

## 第一部分 相分离共聚物的合成

### 1.概述

根据两种结构单元在大分子链上排列方式的不同，二元共聚物分为2大类：

- (1) 线形共聚物 (linear copolymers)
- (2) 非线形共聚物(Nonlinear polymers)

5

### 线形共聚物 (Linear copolymers)

- (1) 无规共聚物(random copolymer)(均相/非均相)



- (2) 交替共聚物(alternative copolymer)(均相)

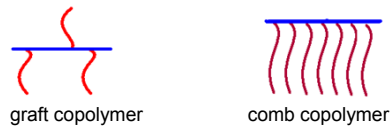


- (3) 嵌段共聚物(block copolymer)(非均相)

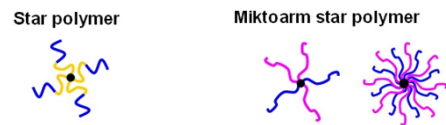


### 非线形共聚物 (Nonlinear copolymers)

- (1) 接枝共聚物(graft copolymer)(非均相)



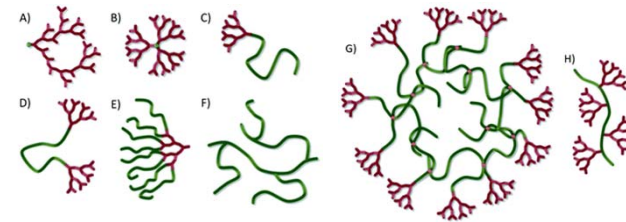
- (2) 星型共聚物(star copolymer)(非均相)



- (3) 高度支化聚合物 (highly branched polymer)

树型聚合物(dendrimer) (均相/非均相)

超支化聚合物(hyperbranched polymer) (均相/非均相体系)



随着高分子合成技术的发展，产生了更多结构新颖、功能独特的具有复杂拓扑结构的聚合物，已不能用传统分类方法划分。

8

## 嵌段共聚物的分子结构

Structure	Type	A	B	Polymerization technique
	Tapered, overlap	PS	PB	Anionic
	Ring diblock	PEO	PBO	Anionic
	Coil-cycle-coil	phenyl-ethynyl	PS	Coupling
	Catenated diblock	PS	P2VP	Anionic
	AB <sub>2</sub> star	PS (PS) <sub>2</sub>	PI <sub>2</sub>	Anionic
	(miktoarm star)		PMMA, POE, PCL	Anionic

G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28: 1107

9

	Heteroarm	PIB (A <sub>2</sub> )	PMcVE (B <sub>2</sub> )	Cationic
	star A <sub>n</sub> B <sub>n</sub>	PS (A <sub>2</sub> )	PB, PI (B <sub>2</sub> )	Anionic
	H shaped B <sub>2</sub> AB <sub>2</sub>	PS	PI	Anionic
	'Palm-tree' AB <sub>n</sub>	PB	PEO	Anionic
	Dumb-bell 'pom-pom'	PDMS	PS	Anionic
	Star-block	PnBMA	PDMAEMA	ATRP (n = 3)
	(A-B) <sub>n</sub>	PMMA	PAA	ATRP (n = 6)
	Star-block A <sub>2</sub> (BA) <sub>2</sub>	PS	PB	Anionic

10

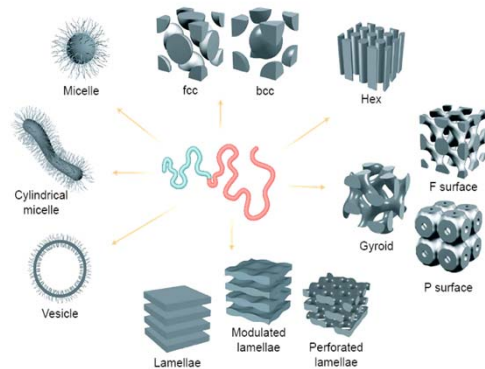
	Dendrimer-	styrene and	styrene and	Nitroxide ATRP
	linear	(meth)acrylic polyamido-amine dendrimer	(meth)acrylic poly(2-methyl-2-oxazoline)	
	Linear-dendrimer	PEG	Poly(chloro-methylstyrene)	ATRP
	dendrimer	PEO	Poly(benzyl ether)	Coupling
	Arborescent	PIB	PS	Cationic iminers, initiator-monomer
		PS	PLA methacrylic macromonomer	CRP (TEMPO)
		PMAA	POE methacrylic macromonomer	GTP
		PEO	PPO methacrylic macromonomer	ATRP

