对存在，全同立构聚合物降为31%。如在THF中和70℃下，用联苯钠来引发MMA聚合，全同立构聚合物进一步降为9%，间同立构聚合物却达66%，这一条件下，增长种以自由离子存在。后两种情况均属于典型的阴离子聚合。未配位的生长种易形成无规物，降低温度有利于间同立构聚合物的形成。

苯乙烯具有弱极性，用非均相Ziegler-Natta引发剂，可以聚合得95%~98%全同聚合物；用四乙氧基钛-烷基铝组成的可溶性Ziegler-Natta引发剂，则得高间规聚苯乙烯。部分等规聚苯乙烯可用正丁基锂（-40℃）或烯醇非均相催化剂（-20℃，正己烷）制得；部分间规聚苯乙烯可用多种引发剂/溶剂在适当条件下制得，如正丁基锂/甲苯/-25℃、蔡-铈/甲苯/0℃等。

7.6 茂金属引发剂

20世纪50年代，发现双（环戊二烯基）二氯化钛（ Cp_2TiCl_2 ）与烷基铝配合，成为可溶性引发剂，但对烯烃聚合的活性较低，未能实际应用。1980年Kaminsky用二氯二锆茂（ Cp_2ZrCl_2 ）作主引发剂，改用甲基铝氧烷（MAO）作共引发剂，对乙烯显示出超高的聚合活性。从此，新型高活性茂金属引发剂迅速发展。

所谓茂金属引发剂（metallocene）是由五元环的环戊二烯基类（简称茂）、IVB族过渡金属、非茂配体三部分组成的有机金属络合物的简称。

茂金属引发剂有普通结构、桥链结构和限定几何构型配位体结构三种，简示如图7-5。

茂金属引发剂中的五元环可以是单环或双环戊二烯基（Cp）、茚基（Ind）或芴基，环上的氢可被烷基取代。过渡金属M为锆（Zr）、钛（Ti）或铪（Hf），分别有茂锆、茂钛、茂铪之称。非茂配体X为氯、甲基等。二氯二锆茂是普通结构的代表。桥链结构中R为亚乙基、亚异丙基、二甲基亚硅烷基等，将两个茂环连接起来，以防茂环旋转，增加刚性。亚乙基二氯二茂锆是桥链结构的代表。限定几何构型配体结构只采用一个环戊二烯基，另一茂基被氨基 $\text{N}-\text{R}'$ 所替代，由亚硅烷基 $(\text{ER}'_2)_m$ 桥连接， R' 为氢或甲基。

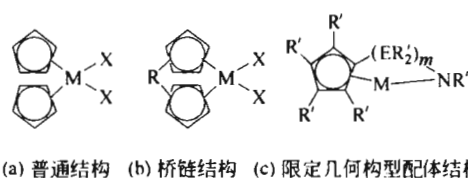


图 7-5 茂金属引发剂的三种结构

单独茂金属引发剂对烯烃聚合基本没有活性，常加甲基铝氧烷MAO[含 $-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-$]作共引发剂。MAO由三甲基铝水解而成，呈线形或环状结构。MAO、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{AlF}$ 与 Cp_2ZrCl_2 或 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 组合的引发剂，对乙烯或丙烯聚合都有相当高的活性。为了提高活性和选择性，一般要求MAO大大过量，充分包围茂金属分子，以防引发剂双分子失活，因此成本较高。最近还进一步开发了非MAO共引发剂，如 $\text{AlMe}_3/(\text{MeSn})_2\text{O}$ 。茂金属引发剂也可负载，赋予其非均相引发剂的优点，如聚合结束后容易分离、可降低Al/M比、使引发剂更稳定。

茂金属引发聚合机理与Ziegler-Natta体系相似，即烯烃分子与过渡金属配位，在增长链端与金属之间插入而增长。

均相茂金属引发剂发展迅速，因为它有许多优点：①高活性，几乎100%的金属原子均可形成活性中心。例如 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 用于乙烯聚合时的活性可高达 $10^8\text{gPE}/(\text{gZr}\cdot\text{h})$ ，比高效Ziegler-Natta引发剂的活性 $10^6\text{gPE}/(\text{gTi}\cdot\text{h})$ 要高两个数量级。②单一活性中心，

聚合物结构和性能容易控制，立构规整能力强，可合成纯等规或纯间规聚丙烯、间规聚苯乙烯。③可获得窄分子量分布（1.05~1.8）、共聚物组成均一的产物。④可聚合的烯类更广，包括环烯烃、共轭二烯烃，以及氯乙烯、丙烯腈等极性单体。根据这些特点，可以实现聚合物结构设计和性能控制，如密度、分子量及其分布（包括单峰或双峰）、共聚物组成分布、共单体结合量、支化度、晶体结构、熔点等。

茂金属引发剂也有一些缺点，如合成困难、价格较贵、很难从聚合物中脱除、对氧和水敏感等。

茂金属引发剂已经成功地用来合成线形低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯、间规聚苯乙烯、乙丙橡胶、聚环烯烃等。可采用淤浆、溶液和气相聚合诸方法，无需脱灰工序。茂金属引发剂发展迅猛，正与 Ziegler-Natta 引发剂相竞争。

在茂金属引发剂之后，还发现一系列新型单活性中心烯烃聚合引发剂，俗称“茂后”引发剂。茂后引发剂分两类：一类是非茂体系化合物以及含环戊二烯基的非ⅣB族过渡金属化合物；另一类是后过渡金属镍、钯、铁、钴的多亚胺类化合物。

7.7 共轭二烯烃的配位聚合

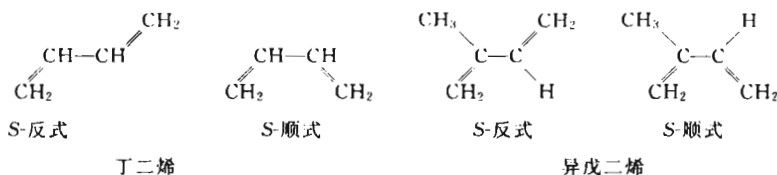
7.7.1 共轭二烯烃和聚二烯烃的构型

在轻、重油裂解制乙烯的过程中， C_4 馏分中含有大量丁二烯（30%~50%）， C_5 馏分中则有异戊二烯。这两种共轭二烯都是重要单体，经配位聚合可制备顺 1,4-结构的合成橡胶。氯丁二烯则采用自由基聚合。

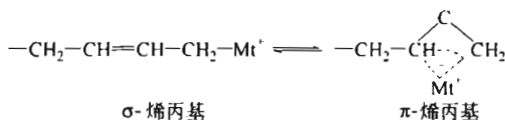
1,3-二烯烃的配位聚合和聚合物的立构规整性比 α -烯烃更为复杂，原因有三：

① 加成有顺式、反式、1,2-、3,4-等多种形式。

② 单体有顺、反两种构象。例如在常温下，丁二烯的 S-顺式占 4%，S-反式占 96%；相反，异戊二烯的 S-顺式却占 96%，而 S-反式只占 4%。



③ 增长链端有 σ -烯丙基和 π -烯丙基两种键型。



上式中 Mt 为过渡金属或锂，左边 σ -烯丙基由 Mt 和 CH_2 以 σ 键键合，右边 π -烯丙基则由 Mt 与三价碳原子成 π 键，两者构成平衡。

根据上述三种特点，有可能选用多种引发体系，产生不同的配位定向机理。

丁二烯可以配位聚合成顺 1,4-、反 1,4-和 1,2-聚丁二烯，1,2-结构又有等规和间规之分。其中顺 1,4-聚丁二烯（顺丁橡胶）最重要，是我国第二大胶种，其玻璃化温度低至 -120°C ，耐低温、弹性好、耐磨，虽然粘接、加工性能稍差，但与天然胶或丁苯胶混用，可制得综合性能优良的橡胶制品，包括轮胎。

聚异戊二烯的立体异构体更为复杂，其中顺式 1,4-聚异戊二烯的结构性能与天然橡胶

相同。

7.7.2 二烯烃配位聚合的引发剂和定向机理

二烯烃配位聚合的引发剂大致有三类：Ziegler-Natta 型、 π -烯丙基型和烷基锂。烷基锂引发二烯烃聚合已在阴离子聚合中作了介绍，见第 6 章。

(1) Ziegler-Natta 引发剂和二烯烃单体-金属配位机理

在 Ziegler-Natta 引发剂中，除了两（或三）组分的适当搭配外，配体种类和两组分的比对聚丁二烯的立构规整性也颇有影响，详见表 7-5。

表 7-5 丁二烯立构规整聚合引发剂

聚合类型	引发剂	微观结构/%		
		顺 1,4-	反 1,4-	1,2-
顺 1,4-	TiCl ₄ -AlEt ₃	95	2	3
	CoCl ₂ -2py-AlEt ₂ Cl	98	1	1
	Ni(naph) ₂ -AlEt ₃ -BF ₃ ·OEt ₂	97	2	1
	Ln(naph) ₂ -AlEt ₂ Cl-Al(<i>i</i> -Bu) ₃	97	2	1
	U(OCH ₃) ₃ -AlEtCl ₂ -AlCl ₃	98	1	1
反 1,4-	TiCl ₄ -AlR ₃ (Al/Ti<1)	6	91	3
	Co(acac) ₂ -AlEt ₃	0	97	3
	V(acac) ₄ -AlEt ₂ Cl	0	99	1
	VCl ₃ -THF-AlEt ₂ Cl	0	99	1
1,2-间规	V(acac) ₃ -AlR ₃ [Al/V=10(陈化)]	3~6	1~2	92~96
	MoO ₂ (acac) ₂ -AlR ₃ (Al/Mo<6)	3~6	1~2	92~96
	Cr(CNC ₆ H ₅) ₃ -AlR ₃ (未陈化)	4~5	0~2	93~95
	Co(acac) ₂ -AlR ₃ -胺	0	2	98
1,2-等规	Cr(CNC ₆ H ₅) ₃ -AlR ₃ (未陈化)	0~3	2	97~100

注：naph 表示环烷酸基；py 表示吡啶；acac 表示乙酰基丙酮基；Ln 表示镧系元素。

经典的 Ziegler-Natta 引发剂 (TiCl₄-AlEt₃) 用于丁二烯聚合，当 Al/Ti<1 时，产物中反 1,4-结构占 91%；而当 Al/Ti>1 时，顺 1,4-结构和反 1,4-结构各半。如改用 TiI₄-AlEt₃，则顺 1,4-结构可高达 95%。又如 TiCl₄-AlEt₃ 引发异戊二烯聚合，当 Al/Ti<1 时，反 1,4-结构占 95%；当 Al/Ti>1 时，顺 1,4-结构占 96%。

从表 7-5 中还可以看出，Ti、Co、Ni、U 和稀土（镧系）体系，如组分选择得当，都可以合成高顺 1,4-聚丁二烯。例如，国外多用钛系 (TiI₄-AlEt₃) 和钴系 (CoCl₂-2py-AlEt₂Cl)；我国则用镍系 [Ni(naph)₂-AlEt₃-BF₃·O-(*i*-Bu)₂]，还开发了稀土引发体系，如 Ln(naph)₂-AlEt₂Cl-Al(*i*-Bu)₃、NdCl₃·3*i*-PrOH-EtAl₃ 等。这些体系引发丁二烯聚合的技术条件都比较温和：温度 30~70℃，压力 0.05~0.5MPa，1~4h，烃类作溶剂。

Ziegler-Natta 体系引发丁二烯聚合时，可用单体-金属的配位来解释定向机理，其观点是单体在过渡金属 (Mt) d 空轨道上的配位方式决定着单体加成的类型和聚合物的微结构。

若丁二烯以两个双键和 Mt 进行顺式配位（双座配位），1,4-插入，将得到顺 1,4-聚丁二烯；若单体只以一个双键与金属单座配位，则单体倾向于反式构型，1,4-插入得反 1,4-结构，1,2-插入得 1,2-聚丁二烯，如图 7-6 所示。当有给电子体 (L) 存在时，L 占据了空位，

单体只能以一个双键（单座）配位，因此反式 1,4-或 1,2-链节增多。

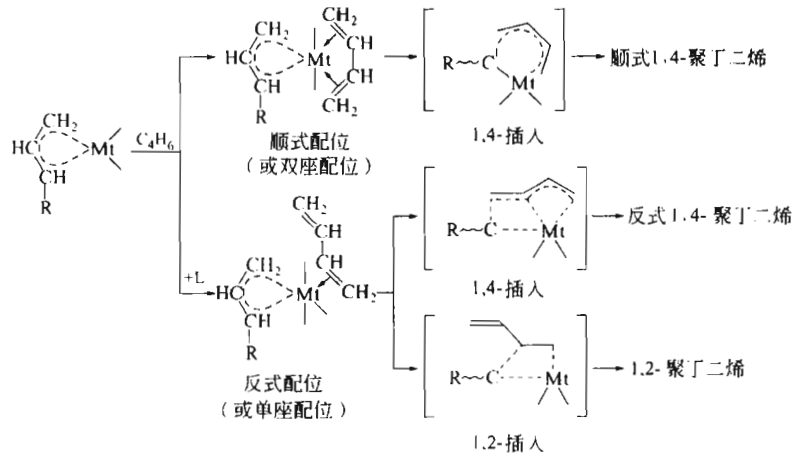


图 7-6 丁二烯-金属配位机理模型
Mt 为 Ni 或 Co，L 为给电子体

表 7-6 过渡金属和配位体的组合情况对聚丁二烯顺式 1,4-结构含量（%）的影响

配位体	Ti	Co	Ni	配位体	Ti	Co	Ni
F	35	83	98	Br	87	91	80
Cl	75	98	85	I	93	50	10

单座或双座配位取决于两个因素：①中心金属配位座间的距离，适于 S-顺式的距离约 28.7nm，为双座配位，适于 S-反式的距离为 34.5nm 者则为单座配位；②金属同单体分子轨道的能级是否接近，金属轨道的能级同时受金属和配体电负性的影响，电负性强的金属与电负性强的配体配合，才能获得顺 1,4-聚丁二烯，该结论与表 7-6 的规律相符，也是合成顺丁橡胶选用引发体系的依据，如钛系（TiI₄-AlEt₃）用碘化钛、钴系（CoCl₂-2py-AlEt₂Cl）用氯化钴、镍系 [Ni(naph)₂-AlEt₃-BF₃·OBu₂] 需与氟相配合。

(2) π-烯丙基镍引发剂和 π-烯丙基配位机理

Ti、V、Cr、Ni、Co、Rh、U 等过渡金属均可与 π-烯丙基形成稳定的络合物，其中 π-烯丙基卤化镍（π-allyl-NiX）研究得最多，X 为 Cl、Br、I、OCOCH₂Cl、OCOCF₃ 等负性基。这类引发剂只含一种过渡金属，如配体负性得当，单一组分对丁二烯聚合就有很高的活性，转化率、速率、立构规整性均可与 Ziegler-Natta 引发体系相比，而且制备也容易。

π-烯丙基过渡金属卤化物种类很多，π-allyl-NiX 引发丁二烯聚合结果示例如表 7-7。

π-allyl-NiX 中配体 X 对聚丁二烯微结构深有影响：π-烯丙基镍中若无卤素配体，则无聚合活性，只得到环状低聚物。若引入 Cl，则顺 1,4-含量很高（约 92%）；而且顺 1,4-含量

表 7-7 π-allyl-NiX 引发剂对聚丁二烯微结构的影响

π-allyl-NiX	共引发剂	微结构/%		
		顺式 1,4-	反式 1,4-	1,2-
(π-C ₃ H ₅) ₂ Ni		得 1,3,5-环十二碳三烯环化产物		
π-C ₃ H ₅ NiCl		92	6	2
π-C ₃ H ₅ NiI	(水溶液)	4	93	3
π-C ₃ H ₅ Ni(OCOCH ₂ Cl)		92	6	2
π-C ₃ H ₅ NiOCOCF ₃	CF ₃ COOH/Ni=1	94	3	3
π-C ₃ H ₅ NiOCOCF ₃	CF ₃ COOH/Ni=5	50	49	1

和活性随负性基吸电子能力而增强, 例如 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$ 的活性比 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCH}_2\text{Cl}$ 要大 150 倍, 其活性和定向能力可与 Ziegler-Natta 引发剂相比。 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}$ 却表现为反 1,4-结构; 但对水稳定, 可用于乳液聚合。 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}$ 与 CF_3COOH 共用时, I 与 OCOCF_3 交换, 可变为顺 1,4-特性。若 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}$ 中加有 I_2 , I 和 I_2 络合, 使 Ni 的正电性增大, 也可提高顺 1,4-含量。 π -烯丙基卤化镍 ($\pi\text{-allyl-NiX}$) 或镍-铝-硼 $[\text{Ni}(\text{naph})_2\text{-AlEt}_3\text{-BF}_3\cdot\text{OBU}_2]$ 体系引发丁二烯聚合时, 增长链端本身就是 π -烯丙基, 因此, 可用 π -烯丙基配位来解释定向机理。 π -烯丙基有对式 (anti) 和同式 (syn) 两种异构体, 互为平衡。引发聚合时, 同式 π -烯丙基链端将得到顺 1,4-结构, 而对式链端则得到反 1,4-结构, 如图 7-7 所示。

二烯烃定向聚合还可能由其他机理来解释。

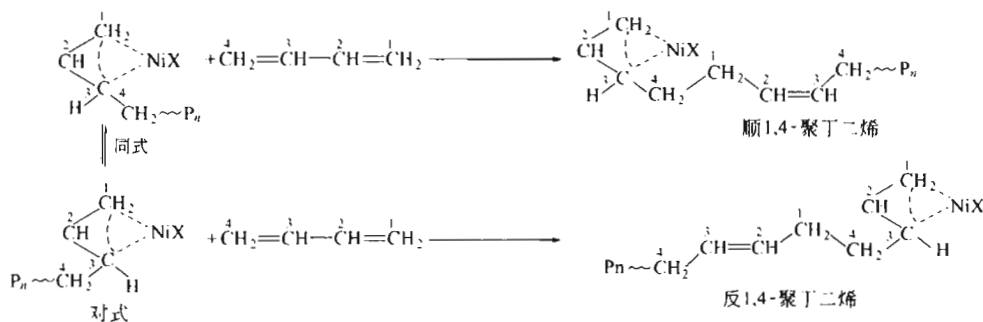


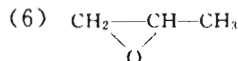
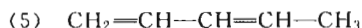
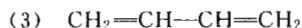
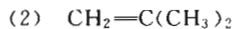
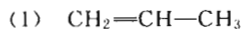
图 7-7 丁二烯定向聚合 π -烯丙基机理

P_n 表示增长链

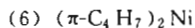
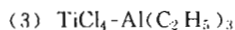
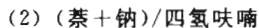
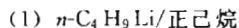
习 题

思 考 题

1. 如何判断乙烯、丙烯在热力学上能够聚合? 采用哪一类引发剂和工艺条件, 才能聚合成功?
2. 解释和区别下列诸名词: 配位聚合、络合聚合、插入聚合、定向聚合、有规立构聚合。
3. 区别聚合物构型和构象。简述光学异构和几何异构。聚丙烯和聚丁二烯有几种立体异构体?
4. 什么是聚丙烯的等规度? 用红外光谱和沸庚烷不溶物的测定结果有何关系和区别?
5. 下列哪些单体能够配位聚合, 采用什么引发剂? 形成怎样的立构规整聚合物? 有无旋光活性? 写出反应式。



6. 下列哪一种引发剂可使乙烯、丙烯、丁二烯聚合成立构规整聚合物?



7. 简述 Ziegler-Natta 引发剂两主要组分对烯烃、共轭二烯烃、环烯烃配位聚合在组分选择上有何区别。

8. 试举可溶性和非均相 Ziegler-Natta 引发剂的典型代表, 并说明对立构规整性有何影响。

9. 丙烯进行自由基聚合、离子聚合及配位阴离子聚合, 能否形成高分子量聚合物? 分析其原因。

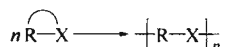
10. 乙烯和丙烯配位聚合所用 Ziegler-Natta 引发剂两组分有何区别? 两组分间有哪些主要反应? 钛组分的价态和晶形对聚丙烯的立构规整性有何影响?

11. 丙烯配位聚合时, 提高引发剂的活性和等规度有何途径? 简述添加给电子体和负载的方法和作用。

12. 简述丙烯配位聚合中增长、转移、终止等基元反应的特点。如何控制分子量？
13. 简述配位聚合两类动力学曲线的特征和成因。动力学方程为什么要用 Langmuir-Hinshelwood 和 Rideal 模型来描述？
14. 简述丙烯配位聚合时的双金属机理和单金属机理模型的基本论点。
15. 简述茂金属引发剂的基本组成、结构类型、提高活性的途径和应用方向。
16. 列举丁二烯进行顺式 1,4-聚合的引发体系，并讨论顺式 1,4-结构的成因。
17. 简述 π -烯丙基卤化镍引发丁二烯聚合的机理。用 $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 、 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ 和 $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}$ ，结果如何？
18. 生产等规聚丙烯和顺丁橡胶，可否采用本体聚合和均相溶液聚合？体系的相态特征有哪些？

8 开环聚合

环状单体开环而后聚合成线形聚合物的反应，称作开环聚合，通式如下：



式中，R 代表 $\text{—CH}_2\text{—}$ ，X 代表 O、N、S 等杂原子或基团，主要单体有环醚、环缩醛、环酯（内酯）、环酰胺（内酰胺）、环硅氧烷等。许多半无机和无机高分子也由开环聚合来合成。

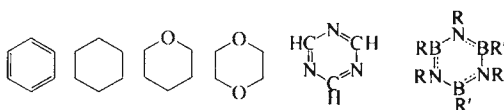
开环聚合可与缩聚、加聚并列，成为第三大类聚合反应。与缩聚相比，大部分开环聚合物属于杂链高分子，与缩聚物相似。与烯类加聚相比，开环聚合时并无 π 键断裂，仅由环转变成线形聚合物，无副产物产生，聚合物与单体的元素组成相同，貌似加聚反应。

开环聚合也存在热力学问题和引发剂-动力学问题。

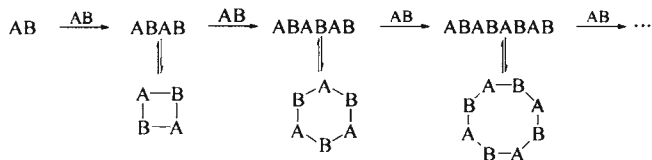
从机理上考虑，除小部分杂环可以逐步聚合外，大部分开环聚合属于连锁离子聚合机理。烯类单体离子聚合常用的引发剂也可用于开环聚合，但开环聚合的阴离子活性种往往是氧阴离子（ $\sim\text{O}^{\ominus}\text{A}^{\oplus}$ ）、硫阴离子（ $\sim\text{S}^{\ominus}\text{A}^{\oplus}$ ）、氮阴离子（ $\sim\text{NH}^{\ominus}\text{A}^{\oplus}$ ），阳离子活性种是三级氧鎓离子（ $\equiv\text{O}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}$ ）或硫离子（ $\equiv\text{S}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}$ ）。

8.1 环烷烃开环聚合热力学

环状化合物种类很多，开环聚合的倾向各异。三、四元环容易开环聚合，五、六元环能否开环与环中杂原子有关，下列六元环不能开环聚合。



七、八元环也能开环聚合，但环与线形聚合物往往构成平衡，类似于二官能度单体线形缩聚时的成环倾向。可见开环聚合与缩聚的关系更为密切。



环的开环能力可用环张力来作出初步判断，进一步用聚合自由焓来量化。环的大小、环上取代基和构成环的元素（碳环或杂环）是影响环张力的三大因素。

(1) 环大小的影响

环张力有多种表示方法，如键角大小或键的变形程度、环的张力能、聚合热乃至聚合自由焓。键的变形程度愈大，环的张力能和聚合热也愈大，聚合自由焓负得更厉害，则环的稳定性愈低，愈易开环聚合。先以环烷烃的相关参数作参比，见表 8-1。

环烷烃中键角与环的大小有关。将环烷烃键角与正常键角（ $109^{\circ}28'$ ）差值之半，定义为碳键的变形程度。环烷烃中每一亚甲基的张力可由环烷烃和直链烷烃中亚甲基燃烧热的差

表 8-1 环烷烃的变形和有关热力学参数 (25℃)

环烷烃(CH ₂) _n 的 n 值	平面形 的键角	环烷烃中键 的变形	CH ₂ 燃烧热 /kJ·mol ⁻¹	CH ₂ 张力 /kJ·mol ⁻¹	环张力能 /kJ·mol ⁻¹	聚合热-ΔH _{ic} /kJ·mol ⁻¹
3	60°	24°44′	679.6	38.6	115.8	113.0
4	90°	9°44′	686.7	27.7	110.8	105.1
5	108°	0°44′	664.5	5.5	27.5	21.8
6	120°	-5°16′	659.0	0.0	0.0	2.9
7	128°34′	-9°33′	662.8	3.8	26.6	21.4
8	135°	-12°46′	664.1	5.1	40.6	34.8
9			664.9	5.9	53.1	46.9
10			664.1	5.1	51.0	48.2
11			663.2	4.2	46.2	45.2
12			660.3	1.3	15.6	14.2

注：直链烷烃中 CH₂ 基的燃烧热为 659.0 kJ·mol⁻¹。

值来表征。环的张力能则等于每一亚甲基的张力与环中亚甲基数的乘积。张力以内能的形式储存在环内，开环聚合时，张力消失，这部分内能就以聚合热的形式释放出来，聚合热就相当于环张力能，实测的聚合热与环张力能计算值相近。开环聚合是减焓过程。

聚合自由焓则由聚合焓和聚合熵两项组成 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)，见表 8-2。

表 8-2 环烷烃开环聚合热力学参数 (25℃)

(CH ₂) _n 中的 n 值	-ΔH _{ic} /kJ·mol ⁻¹	ΔS _{ic} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	-ΔG _{ic} /kJ·mol ⁻¹	(CH ₂) _n 中的 n 值	-ΔH _{ic} /kJ·mol ⁻¹	ΔS _{ic} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	-ΔG _{ic} /kJ·mol ⁻¹
3	113.0	69.1	92.5	6	-2.9	10.5	-5.9
4	105.1	55.4	90.0	7	21.4	15.9	16.3
5	21.8	42.7	9.2	8	34.8	3.3	34.3

环的张力有两类：一类是键角变形引起的角张力；另一类是氢或取代基间斥力造成的构象张力。三、四元环角张力和聚合热很大，易开环聚合，ΔH 成为 ΔG 的决定因素。五元环键角为 108°，角张力和 ΔH 甚小，则 ΔS 项对开环聚合起了重要作用。环己烷六元环呈椅式或船式，键角变形趋于零，ΔH≈0，ΔG 为正，无法聚合。五元环和七元环因邻近氢原子的相斥，形成构象张力。八元以上环的氢或取代基处于拥挤状态，因斥力而形成跨环张力（构象张力）。十一元以上环的跨环张力消失。较大环的 ΔH 和 ΔS 贡献相近，都不能忽略。

根据上述分析，不同大小环烷烃的热力学稳定性次序大致如下：

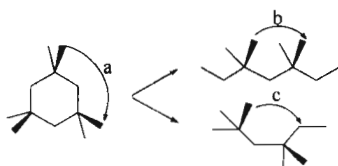
$$3, 4 \ll 5, 7 \sim 11 < 12 \text{ 以上}, 6$$

实际上九元以上的环较少，环烷烃在热力学上容易开环的程度可简化为 3、4>8>7、5。

六元环以外的环烷烃在热力学上虽有开环聚合倾向，但极性小，不易被离子活性种所进攻，产物分子量很低，因此环烷烃不能用作聚乙烯的单体，仅作杂环开环聚合的参比。

(2) 环上取代基的影响

环上取代基的存在不利于开环聚合。有大侧基的线形大分子不稳定，易解聚而成环。原因是环上侧基间的距离大（如下式 a），斥力或内能小，而线形大分子上的侧基间或侧基与链中原子间的距离小（如下式 b 和 c），斥力或内能相对较大，因此有大侧基的环不利于开环聚合。



小侧基环状齐聚物和线形聚合物中分子内斥力相近，并不影响聚合。

比较无取代的环烷烃和有取代的环烷烃，随着取代程度的增加， $-\Delta H$ 依次递减，聚合难度递增。取代杂环的情况也类似，如二甲基硅氧烷的聚合产物含有 87% 线形聚合物和 13% 环状四、五聚体，而带氟丙基的硅氧烷 $-(F_3CC_2H_4)_nSi(CH_3)-O-$ ，聚合产物则含有 86.5% 环状三至六聚体。许多大侧基的环状单体较难或不能聚合，就是由于这一原因。

8.2 杂环开环聚合热力学和动力学特征

杂环化合物能否开环聚合也需从热力学和动力学两方面进行考虑。

(1) 热力学因素

杂环开环聚合的倾向可以参比环烷烃作出初步判断，一般三、四元杂环和七、八元杂环都能开环聚合。但杂原子的存在，可能引起键能、键角、环张力的变化，以致五、六元杂环的开环聚合倾向有所变异。五元环醚（如四氢呋喃）可聚合，而五元环内酯却不能聚合。相反，六元环四氢吡喃和 1,4-二氧六环不能聚合，而六元环酯却能聚合。五、六元环酰胺都能聚合。这些变异的原因是五、六元杂环的张力本来就小，杂原子的引入，容易引起 ΔG 的正负变化，致使环在聚合和不能聚合之间变动。开环聚合的主要单体和引发剂见表 8-3。

表 8-3 开环聚合的主要单体和引发剂

单体类别	结 构	环的大小	引发剂
环烯		4,5,8	W, Mo, Ru, Re, Ti, Ta
环醚		3,4,5,7	阴离子, 阳离子, 亲核试剂
环缩醛		6,8,更大	阳离子
环酯		4,6,7,8	阴离子, 阳离子, 亲核试剂
环酸酐		5,7,8,更大	阴离子
环碳酸酯		6,7,8,20,更大	阴离子, 亲核试剂
环酰胺		4~8, 更大	阴离子, 阳离子
环胺		3,4,7	阳离子, 亲核试剂
环硫醚		3,4	阳离子, 阴离子, 亲核试剂
环二硫		4~8, 更大	自由基
环硅氧烷		6,8,10,更大	阴离子, 阳离子
环磷氮烯		6	阳离子

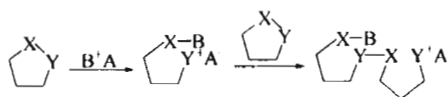
除了环烷烃、杂环开环聚合之外，环烯，如环戊烯、环辛烯等单环单烯，环辛二烯、环辛四烯等单环多烯以及降冰片烯等双环烯类，都能开环聚合。环烯聚合时，单键断裂，聚合物中保留有双键，多数可用作橡胶。

(2) 引发剂和动力学因素

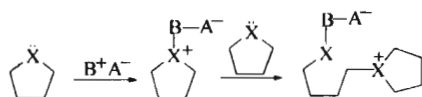
环中杂原子容易被亲核或亲电活性种进攻，只要热力学上有利于开环，动力学上就比环烷烃更易开环聚合。杂环开环聚合的引发剂有离子型和分子型两类。离子型引发剂比较活泼，包括阴离子引发剂 Na 、 RO^- 、 HO^- 和阳离子引发剂 H^+ 、 BF_3 。分子型引发剂（如水）活性较低，只限于活泼单体。

离子开环聚合有以下两类机理。

① 引发剂进攻环而后断裂，在末端形成离子对，单体插入离子对而增长，有如下式：



② 引发剂与环状单体形成络合中间体（通常是氧鎓离子），成为两性离子活性种。但链加长后，形成大环才能使两端离子靠近，使单体插入聚合。



很多情况下难以区分这两种机理。

大部分离子开环聚合属于连锁机理，但有些带有逐步性质。其特点有：分子量随转化率而增加，聚合速率常数接近于逐步聚合，存在着聚合-解聚平衡。

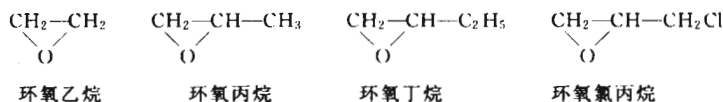
8.3 三元环醚的阴离子开环聚合

环醚又称环氧烷烃，无取代的三、四、五元环醚分别称作环氧乙烷（氧化乙烯）、环丁氧烷、四氢呋喃，其聚合活性依次递减。二氧五环和三氧六环也能开环聚合，但后者另列为缩醛类。六元环的四氢吡喃和二氧六环不能开环聚合。更大的环醚较少用于开环聚合。

含氧杂环，包括环醚、三氧六环、环内酯、环酐等，都可以用阳离子引发剂来开环聚合，因为氧原子易受阳离子的进攻。但三元环醚张力大，也可用阴离子引发剂来开环。阳离子聚合易引起链转移副反应，因此能用阴离子引发聚合的，工业上多不采用阳离子聚合。

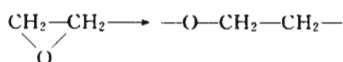
本节仅介绍三元环醚的阴离子开环聚合，下一节则介绍其他环醚的阳离子开环聚合。

环氧乙烷（EO）和环氧丙烷（PO）是开环聚合的常用单体，环氧丁烷和环氧氯丙烷多用作共单体。但环氧氯丙烷更多用作环氧树脂的原料。



三元环醚张力大，热力学上很有开环倾向。加上 C—O 键是极性键，富电子的氧原子易受阳离子进攻，缺电子的碳原子易受阴离子进攻，因此，酸（阳离子）、碱（阴离子）甚至中性（水）条件均可使 C—O 键断裂开环。在动力学上，三元环醚也极易聚合。

环氧乙烷开环聚合的产物是线形聚醚，有如下式：



聚环氧乙烷分子量可达3万~4万,经碱土金属氧化物引发或配位聚合甚至可达百万。但聚环氧乙烷柔性大、强度低,多合成聚醚低聚物,用作聚氨酯的预聚体和非离子型表面活性剂。

8.3.1 环氧乙烷阴离子开环聚合的机理和动力学

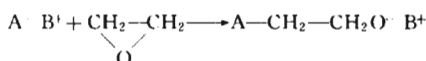
环氧烷烃开环聚合常用的阴离子引发剂有碱金属的烷氧化物(如醇钠)、氢氧化物、氨基化物、有机金属化合物、碱土金属氧化物等。

环氧乙烷是高活性单体,低活性甲醇钠也能引发聚合,以此为例来说明环氧烷烃阴离子开环聚合的机理。甲醇与氢氧化钠反应,加热、减压脱水,形成甲醇钠。由甲氧阴离子(CH_3O^-)或醇钠离子对($\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ 或 $\text{A}^- \text{B}^+$)来引发环氧乙烷(EO)开环。

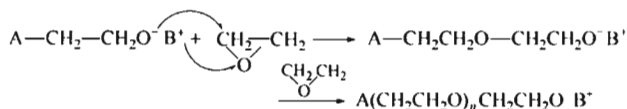


烷氧阴离子进攻环氧乙烷中的碳原子,开环聚合成线形聚合物。

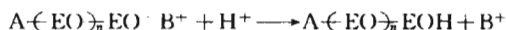
引发



增长



这一体系属于活性阴离子聚合机理,即由引发和增长两步基元反应组成,难终止。欲结束聚合,需人为地加入草酸、磷酸等质子酸,使活性链失活。



如不加终止剂而另加环氧丙烷,则可继续聚合成两性嵌段共聚物,用作表面活性剂。

环氧乙烷开环聚合属于二级亲核取代反应($\text{S}_\text{N}2$),聚合速率与单体浓度($[\text{M}]$)、引发剂浓度($[\text{C}]_0 = [\text{CH}_3\text{ONa}]_0$)成正比(下标0表示起始,即 $t=0$),与烯烃阴离子聚合相似。

$$R_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{C}][\text{M}] \quad (8-1)$$

$$\bar{X}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{C}]_0} \quad (8-2)$$

以乙二醇为起始剂,环氧乙烷开环聚合物为聚乙二醇或聚醚二醇 $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$,分子量不等(200~5000),主要用作聚氨酯的预聚体。也可制得环氧乙烷和环氧丙烷无规共聚物的聚醚二醇预聚体。以甘油作起始剂,由环氧丙烷(PO)开环聚合,可制得三官能团的聚醚预聚体,例如 $\text{C}_3\text{H}_5[\text{O}(\text{PO})_n\text{H}]_3$, $n=17$,分子量为 3000 ± 200 。

通过分子设计,就可以由环氧烷烃开环(共)聚合,合成多种聚醚产品。

8.3.2 聚醚型表面活性剂的合成原理

聚醚型表面活性剂分子由疏水端基和亲水的聚氧乙烯链段组成。疏水端基由特定的起始剂来提供。起始剂(RXH)和环氧乙烷(EO)聚合成聚醚的通式如下:



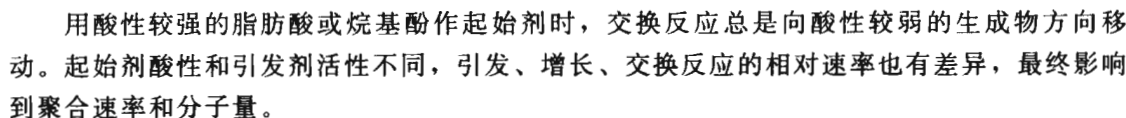
起始剂中的R是C、H疏水基,X为连接元素(如氧、硫、氮),H为活性氢。以 $\text{OP-10} [\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{EO})_{10}\text{H}]$ 为例,辛基酚起始剂所提供的端基($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4-$)分子量为189,10单元的环氧乙烷分子量为440,可见属于低聚物,端基所占的比例不容忽视。

表 8-4 聚醚型非离子表面活性剂

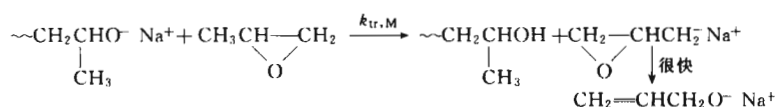
起始剂	环氧乙烷加成物	n	EO 质量分数/%	HLB
烷基酚 $R-C_6H_4OH(C_{8-9})$	$C_9H_{19}-C_6H_4O-(EO)_nH$	$1.5 \sim 40$	$20 \sim 90$	$4.6 \sim 17.8$
脂肪醇 $ROH(C_{12-18})$	$C_{16}H_{33}O-(EO)_nH$	$2 \sim 50$	$15 \sim 90$	
脂肪醇 $ROH(C_{8-18})$	$RO-(PO)_m-(EO)_nH$	$m > 8$	$25 \sim 95$	
脂肪酸 $RCOOH(C_{11-17})$	$RCOO-(EO)_nH$			
丙二醇 $HO(C_3H_6)_2OH$	$HO(EO)_a-(PO)_b-(EO)_cH$	$b = 15 \sim 56$	$10 \sim 80$	

$$\text{CH}_3(\text{OE})_n\text{O}^- \text{Na}^+ + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{OE})_n\text{OH} + \text{RO}^- \text{Na}^+$$
$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[C]_0 + [ROH]_0} \quad (8-3)$$

烷基酚、脂肪酸、硫醇等起始剂 RXH 的酸性远强于醇, $K \gg 1$, 平衡很快向右移动。


$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \rightarrow & \sim\text{CHCH}_2\text{O}^- \text{B}^+ \text{或} \sim\text{CH}_2\text{CHO}^- \text{B}^+ \\ \quad \diagup \quad \diagdown & \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O} & \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ & \text{(主)} \quad \quad \quad \text{(副)} \end{array}$$

206



向单体链转移反应时，聚环氧丙烷的聚合度可作如下动力学处理。当转移速率很快时，单体消失速率为增长速率和转移速率之和。

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = (k_p + k_{\text{tr},\text{M}})[\text{M}][\text{C}] \quad (8-4)$$

因为无终止，聚合物仅由链转移生成，所示聚合物链（其浓度为 $[\text{N}]$ ）的生成速率为

$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = k_{\text{tr},\text{M}}[\text{M}][\text{C}] \quad (8-5)$$

令 $C_M = k_{\text{tr},\text{M}}/k_p$ ， $[\text{N}]_0$ 为无链转移时的聚合物浓度。将式(8-5)和式(8-4)相除，积分，得

$$[\text{N}] = [\text{N}]_0 + \frac{C_M}{1 + C_M}([\text{M}]_0 - [\text{M}]) \quad (8-6)$$

有、无向单体链转移时的平均聚合度分别为

$$\bar{X}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{N}]} \quad (8-7)$$

$$(\bar{X}_n)_0 = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{N}]_0} \quad (8-8)$$

联立式(8-6)、式(8-7)和式(8-8)，得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M} \quad (8-9)$$

以 $1/\bar{X}_n$ 对 $1/(\bar{X}_n)_0$ 作图，得一直线，从直线截距可求得 C_M 。以甲基钠引发，在 70°C 和 93°C 下环氧丙烷的 C_M 分别为 0.013 和 0.027 (10^{-2})，比一般单体的 C_M ($10^{-4} \sim 10^{-5}$) 要大 2~3 数量级，致使聚环氧丙烷的分子量总在 3000~4000 以下。

8.4 环醚的阳离子开环聚合

8.4.1 概述

除三元环醚外，能开环聚合的环醚还有丁氧环、四氢呋喃、二氧五环等。七、八元环醚也能开环聚合，但研究得较少。六元环四氢吡喃和二氧六环都不能开环聚合。环醚的活性次序为：环氧乙烷 > 丁氧环 > 四氢呋喃 > 七元环醚 > 四氢吡喃 (=0)。

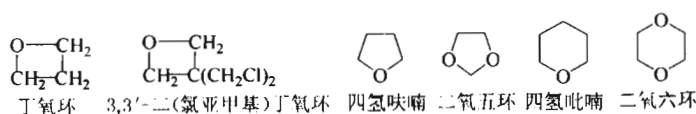


表 8-5 环醚和环缩醛的聚合热和聚合熵

单 体	环大小	$-\Delta H/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta S/$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	单 体	环大小	$-\Delta H/$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta S/$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
环氧乙烷	3	94.5		三氧六环	6	4.5	18
丁氧环	4	81		二氧七环	7	15.1	48.1
四氢呋喃	5	15	49	二氧八环	8	53.8	
二氧五环	5	16.7	45.9	甲醛		31.1	79.2

从表 8-5 环醚和环缩醛的聚合热和聚合熵更可以看出其聚合倾向。三、四元环醚聚合热大，易聚合。五、七元环醚的聚合热要低得多，这符合一般规律。三聚甲醛聚合热更低。

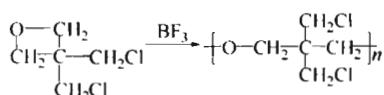
四、五元环醚的环张力较小，阴离子不足以进攻极性较弱的碳原子，多采用阳离子进攻极性较强的氧原子来开环聚合。在较高温度下，环醚的线形聚合物易解聚成环状单体或环状齐聚物，构成环-线平衡。这是开环聚合中的普遍现象。

此外，顺便提一下环硫醚的开环聚合。环硫醚酷似环醚，但能开环聚合的仅限于三元环和四元环。原因是硫原子的体积较大，环硫醚的张力相应较小，五元环的四氢噻吩不能聚合，而四氢呋喃却能阳离子聚合。大环硫醚更难开环聚合。另一方面，环硫醚的碳—硫键更易极化，活性比环醚高，以致四元丁硫环也可阴离子聚合，而丁氧环却只能阳离子聚合。

8.4.2 丁氧环和四氢呋喃的阳离子开环聚合

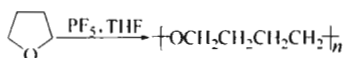
(1) 丁氧环（四元环醚）

在 0℃ 或较低的温度下，丁氧环经 Lewis 酸（如 BF_3 、 PF_5 ）引发，易开环聚合成聚（氧化三亚甲基）。但有应用价值的单体却是 3,3'-二（氯亚甲基）丁氧环，其聚合产物俗称氯化聚醚，是结晶性成膜材料，熔点为 177℃，机械强度比氟树脂好，吸水性低，耐化学药品，尺寸稳定性好，电性能优良，可用作工程塑料。



(2) 四氢呋喃

四氢呋喃是五元环，张力小，活性低，对引发剂和单体纯度都有更高的要求， PF_5 、 SbF_5 、 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ 均可用作引发剂。四氢呋喃与 PF_5 可形成络合物，成为引发剂，30℃ 聚合 6h，产物聚（氧化四亚甲基）的分子量约 30 万，为韧性的成膜物质，结晶熔点为 45℃。



相对来说，Lewis 酸络合物所提供的质子直接引发四氢呋喃开环的速率较慢，常加少量环氧乙烷作活化剂。选用五氯化锑引发剂时，速率和分子量要低得多。

四氢吡喃和 1,4-二氧六环不能开环聚合；而七元环醚环张力虽小，但还能开环聚合，聚合和解聚构成可逆平衡，30℃ 聚合产物中，线形聚合物占 97%~98%，七元环醚占 2%~3%。

8.4.3 环醚的阳离子开环聚合机理

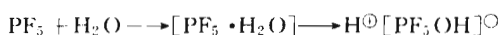
有些环醚阳离子开环聚合具有活性聚合的特性，如活性种寿命长、分子量分布窄、引发比增长速率快，所谓快引发慢增长。但往往伴有链转移和解聚反应，使分子量分布变宽；也有终止反应。结合四、五元环醚阳离子开环聚合，介绍各基元反应的特征。

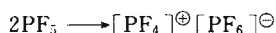
(1) 链引发与活化

有许多种阳离子引发剂可使四、五元环醚开环聚合。

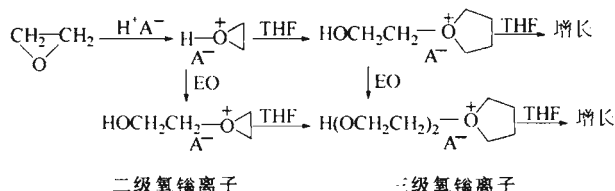
① 质子酸和 Lewis 酸 如浓硫酸、三氟乙酸、氟磺酸、三氟甲基磺酸等强质子酸（ H^+A^- ），以及 BF_3 、 PF_5 、 SnCl_4 、 SbCl_5 等 Lewis 酸，都可用来引发环醚开环聚合。

Lewis 酸与微量共引发剂（如水、醇等）形成络合物，而后转变成离子对（ $\text{B}^\oplus\text{A}^\ominus$ ），提供质子或阳离子。有些 Lewis 酸自身也能形成离子对。

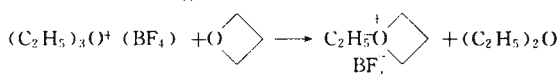




② 环氧乙烷活化剂 引发初始活性种往往是碳阳离子，而环醚阳离子聚合的增长活性种却是三级氧鎓离子。质子引发环醚开环，先形成二级氧鎓离子，再次开环，才形成三级氧鎓离子，因而产生了诱导期。而环氧乙烷却很容易被引发开环，直接形成三级氧鎓离子，从而缩短或消除诱导期，因此环氧乙烷或丁氧环常用作四氢呋喃开环聚合的活化剂。

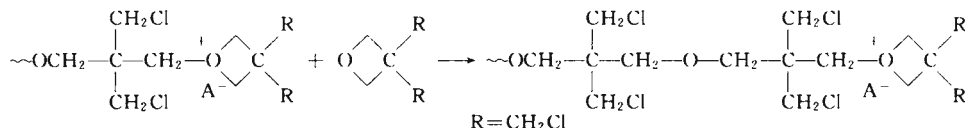


③ 三级氧鎓离子 既然环醚开环聚合的增长活性种是三级氧鎓离子，四氟硼酸三乙基氧鎓盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+(\text{BF}_4)^-]$ 能提供三级氧鎓离子，就可以直接用来引发环醚聚合，例如：



(2) 链增长

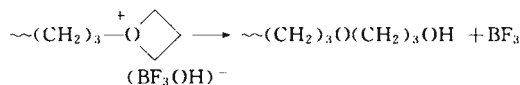
增长活性种氧鎓离子带正电荷，其邻近的 α -碳原子电子不足，有利于单体分子中氧原子的亲核进攻而开环。以3,3'-二(氯亚甲基)丁氧环开环聚合的增长反应为例：