11

Structure	Type	A	B	C	Polymerization technique
	A B C	ABC triblock methacrylates			GTP
		PMMA	PtBMA	PS	ATRP nitroxide ATRP
	Star block miktoarm	PS	PI	PB	Anionic
	Graft block	PS	PI	PEG	Anionic
	Graft block	PMMA	P2VP	PS	Anionic free radical
	Cyclic triblock	PS	PI	PMMA	Nitroxide Free radical cationic or ROP
		PS	PI	PMMA	Anionic ring closure

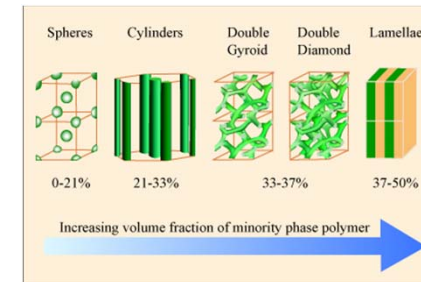
12

非均相聚合物在一定温度下会发生相分离现象。由于链段间有化学键的连接，形成的相结构只有**几十到几百纳米**，所以被称为**微相分离**(microphase separation)。



13

随着各链段所占比例的不同，非均相聚合物相分离后形成不同的相结构及微区形貌，从而在纳米尺度分离、纳米器件、催化剂、半导体器件、药物控释等诸多领域方面有潜在的应用价值。



14

通过**分子设计**，采取化学或者物理的方法按照材料的设计要求将功能基与高分子骨架相结合，合成**结构和组成可控**的聚合物，赋予高分子材料特殊的“性能”和“功能”，是当前高分子化学研究的一项主要目标。

从上一世纪50年代起，**活性聚合**等一大批高分子合成新方法的出现，为高分子的分子结构设计提供了强有力的手段，功能高分子的制备越来越“随心所欲”。

15

## 2. 活性与可控聚合的概念

1956年由美国科学家Szwarc等人发现

**无水、无氧、无杂、低温**下，**THF**中**萘钠**引发**苯乙烯**阴离子聚合不存在任何链终止反应和链转移反应，在低温、高真空条件下存放数月之久其活性种浓度可保持不变。若再加入单体可得到更高相对分子质量的PS。

基于此，提出了**活性聚合(living polymerization)**概念，目前已经成为高分子科学中最受科学界和工业界关注的热点话题。

**阴离子活性聚合**是目前**唯一工业化**的活性聚合方法。

16

- **活性聚合**：不存在任何使聚合链增长反应停止或不可逆转副反应的聚合反应。
- 理想活性聚合的**动力学特征**：
  - 引发速度 $\gg$ 远远大于增长速度( $R_i \gg R_p$ )；
  - 在特定条件下不存在链终止和链转移( $R_t=0, R_{tr}=0$ )，活性中心不会自己消失；
  - 分子量随着单体消耗而线性增长，大分子数量与活性种相等；
  - 相对分子质量**可控**、相对分子质量分布**很窄**。