如此一直增长下去。因此大多数环醚阳离子开环聚合都是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。

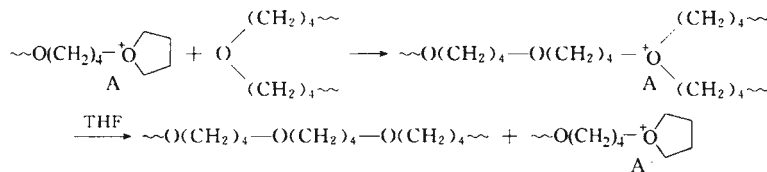
(3) 链终止

如反离子亲核性过强，则容易与阳离子活性种结合而链终止。

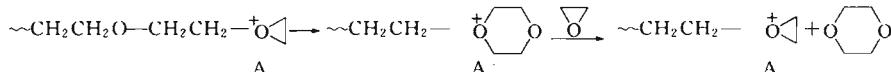


(4) 链转移和解聚

链转移与链增长是一对竞争反应，当增长较慢时，链转移更容易显现出来。大分子链中氧原子亲核进攻活性链中的碳原子，即增长链氧鎓离子与大分子链中醚氧进行分子间的烷基交换而链转移，有如下式。转移结果使分子量分布变宽。



环醚的线形聚合物也可以分子内“回咬”转移，解聚成环状齐聚物，与开环聚合构成平衡，这是开环聚合的普遍现象。但回咬在1~4单元处都有可能，形成多种环状齐聚物的混合物。例如聚环氧乙烷的解聚产物是二聚体1,4-二氧六环，有时可以高达80%。



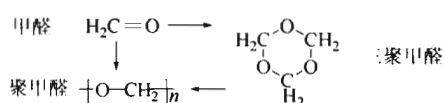
环醚的亲核性随环的增大而增加，因此，与环氧乙烷相比，聚丁氧烷解聚成环状齐聚物稍少一些，四氢呋喃则更少。在丁氧烷聚合中，环状齐聚物以四聚体为主，还有少量三聚

体、五到九聚体，无二聚体。在四氢呋喃聚合中，二到八聚体都有，也以四聚体为主。

8.5 羰基化合物和三氧六环的阳离子开环聚合

聚甲醛可由甲醛或三聚甲醛聚合而成。

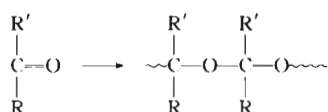
甲醛是羰基化合物的代表，其中 $C=O$ 双键具有极性，易受 Lewis 酸引发而进行阳离子聚合。但甲醛精制困难，工业上往往先预聚成三聚甲醛，经精制后，再开环聚合成聚甲醛。三聚甲醛升华或经 γ 射线辐照，也有聚甲醛形成。



聚甲醛属于工程塑料，可在 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 下模塑成型，制品强韧，半透明。

8.5.1 羰基化合物的阳离子聚合

羰基化合物中的 $C=O$ 键经极化后，有异裂倾向，产生正负电荷两个中心，不利于自由基聚合，而适于离子聚合，聚合产物为聚缩醛。



$R=R'=H$ 时，上式就成为甲醛的聚合。实际上，羰基化合物中也只有甲醛才用于聚合。

乙醛中甲基有位阻效应，聚合热低，仅 $29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，聚合上限温度也低，见表 8-6。甲基还有诱导效应，使羰基氧上的电荷密度增加，也不利于聚合。乙醛需采用高活性的阳离子或阴离子引发剂，在较低温度下才勉强聚合，产物分子量也不高。

表 8-6 羰基化合物的聚合上限温度

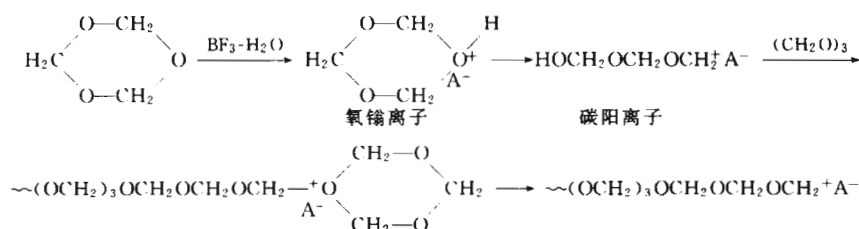
单体(介质条件)	$T_c/^\circ\text{C}$	单体浓度	单体(介质条件)	$T_c/^\circ\text{C}$	单体浓度
甲醛(气)	126	$1.013\times 10^5\text{ Pa}$	三氯乙醛(吡啶中)	-31	纯单体
甲醛(二氯甲烷中)	30	$0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	丙醛(液)	12.5	0.1%(摩尔分数)
乙醛(液)	-31	纯单体			

丙酮有两个甲基，位阻和诱导效应更大，更难聚合，在高压和低温下，才勉强聚合。此外，应用配位引发剂，丙酮倒可与甲醛进行共聚。

8.5.2 三氧六环（三聚甲醛）的阳离子开环聚合

三氧六环是甲醛的三聚体，易受三氟化硼-水体系 $[\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-]$ 或 H^+A^- 引发，进行阳离子开环聚合，形成聚甲醛。1,3-二氧五环、1,3-二氧七环、1,3-二氧八环也能开环聚合。

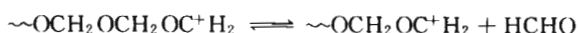
三氧六环的聚合机理有如下特点：引发反应是 H^+A^- 与三氧六环形成氧鎓离子，而后开环转化为碳阳离子；碳阳离子成为增长种，三聚甲醛单体就在 CH_2^+A^- 之间插入增长。



A^- 是反离子 (BF_3OH^-)。上式表明氧鎓离子可转变成共振稳定的碳阳离子:



三聚甲醛开环聚合时, 发现有聚甲醛-甲醛平衡或增长-解聚平衡的现象, 诱导期就相当于产生平衡甲醛的时间。如果预先加入适量甲醛, 则可消除诱导期。



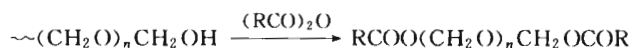
聚合结束, 这种平衡仍然存在。如果排出甲醛, 将使聚甲醛不断解聚。

无水时, 在二氯甲烷中, BF_3 也能引发三聚甲醛聚合, 只是速率较慢。估计三聚甲醛与 BF_3 先形成络合物, 而后转变成两性离子, 引发聚合。

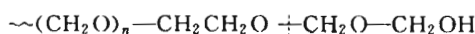


聚甲醛有显著的解聚倾向, 受热时, 往往从末端开始, 作连锁解聚。改进方法有二:

① 乙酰化或醚化封端 加入醋酐, 与端基反应, 使乙酰化封端, 这是防止聚甲醛从端基开始解聚的重要措施。这一类产物称作均聚甲醛。



② 三聚甲醛与少量二氧五环共聚, 在聚甲醛主链中引入 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 链节, 即使聚甲醛受热从端基开始解聚, 也就到此而停止, 阻断解聚。这类产物则称为共聚甲醛。



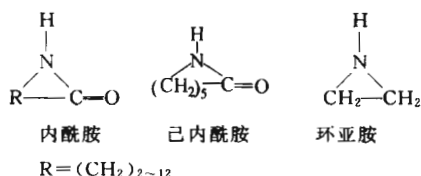
由三聚甲醛合成均聚甲醛或共聚甲醛, 都可以选用溶液聚合法或本体聚合法。

除了环醚和环缩醛之外, 环酯、乙交酯和丙交酯、环酐、环碳酸酯等带羰基的含氧杂环也都能开环聚合, 其聚合物的共同特性是容易生物降解和具有生物相容性, 可望在生物医药中获得应用, 这里从略。

8.6 己内酰胺的阴离子开环聚合

8.6.1 概述

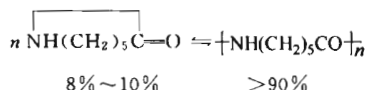
能开环聚合的含氮杂环单体主要有环酰胺 (内酰胺), 如己内酰胺, 其次是环亚胺。



许多内酰胺, 从四元环 (环丙酰胺) 到十二元环以上, 包括五、六元环, 都能开环聚合, 其聚合活性与环的大小有关, 次序大致为: $4 > 5 > 7 > 8, 6$ 。酰胺基团和亚甲基比不同, 聚内酰胺的性能差异很大, 例如聚丙内酰胺类似多肽酶, 聚十二内酰胺接近聚乙烯。

工业上应用得最多的首推己内酰胺, 下面着重介绍其聚合机理。

己内酰胺是七元杂环, 有一定的环张力, 在热力学上, 有开环聚合的倾向, 其最终产物中线形聚合物与环状单体并存, 构成平衡, 其中环状单体占 $8\% \sim 10\%$ 。



己内酰胺可用水、酸或碱来引发开环, 分别按逐步、阳离子和阴离子机理进行聚合。

① 水解聚合 工业上由己内酰胺合成尼龙-6 纤维时, 多采用水作引发剂, 在 250~270℃ 的高温下进行连续聚合, 属于逐步聚合机理。这一点已在第 2 章作了介绍。

② 阳离子聚合 可用质子酸或 Lewis 酸引发聚合, 但有许多副反应, 产物转化率和分子量都不高, 最高分子量可达 1 万~2 万, 工业上较少采用。

③ 阴离子聚合 主要用于模内浇铸 (MC) 技术, 即以碱金属引发己内酰胺成预聚体, 浇铸入模内, 继续聚合成整体铸件, 制备大型机械零部件, 成为工程塑料。

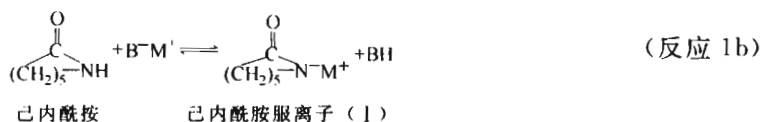
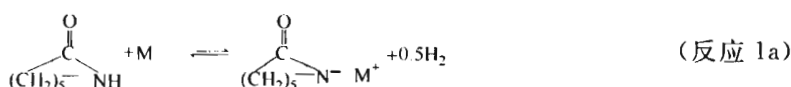
8.6.2 己内酰胺阴离子开环聚合的机理

己内酰胺阴离子开环聚合具有活性聚合的性质, 但引发和增长都有其特殊性。

(1) 链引发

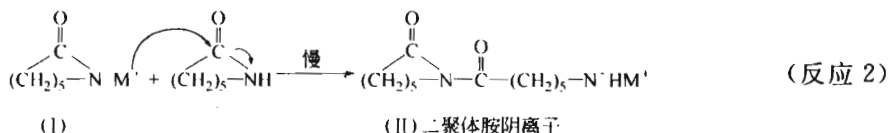
引发由两步反应组成。

① 单体阴离子的形成 己内酰胺与碱金属 (M) 或其衍生物 B^-M^+ (如 NaOH、 CH_3ONa 等) 反应, 形成内酰胺单体阴离子 (I)。



选用氢氧化钠或甲醇钠时, 副产物水或甲醇需在减压下排净, 而后进入真正引发阶段。

② 二聚体阴离子活性种的形成 己内酰胺单体阴离子 (I) 与己内酰胺单体加成 (反应 2), 生成活泼的二聚体阴离子活性种 (II)。

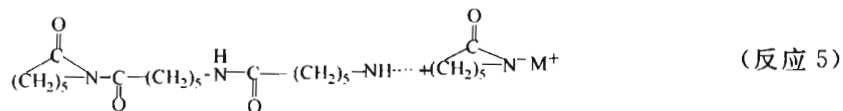
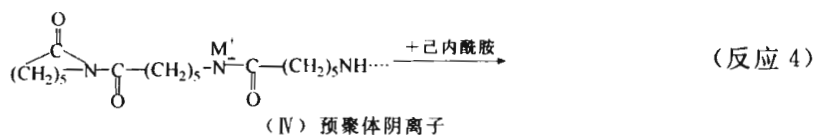
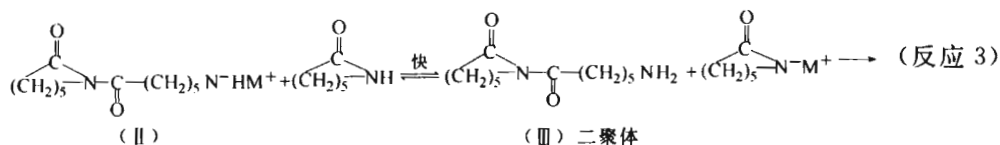


己内酰胺单体阴离子 (I) 与环上羰基双键共轭, 活性较低; 而己内酰胺单体中酰胺键的碳原子缺电子性又不足, 活性也较低。在两者活性都较低的情况下, 反应 2 缓慢, 有诱导期。

(2) 链增长

增长反应比经典的活性阴离子聚合要复杂得多。

反应 2 形成的二聚体阴离子 (II) 无共轭效应, 活性高, 但还不直接引发单体, 而是夺取单体上的质子而链转移, 形成二聚体 (III), 同时再生出内酰胺单体阴离子 (I), 如反应 3。



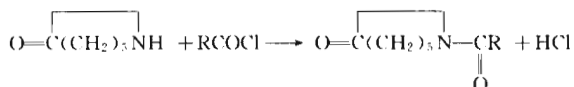
反应 3 的产物二聚体 (Ⅲ) 中环酰胺的氮原子受两侧羰基的双重影响, 使环酰胺键的缺电子性或活性显著增加, 有利于低活性的己内酰胺单体阴离子 (I) 的亲核进攻, 很容易被开环而增长, 如反应 4, 其形式与反应 2 相似, 只是增加一个结构单元, 速率也快得多。

反应 4 的产物与单体进行链转移, 如反应 5, 即酰化后, 又很快地与单体交换质子 (转移), 形成多 1 个结构单元的活泼 *N*-酰化内酰胺, 并再生出内酰胺阴离子 (I), 反应 5 类似反应 3。如此反复, 使链不断增长。

从上述反应看来, 在形式上貌似己内酰胺单体阴离子 (I) 开环后插入活性较强的酰化内酰胺 (Ⅲ) 中, 或认为活性较强的酰化内酰胺 (Ⅲ) 使内酰胺单体阴离子 (I) 开环而增长。但不妨看作低活性的内酰胺单体阴离子 (I) 引发高活性的酰化内酰胺 (Ⅲ) 开环聚合, 更符合聚合机理的一般描述。

己内酰胺阴离子开环聚合的速率与单体浓度并无直接关系, 而决定于活化单体和内酰胺阴离子 (I) 的浓度, 而这两物种的浓度则决定于碱的浓度, 因此速率决定于碱的浓度。

如此看来, 酰化的内酰胺比较活泼, 是聚合的必要物种。如果以酰氯、酸酐、异氰酸酯等酰化剂与己内酰胺反应, 预先形成 *N*-酰化己内酰胺, 而后加到聚合体系中, 则可消除诱导期, 加速反应, 缩短聚合周期。目前工业上生产浇铸尼龙的配方中都加有酰化剂。



8.7 聚硅氧烷

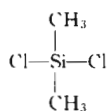
聚硅氧烷俗称有机硅, 是目前半无机高分子中工业化早、发展规模最大的一员。

硅和碳同属于 IV A 族元素, 正常价态为 +4, 但其价电子却在 3d 轨道, 原子半径较大, Si—Si 键能 (约 $125\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 要比 C—C 键能 ($350\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 低得多, 因此硅烷 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) 不稳定, 分子量也不高。但 Si—O 键却很稳定 (约 $370\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 这就成为合成聚硅氧烷的基础。Si—C 键能也不低 ($240\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此可以形成碳化硅, 成为高硬度、耐磨的无机材料。

聚二甲基硅氧烷是聚硅氧烷的代表, 其主链由硅和氧相间而成, 硅上连有 2 个甲基。其起始单体为二甲基二氯硅烷。



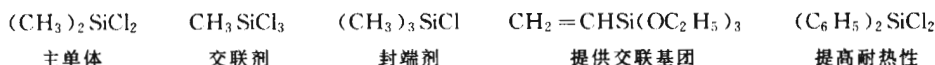
聚二甲基硅氧烷



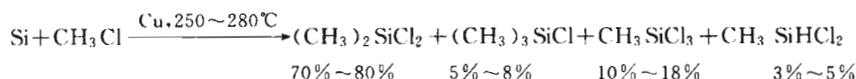
二甲基二氯硅烷

8.7.1 单体

除了二甲基二氯硅烷是有机硅的主单体外, 为了改善交联、封端、耐热、阻燃、相容等性能, 还可以有带乙基、乙烯基、三氟丙基、苯基的许多共单体, 例如:



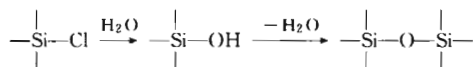
甲基氯硅烷由单质硅与氯甲烷反应而成, 铜为催化剂, 反应温度为 $250\sim 280^\circ\text{C}$, 产物是多种氯硅烷的混合物, 经精馏分离, 可得二甲基二氯硅烷、三甲基一氯硅烷、甲基三氯硅烷等。



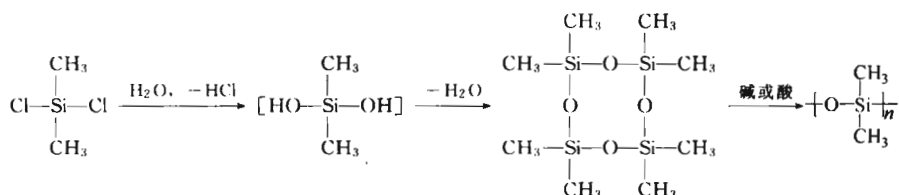
苯基氯硅烷则由氯苯与硅反应而成，只是反应温度较高。

8.7.2 聚合原理

氯硅烷中 Si—Cl 键不稳定，易水解成硅醇，硅醇迅速缩聚成聚硅氧烷，但分子量不高。



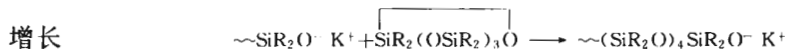
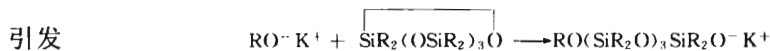
实际上，多将二甲基二氯硅烷水解，预缩聚成八元环四聚体 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 或六元环三聚体，经过精制，再开环聚合成聚硅氧烷。环硅氧烷四聚体为无色油状液体，在 100°C 以上，可由碱或酸开环聚合成油状或冻胶状线形聚硅氧烷，分子量可以高达 2×10^6 ，或25 000重复单元。



八元或六元环硅氧烷开环聚合，热力学上有两个特征：①环张力小， ΔH 接近于零， ΔS 却是正值，熵增就成为聚合的推动力，因为柔性线形聚硅氧烷比环状单体可以有更多的构象。②存在环-线平衡，聚合时线形聚合物与少量环状单体共存；在较高的温度（如 250°C ）下，将解聚成环状齐聚物，三至六聚体（六至十二元环）不等。

在动力学上，硅氧烷的开环聚合属于离子机理，碱或酸均可用作引发剂。

KOH 或 ROK 是环状硅氧烷开环聚合常用的阴离子引发剂，可使硅氧键断裂，形成硅氧阴离子活性种， $-\text{O}^-$ 进攻环中硅原子，环状单体插入 $-\text{O}^- \text{K}^+$ 离子对而增长。



碱引发可合成高分子量聚硅氧烷。需另加 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 作封端剂，控制分子量。封端终止是链转移反应，有如下式：



强质子酸或 Lewis 酸也可使环硅氧烷阳离子开环聚合，活性种则是硅阳离子 $-\text{Si}(\text{R}_2)^+ \text{A}^-$ ，单体插入 $\text{Si}^+ \text{A}^-$ 键而增长，也可能先形成氧鎓离子，而后重排成硅阳离子。酸引发时，聚硅氧烷分子量较低，常用于硅油的合成。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 水解后只有1个羟基，可用来封锁端基。 CH_3SiCl_3 水解后则有3个羟基，可起交联作用。四氯化硅将水解成四羟基的硅酸，会引起深度交联。乙烯基氯硅烷参与共聚，将引入双键侧基，可供交联之需。苯基硅氧烷的苯环可以提高聚硅氧烷的耐热性。

8.7.3 结构性能与应用

聚二甲基硅氧烷的结构特征是氧、硅原子相间，硅原子有2个侧基，氧的键角较大(140°)，侧基间相互作用较小，容易绕 Si—O 单键内旋， $T_g = -130^\circ\text{C}$ ，可以在很宽温度范围($-130 \sim +250^\circ\text{C}$)内保持柔性和高弹性，是高分子中最柔顺的一员。此外，还有耐高温($<180^\circ\text{C}$)、耐化学品、耐氧化、疏水、电绝缘等优点，可以在许多重要领域中应用。

聚硅氧烷的工业产品主要有硅橡胶、硅油和硅树脂三类。高分子量线形聚硅氧烷进一步交联，就成为硅橡胶。低分子线形聚二甲基硅氧烷和环状齐聚物的混合物可用作硅油。有三

官能度存在的聚硅氧烷，俗称硅树脂，可以交联固化，用作涂料。

硅橡胶的交联方法有多种：①过氧化二氯代苯甲酰在 110~150℃ 下分解成自由基，夺取侧甲基上的氢，成亚甲基桥交联；②加少量(0.1%)乙烯基硅氧烷作共单体，引入乙烯基侧基交联点；③加多官能度氯硅烷，如四氯硅烷，用辛酸锡催化，则可室温固化。

硅橡胶的高度柔性同时也是其产生高度渗透性的原因，可用作膜材料。曾有人利用其透氧性，试图用来研制潜水员的人工鳃。利用其惰性、疏水性、抗凝血性，可用于人工心脏瓣膜和有关脏器配件、接触眼镜、药物控制释放制剂以及防水涂层等。

8.7.4 改性

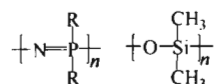
聚硅氧烷可以改性，例如与环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸酯类树脂结合，制备复合涂料；与三氟丙基甲基二氯硅烷共聚，制耐高温的氟硅橡胶，用于宇航。

聚硅氧烷限在 180℃ 以下使用，加热至 250℃，就迅速解聚成环状齐聚物。可以有多种方法使耐热性提高到 300℃ 以上，例如由苯基三氯硅烷 $C_6H_5SiCl_3$ 水解，制备可溶性梯形有机硅，主链中引入芳环或碳硼烷等。

8.8 聚磷氮烯

8.8.1 概述

聚磷氮烯又名聚磷腈，主链由 P、N 交替而成，磷原子上有 2 个侧基，分子量很大。



聚磷氮烯的分子结构与聚硅氧烷类似。氮原子上留有一对孤电子对，可供其他分子配位。氮 p 轨道上的其他电子则与磷 d 轨道上的电子构成 π 键， $P=N$ 键能很大，因而稳定。氮磷键角大，又无侧基，主链内旋自由度很大，因此玻璃化温度很低，柔性大，多数是弹性体。

保持磷氮主链不变，改变侧基，可以合成多种聚磷氮烯，现已制得 700 多种，性能变化范围甚广，从低温弹性体、生物材料、聚合物药物、水凝胶、液晶材料、阻燃纤维直到半导体材料等。

聚磷氮烯弹性体耐油、阻燃、玻璃化温度低，可用作输油管线、垫圈和不燃泡沫橡胶制品。用作生物医药时，在体内可降解成磷酸盐、氨和氨基酸。此外，聚磷氮烯还可用作充电锂电池中的固体离子导体宿主、燃料电池中的质子传导膜以及高折射率光学材料等。

除特殊品种外，聚磷氮烯的缺点是加热至 200~250℃ 以上，将部分解聚成环状齐聚物(主要是三、四聚体)，这是开环聚合的普遍现象。因此，耐热性也受到限制。

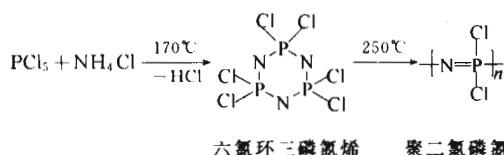
8.8.2 聚磷氮烯的合成方法

制备聚磷氮烯将涉及多种合成高分子的反应，如开环聚合、大分子侧基取代反应、缩聚等。

(1) 开环聚合制备聚二氯磷氮烯中间体

聚二氯磷氮烯是聚磷氮烯系列的中间体，由环状氯磷氮烯开环聚合而成。

五氯化磷与氯化铵反应，可形成环状氯磷氮烯 $(NPCl_2)_n$ ， $n=3\sim6$ 不等，但以环状三聚体为主。该化合物是白色结晶，熔点为 114℃，可溶于有机溶剂，230~300℃ 和减压条件下加热，就聚合成透明聚二氯磷氮烯，其分子量可达 200 万，相当于 15 000 重复单元。



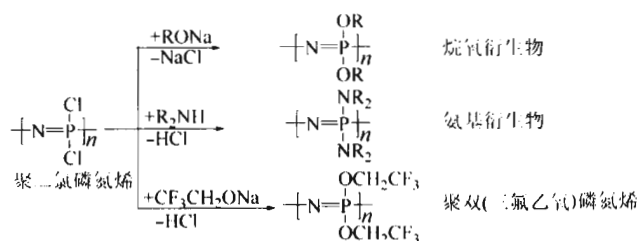
六元环二氯磷氮烯（三聚体）在高温（250℃）下聚合的可能机理是磷—氯键离解成 P^+ 和 Cl^- ，磷阳离子进攻富电的氮原子而引发开环聚合。

聚二氯磷氮烯全部由无机元素构成，是真正的无机高分子，分子链高度柔顺， $T_g = -63^\circ\text{C}$ ，低温高弹行为佳，俗称“无机橡胶”。但 $\text{P}-\text{Cl}$ 键是弱键，长期在空气中存放，易水解成磷酸盐、氨和氯化氢，变成粉末，无法直接使用，只可供作合成聚磷氮烯的中间体。

(2) 卤代磷氮烯经取代反应制备聚磷氮烯系列

聚二氯磷氮烯中的 $\text{P}-\text{Cl}$ （或 $\text{P}-\text{F}$ ）键是弱键，容易与亲核试剂进行取代反应，而主链并不断裂。氯原子被有机基团取代以后，就成为稳定的半无机高分子。

有 250 多种亲核试剂用于取代反应，例如聚二氯磷氮烯与醇钠（如乙醇钠、三氟乙醇钠）或酚钠反应，形成烷氧或芳氧衍生物；与胺类 RNH_2 （如苯胺或丁胺）反应，形成氨基衍生物；与有机金属化合物（如格氏试剂、二烷基镁、有机锂）反应，可引入烷基、芳基。



聚磷氮烯的性能与侧基有关：引入甲氧基或乙氧基，则成为弹性体；引入氟烷氧基、酚氧基或氨基，则成为成膜材料；引入氨基，可增加亲水性。侧基对聚磷氮烯性能的影响见表 8-7。

表 8-7 侧基对聚磷氮烯性能的影响

基 团	性 能	基 团	性 能
OC_2H_5	弹性体	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	水溶性
OCH_2CF_3	疏水微结晶、热塑性	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	水溶性，可生物降解
$\text{OCH}_2\text{CF}_3 + \text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{H}$	弹性体（低 T_g ）	葡萄糖基	水溶性
OC_6H_5	疏水微结晶、热塑性	$\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	可生物降解
$\text{OC}_6\text{H}_5 + \text{OC}_6\text{H}_4\text{R}$	弹性体	$\text{OC}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	过渡金属的络合配体
NHCH_3	水溶性	茂铁基	电极介体聚合物

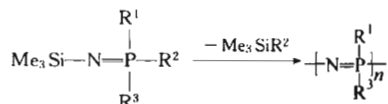
聚合物的结晶性与侧基排布的规整性有关。在同一磷原子上引入两种不同的取代基，例如 2 种烷氧基（ OR 和 OR' ）、烷氧基和二乙基氨基（ $-\text{NEt}_2$ ）、2 种氨基（二乙基氨基和烷基氨基— NHR ）等，破坏了结构的规整性，取代产物都趋向于橡胶。

特别令人感兴趣的是氟乙氧基的引入。引入 2 个氟乙氧基，如 $[\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ ，则成为微结晶的软塑料， T_g 低（ -66°C ），熔点高（ 242°C ），类似聚乙烯，能溶纺、成膜，疏水性能与聚四氟乙烯、聚硅氧烷相当。如果引入 OCH_2CF_3 和 $\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{H}$ 两种基团，则成为特种橡胶，热稳定性、疏水性、耐溶剂、低温弹性均佳，有些甚至优于氟橡胶、硅橡胶。

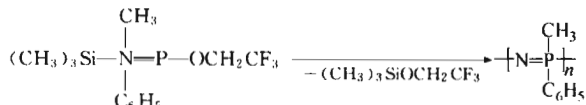
(3) 缩聚

上述开环聚合和侧基取代反应是合成聚磷氮烯的主要方法，但缩聚也是合成聚磷氮烯的

另一途径,单体的通式为 $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_3$, 其中 R 为卤原子或有机基团。缩聚反应式如下:



缩聚曾有三法:高温常规缩聚、中温阴离子聚合和低温阳离子聚合。高温缩聚如:



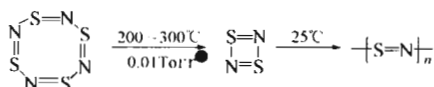
在此基础上,以 Bu_1NF 作引发剂,低温下可按阴离子聚合机理制备聚烷氧磷氮烯。

在溶液中和室温下, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PCl}_3$ 用微量 PCl_5 处理,则按活性阳离子聚合机理,形成聚二氯磷氮烯,其聚合度可由单体/引发剂比来调节,分子量分布窄;也可制备嵌段共聚物。

8.9 聚氮化硫

聚氮化硫 ($[-\text{S}=\text{N}]_n$) 是很出名的合成无机高分子,具有与金属相似的电性能和光学性能,室温下导电性能与汞、铋、镍、铬等金属同数量级。其电导率随温度降低而增加,4.2K 时电导率是 25℃ 时的 200 倍,0.3K 时就变成了超导。

聚氮化硫由八元环氮化硫四聚体经过多步复杂反应而成。氮化硫四聚体由元素硫或 S_2Cl_6 、 SF_4 、 S_2F_{10} 与氨反应而成,呈橘黄色,结晶,熔点为 178℃。环氮化硫四聚体加热至 200~300℃,转变成二聚体;二聚体在 25℃ 下进行固相聚合,则成聚氮化硫。



聚氮化硫可以成膜和成纤,在室温下对空气和水都稳定,但长期放置或加热,将分解成硫、氮和其他产物,因而其应用受到限制。但其导电性为其他导电高分子的研制打开了思路。

习 题

思 考 题

1. 举出不能开环聚合的 3 种六元环。为什么三氧六环却能开环聚合?
2. 环烷烃开环倾向大致为:三、四元环 > 八元环 > 七、五元环,分析其主要原因。
3. 下列单体选用哪一引发体系进行聚合? 写出综合聚合反应式。

单 体	环氧乙烷	丁氧环	乙烯亚胺	八甲基四硅氧烷	三聚甲醛
引发剂	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	CH_3ONa	H_2O

4. 以辛基酚为起始剂,甲醇钾为引发剂,环氧乙烷进行开环聚合,简述其聚合机理。辛基酚用量对聚合速率、聚合度、聚合度分布有何影响?

5. 以甲醇钾为引发剂聚合得到的聚环氧乙烷分子量可以高达 3 万~4 万,但在同样条件下,聚环氧丙烷的分子量却只有 3000~4000,为什么? 说明两者聚合机理有何不同。

● 1Torr=133.322Pa。

6. 丁氧环、四氢呋喃开环聚合时需选用阳离子引发剂，环氧乙烷、环氧丙烷聚合时却多用阴离子引发剂，而丁硫环则既可阳离子聚合，也可阴离子聚合，为什么？

7. 甲醛和三聚甲醛均能聚合成聚甲醛，但实际上多选用三聚甲醛作单体，为什么？在较高的温度下，聚甲醛很容易连锁解聚成甲醛，提高聚甲醛的热稳定性有哪些措施？

8. 己内酰胺可以由中性水和阴、阳离子引发聚合，为什么工业上很少采用阳离子聚合？阴离子开环聚合的机理特征是什么？如何提高单体活性？什么叫乙酰化剂，有何作用？

9. 合成聚硅氧烷时，为什么选用八甲基环硅氧烷作单体，碱作引发剂？如何控制聚硅氧烷的分子量？

10. 聚硅氧烷和聚磷氮烯都是具有低温柔性和高弹性的半无机聚合物，试说明其结构有何相似之处。聚硅氧烷多由分子量和交联来改变品种，较少改动侧基；相反，聚磷氮烯却通过侧基的变换来改变品种，较小调节分子量和交联。试说明原因。

计 算 题

70℃下用甲醇钠引发环氧丙烷聚合，环氧丙烷和甲醇钠的浓度分别为 $0.80\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，有链转移反应，试计算 80% 转化率时聚合物的数均分子量。

9 聚合物的化学反应

前面几章着重介绍低分子单体的聚合反应，本章进一步讨论聚合物的化学反应。

聚合物的化学反应种类很多，范围甚广，文献浩繁，简短篇幅势难作出全面总结。目前聚合物化学反应尚难完全按机理分类，不妨暂按结构和聚合度变化先进行归类，即先大致归纳成基团反应、接枝、嵌段、扩链、交联、降解等几大类。基团反应时聚合度和总体结构变化较小，因此可称为相似转变；许多功能高分子也可归属基团反应，这里只作择要介绍。接枝、嵌段、扩链、交联使聚合度增大，降解使聚合度或分子量变小，这些都将引起聚合度和结构的重大变化。老化往往兼有降解和交联，情况更加复杂。

研究聚合物基团反应的主要目的是利用价廉的聚合物进行改性，提高性能和引入功能，制备新的聚合物，扩大应用范围。例如，将天然的纤维素转变成醋酸纤维素，将合成的聚酯醋酸乙酯转变成聚乙烯醇，合成接枝和嵌段共聚物，橡胶交联以提高弹性等。

9.1 聚合物化学反应的特征

低分子有机化合物有许多反应，如氢化、卤化、硝化、磺化、醚化、酯化、水解、醇解、加成等，聚合物也可以有类似的基团反应。

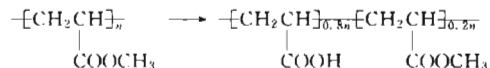
乙烯基聚合物往往带有侧基，如烷基、苯基、卤素、羧基、酯基等，二烯烃聚合物主链上留有双键，这些基团都可进行相应反应，可以概括成加成、取代、消去、成环等多种类型。

缩聚物主链中有特征基团，如醚键、酯键、酰胺键等，可以进行水解、醇解、氨解等，这部分已经在逐步聚合的逆反应中提及，将在降解一节作进一步介绍。

9.1.1 大分子基团的活性

聚合物和低分子同系物可以进行相似的基团反应，例如纤维素和乙醇中的羟基都可以酯化，聚乙烯和己烷都可以氯化等；但对产率或转化率的表述和基团活性却存在着差异。

在聚合物化学反应中，不宜用分子计而应该以基团计来表述产率或转化率。例如丙酸甲酯水解：可得 80% 纯丙酸，残留 20% 丙酸甲酯尚未转化，水解的转化率为 80%（以分子计）。聚丙烯酸甲酯也可以进行类似的水解反应，可转变成含 80% 丙烯酸单元和 20% 丙烯酸甲酯单元的无规共聚物，两种单元无法分离，因此应该以“基团”的转化程度（80%）来表述。



从单个基团比较，聚合物的反应活性似应与同类低分子相同，例如前几章处理聚合动力学时所采用的“等活性”概念。但更多场合，聚合物中的基团活性、反应速率和最高转化程度一般都低于同系低分子物，少数也有增加的情况。主要原因是基团所处的宏观环境（物理因素）和微观环境（化学因素）不同所引起的。

9.1.2 物理因素对基团活性的影响

聚合物与低分子药剂进行化学反应，首先要求基团处于分子级的接触，结晶、相态、溶

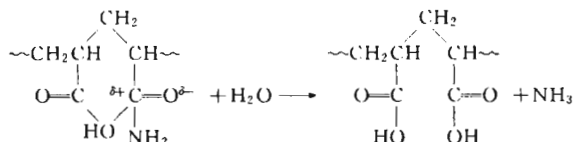
对于高结晶度聚合物, 药剂很难渗透入晶区, 反应多局限于表面或非晶区。玻璃态聚合物的链段被冻结, 也不利于低分子试剂的扩散和反应。反应之前, 最好使这些固态聚合物先溶解或溶胀。即使处在溶解或溶胀状态反应, 也要注意反应产物溶解度的变化。

影响聚合物反应的化学因素有几率效应和邻近基团效应。

$$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{Zn}} \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH}-\text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

体积较大基团的位阻效应一般将使聚合物化学反应活性降低, 基团转化程度受限。

例如以酸作催化剂，聚丙烯酰胺可以水解成聚丙烯酸，其初期水解速率与丙烯酰胺的水解速率相同。但反应进行之后，水解速率自动加速到几千倍。因为水解所形成的羧基—COOH与邻近酰胺基中的羰基 C=O 静电相吸，形成过渡六元环，有利于酰胺基中氨基—NH₂的脱除而迅速水解。

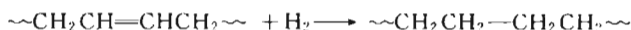

$$\begin{array}{ccccc} \sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}^-}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} \sim & \xrightarrow{-\text{RO}^-} & \sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} \sim & \xrightarrow{+\text{OH}^-} & \sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}^-}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} \sim \\ & & \text{O} & & \text{OH} \end{array}$$

9.2 聚合物的基团反应

与烯烃的加成反应相似，二烯类橡胶分子中含有双键，也可以进行加成反应，如加氢、氯化和氢氯化，从而引入原子或基团。

(1) 加氢反应

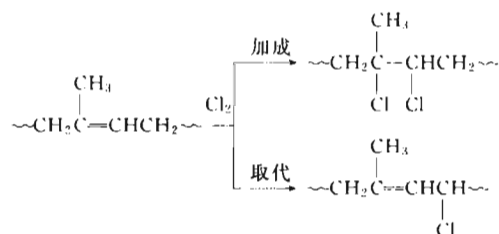
顺丁橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段热塑性弹性体)等都是以二烯烃为基础的橡胶,大分子链中留有双键,易氧化和老化。但经加氢成饱和橡胶后,玻璃化温度和结晶度均有改变,可提高耐候性,部分氢化的橡胶可用作电缆涂层。二烯类橡胶的加氢就成为重要的研究方向。加氢的关键是寻找加氢催化剂(镍或贵金属类),并且要关注与氢扩散传递相关的化工问题,因为气体扩散可能成为控制步骤。



(2) 氯化 and 氢氯化

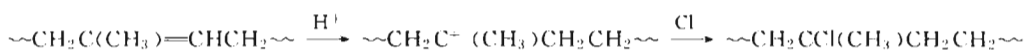
聚丁二烯的氯化与加氢反应相似,比较简单。天然橡胶氯化则比较复杂。

天然橡胶的氯化可在四氯化碳或氯仿溶液中在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下进行,产物含氯量可高达 65%(相当于每一重复单元含有 3.5 个氯原子),除在双键上加成外,还可能在烯丙基位置取代和环化,甚至交联。



氯化橡胶不透水,耐无机酸、碱和大部分化学品,可用作防腐涂料和粘合剂,如混凝土涂层。氯化天然橡胶能溶于四氯化碳,氯化丁苯橡胶却不溶,但两者都能溶于苯和氯仿中。

天然橡胶还可以在苯或氯代烃溶液中与氯化氢进行亲电加成反应。按 Markownikoff 规则,氯加在三级碳原子上。



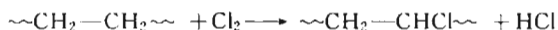
碳阳离子中间体也可能环化。氢氯化橡胶对水汽的阻透性好,除碱、氧化酸外,耐许多化学品的水溶液,可用作食品、精密仪器的包装薄膜。

9.2.2 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化

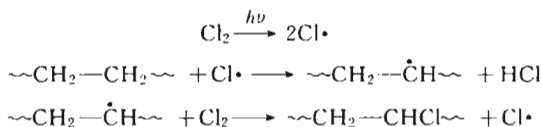
聚烯烃的氯化是取代反应,属于比较简单的高分子基团反应。

(1) 聚乙烯的氯化 and 氯磺化

聚乙烯与烷烃相似,耐酸、耐碱,化学惰性,但易燃。在适当温度下或经紫外光照射,聚乙烯容易被氯化,形成氯化聚乙烯(CPE),释放出氯化氢。总反应式可简示如下;



氯化反应属于自由基连锁机理。氯气吸收光量子后,均裂成氯自由基。氯自由基向聚乙烯转移成链自由基和氯化氢。链自由基与氯反应,形成氯化聚乙烯(CPE)和氯自由基。如此循环,连锁进行下去。

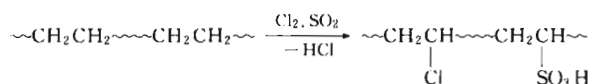


高密度聚乙烯多选作氯化的原料,高分子量聚乙烯氯化后可形成韧性的弹性体,低分子

量聚乙烯的氯化产物则容易加工。CPE 的氯含量可以调节在 10%~70%(质量分数) 范围内。氯化后, 可燃性降低, 溶解度有增有减, 视氯含量而定。氯含量低时, 性能与聚乙烯相近, 但含 30%~40%Cl 的 CPE 却是弹性体, 阻燃, 可用作聚氯乙烯抗冲改性剂; 氯含量 > 40%, 则刚性增加, 变硬。

工业上聚乙烯的氯化有两种方法: ①溶液法。以四氯化碳作溶剂, 在回流温度(如 95~130℃) 和加压条件下进行氯化, 产物含 15% 氯时, 就开始溶于溶剂, 可以适当降低温度继续反应, 产物中氯原子分布比较均匀。②悬浮法。以水作介质, 氯化温度较低(如 65℃), 氯化多在表面进行, 氯含量可到 40%。适当提高温度(如 75℃), 氯含量还可提高, 但需克服粘接问题。悬浮法产品中的氯原子分布不均匀。

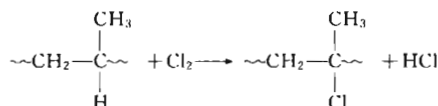
聚乙烯还可以进行氯磺化。聚乙烯的四氯化碳悬浮液与氯、二氧化硫的吡啶溶液进行反应, 则形成氯磺化聚乙烯, 含 26%~29%Cl 和 1.2%~1.7%S, 相当于 3~4 单元有 1 个氯原子, 40~50 单元有 1 个磺酰氯基团(—SO₂Cl)。



氯的取代破坏了聚乙烯的原有结晶结构, 成为弹性体, -50℃ 时仍保持有柔性。少量磺酰氯基团即可供金属氧化物(氧化铅或氧化锰) 交联, 也可由硫和二苯基胍[(C₆H₅N)₂C : NH] 来交联。氯磺化聚乙烯弹性体耐化学药品、耐氧化, 在较高温度下仍能保持较好的机械强度, 可用于特殊场合的填料和软管, 也可以用作涂层。

(2) 聚丙烯的氯化

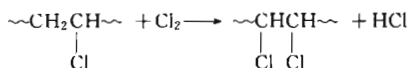
聚丙烯含有叔氢原子, 更容易被氯原子所取代。聚丙烯经氯化, 结晶度降低, 并可降解, 力学性能变差。但氯原子的引入, 增加了极性和粘接力, 可用作聚丙烯的附着力促进剂。



常用的氯化聚丙烯含有 30%~40%(质量分数)Cl, 软化点为 60~90℃, 溶解度参数 δ 为 18.5~19.0 J^{1/2}·cm^{-3/2}, 能溶于弱极性溶剂, 如氯仿, 不溶于强极性的甲醇(δ = 29.21 J^{1/2}·cm^{-3/2}) 和非极性的正己烷(δ = 14.94 J^{1/2}·cm^{-3/2})。

(3) 聚氯乙烯的氯化

聚氯乙烯的氯化可以水作介质在悬浮状态下于 50℃ 进行, 亚甲基氢被取代。

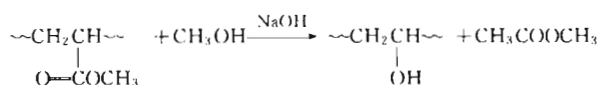


聚氯乙烯是通用塑料, 但其热变形温度低, 约 80℃。经氯化, 使氯含量从原来的 56.8% 提高到 62%~68%, 耐热性可提高 10~40℃, 溶解性、耐候性、耐腐蚀性、阻燃性等性能也相应改善, 因此氯化聚氯乙烯可用于热水管、涂料、化工设备等方面。

9.2.3 聚醋酸乙烯酯的醇解

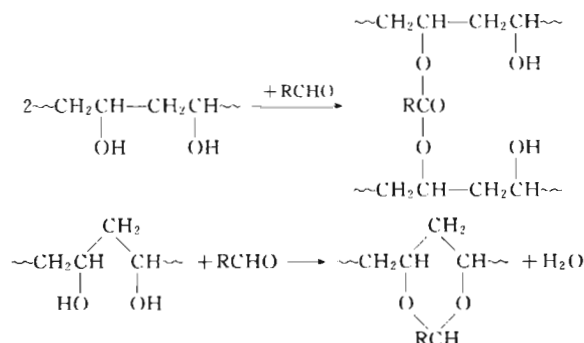
聚乙烯醇是维尼纶纤维的原料, 也可用作粘接剂和分散剂。乙烯醇不稳定, 无法游离存在, 将迅速异构化为乙醛。因此聚乙烯醇只能由聚醋酸乙烯酯经醇解(水解) 来制备。

在酸或碱的催化下, 聚醋酸乙烯酯可用甲醇醇解成聚乙烯醇, 即醋酸根被羟基所取代。碱催化效率较高, 副反应少, 用得较广。醇解前后聚合度几乎不变, 是典型的相似转变。



在醇解过程中，并非全部醋酸根都转变成羟基，转变的摩尔分数(%)称作醇解度(DH)。产物的水溶性与醇解度有关。纤维用聚乙烯醇要求 $\text{DH} > 99\%$ ；用作氯乙烯悬浮聚合分散剂则要求 $\text{DH} = 80\%$ ，这两者都能溶于水； $\text{DH} < 50\%$ ，则成为油溶性分散剂。

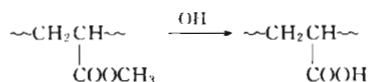
聚乙烯醇配成热水溶液，经纺丝、拉伸，即成部分结晶的纤维。晶区虽不溶于热水，但无定形区却亲水，能溶胀。因此尚需以酸作催化剂，进一步与醛（一般用甲醛）反应，使缩醛化。分子间缩醛，形成交联；分子内缩醛，将形成六元环。由于几率效应，缩醛化并不完全，尚有孤立羟基存在。但适当缩醛化后，就足以降低其亲水性。因此维尼纶纤维的生产过程往往由聚醋酸乙烯酯的醇解、聚乙烯醇的纺丝拉伸、缩醛等工序组成。



聚乙烯醇缩甲醛或缩丁醛可用作安全玻璃夹层的粘接剂(0.3~0.5mm)以及电绝缘膜和涂料。

9.2.4 聚丙烯酸酯类的基团反应

与丙烯腈、丙烯酰胺的水解相似，聚丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺经水解，最终均能形成聚丙烯酸。

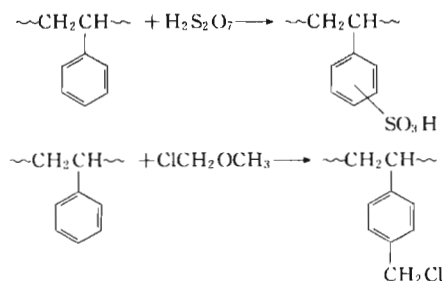


聚丙烯酸或部分水解的聚丙烯酰胺可用于锅炉水的防垢和水处理的絮凝剂，水中有铝离子时，聚丙烯酸成絮状，与杂质一起沉降除去。

9.2.5 苯环侧基的取代反应

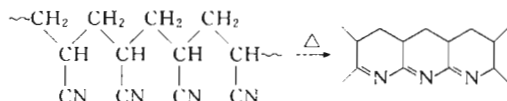
聚苯乙烯中的苯环可以进行系列取代反应，如烷基化、氯化、磺化、氯甲基化、硝化等。

苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物是离子交换树脂的母体，与发烟硫酸反应，可以在苯环上引入磺酸根基团，即成阳离子交换树脂；与氯代二甲基醚反应，则可引入氯甲基，进一步引入季铵基团，即成阴离子交换树脂。在氯甲基化交联聚苯乙烯中还可以引入其他基团。