17

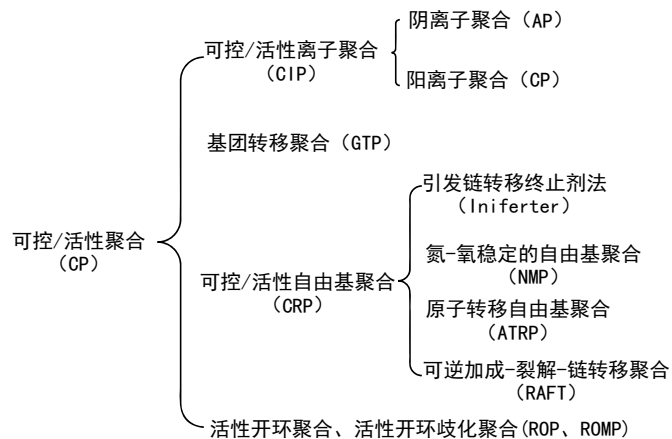
除阴离子聚合外，其他聚合反应类型(阳离子聚合、自由基聚合等)的链转移和链终止一般不可避免，但特定条件下(如基团转移反应)可控制在最低限度而忽略不计，因此就有了活性的特征。

通常称这类虽存在链转移反应和链终止反应，但宏观上类似于活性聚合的聚合反应为“**活性/可控聚合**”。

**准活性聚合**：存在可逆的链转移和链终止，但在缓慢滴加单体的条件下，可逆的**链转移和链终止**在很低的单体浓度下得到**抑制**，因此表现出活性聚合的特征。其与活性聚合有**本质区别**，因此称为准活性聚合。

18

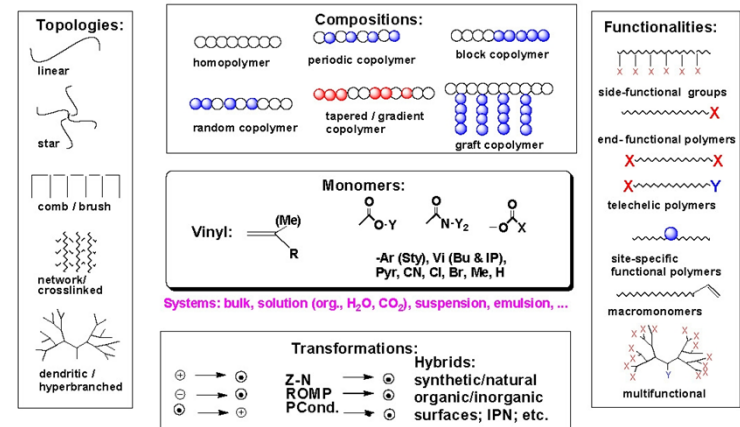
### 3. 可控/活性聚合分类



19

### What Can Controlled/ Living Polymerizations Do ?

$$DP_n = \Delta[M]/[I]_0; 200 < M_n < 10^6 \text{ (or more?); } 1.01 < M_w/M_n < 1.5 \text{ \& designed MWD; tacticity}$$

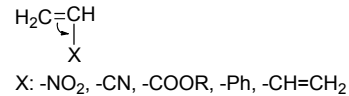


20

# 第一章 离子型活性聚合

## 一. 阴离子活性聚合

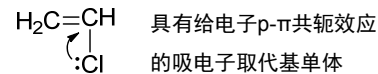
1. 单体 共轭烯烃和具有吸电子取代基的烯类



(1) 是否具有 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系

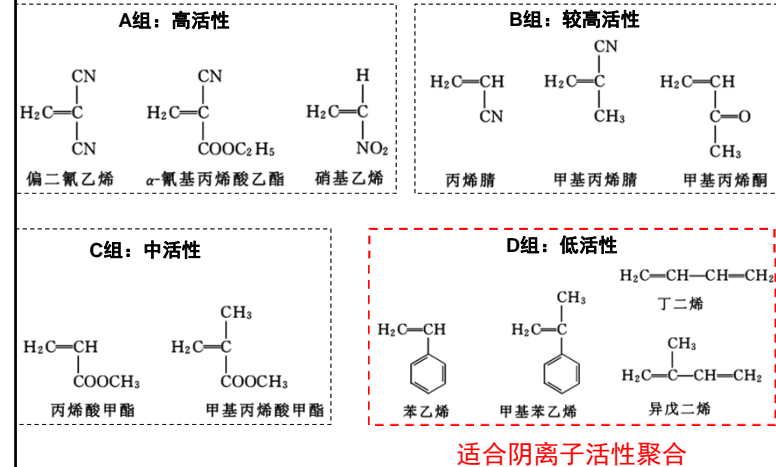
吸电子基团 +  $\pi$ - $\pi$ 共轭体系(如AN、MMA、硝基乙烯), ✓