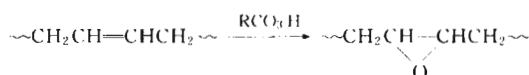
9.2.6 环化反应

有多种反应可在大分子链中引入环状结构，例如前面已经提及的聚氯乙烯与锌粉共热、聚乙烯醇缩醛等的环化。环的引入，使聚合物刚性增加，耐热性提高。有些聚合物，如聚丙烯腈或粘胶纤维，经热解后，还可能环化成梯形结构，甚至稠环结构，制备碳纤维。



由聚丙烯腈制碳纤维大约分成三段：先在 200~300℃ 预氧化，继在 800~1900℃ 碳化，最后在 2500℃ 石墨化，析出其他所有元素，形成碳纤维。粘胶纤维也可用来制备碳纤维。碳纤维是高强度、高模量、耐高温的石墨态纤维，与合成树脂复合后，成为高性能复合材料，可用于宇航和特殊场合。

聚二烯烃的环氧化是另一类成环反应，其目的是引入可继续反应（如交联）的基团。环氧化可以采用过乙酸或过氧化氢作氧化剂。环氧化聚丁二烯容易与水、醇、酞、胺反应。



环氧化聚二烯烃经交联，可用作涂料和增强塑料。环氧程度为 33% 的天然橡胶可增加聚乙烯与炭黑的相容性，三者按 18:80:2 质量比混合，可用来制备填充型导电聚合物。

9.2.7 纤维素的化学改性

纤维素广泛分布在木材（约含 50% 纤维素）和棉花（约含 96% 纤维素）中。天然纤维素的质均聚合度可达 10 000~18 000，其重复单元由 2 个 D-葡萄糖结构单元 $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ 按 β -1, 4-键接而成。每一葡萄糖结构单元有 3 个羟基，都可参与酯化、醚化等反应，形成许多衍生物，如粘胶纤维和铜氨纤维，硝化纤维素和醋酸纤维素等酯类，甲基纤维素和羟丙基纤维素等醚类。

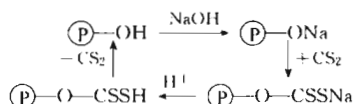
纤维素分子间有强的氢键，结晶度高（60%~80%），高温下只分解而不熔融，不溶于一般溶剂中，却可被适当浓度的氢氧化钠溶液（约 18%）、硫酸、醋酸所溶胀。因此纤维素在参与化学反应前，需预先溶胀，以便化学药剂的渗透。

(1) 再生纤维素——粘胶纤维和铜氨纤维

制备再生纤维素一般使用价廉的木浆和棉短绒为原料，经溶胀溶解和化学反应，再水解沉析凝固而成。与原始纤维素相比，再生纤维素的结构发生了变化：一是因纤维素溶胀过程中的降解，分子量有所降低；二是结晶度显著降低。

纤维素经碱溶胀，继用二硫化碳处理而成的再生纤维素称作粘胶纤维；用氧化铜的氨溶液溶胀，继用酸或碱处理而成的再生纤维素则称作铜氨纤维。

① 粘胶纤维 从纤维素制备粘胶纤维的原理大致如下：用碱液处理纤维素 ($\text{P}-\text{OH}$)，使之溶胀并转变成碱纤维素 ($\text{P}-\text{ONa}$)，继与二硫化碳反应成可溶性的黄（原）酸钠 ($\text{P}-\text{O}-\text{CSSNa}$) 胶液，经纺丝拉伸凝固，用酸水解成纤维素黄（原）酸 ($\text{P}-\text{O}-\text{CSSH}$)，同时脱二硫化碳，再生出纤维素，图示如下。



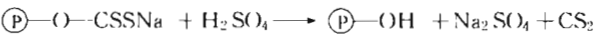
详细生产过程尚需经历众多工序。室温下，用 18%~20% 氢氧化钠处理棉短绒或木浆，

使之溶胀、反应成碱纤维素。小部分（约 10%）氢氧化钠与纤维素中的羟基反应成醇钠，而大部分则吸附在碱纤维素上。将多余碱液从纤维素浆粕中挤出，室温下放置熟化，使氧化降解，例如 30℃ 熟化 2~3 天，可将原来的聚合度 700 降至 300。

在 25~30℃ 下，用二硫化碳对碱纤维素进行黄化处理，形成纤维素黄酸钠粘胶，每 3 个羟基只要平均有 0.4~0.5 个黄酸，就足以使纤维素溶解。黄酸钠类似羧酸钠，不稳定，与酸反应，就脱出二硫化碳。

上述形成的黄酸钠在室温下熟化，使部分黄酸盐水解成羟基，以增加粘度，成为易凝固的纺前粘胶液。一般粘胶液含有 27% 纤维素，14% NaOH，8% CS₂，51% 水。

将粘胶液纺成丝或制成薄膜，入 35~40℃ 酸浴（7%~12% H₂SO₄，16%~23% Na₂SO₄，1%~6% 硫酸锌）凝固和水解，再生成纤维素和二硫化碳。水解是黄酸化的逆反应，不稳定的纤维素黄酸钠就分解再生成不溶的纤维素，经拉伸取向增强，即成为粘胶纤维或玻璃纸。



所产生的大量二硫化碳应尽量回收循环使用，并解决尾气对大气的污染问题。

② 铜氨纤维 利用纤维素能在铜氨溶液 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + [\text{OH}]_2^{2-}$ 中溶解以及在酸中凝固的性质，也可以制备再生纤维素。将纤维素溶于铜氨溶液（25% 氨水、40% 硫酸铜、8% NaOH）中，搅拌，利用空气中的氧气使该纺丝清液适当降解，降低聚合度，再经纺丝拉伸，在 7% 硫酸浴中凝固，洗去残留铜和氨，即得铜氨人造丝。玻璃纸的制法也相似，只是浆液浓度较大而已。

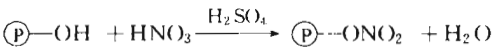
铜氨法比较简单，但铜和氨的成本较高，虽然 95% 的铜和 80% 的氨可以回收。

(2) 纤维素的酯化

纤维素中的羟基可以进行多种化学反应，产生许多衍生物，例如酯类、醚类乃至接枝共聚物和交联产物等。

纤维素酯类包括硝酸酯、醋酸酯、丙酸酯、丁酸酯以及混合酯等。硝化纤维素是较早研究成功的改性天然高分子（1868 年），醋酸纤维素继后。

① 硝化纤维素 硝化纤维素是由纤维素在 25~40℃ 经硝酸和浓硫酸的混合酸硝化而成的酯类。浓硫酸起着使纤维素溶胀和吸水的双重作用，硝酸则参与酯化反应。



并非 3 个羟基都能全部酯化，每单元中被取代的羟基数定义为取代度（DS），工业上则以含氮量（质量分数）来表示硝化度。理论上硝化纤维素的最高硝化度为 14.4%（DS=3），实际上则低于此值，硝化纤维素的取代度或硝化度可以由硝酸的浓度来调节。混合酸的最高比例为：H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O = 6 : 2 : 1。

不同取代度的硝化纤维应用于不同场合，高氮硝化纤维素（12.5%~13.6%）用作火药，低氮（10.0%~12.5%）硝化纤维素可用作塑料、片基薄膜和涂料，见表 9-1。

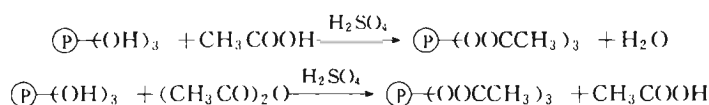
表 9-1 硝化纤维的取代度和用途

氮含量	取代度	用途	氮含量	取代度	用途
14.4	3	理论	10.6~12.4	2.25~2.6	硝化漆
12.6~13.4	2.7~2.9	火药	10.6~11.2	2.25~2.4	赛璐珞
11.8~12.4	2.5~2.6	胶卷			

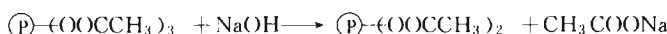
供赛璐珞用的硝化纤维素，在硝化之后含有 40%~50% 水分，用酒精排水，经离心或压榨挤出水分，仍含有 30%~45% “湿度”，但其中 80% 是酒精，20% 是水。再与 20%~30% 樟脑（增塑剂）共混，经辊练或捏合，将酒精降至 12%~18%。在 80~90℃ 和 50~300 N·cm⁻² 下压成块，切割成棒、管、板等半成品，再加工成塑料制品。但是硝化纤维素的最主要用途还是涂料，其聚合度约 200，取代度约 2.0。

硝化纤维素易燃，加工费用高，已被醋酸纤维素所取代。

② 醋酸纤维素 醋酸纤维素是以硫酸为催化剂经冰醋酸或醋酐乙酰化而成的酯类。硫酸和醋酐还有脱水作用。



经上述反应，纤维素直接酯化成三醋酸纤维素（实际上 DS=2.8）。部分乙酰化纤维素只能由三醋酸纤维素部分皂化（水解）而成。



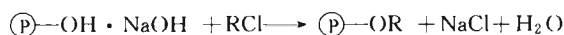
虽然三醋酸纤维素溶于氯仿或二氯甲烷和乙醇的混合物中，也可直接制成薄膜或模塑制品，但使用得更多的醋酸纤维素是 2.2~2.8 取代度的品种，可用作塑料、纤维、薄膜、涂料等。因其强度和透明，可用来制作录音带、胶卷、片基、玩具、眼镜架、电器零部件等。

纤维素的醋酸-丙酸混合酯和醋酸（29%~6%）-丁酸（17%~48%）混合酯具有更好的溶解性能、抗冲性能和尺寸稳定性，耐水，容易加工，可用作模塑粉、动画片基、涂料和包装材料。

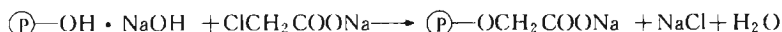
（3）纤维素的醚化

纤维素醚类品种很多，如甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素等。其中乙基纤维素为油溶性，可用作织物浆料、涂料和注塑料，其他为水溶性。甲基纤维素可用作食品增稠剂，以及粘接剂、墨水、织物处理剂的组分。羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素可用作粘接剂、织物处理剂和乳化剂。羟丙基甲基纤维素用作悬浮聚合的分散剂。

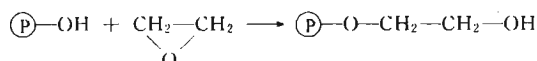
制备纤维素醚类时，首先需用碱液使纤维素溶胀，然后由碱纤维素与氯甲烷、氯乙烷等氯代烷（RCl）反应，就形成甲基纤维素或乙基纤维素。所引入的烷氧基减弱了纤维素分子间的氢键，增加了水溶性。取代度增加过多，又会使溶解度降低。



羧甲基纤维素由碱纤维素与氯代醋酸（ClCH₂COOH）反应而成，取代度为 0.5~0.8 的品种主要用作织物处理剂和洗涤剂，高取代度品种则用作增稠剂和钻井泥浆添加剂。



羟乙基纤维素或羟丙基甲基纤维素则由纤维素与环氧乙烷或环氧丙烷反应而成。羟乙基纤维素可用作水溶性整理剂和锅炉水的去垢剂。



可以想见，合成羟丙基甲基纤维素时，需用环氧丙烷和氯甲烷的混合醚化剂。

9.3 反应功能高分子

9.3.1 概述

在很长一段时期内，高分子化学主要围绕结构材料的目标开展研究工作。合成树脂和塑

料、合成纤维、合成橡胶，即所谓三大合成材料，多用作结构材料。

近几十年来，功能高分子发展迅速，涉及面广。功能高分子除了力学性能外，更需要特殊基团和结构，显示特殊功能，包括化学功能（如反应）、物化功能（如吸附）、物理功能（如导电）等。除高分子和有机化学基础外，还要与材料、光、电、医药、生物诸学科交叉。

功能高分子种类繁多，比较零散，暂按应用功能归成下列几类：

- ① 反应功能高分子，如高分子试剂、高分子药物、高分子催化剂、固定化酶等。
- ② 分离功能高分子，如吸附树脂、吸油树脂、吸水树脂、离子交换树脂、螯合树脂等。
- ③ 膜用高分子，如分离膜、缓释膜等。
- ④ 电功能高分子，如导电、光致导电、压电等高分子。
- ⑤ 光功能高分子，如光固化涂料、光致抗蚀剂，光致变色、光能转换等高分子。
- ⑥ 液晶高分子。

人们希望尽可能将高分子的应用功能与组成结构密切联系起来。

多数功能高分子由特殊基团和高分子骨架两部分组成，基团和/或骨架对功能均可能有贡献，有多种组合，视种类而异。

根据功能高分子由骨架和基团组成的特征，其合成方法可以归纳成高分子功能化和功能基团高分子化两大类。

① 高分子功能化 主要是在高分子骨架（母体）上键接上功能基团，这一方法可以归属于聚合物化学反应。交联聚苯乙烯常选作母体，因为苯环容易接上各种基团。母体除对基团有要求外，颗粒形态也很重要。

② 功能基团高分子化 主要由功能单体聚合而成，丙烯酸聚合成聚丙烯酸就是例子。

这两类合成方法遵循聚合物化学反应和聚合反应的一般规律，可以参考前八章作基础。

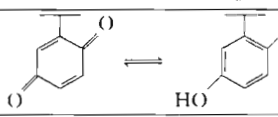
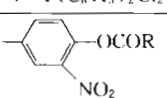
功能高分子种类繁多，本节只择要简介反应功能高分子的基本概念。

反应功能高分子主要包括高分子试剂和高分子催化剂两大类。高分子药物可以归入高分子试剂，离子交换树脂兼有试剂和催化功能，而固定化酶则类似于高分子催化剂。

9.3.2 高分子试剂

高分子试剂是键接有反应基团的高分子，其品种可以与低分子试剂相对应。现从每一类反应中选择一种高分子试剂作代表，将其母体、反应基团和有关反应示例如表9-2。表中所列

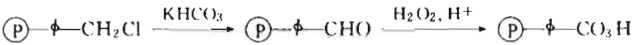
表 9-2 高分子试剂（ ϕ 表示苯环）

高分子试剂	母 体	功能基团	反 应
氧化剂	聚苯乙烯	$-\phi-COOOH$	使烯烃环氧化
还原剂	聚苯乙烯	$-\phi-Sn(n-Bu)_2$	将醛、酮等羰基还原成醇
氧化还原树脂	乙烯基聚合物		兼有氧化还原可逆反应特性
卤化剂	聚苯乙烯	$-\phi-P(C_6H_5)_2Cl_2$	将羟基或羧基转变成氯代或酰氯
酰化剂	聚苯乙烯		可使胺类转变成酰胺，R 为氨基酸衍生物时，则为肽的合成
烷基化剂	聚苯乙烯	$-\phi-SCH_2Li^+$	与碘代烷反应，增长碳链
亲核合成试剂	聚苯乙烯	$-\phi-CH_2N^+(CH_3)_3(CN^-)$	卤烷被氰基的亲核取代
Wittig 反应试剂	聚苯乙烯	$-\phi-P^+(C_6H_5)_2CH_2RCl^-$	$R'C=O$ 经 Wittig 反应，转化为 $R'_2C=CHR$

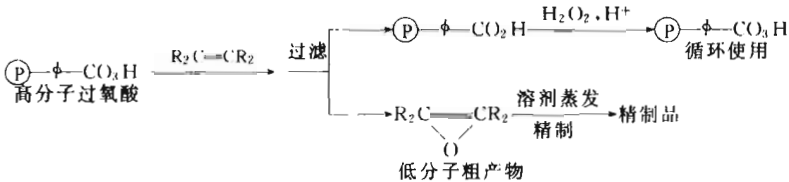
高分子试剂的聚苯乙烯母体代表苯乙烯-二乙烯基苯共聚物及其衍生物。

与低分子试剂相比，高分子试剂有许多优点：不溶，稳定；对反应的选择性高；可就地再生重复使用；生成物容易分离提纯。现以高分子过氧酸的制备和应用为例简介如下。

在二甲基亚砷溶液中，用碳酸氢钾处理氯甲基化交联聚苯乙烯 ($\text{P}-\phi-\text{CH}_2\text{Cl}$)，先转变成醛，进一步用过氧化氢氧化成高分子过氧酸。



在适当溶剂中，烯烃可用高分子过氧酸氧化成环氧化合物，流程示意如下。



高分子过氧酸被烯烃还原成高分子酸，过滤，使环氧化合物粗产物与高分子酸分离。蒸出粗产物中的溶剂，经纯化，即成环氧化合物精制品。高分子酸则可用过氧化氢再氧化成过氧酸，循环使用。高分子过氧酸比臭氧、过氧化氢安全。

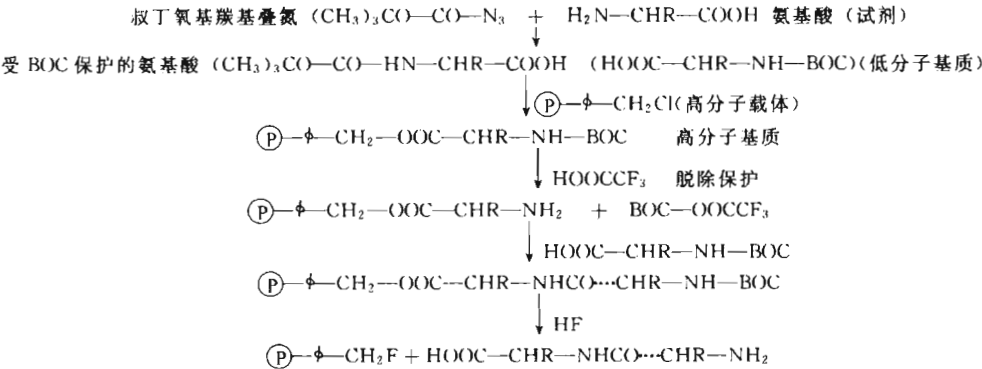
其他高分子试剂的反应过程也类似。

高分子药物属于高分子试剂范围，只是在人体内进行反应。大部分药物是小分子，只有少数才是高分子，即药理活性基团连同大分子整体一起才显示药效。缓释放或控制释放药剂多数是将低分子药物高分子化，处理方法有化学结合和物理隔离两类，物理隔离又有外包膜和微胶囊诸法。农药、除莠剂、杀虫剂等也可能配制成缓释放胶囊制品。

9.3.3 高分子底物和固相合成

蛋白质（肽）经水解，可制得多种氨基酸，可见蛋白质是多种氨基酸的共缩聚物，而且有序排列。但由氨基酸缩聚来人工合成多肽，却是个难题：一是共缩聚时混有许多均聚物；二是共缩聚物结构无序。1963 年，Merrifield 以高分子作底物，以氨基酸为单体，采用基团保护措施，进行固相合成，解决了以上两难题，人工合成多肽成功，因而获得了诺贝尔奖。

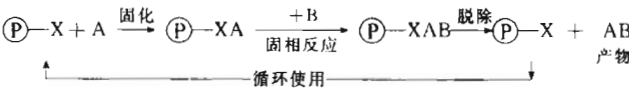
固相合成法常采用氯甲基苯乙烯树脂（氯球 $\text{P}-\phi-\text{CH}_2\text{Cl}$ ）作底物。氨基可用叔丁氧基羰基 $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{C}(\text{O})-]$ ，符号 BOC 来保护。氨基酸与叔丁氧基羰基叠氮化合物反应就形成叔丁氧基羰基保护基。BOC 保护基容易水解，而不损坏肽键。这种受保护的底物特称作低分子底物。低分子底物与氯甲基聚苯乙烯反应，则形成高分子底物。在二氯甲烷溶液中，上述产物用三氟醋酸脱除保护基团，恢复成氨基，以便与另一受保护的氨基酸反应。



为了提高第二氨基酸的活性和反应速率，减少副反应，常加入活化剂。最常用的活化剂

是二环己基二亚胺（DCC）。如此反复共缩聚，就可以合成出复杂的多肽。最后用 HF 使多肽从聚合物底物上分裂出来，洗去未反应的试剂和副产物，经分离精制，就得多肽的精制品。

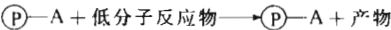
固相合成可简化如下图：



固相合成法已经应用于多肽、低聚核苷酸、寡糖、大环化合物以及光学异构体的合成。

9.3.4 高分子催化剂

高分子催化剂由高分子母体 $\textcircled{\text{P}}$ 和催化基团 A 组成，催化基团不参与反应，只起催化作用；或参与反应后恢复原状。因属液固相催化反应，产物容易分离，催化剂可循环使用。



苯乙烯型阳离子交换树脂可用作酸性催化剂，用于酯化、烯烃的水合、苯酚的烷基化、醇的脱水，以及酯、酰胺、肽、醌类的水解等。带季铵羟基的高分子，则可用作碱性催化剂，用于活性亚甲基化合物与醛、酮的缩合以及酯和酰胺的水解等。其他高分子催化剂见表 9-3。

表 9-3 高分子催化剂（ ϕ 代表苯环）

聚合物载体	催化剂基团	反 应
聚苯乙烯	$-\phi-\text{SO}_3\text{H}$	酸催化反应
聚苯乙烯	$-\phi-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{OH}^-)$	碱催化反应
聚苯乙烯	$-\phi-\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{AlCl}_3$	正己烷的裂解和异构化
二氧化硅	$-\text{P}\phi_2\text{RhCl}(\text{P}\phi_3)_2$	氢化,加氢甲酰化
聚苯乙烯	$-\text{P}\phi_2\text{P}^+\text{Cl}$	
聚(4-乙烯基吡啶)	$-\phi-\text{NCu}(\text{OH})\text{Cl}$	取代酚的氧化聚合
聚苯乙烯	$-\phi-\text{CH}_2-\text{Y}$	光敏反应,如单线氧的产生、有机物的光氧化、环化加成、二聚
聚苯乙烯	$-\phi\text{H}\cdot\text{AlCl}_3$	醚、酯、醛的形成

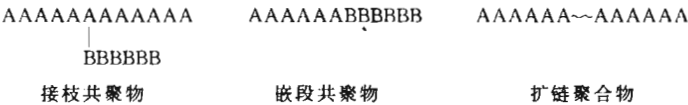
高分子催化剂反应设备类似固定床反应器或色谱柱，将催化剂填装在器内，令液态低分子反应物流过，流出的就是生成物，分离简便，催化剂也容易再生。高分子催化剂另有许多优点，如选择性高、稳定、易储运、低毒、污染少等。

固定化酶可以看作高分子催化剂。酶是分子量中等的水溶性蛋白质，是生化反应的催化剂，具有反应条件温和、活性高、选择性高等优点；但反应后，混在产物中，难以分离回收循环使用，产物也不易精制。如将酶固定在高分子载体上，活性虽有所降低，但可克服以上缺点，具有稳定、不易失活、可以重复使用等优点。

与高分子药物相似，酶的固定化也有化学法和物理法两大类，载体主要是聚合物，也偶用无机物。化学法系将酶共价键接在聚合物载体上；物理法有吸附和包埋两种。固定化酶可以制成颗粒、膜、微胶囊、纤维、导管等形状。

9.4 接枝共聚

接枝、嵌段和扩链反应有点相似，都使聚合度增大。三种聚合物的结构特征区别如下：



接枝共聚物和嵌段共聚物都是多组分体系，还可能多相。通过接枝共聚和嵌段共聚，可

以将亲水的和亲油的、酸性的和碱性的、塑性的和高弹性的以及互不相容的两链段链接在一起，赋予特殊的性能。

接枝聚合物和嵌段聚合物虽然都可称作共聚物，但其合成机理与常规的无规共聚、交替共聚有所不同。自由基、离子、逐步等多种聚合机理几乎都可以产生活性点，活性点在主链上，将进行接枝；活性点处于末端，则形成嵌段共聚物。先介绍接枝共聚。

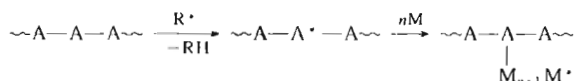
接枝共聚物的性能决定于主链和支链的组成结构和长度以及支链数，这为分子设计指明了道路。本可以按聚合机理依次介绍接枝共聚，但按照接枝点产生方式，分成长出支链（graft from）、嫁接支链（graft onto）、大单体共聚接枝（graft through）三大类，更能显示出接枝的特征。在三大类之下，再考虑产生活性点的机理。

9.4.1 长出支链

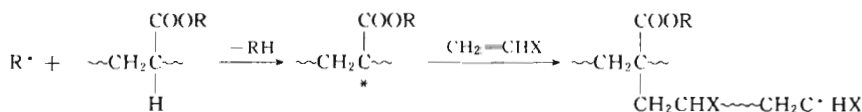
工业上最常用的接枝是应用自由基向大分子（包括乙烯基聚合物和二烯烃聚合物）链转移的原理来长出支链，也可利用侧基反应而长出支链。

(1) 乙烯基聚合物的接枝

高压聚乙烯和聚氯乙烯都有较多的支链，这是自由基向大分子链转移的结果。根据链转移原理，可以在某种聚合物的主链上接上另一单体单元的支链，形成接枝共聚物。要求母体聚合物含有容易被转移的原子，如聚丙烯酸丁酯、乙丙二元胶等乙烯基聚合物中的叔氢。



单体/乙烯基聚合物体系进行自由基聚合时，引发剂所分解的自由基除引发单体聚合成均聚物外，还能向异种聚合物链转移，在主链中间形成活性点，进一步引发单体聚合而长出支链。最后，支链上的自由基终止，形成接枝共聚物。



增长和转移反应相互竞争，产物中均聚物和接枝共聚物共存。链转移反应比增长反应要弱，接枝效率将受到一定的限制，均聚物往往比接枝共聚物多，但这并不妨碍工业应用。

接枝效率的大小与自由基的活性有关，引发剂的选用非常关键。以 PS_t/MMA 体系为例，用过氧化二苯甲酰作引发剂，可以产生相当量的接枝共聚物；用过氧化二叔丁基时，接枝物很少；用偶氮二异丁腈，就很难形成接枝物。因为叔丁基和异丁腈自由基活性较低，不容易链转移。此外，不论采用何种引发剂，PMMA、PS_t 都很难与 VAc 形成接枝共聚物。

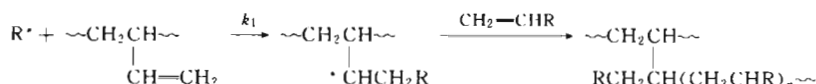
温度对接枝效率也有影响。升高聚合温度，一般使接枝效率提高，因为链转移反应的活化能比增长反应高，温度对链转移反应速率常数的影响比较显著。但在聚丙烯酸丁酯乳液中进行苯乙烯接枝，60~90℃ 范围内，温度对接枝效率的影响甚微。

(2) 二烯烃聚合物的接枝

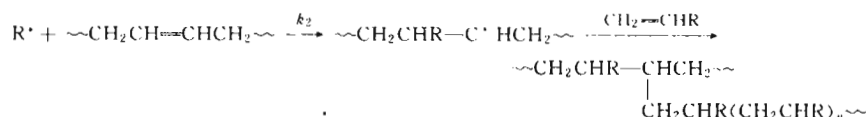
聚丁二烯、丁苯橡胶、天然橡胶等主链中都含有双键，其接枝行为与乙烯基聚合物有些不同，关键是双键和烯丙基氢成为接枝点。现以聚丁二烯/苯乙烯体系进行溶液接枝共聚合成为抗冲聚苯乙烯（HIPS）为例，来说明二烯烃聚合物的链转移接枝原理。

将聚丁二烯和引发剂溶于苯乙烯中，引发剂受热分解成初级自由基，一部分引发苯乙烯聚合成均聚物 PS_t，另一部分与聚丁二烯大分子加成或转移，进行下列三种反应而产生接枝点。

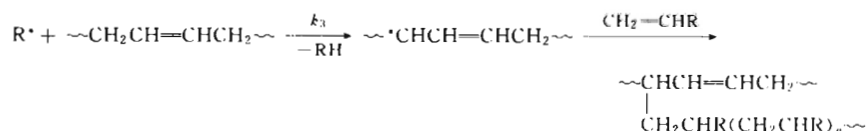
① 初级自由基与乙烯基侧基双键加成



② 初级自由基与聚丁二烯主链中的双键加成



③ 初级自由基夺取烯丙基氢而链转移



上述三反应速率常数大小依次为 $k_1 > k_2 > k_3$ ，可见 1,2-微结构含量高的聚丁二烯有利于接枝，因此低顺丁二烯橡胶（含 30%~40% 1,2-加成结构）优先选作合成抗冲聚苯乙烯的接枝母体。

上述方法合成得到的接枝产物是接枝共聚物 P[B—g—St] 和均聚物 PB、PSt 的混合物，其中 PSt 占 90% 以上，成为连续相；PB 占 7%~8%，以 2~3μm 的粒子分散在 PSt 连续相内。P[B—g—St] 处于 PB、PSt 两相的界面，成为增容剂，从而提高了聚苯乙烯的抗冲性能。

60℃ 下研究天然橡胶/MMA/苯/过氧化二苯甲酰体系的接枝聚合机理时发现，(60±5)% 属于双键加成反应，(40±5)% 则属于夺取烯丙基氢的反应，也说明了 $k_2 > k_3$ 。

链转移接枝法有些缺点：①接枝效率低；②接枝共聚物与均聚物共存；③接枝数、支链长度等结构参数难以定量测定和控制。但该方法简便经济，颇多实际应用，如 St/AN 在聚丁二烯乳胶粒上接枝合成 ABS，广泛用作工程塑料；MMA/St 在聚丁二烯乳胶粒上接枝合成 MBS，MMA 在聚丙烯酸丁酯乳胶粒上接枝合成 ACR，两者均用作透明聚氯乙烯制品的抗冲改性剂；St/AN 在乙丙橡胶上接枝合成 AOS，用作耐候抗冲改性剂等。

(3) 侧基反应长出支链

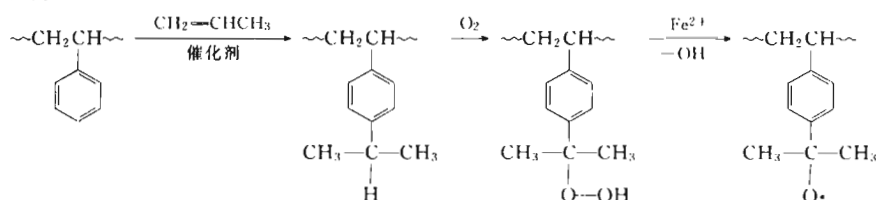
通过侧基反应，产生活性点，引发单体聚合长出支链，形成接枝共聚物。

纤维素、淀粉、聚乙烯醇等都含有侧羟基，具有还原性，可以与 Ce^{4+} 、 Co^{2+} 、 V^{5+} 、 Fe^{3+} 等高价金属化合物构成氧化-还原引发体系，在聚合物侧基上产生自由基活性点，而后进行接枝反应。应用这一原理，由淀粉/ Ce^{4+} /丙烯酸体系可合成高吸水性树脂。

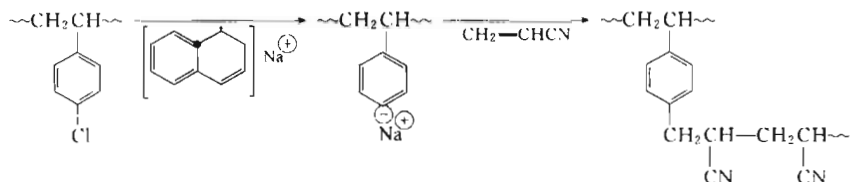


上述反应，自由基在主链上就地产生，而后形成支链，可防止或减弱均聚物的形成。

还有许多侧基反应可用来合成接枝共聚物，尤其是聚苯乙烯类。例如，在聚苯乙烯的苯环上引入异丙基，氧化成氢过氧化物，再分解成自由基，而后引发单体聚合，长出支链，形成接枝共聚物。



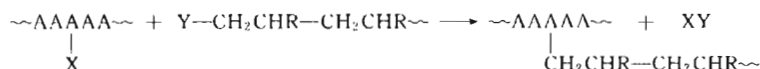
应用阴离子聚合机理，也可在大分子侧基上引入接枝点，如聚苯乙烯接上丙烯腈。



配位阴离子聚合、阳离子聚合、缩聚等都可能用于侧基反应，产生接枝点。

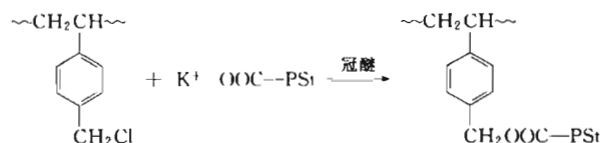
9.4.2 嫁接支链

预先裁制主链和支链，主链中有活性侧基 X，支链中有活性端基 Y，两者反应，就可将支链嫁接到主链上。这类接枝并不一定是链式反应，也可以是缩聚反应。



主链和支链可以预先裁制和表征，因此，这一方法为接枝共聚物的分子设计提供了基础。

离子聚合最宜用于这一方法。带酯基、酐基、苄卤基、吡啶基等亲电侧基的大分子很容易与活性聚合物阴离子偶合，进行嫁接，接枝效率可达 80%~90%。例如活性阴离子聚苯乙烯，一部分氯甲基化，另一部分羧端基化，两者反应，就形成预定结构的接枝共聚物。

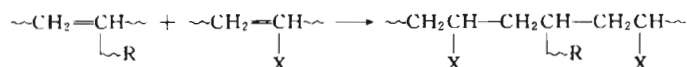


阳离子聚合也可以产生嫁接支链，如活性聚四氢呋喃阳离子可以嫁接到氯羟基化的聚丁二烯上，接枝效率达 52%~89%。同理，也可嫁接到环氧化后的丁基橡胶和环氧化后的乙丙橡胶上。

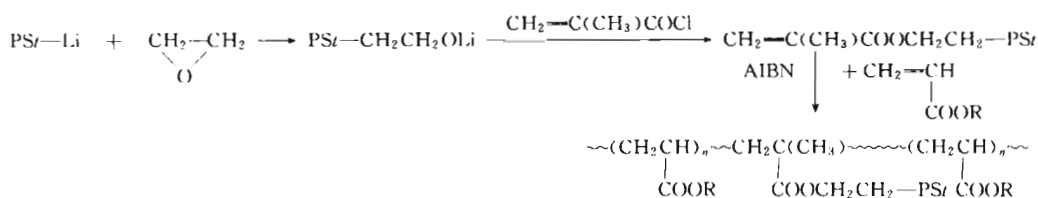
9.4.3 大单体共聚接枝

大单体与普通乙烯基单体共聚，包括自由基共聚和离子共聚，可以形成接枝共聚物。

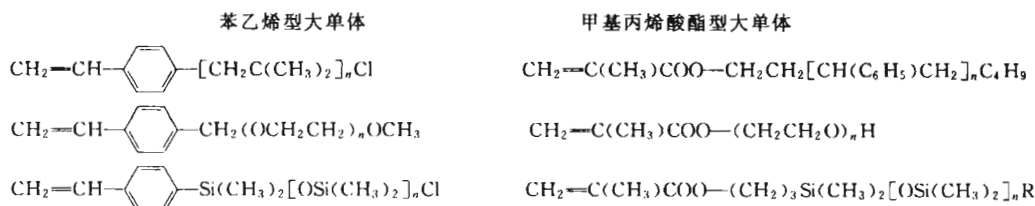
大单体多半是带有双键端基的齐聚物，或看作带有较长侧基的乙烯基单体，与普通乙烯基单体共聚后，大单体的长侧基成为支链，而乙烯基单体就成为主链。这一方法可避免链转移法的效率低和混有均聚物的缺点。



大单体一般由活性阴离子聚合制得，活性聚合可以控制链长、链长分布和端基，这一特点有利于分子设计、裁制预定接枝共聚物。如果大单体上的取代基不是很长，与普通乙烯基单体共聚后，就可形成梳状接枝共聚物。这一方法遵循共聚的一般规律，共聚物组成方程和竞聚率均适用。这类接枝共聚物的种类很多。现仅举一例，活性聚苯乙烯锂先与环氧乙烷作用，再与甲基丙烯酰氯反应，形成带甲基丙烯酸甲酯端基的聚苯乙烯大单体；然后以偶氮二异丁腈（AIBN）为引发剂，与丙烯酸酯类共聚，即成接枝共聚物。反应式如下：



有多种苯乙烯型和甲基丙烯酸酯型大单体，例如：



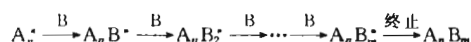
9.5 嵌段共聚

由两种或多种链段组成的线形聚合物称作嵌段共聚物，常见的有 AB 型和 ABA 型（如 SBS），其中 A、B 都是长链段；也有 $(\text{AB})_n$ 型多段共聚物，其中 A、B 链段相对较短。

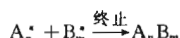
嵌段共聚物的性能与链段种类、长度、数量有关。有些嵌段共聚物中两种链段不相容，将分离成两相，一相可以是结晶或无定形玻璃态分散相，另一相是高弹态的连续相。

嵌段共聚物的合成方法原则上可以概括成两大类：

① 某单体在另一活性链段上继续聚合，增长成新的链段，最后终止成嵌段共聚物。活性阴离子聚合应用得最多。



② 两种组成不同的活性链段键合在一起，包括链自由基的偶合、双端基预聚体的缩合以及缩聚中的交换反应。



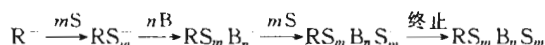
现按不同机理举例说明嵌段共聚物的合成。

9.5.1 活性阴离子聚合

这是工业上合成嵌段共聚物的常用方法，SBS 就是一例。其中 S 代表苯乙烯链段，分子量为 1 万~1.5 万；B 代表丁二烯链段，分子量为 5 万~10 万。常温下 SBS 反映出 B 段高弹性，S 段处于玻璃态微区，起到物理交联的作用。温度升至聚苯乙烯玻璃化温度（约 95℃）以上，SBS 具有流动性，可以模塑，因此 SBS 可称作热塑性弹性体，具有无需硫化的优点。

根据 SBS 三段的结构特征，原设想用双功能引发剂经两步法来合成，例如以萘钠为引发剂，先引发丁二烯成双阴离子 $^-\text{B}^-$ ，并聚合至预定的长度 $^-\text{B}_n^-$ ，然后再加苯乙烯，从双阴离子两端继续聚合而成 $^-\text{S}_m\text{B}_n\text{S}_m^-$ ，最后终止成 SBS 弹性体。但该法需用极性四氢呋喃作溶剂，定向能力差，很少形成顺 1,4-结构，玻璃化温度过高，达不到弹性体的要求。

因此，工业上生产 SBS 采用丁基锂（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ）/烃类溶剂体系，保证顺 1,4-结构。一般采用三步法合成，即依次加入苯乙烯、丁二烯、苯乙烯（记作 $\text{S} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{S}$ ），相继聚合，形成 3 个链段。苯乙烯和丁二烯的加入量按链段长要求预先设计计量。丁二烯的活性虽然与苯乙烯相当，但 $\text{B} \rightarrow \text{S}$ 聚合速率稍慢一点。



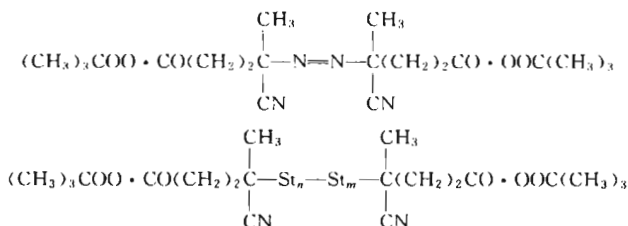
活性聚合的机理和单体加入的允许次序详见第 6 章阴离子聚合一节。利用这一原理，也可合成环氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚物，用作非离子型表面活性剂。

Ziegler-Natta 引发体系阴离子配位聚合属于活性聚合，可用来合成烯烃嵌段共聚物。

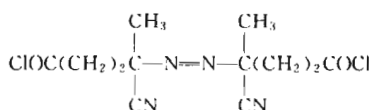
也有人曾研究活性阳离子聚合用于嵌段共聚物的合成，但副反应多，应用受到限制。“活性”自由基聚合正处于发展之中，用来合成嵌段共聚物也是其研究内容之一。

9.5.2 特殊引发剂

双功能引发剂先后引发两种单体聚合, 可用来制备嵌段共聚物。例如下列偶氮和过氧化酯类双功能引发剂, 在适当温度 ($60\sim 70^{\circ}\text{C}$) 下, 先由偶氮分解成自由基, 引发苯乙烯聚合, 经偶合终止成带有过氧化酯端基的聚苯乙烯。然后加入胺类, 使过氧化酯端基分解, 在 25°C 下就可以使甲基丙烯酸甲酯继续聚合成 ABA 型嵌段共聚物。



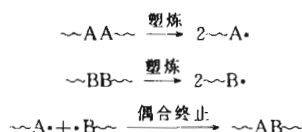
也可以选用含有偶氮和官能团两种功能的化合物, 先后经自由基聚合和缩聚而成嵌段共聚物。



用过氧化氢-硫酸亚铁体系引发苯乙烯聚合, 使形成的聚苯乙烯带有羟端基, 再与带异氰酸端基的聚合物反应, 也可形成嵌段聚合物。

9.5.3 力化学

2 种聚合物共同塑炼或在浓溶液中高速搅拌, 当剪切力大到一定程度时, 2 种主链将断裂成 2 种链自由基, 交叉偶合终止就成为嵌段共聚物, 产物中免不了混有原来的 2 种均聚物。



当一种聚合物 A 与另一种单体 B 一起塑炼时, 也可形成嵌段共聚物 AB, 但只混有均聚物 B。聚苯乙烯在乙烯参与下塑炼, 或与聚乙烯一起塑炼, 就有 P(St—b—E) 嵌段共聚物形成。

9.5.4 缩聚反应

通过缩聚中的交换反应, 例如将 2 种聚酯、2 种聚酰胺或聚酯和聚酰胺共热至熔点以上, 有可能形成新聚酯、新聚酰胺或聚酯-聚酰胺嵌段共缩聚物。

羟端基的聚苯乙烯和羧端基的聚丙烯酸酯类进行酯化反应, 可得嵌段共聚物。聚醚二醇或聚酯二醇与二异氰酸酯反应合成聚氨酯也可看作嵌段共聚物, 只是异氰酸酯部分较短而已。

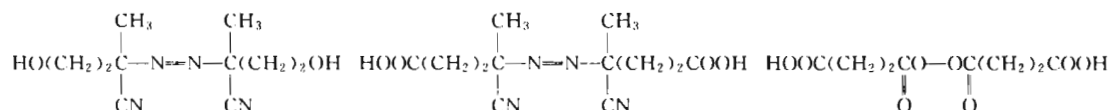
9.6 扩链

分子量不高 (如几千) 的预聚物, 通过适当方法, 使两大分子端基键接在一起, 分子量成倍增加, 这一过程称为扩链。例如带有端基的聚丁二烯 (遥爪预聚物 $\text{MW}=3000\sim 6000$) 呈液体状态, 可称作液体橡胶, 在浇注成型过程中, 通过端基间反应, 扩链成高聚物。

液体橡胶主要是丁二烯预聚体或共聚物, 也有异戊二烯、异丁烯、环氧氯丙烷、硅氧烷等低聚物。活性端基有羟基、羧基、氨基、环氧基等。端基预聚体可按许多聚合原理合成。

(1) 自由基聚合

应用带官能团端基的偶氮或过氧化类引发剂，引发丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈等聚合，经偶合终止，即成带官能团端基的预聚物。



(2) 阴离子聚合

以萘钠作引发剂，可以合成双阴离子活性高分子。聚合末期，加环氧乙烷或二氧化碳作终止剂，即成带羟端基或羧端基的遥爪预聚物。详见 6.3 节。

(3) 缩聚

二元酸和二元醇缩聚，酸或醇过量时，可制得羧端基或羟端基的预聚物。

根据端基，选用适当二官能度或多官能度化合物进行反应，才能扩链或交联，见表 9-4。

表 9-4 遥爪预聚物的端基和扩链剂或交联剂的官能团

遥爪预聚物的端基	扩链剂或交联剂的官能团
—OH	—NCO
—COOH	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{—CHR} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \quad \text{—N—} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CHR} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{—N—} \end{array}$	—COOH, —X
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \end{array}$	$\text{—NH}_2 \quad \text{—OH} \quad \text{—COOH}$
—SH	$\text{HO—N} \equiv \text{N—OH} \quad \text{—NCO} \quad \text{金属氧化物} \quad \text{有机过氧化物}$
—NCO	$\text{—OH} \quad \text{—NH}_2 \quad \text{—COOH}$

9.7 交联

交联可分为化学交联和物理交联两类。大分子间由共价键结合起来的，称作化学交联；由氢键、极性键等物理力结合的，则称作物理交联。本节着重介绍化学交联。

有两种场合会遇到交联问题：一是为了提高聚合物使用性能，人为地进行交联，如橡胶硫化以发挥高弹性，塑料交联以提高强度和耐热性，漆膜交联以固化，皮革交联以消除溶胀，棉、丝织物交联以防皱等。这一问题将在本节着重介绍。二是在使用环境中的老化交联，使聚合物性能变差，应该积极采取防老措施。这将在降解与老化一节顺便提及。

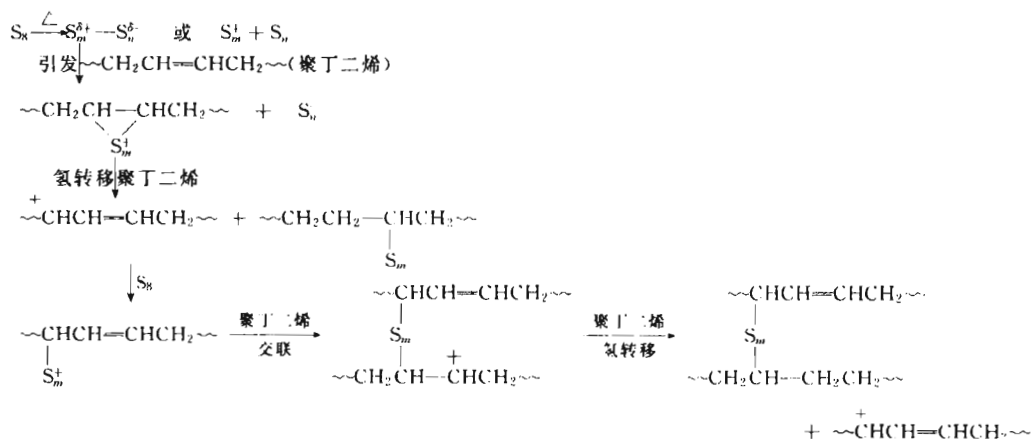
在体形缩聚中已经提到交联反应，还有多种反应和方法可使聚合物交联，如不饱和橡胶的硫化，饱和聚合物的过氧化物交联，类似缩聚的基团反应，光、辐射交联等。

9.7.1 二烯类橡胶的硫化

未曾交联的天然橡胶或合成橡胶称作生胶，硬度和强度低，大分子间容易相互滑移，弹性差，难以应用。1839年，天然橡胶和单质硫共热交联，才制得有应用价值的橡胶制品。硫化也就成了交联的同义词。

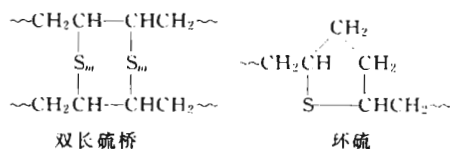
顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等二烯类橡胶以及乙丙三元胶主链上都留有双键，经硫化交联，才能发挥其高弹性。

研究硫化时发现, 自由基引发剂和阻聚剂对硫化并无影响, 用电子顺磁共振也未检出自由基; 但有机酸或碱以及介电常数较大的溶剂却可加速硫化。因此认为硫化属于离子机理。

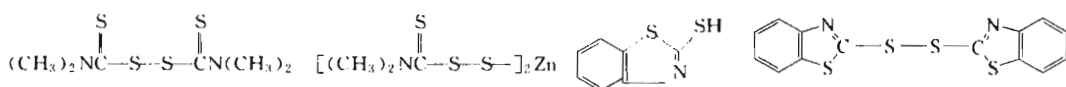


单质硫以 S_8 八元环存在，在适当条件下，硫极化或开环成硫离子对。硫化反应的第一步是橡胶和极化后的硫或硫离子对反应成铈离子（sulfonium）。接着，铈离子夺取聚二烯烃中的氢原子，形成烯丙基碳阳离子。碳阳离子先与硫反应，而后再与大分子双键加成，产生交联。通过氢转移，继续与大分子反应，再生出大分子碳阳离子。如此反复，形成大网络结构。

单质硫的硫化速度慢，需要几小时；硫的利用率低（40%~50%）。其原因有：①硫交联过长（40~100 个硫原子）；②形成相邻双交联，却只起着单交联的作用；③成硫环结构等。



为了提高硫化速度和硫的利用效率，工业上硫化常加有机硫化物作促进剂，例如：



四甲基秋兰姆二硫化物

二甲基二硫代氨基甲酸锌

二-巯基苯并噻唑

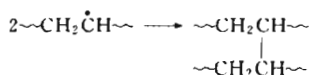
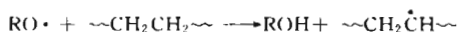
苯并噻唑二硫化物

单质硫和促进剂单独共用，硫化速度和效率还不够理想，如再添加氧化锌和硬脂酸等活化剂，速度和效率均显著提高，硫化时间可缩短到几分钟，而且大多数交联较短，只有 1~2 个硫原子，甚少相邻双交联和硫环。硬脂酸的作用是与氧化锌成盐，提高其溶解度。锌提高硫化效率可能是锌与促进剂的螯合作用，类似形成锌的硫化物。

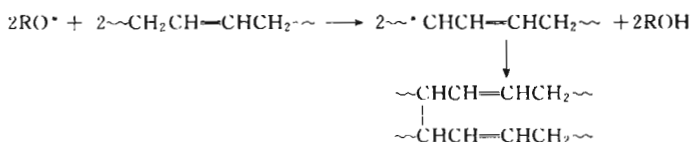
9.7.2 过氧化物自由基交联

聚乙烯、乙丙二元胶、聚硅氧烷橡胶的大分子中无双键，无法用硫来交联，却可与过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基等过氧化物共热而交联。这一交联过程属于自由基机理。聚乙烯交联后，提高了强度和耐热性；乙丙胶和硅橡胶交联后，才成为有用的弹性体。

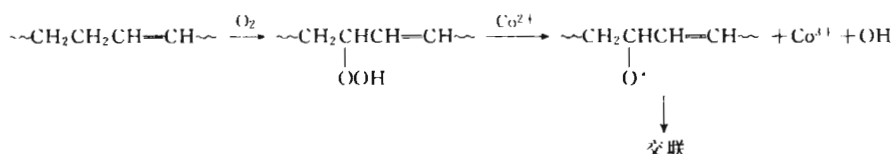
过氧化物受热分解成自由基，夺取大分子链中的氢（尤其是叔氢），形成大分子自由基，而后偶合交联。



过氧化物也可以使不饱和聚合物交联，原理是自由基吸取烯丙基上的氢而后交联。



醇酸树脂的干燥原理也相似。有氧存在，经不饱和油脂改性的醇酸树脂可由重金属的有机酸盐（如苯酸钴）来固化或“干燥”。氧先使带双键的聚合物形成氢过氧化物，钴使过氧基团还原分解，形成大自由基而后交联。



在自由基聚合过程中，1个自由基可使成千上万个单体连锁加聚起来，成为1个大分子。但在交联过程中，1个初级自由基最多只能产生1个交联，实际上交联效率还少于1，因为引发剂和链自由基有各种副反应，例如链自由基附近如无其他链自由基形成，就无法交联。链的断裂、氢的被夺取、与初级自由基偶合终止等都将降低过氧化物的利用效率。

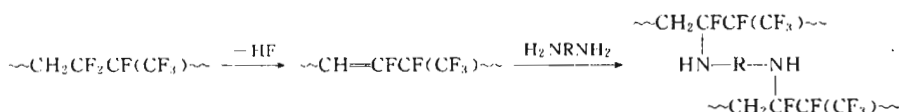
聚二甲基硅氧烷结构比较稳定，虽然也可以用过氧化物来交联，但效率比聚乙烯交联低得多。有许多方法可用来提高交联效率，例如在结构中引入少量乙烯基，乙烯基交联和原有的链转移交联同时进行，从而可提高交联效率。

9.7.3 缩聚及相关反应交联

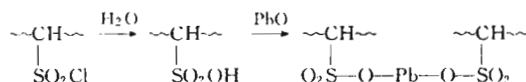
在体形缩聚中已经提及交联反应。例如：在模塑成型过程中，酚醛树脂模塑粉受热，交联成热固性制品；环氧树脂用二元胺或二元酸交联固化；含有三官能团化学品的聚氨酯配方，成型和交联同时进行。此外，皮革用甲醛鞣制则是蛋白质氨基酸的交联过程，蚕丝（聚酰胺）用甲醛交联处理，可获得免熨防皱的效果。

以上交联实例可以参照体形缩聚原理来实施，下面只举一些类似反应交联的例子。

四氟乙烯和偏氟乙烯共聚物是饱和弹性体，除了可用过氧化物或金属氧化物（ZnO、PbO）交联外，也可与二元胺反应而交联。交联机理涉及脱氟化氢而后加上二元胺。



氯磺化聚乙烯也可用乙二胺或乙二醇直接交联，但更多的是在有水的条件下用金属氧化物（如 PbO）来交联，因为硫酰氯不能与金属氧化物直接反应，而是先水解成酸，再成盐。



9.7.4 辐射交联

第3章提到辐射引发聚合。聚合物受到光子、电子、中子或质子等高能辐照，将发生交联或降解。中间有系列反应：第一步激发、电离、低速放出电子，产生离子，在极短时间内（ 10^{-12}s ），离子和已激发的分子重排，同时失活或共价键断裂，产生离子或自由基。第二步促使C—C和C—H断裂，降解和/或交联。降解和交联哪一反应占优势，与辐射剂量和聚合物结构有关。高剂量辐射有利于降解。辐射剂量低时，哪一反应为主则决定于聚合物结构。

α , α -双取代的乙烯基聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯、聚 α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚四氟乙烯等, 趋向于降解, 而且解聚成单体。聚氯乙烯类, 则趋向于分解, 脱氯化氢。聚乙烯, 聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类等单取代聚合物, 以及二烯类橡胶, 则以交联为主, 见表 9-5。

表 9-5 辐射对聚合物的影响

交联	解聚	交联	解聚	交联	解聚
聚乙烯	聚四氟乙烯	聚氯乙烯	聚 α -甲基苯乙烯	二烯类橡胶	聚偏二氯乙烯
聚丙烯	聚异丁烯	聚丙烯酸酯类	聚甲基丙烯酸甲酯	聚甲基硅氧烷	
聚苯乙烯	丁基橡胶	聚丙烯腈	聚甲基丙烯酸酰胺		

辐射交联与过氧化物交联的机理相似, 都属于自由基反应。能辐射交联的聚合物往往也能用过氧化物交联。交联老化将使聚合物性能变坏, 但有目的交联, 却可提高强度, 并增加热稳定性。只是辐射交联所能穿透的深度有限, 限于薄膜。

有些体系交联速度太慢, 反不如断链, 需要高剂量辐射才能达到一定交联程度, 通常还要添加交联增强剂。甲基丙烯酸丙烷三甲醇酯等多活性双键和多官能团化合物是典型的交联增强剂, 与聚氯乙烯复合使用, 可使交联效率提高许多倍。

有些场合, 如宇航, 需要采用耐辐射高分子。一般主链或侧链含有芳环的聚合物耐辐射, 如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯等。苯环是大共轭体系, 会将能量传递分散, 以免能量集中, 破坏价键, 导致降解和交联。

电子束也属于高能辐射, 轰击聚乙烯, 脱除氢自由基, 也可以产生交联。这已应用于聚乙烯或聚氯乙烯电缆皮层或涂层的交联, 而不像光固化涂料那样需要光引发剂。

光能也可使聚合物交联。应用光交联原理, 发展了光固化涂料和光刻胶。

9.8 降解与老化

聚合物在使用过程中, 受众多环境因素的综合影响, 性能变差, 如外观上变色发黄、变软发粘、变脆发硬, 物化性质上分子量、溶解度、玻璃化温度的增减, 力学性能上强度、弹性的消失, 这些都是降解和/或交联的结果, 总称为老化。

降解是使分子量变小的反应。影响降解的因素很多, 如热、机械力和超声波、光和辐射等物理因素, 氧、水、化学品、微生物等化学因素。在自然界中老化, 物理因素和化学因素往往并存, 而且降解和交联有时也相伴进行。

研究降解的目的有三: ①有效利用, 如天然橡胶硫化成型前的塑炼以降低分子量, 废聚合物的高温裂解以回收单体, 纤维素和蛋白质的水解以制葡萄糖和氨基酸, 以及耐热高分子和易降解塑料的剖析和合成等; ②探讨老化机理, 以便提出防老措施, 延长使用寿命; ③根据降解产物, 研究聚合物结构。

为方便起见, 先按单一因素来剖析降解问题。

9.8.1 热降解

虽然热-氧降解是常见的降解方式, 但热降解本身也很重要, 因为涉及聚合物的热稳定性以及热稳定剂的选用。

在介绍热降解以前, 有必要了解一下聚合物热降解行为和热稳定性的几种研究方法。

① 热重分析法 将一定量的聚合物放置在热天平中, 从室温开始, 以一定的速度升温, 记录失重随温度的变化, 绘制热失重-温度曲线 (见图 9-1)。根据失重曲线的特征, 分析判断聚合物热稳定性或热分解的情况。为了排除氧的影响, 可在真空或惰性气氛中实验。

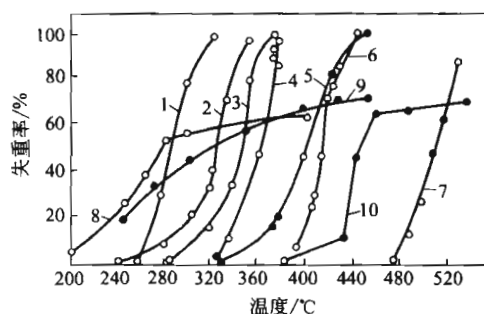


图 9-1 聚合物的热失重-温度曲线

1— α -甲基苯乙烯；2—聚甲基丙烯酸甲酯；3—聚异丁烯；
4—聚苯乙烯；5—聚丁二烯；6—聚甲醛；7—聚四氟乙烯；
8—聚氯乙烯；9—聚丙烯腈；10—聚偏氯乙烯

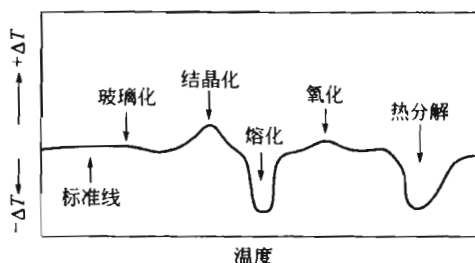


图 9-2 差热分析曲线示意图

② 恒温加热法 将试样在真空下恒温加热 40~45min(或30min)，用质量减少一半的温度 T_h (半衰期温度) 来评价热稳定性。一般 T_h 愈高，则热稳定性愈好，见表 9-6。

表 9-6 聚合物的热分解特性

聚合物	$T_h/^\circ\text{C}$	单体产率 /%	活化能 /kJ·mol ⁻¹	聚合物	$T_h/^\circ\text{C}$	单体产率 /%	活化能 /kJ·mol ⁻¹
聚氯乙烯	260	0	134	聚三氯乙烯	380	25.8	238
聚醋酸乙烯	269	0	71	聚丙烯	387	0.17	243
聚甲基丙烯酸甲酯	327	91.4	125	支链聚乙烯	404	0.03	262
聚 α -甲基苯乙烯	286	100	230	聚丁二烯	407	—	260
聚异戊二烯	323	—	—	聚亚甲基	414	—	300
聚氧化乙烯	345	3.9	192	聚苯基	430	—	244
聚异丁烯	348	18.1	202	聚四氟乙烯	509	96.6	333
聚苯乙烯	364	40.6	230				

③ 差热分析法 在升温过程中测量物质发生物理变化或化学变化时的热效应 ΔH ，用来研究玻璃化转变、结晶化、熔解、氧化、热分解等。图 9-2 是差热分析曲线示意图。

近年来已普遍将热重分析和差热分析联机，对同一样品可以同时作出两种曲线。

高温裂解是热降解的极端情况，可以用红外光谱、紫外光谱、色谱-质谱来分析低分子裂解产物和残留物的结构，借以推断原始聚合物的结构。

聚合物热降解主要有解聚、无规断链、基团脱除三种类型。

(1) 解聚

α ， α -双取代乙烯基聚合物受热或高能辐射，易解聚成单体，尤其在聚合上限温度以上。这类聚合物的聚合热和聚合上限温度都较低。

解聚是聚合（链增长）的逆反应。往往先形成端基自由基，如果末端的自由基活性不很高， α ， α -双取代聚合物又无易被吸取的原子，难以链转移，结果，按连锁机理“拉链”式地迅速逐一脱除单体。反映出很陡的热失重曲线，如图 9-1 中的曲线 1~3。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的解聚研究得比较详细，从不饱和端基开始解聚，分子量逐渐降低，270°C 时 PMMA 可以全部解聚成单体。根据这一特点，在实验室内可以利用废有机玻璃的热解来回收单体。温度较高时，则伴有无规断链。

聚 α -甲基苯乙烯的解聚机理也相似，受热时，先从链的中间无规断链成两个链自由基，然后从端自由基连锁解聚成单体，200~500°C 热解时，单体产率达 95%~100%。凡是

表 9-7 300℃ 真空下聚合物热解时的单体产率

聚合物	挥发产物中的单体		聚合物	挥发产物中的单体	
	质量分数/%	摩尔分数/%		质量分数/%	摩尔分数/%
聚甲基丙烯酸甲酯	100	100	聚丁二烯	14	57
聚甲基苯乙烯	100	100	丁苯橡胶	12	52
聚异丁烯	32	78	聚乙烯	3	21
聚苯乙烯	42	65			

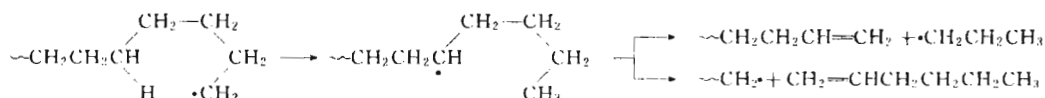
α , α -双取代乙烯基聚合物都容易 100% 地解聚成单体, 见表 9-7。

聚四氟乙烯分子中的 C—F 键能特大, 聚合时, 无歧化终止和链转移反应, 形成分子量很高的线形聚合物。虽然聚四氟乙烯是耐热高分子, 但高温时, 先无规断链, 因无链转移反应, 迅速从端自由基开始拉链式地全部连锁解聚成单体。这是实验室内制备四氟乙烯单体的有效方法。

聚甲醛受热时也易解聚, 解聚往往从羟端基开始, “拉链”式地脱除甲醛, 但非自由基机理。

(2) 无规断链

聚乙烯受热时, 大分子链可能在任何处直接无规断链, 聚合度迅速下降。聚乙烯断链后形成的自由基活性高, 经分子内“回咬”转移而断链, 形成低分子物, 但较少形成单体。聚乙烯热降解气态产物可用色谱来分析, 丙烯占主要部分, 其他有甲烷、乙烷、丙烷, 以及一些饱和烃和不饱和烃, 乙烯量较少, 而且温度的影响甚微。



聚苯乙烯在 350℃ 热解, 同时有断链和解聚, 产生约 40% 单体, 少量甲苯、乙苯、甲基苯乙烯, 以及二、三、四聚体; 725℃ 的高温裂解, 则可得 85% 苯乙烯。聚苯乙烯的裂解产物组成复杂, 还有许多低分子物, 包括苯、乙烯、氢等有利利用价值的裂解产物。

(3) 侧基脱除

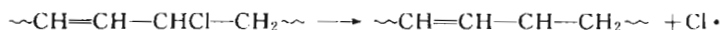
聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯腈等受热时, 在温度不高的条件下, 主链可暂不断裂, 而脱除侧基。在热失重曲线后期往往再出现平台, 如图 9-1 中的曲线 8~10。其中聚氯乙烯的后期平台失重率为 58%~60%, 与聚氯乙烯中氯含量 58.4% 相当; 聚醋酸乙烯酯失重率为 69%~70%, 与聚醋酸乙烯酯中醋酸含量 69.8% 相一致。表明两者侧基脱除比较完全。

现着重介绍聚氯乙烯的热解现象和机理。硬聚氯乙烯一般需在 180~200℃ 下成型加工, 但在较低温度 (100~120℃) 下, 就开始脱氯化氢, 颜色变黄; 200℃ 下脱氯化氢更快, 形成共轭双键结构生色基团, 聚合物颜色变深, 强度变差。总反应式如下:



上述反应看似简单, 机理却颇复杂。聚氯乙烯受热脱氯化氢属于自由基机理, 且从双键弱键开始, 大致分三步反应:

① 聚氯乙烯分子中某些薄弱结构, 特别是烯丙基氯, 分解产生氯自由基。



② 氯自由基向聚氯乙烯分子转移, 从中吸取氢原子, 形成氯化氢和链自由基。



③ 聚氯乙烯链自由基脱除氯自由基，在大分子链中形成双键或烯丙基。



双键的形成将使邻近单元活化，其中的烯丙基氢更易被新生的氯自由基所夺取，于是按②、③两步反应反复进行，即发生所谓“拉链式”连锁脱氯化氢反应。

在氯乙烯聚合和后处理过程中，难免在大分子链中留有双键、支链等缺陷。中部的烯丙基氯最不稳定，端基烯丙基氯次之。曾测得聚氯乙烯中平均每 1000 个碳原子含有 0.2~1.2 个双键，多的可达 15 个，双键旁的氯就是烯丙基氯。双键愈多，愈不稳定，愈易连锁脱氯化氢。氯化氢一旦形成，对聚氯乙烯继续脱氯化氢有催化作用，加速降解。

除氯化氢外，氧、铁盐对聚氯乙烯脱氯化氢也有催化作用。热解产生的氯化氢与加工设备反应形成的金属氯化物（如氯化铁）又促进催化。因此聚氯乙烯加工时需加入稳定剂，这是制备硬聚氯乙烯制品获得成功的必要条件。

聚氯乙烯热稳定剂的主要作用有三：①中和氯化氢；②使催化杂质钝化；③破坏和消除残留引发剂和自由基。根据这些机理，需采用多种稳定剂复合使用，才能显示更好的效果，包括：①无机酸铅和有机羧酸铅；②金属皂类；③有机锡类；④亚磷酸酯；⑤不饱和脂肪酸的环氧化物。

氧易使聚氯乙烯中的烯丙基氢或叔氢原子氧化，增加了氯原子的不稳定性。小于 300nm 的紫外光将促进 HCl 的脱除。经历氧接触和光照历史的聚氯乙烯更容易热分解。因此，在伴有氧、光的条件下，聚氯乙烯更不稳定，应该同时添加抗氧剂和光稳定剂。

9.8.2 力化学降解

力化学降解和热降解都是由能来使价键断裂而引起的降解。

C—C 键能约 $350\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，当作用力超过这一数值时，就可能断链。聚合物经塑炼，高分子溶液流过毛细管受强剪切力作用，就可能断链。机械力平均分布在每一化学键上而超过键能倒不容易，但集中在某一弱键上，就有可能断链。例如将高分子材料多次反复形变，由于形变滞后于应力，可能使应力集中在某一键上而断链。这就是所谓“力化学”反应。

断链产生 2 个链自由基；有氧存在时，则形成过氧自由基。天然橡胶的塑炼是力化学的工业应用。天然橡胶分子量高达百万，经塑炼后，可使分子量降低至几十万，便于成型加工。塑炼时往往加有苯胍一类塑解剂来捕捉自由基，防止重新偶合，以加速降解。

在机械降解中，剪切应力将链撕断，形成 2 个自由基。大分子卷曲得愈厉害，耐应力的能力愈差，愈易降解。聚异丁烯溶液通过毛细管，受到应力，与良溶剂相比，在不良溶剂中的降解就要厉害得多。剪切能较难迫使刚性大分子链旋转，因此也容易降解。可以预见到，在不良溶剂中、低温、高剪切速率等条件都将加剧刚性大分子的降解。

聚合物机械降解时，分子量随时间的延长而降低，但降到某一数值时，不再降低，如图 9-3 所示。聚苯乙烯的这一数值为 0.7 万，聚氯乙烯为 0.4 万，聚甲基丙烯酸甲酯为 0.9 万，聚醋酸乙烯酯为 1.1 万。超声波降解也类似。图 9-3 还表示，聚苯乙烯在一定温度范围（20~60℃）内机械降解时， $[\eta]$ -时间关系同落在一条曲线上，表明降解速率几乎不受温度影响，活化能几乎是零。

根据力化学原理，可制备嵌段共聚物。例如天然橡胶用甲基丙烯酸甲酯溶胀，然后挤

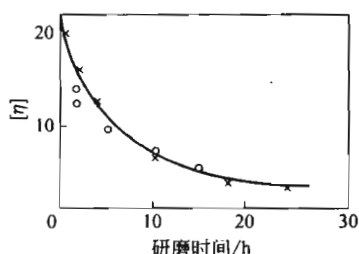


图 9-3 聚苯乙烯的特性粘度
与研磨时间的关系
×—20℃；○—40℃；•—60℃

出，由机械作用产生自由基引发单体聚合和链转移反应，结果形成异戊二烯和甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物。两种均聚物一起塑炼时，也可能有嵌段共聚物形成。

超声波降解是特殊的机械降解。在溶液中，超声能产生周期性的应力和压力，形成“空穴”，其大小相当于几个分子。空穴迅速碰撞，释放出相当大的压力和剪切应力，释放出来的能量超过共价键能时，就使大分子无规断链。超声降解与输入的能量有关，当溶液彻底脱气时，难以形成空穴的核，也就减弱了降解。

9.8.3 水解、化学降解和生化降解

日常使用聚合物总是处于有一定湿度的大气中或与水直接接触。碳碳键耐化学降解，聚烯烃、乙烯基聚合物等饱和的碳链聚合物长期埋在含有细菌的酸性或碱性土壤中，也难降解，因此可用作防腐材料。相反，缩聚物主链中的碳杂原子键却是水解、醇解、酸解、氨解等化学降解的薄弱环节。缩聚物的化学降解可以看作缩聚的逆反应。因此，化学降解侧重于缩聚物，从第2章中的缩聚逆反应可以获得化学降解的基本概念。

纤维素和尼龙含有极性基团，能吸收一定的水分，在室温下，这些水分可以起到增塑、降低刚性和硬度、产生强度的作用。但在较高的加工温度和较高的相对湿度下，却会水解降解，特别是聚酯和聚碳酸酯对水解很敏感，加工前应充分干燥，以防降解使聚合度和强度降低。涤纶树脂和水在密闭的反应釜中升温至涤纶的熔点以上（如265℃），在自动产生的压力下下水解，固体的水解产物主要是对苯二甲酸，液体产物主要由乙二醇和少量二聚体组成。对苯二甲酸对水解有催化作用，速率常数与温度关系服从 Arrhenius 方程。

另一方面，利用化学降解的原理，可使缩聚物降解成单体或低聚物，进行废聚合物的回收和利用。例如纤维素、淀粉经酸性水解成葡萄糖，天然蛋白质水解成白明胶和氨基酸，废涤纶树脂加过量乙二醇可醇解成对苯二甲酸二乙二醇酯或低聚物，聚酰胺经酸或碱催化水解可得氨基或羧基低聚物，固化了的酚醛树脂可用过量苯酚降解成酚醇或低聚物。

聚乳酸— $[O-C(CH_3)-CO]_n$ 易水解，可制外科缝合线，手术后，无需拆线；经体内生化水解为乳酸，由代谢循环排出体外。易降解塑料在土壤中自然降解，成为环境友好材料。

相对湿度 70% 以上的环境有利于微生物对天然高分子和有些合成高分子的生化降解。许多细菌能产生酶，使缩氨酸和酯类水解成水溶性产物。天然橡胶经过交联或纤维素经过乙酰化，可增加对生化降解的耐受力；也可加入酚类或铜、汞、锡的有机化合物，以防止菌解。

9.8.4 氧化降解

聚合物在加工和使用过程中，免不了接触空气而被氧化。热、光、辐射等对氧化有促进作用。氧化初期，聚合物与氧化合而增重，因此，可用增重-时间曲线对氧化作出初步评价，如图 9-4 所示。易氧化的聚合物，诱导期无或很短，吸氧增重速率很快，即曲线很陡。难氧化的聚合物，或加有抗氧化剂时，则有一定的诱导期，诱导期过后，才较快地氧化。

(1) 氧化弱键

经验表明，二烯类橡胶和聚丙烯易氧化，而无支链的

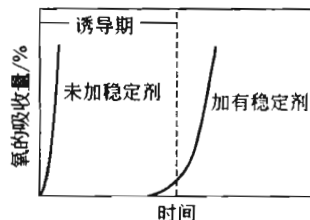
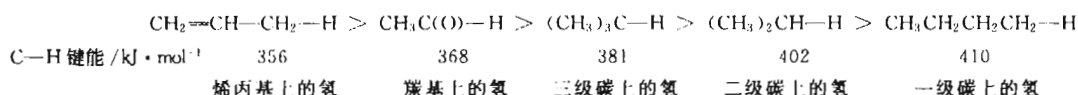


图 9-4 热氧化过程中氧的吸收量

线形聚乙烯和聚苯乙烯却比较耐氧化。聚合物的氧化活性与结构有关：碳碳双键、烯丙基和叔碳上的C—H键都是弱键，易受氧的进攻。C=C键氧化，多形成过氧化物；C—H键氧化，则形成氢过氧化物；两者分解，都形成自由基，而后进行一系列连锁反应。

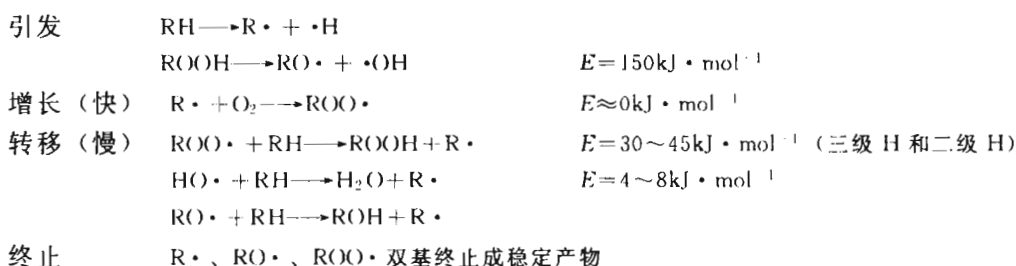
聚合物氧化的关键步骤是氢过氧化物的形成，即C—H键转变成C—O—O—H，氧化活性可以通过比较C—H和O—H键能的差异作出初步判断。氢过氧化物ROOH中O—H键能约377kJ·mol⁻¹，低于或近于这一数值的C—H键容易氧化，即C—H键能愈小，愈易氧化。下列模型化合物的氧化活性次序如下：



可见烯丙基氢、叔氢是容易受氧进攻的弱键，而一级、二级碳氢键则较难氧化。

(2) 氧化机理

聚合物氧化是自由基反应过程。可以粗分为两个阶段。第一阶段相当于引发阶段，聚合物RH与氧反应，直接产生初始自由基R·，或先形成过氧化合物，而后分解成自由基。聚合物中残留的引发剂或包埋自由基都促进引发。第二阶段是增长阶段，初始自由基一旦形成，就迅速地增长、转移，进入连锁氧化过程。下列基元反应和相关的活化能可供参考。



自由基R·和氧加成极快，活化能几乎等于零，转移反应相对较慢，但比一般化学反应却要快得多，因此抗氧化的关键是防止初始自由基的产生，并及时消灭。

过氧化氢物的分解活化能虽然较高，却可被初始自由基诱导分解，或与铁、铜、钛等过渡金属构成氧化还原体系，加速分解而被氧化。

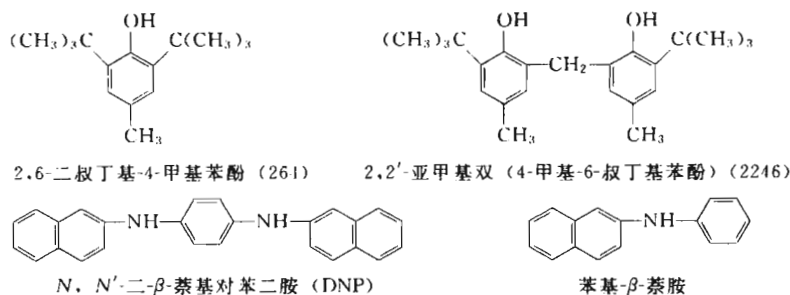
(3) 抗氧剂和抗氧机理

根据氧化的自由基机理特征，抗氧剂可以分成下列三类，配合使用，各司其能。

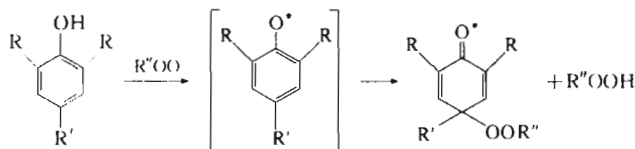
① 链终止剂型抗氧剂——主抗氧剂 链终止剂型抗氧剂(AH)实际上可以看作阻聚剂或自由基捕捉剂，其主要作用是通过链转移，及时消灭已经产生的初始自由基，而其本身则转变成不活泼的自由基A·，终止连锁反应。



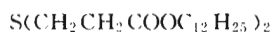
典型的抗氧剂一般是带有较大体积供电基团的“阻位”型酚类和芳胺，例如：



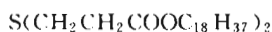
酚类抗氧剂多数是 2,4,6-三烷基苯酚类, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 等推电子基使抗氧能力增强。邻位上的庞大叔丁基, 妨碍了酚氧和苯环的 $p-\pi$ 共轭, 从而削弱了 $\text{O}-\text{H}$ 键, 致使其中的 H 容易被过氧自由基所夺取。聚合物氧化产生的大分子自由基 $\text{ROO}\cdot$ 夺取酚羟基上的氢而终止, 而酚类本身则转变成较稳定的酚氧自由基, 进一步转变成醌型化合物, 而且一个酚类分子可以终止多个自由基。



② 氢过氧化物分解剂——副抗氧剂 氢过氧化物分解剂主要用来及时破坏尚未分解的氢过氧化物, 防患于未然。氢过氧化物分解剂实质上是有机还原剂, 包括硫醇 (RSH)、有机硫化物 (R_2S)、三级膦 (R_3P)、三级胺 (R_3N) 等, 其作用是使氢过氧化物或过氧化物还原、分解和失活, 1 分子还原剂可以分解多个氢过氧化物。下列含硫化合物是常用的氢过氧化物分解剂。



硫代二丙酸二月桂酯

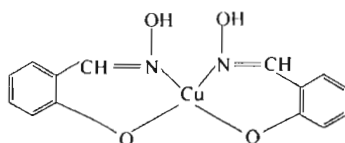


硫代二丙酸二十八醇酯



二硫代氨基甲酸锌

③ 金属钝化剂——助抗氧剂 金属钝化剂的作用是与铁、钴、铜、锰、钛等过渡金属络合或螯合, 减弱对氢过氧化物的诱导分解。钝化剂通常是酰肼类、肟类、醛胺缩合物等, 与酚类、胺类抗氧剂合用非常有效, 例如水杨醛肟与铜螯合。



上述三类抗氧剂往往复合使用, 复合方案可随待稳定的聚合物而定。

9.8.5 光降解和光氧化降解

聚合物在室外使用, 受阳光照射, 紫外和近紫外光能可使多数聚合物的化学键断裂, 引起光降解和光氧化降解, 导致老化。根据聚合物对光降解的稳定程度, 可将其分成三类:

- ① 稳定聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯、高密度线形聚乙烯。
- ② 中等稳定聚合物, 如涤纶树脂和聚碳酸酯。
- ③ 不稳定聚合物, 如聚丙烯、橡胶、聚氯乙烯、尼龙等, 使用时, 需添加光稳定剂。

探明光降解的机理, 可为光稳定剂和光敏聚合物的合成指明方向。

(1) 光降解和光氧化降解的机理

聚合物受光的照射, 是否引起大分子链的断裂, 决定于光能和键能的相对大小。共价键的离解能为 $160\sim 600\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 只有光能大于这一数值, 才有可能使链断裂。

光的能量与波长有关, 波长愈短, 则能量愈大。照射到地面的近紫外光波长为 $300\sim 400\text{nm}$, 相当于 $400\sim 300\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的光能, 有可能使共价键断裂。

聚合物吸收光能后, 使其中一部分分子或基团转变成激发态, 然后按两种方式进一步变化: 一是激发态发射出荧光、磷光, 或转变成热能后, 恢复成基态; 二是激发态能量大, 足以使化学键断裂, 促进化学反应。

聚合物往往对特定的光波长敏感, 见表 9-8。不同基团或共价键有特定的吸收波长范围, 如 $\text{C}-\text{C}$ 键吸收波长为 195nm 、 $230\sim 250\text{nm}$ 的光, 羟基吸收波长为 230nm 的光, 日

光中这些波长无法到达地面，因此饱和聚烯烃和含羟基聚合物比较稳定。而醛、酮等羰基以及双键、烯丙基、叔氢则是光降解和光氧化降解的弱点。此外，聚合产物中的少量残留引发剂或过渡金属，都能促进光氧化反应。

表 9-8 聚合物对光敏感的波长

聚合物	敏感波长/nm	聚合物	敏感波长/nm	聚合物	敏感波长/nm
聚酯	325	EVA	327,364	聚乙烯	360
聚苯乙烯	318.5	聚醋酸乙烯酯	280	醋酸丁酯纤维素	295~298
聚丙烯	300	聚碳酸酯	280.5~305	聚苯乙烯-丙烯腈	290,325
聚氯乙烯	320		330~360		

虽然 300~400nm 的紫外光并不能使许多聚合物直接离解，却可使之转变成激发态。被激发的C—H键容易与氧反应，形成氢过氧化物，然后分解成自由基，按氧化机理降解。

(2) 光稳定剂

根据上述分析，光稳定机理可以概括如下。首先大分子直接吸收光或从吸收光后的物种经转移而获得能，转变成激发态 A*。激发后的 A* 较稳定，不起化学反应，发出荧光、磷光辐射或热而失去多余能，或分解成稳定产物。

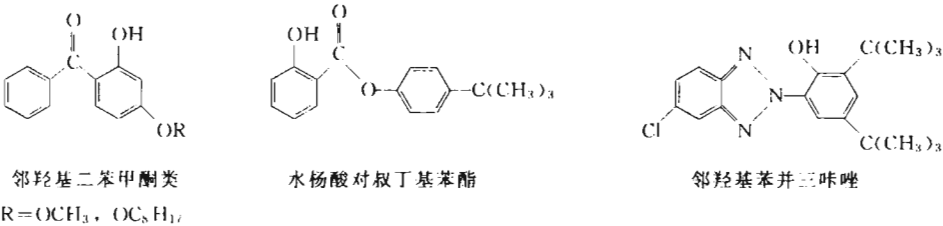


按此机理，防止光降解可从下列几方面考虑：防止紫外光的吸收；使激发态失活；破坏已经形成的过氧化物；防止自由基与聚合物反应。后两点参见 9.8.4 节。光稳定剂有下列三类：

① 紫外光屏蔽剂 即能反射紫外光，防止透入聚合物内部而使聚合物遭受破坏的助剂。炭黑（粒度 15~25nm，2%~5%）、二氧化钛、活性氧化锌（2%~10%）和很多颜料都是有效的紫外光屏蔽剂，与紫外光吸收剂合用，效果更好。

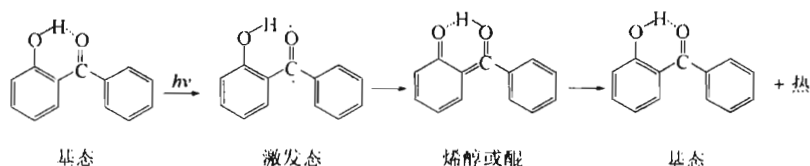
② 紫外光吸收剂 这类化合物能吸收 290~400nm 的紫外光，从基态转变成激发态，然后本身能量转移，放出强度较弱的荧光、磷光，或转变成热，或将能量转送到其他分子而自身恢复到基态。实际上紫外光吸收剂起着能量转移的作用。

目前使用的紫外光吸收剂有邻羟基二苯甲酮类、水杨酸酯类、邻羟基苯并三唑三类。

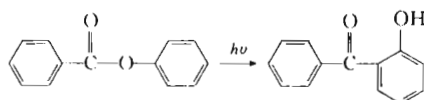


以上诸式中的供电烷基可增进与聚合物的混容性，有利于能量的散失。

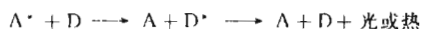
以 2-羟基苯基苯酮为例，通过分子本身内部能量的转移，来说明紫外线的吸收作用。该化合物的基态是羰基与羟基通过氢键形成的螯合环，吸收光能后开环，即从基态变成激发态，激发态异构成烯醇或酮，同时放出热量，恢复成螯合环基态。光吸收剂本身的结构未变，而把光转变成热。形成的氢键越稳定，则开环所需的能量越多，因此传递给高分子的能量越少，光稳定效果也就越显著。



水杨酸酯类是紫外光吸收剂的前驱体，经光照后，其中酚基芳酯结构重排，成为二苯甲酮结构，成为真正的紫外光吸收剂，其作用机理与 2-羟基苯基苯酮相似。

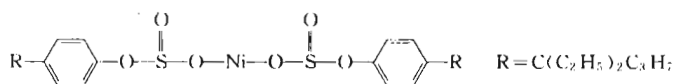


③ 紫外光淬灭剂 紫外光淬灭剂的作用机理简示如下：处于基态的高分子 A 经紫外光照射，转变成激发态 A*。淬灭剂 D 接受了 A* 中的能量，转变成激发态 D*，却使 A* 失活而回到稳定的基态 A。激发态 D* 以光或热的形式释放出能量，恢复成原来的基态 D。



由此可见，紫外光淬灭剂与紫外光吸收剂的作用机理有点相似，都是使激发态的能量以光或热发散出去，而后恢复到基态。两者的差异是淬灭剂属于异分子之间的能量转移，而吸收剂则是同一分子内的能量转移。

目前用得最广泛的紫外光淬灭剂是二价镍的有机螯合剂或络合物，如双（4-叔辛基苯）亚硫酸镍、硫代烷基酚镍络合物或盐、二硫代氨基甲酸镍盐等。



双（4-叔辛基苯亚硫酸镍）

紫外光淬灭剂往往与紫外光吸收剂混合使用，进一步消除未被吸收的残余紫外光能，以提高光稳定效果。户外使用制品常同时添加有光稳定剂和抗氧剂，改善抗老化性能。

9.8.6 老化和耐候性

大多数高分子材料处在大气中、浸在（海）水中或埋在地下使用，在热、光、氧、水、

表 9-9 聚合物对各因素使性能变坏的相对耐受性

聚合物	裂解	自氧化	光氧化	臭氧化	氧指数/%	水解	吸湿性/%
聚乙烯	好	次	次,变脆	好	18	好	<0.01
聚丙烯	中	次	次,变脆	好	18	好	<0.01
聚苯乙烯	中	中	次,变色	好	18	好	0.03~0.10
聚异戊二烯	好	次	次,软化	次	18	好	低
聚异丁烯	中	中	中,软化	中	18	好	低
聚氯乙烯	中	次	中	中	26	好	中
聚甲醛	次	次	次,变脆	中	16	次	0.25
聚苯醚	好	次	次,变色	好	28	中	0.07
聚甲基丙烯酸甲酯	中	好	好	好	18	好	0.1~0.4
聚对苯二甲酸乙二醇酯	中	好	中,变色	好	25	中	0.02
聚碳酸酯	中	好	中,变色	好	25	中	0.15~0.18
聚己二酰己二胺	中	次	次,变脆	好	24	中	1.5
聚酰亚胺	好	好	次,变色	好	51	中	0.3
聚氯乙烯	次	次	次,变色	好	约 40	好	0.04
聚偏氯乙烯	次	中	中,变色	好	60	好	0.10
聚四氟乙烯	好	好	好	好	<95	好	<0.01
聚二甲基硅烷	好	好	中	好		中	0.12
ABS 树脂	中	次	次,变色	好	19	好	0.20~0.45
醋酸纤维	次	次	次,变脆	好	19	次	1.7~6.5

化学介质、微生物等的作用下，聚合物的化学组成和结构会发生变化，如降解和交联；物理性能也会相应变坏，如变色、发粘、变脆、变硬、失去强度等，材料老化。

诸因素单一的影响已在前面几节分别介绍。若干因素综合影响的老化试验可在真实的环境下进行，也可以在实验室内模拟环境条件下进行加速试验。

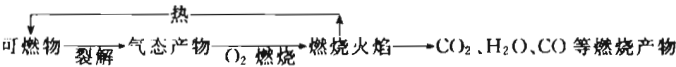
各种因素对不同种类聚合物的影响差别很大，如聚乙烯耐臭氧、耐水解、吸水率低、不耐光氧化、易燃等；聚氯乙烯对热不稳定，放出氯化氢，但自熄。详见 9-9。

在高分子材料选用问题上，除了根据聚合物的结构性能特点，合理应用于特定场合，或适当改变聚合物结构使之适应某种环境外，有一重要措施是添加各种助剂和采取防老措施。防老剂种类很多，如热稳定剂、抗氧剂和助抗氧剂、紫外光吸收剂和屏蔽剂、防酶剂和杀菌剂等，部分已见上述，可根据需要选用。

9.8.7 聚合物的可燃性和阻燃

聚合物的阻燃防火是一重要问题，需要了解燃烧机理、聚合物的可燃性以及阻燃机理。

可燃物、氧和温度是燃烧的三要素，缺一不可。有机高分子基本上都是可燃物。聚合物是凝聚相，氧是气相，初看起来，燃烧在聚合物表面进行。实际上，燃烧是一复杂过程，聚合物受热后将解聚和裂解，产生气态或挥发性低分子可燃物质，进行气相燃烧。若氧气和温度条件得到保证，则将加速氧化和燃烧。如此反复循环，有如下式：



除了高温和 CO₂、CO 等窒息性、有毒燃烧产物外，尚需考虑聚氯乙烯、聚丙烯腈燃烧时所产生的氯化氢、氰化氢有毒气体，以及聚酯纤维燃烧时的熔体。

聚合物的可燃性能差异很大，易燃、缓慢燃烧、阻燃、自熄，程度不等。

物质的燃烧性能常用（最低）氧指数来评价。其测定方法是將聚合物试样直放在一玻璃管内，上方缓慢通过氧、氮混合气流，氧氮比例可以调节。能够保证稳定燃烧的最低氧含量〔以体积分数（%）计〕就定义为（最低）氧指数 LOI 或 OI。

$$LOI = \phi_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 100\%$$

氧指数愈高，表明材料愈难燃烧，借此可以评价聚合物燃烧的难易程度和阻燃剂的效率（见表 9-10）。氧指数大于 22.5%（或 0.225），为难燃；大于 27%，则自熄。聚乙烯、聚丙烯氧指数仅 17.4，易燃烧，并熔融，淌滴类似石蜡，但不生烟。聚苯乙烯氧指数与之相近（18.2），也易燃烧，并产生浓重的黑烟。聚氯乙烯的氧指数为 45~49，难燃，自熄，但热解、释放出窒息性有毒的氯化氢气体，并生烟。阻燃和抑烟同等重要。

表 9-10 聚合物和低分子物的氧指数

化合物	氧指数/%	化合物	氧指数/%	化合物	氧指数/%
氢	5.4	聚苯乙烯	18.2	聚苯醚	28
甲醛	7.1	麻、棉	20.5~21	尼龙-66	28.7
苯	13.1	聚丙烯腈	21.4	聚酰亚胺	36.5
聚甲醛	14.9	聚乙烯醇	22.5	硅橡胶	26~39
聚氯乙烯	15.0	氯丁橡胶	26.3	聚氯乙烯	45~49
聚甲基丙烯酸甲酯	17.3	涤纶	26.3	聚四氟乙烯	95
聚乙烯和 <i>it</i> -聚丙烯	17.4	聚碳酸酯	27		

为了防火需要, 聚合物制品中常添加阻燃剂。阻燃原理有三:

- ① 减弱放热, 加速散热, 冷却降温, 减少热解和可燃气体的产生, 抑制气相燃烧;
- ② 释放不可燃气体 (N_2 、 CO_2 、 H_2O) 或促进炭化, 隔离氧, 减弱传热和传质;
- ③ 捕捉自由基, 终止连锁氧化反应。

根据上述阻燃原理来选择和设计阻燃剂, 主要是 P、N、Cl、Br、Sb、Al、Mg、B 等元素的化合物。各种阻燃剂的阻燃原理有所不同, 某一阻燃剂也可能兼有几种阻燃机理。

单质磷 (胶囊红磷)、三价或五价有机磷和无机磷常用作聚合物的阻燃剂, 兼有多种阻燃机理, 包括凝聚相阻燃和气相阻燃、化学机理阻燃和物理因素阻燃等。三聚氰胺是常用的含氮阻聚剂, 受热时释放出 N_2 而阻燃。含卤化合物中的卤碳键是弱键, 受热易分解成卤自由基 $\text{X}\cdot$, 从而即时终止燃烧所产生的初始自由基 $\text{HO}\cdot$ 。 Sb_2O_3 与氯代烃合用, 受热时, 形成 SbOCl 、 SbCl_3 等挥发性气体, 进入气相, 终止初始自由基, 起到气相阻燃作用。氢氧化铝受热时, 转变成氧化铝, 形成炭化层, 隔热阻氧, 凝聚相阻燃; 同时释放出结晶水, 降温和气相阻燃。氢氧化镁、硼酸锌也有类似阻燃作用。

习 题

1. 聚合物化学反应浩繁, 如何考虑合理分类, 便于学习和研究?
2. 聚集态对聚合物化学反应影响的核心问题是什么? 举一例子来说明促使反应顺利进行的措施。
3. 几率效应和邻近基团效应对聚合物基团反应有什么影响? 各举一例说明。
4. 在聚合物基团反应中, 各举一例来说明基团变换、引入基团、消去基团、环化反应。
5. 从醋酸乙烯酯到维尼纶纤维, 需经过哪些反应? 写出反应式、要点和关键。
6. 由纤维素合成部分取代的醋酸纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素, 写出反应式, 简述合成原理要点。
7. 简述粘胶纤维的合成原理。
8. 试就高分子功能化和功能基团高分子化, 各举一例来说明功能高分子的合成方法。
9. 高分子试剂和高分子催化剂有何关系? 各举一例。
10. 按链转移原理合成抗冲聚苯乙烯, 简述丁二烯橡胶品种和引发剂种类的选用原则, 写出相应反应式。
11. 比较嫁接和大单体共聚技术合成接枝共聚物的基本原理。
12. 以丁二烯和苯乙烯为原料, 比较溶液丁苯橡胶、SBS 弹性体、液体橡胶的合成原理。
13. 下列聚合物选用哪一类反应进行交联?
a. 天然橡胶 b. 聚甲基硅氧烷 c. 聚乙烯涂层 d. 乙丙二元胶和三元胶
14. 如何提高橡胶的硫化效率, 缩短硫化时间和减少硫化剂用量?
15. 研究热降解有哪些方法? 简述其要点。
16. 哪些基团是热降解、氧化降解、光 (氧化) 降解的薄弱环节?
17. 热降解有几种类型? 简述聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯热降解的机理特征。
18. 抗氧剂有几种类型? 它们的抗氧机理有何不同?
19. 紫外光屏蔽剂、紫外光吸收剂、紫外光淬灭剂对光稳定的作用机理有何不同?
20. 比较聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚氨酯装饰材料的耐燃性和着火危害性。评价耐热性的指标是什么?