有吸电子基团, 无 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系(如VC、VAc), ✗



21

(2) Q值越大, 吸电子能力越强, 越易进行阴离子聚合



22

(3) 极性单体的阴离子活性聚合

极性单体, 如MMA、丙烯酸酯等长期以来被认为不能阴离子活性聚合

a. 单体精制难度大

O的存在使其吸湿性远强于非极性单体; 且活性高, 精制过程中难免聚合;

b. 丙烯酸酯类单体有反应性较强的羰基

易与阴离子型引发剂发生亲核副反应, 大大降低引发效率, 甚至阻聚;

c.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酯共轭效应小

碳阴离子稳定性差, 受温度影响大

23

解决之道

a. 使用立体障碍大、活性小的引发剂, 选择性地与双键反应

b. 合适的添加剂(如LiCl、冠醚), 稳定极性单体碳阴离子

c. 低温反应, 避免活性端基环化

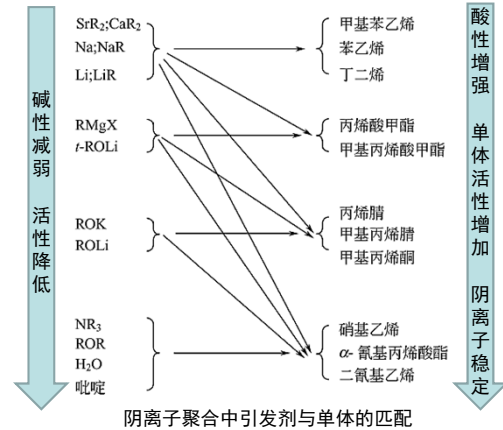
d. 采用三烷基铝(如AlEt<sub>3</sub>)精制极性单体

与活泼氢激烈反应, 不与甲基丙烯酸酯类单体反应, 过量的AlEt<sub>3</sub>与羰基络合呈现黄色, 指示单体高纯度。

24

## 2. 阴离子聚合引发剂

引发：引发剂向单体进行**电荷转移**，单体对引发剂有强选择性



25

## 3. 阴离子聚合基本特点

快引发，慢增长(相对于引发)，无转移，无终止

## 4. 无终止的原因

- 离子聚合无双基终止：链端相同电荷；
- 从活性链上脱除H<sup>-</sup>很困难  
遇水、醇、酸等活泼氢仍终止。

## 5. 多活性种共存

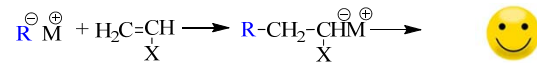
聚合活性顺序：自由离子 > 离子松对 > 离子紧对 > 共价键  
随溶剂介电常数和给电子指数的增加(极性增加)，聚合活性增加

26

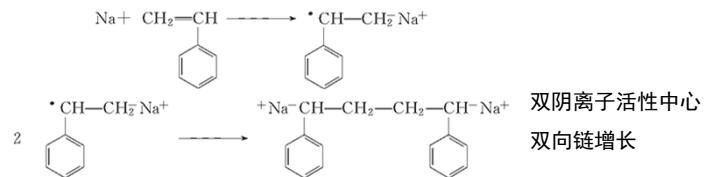
## 6. 阴离子活性聚合基元反应

### a. 链引发

负离子加成引发(烷基金属、Lewis碱)



电子转移引发(碱金属及其配位化合物)



区别：前者的阴离子部分在引发后形成聚合物链的**首端**；  
后者在引发单体时只发生电子转移反应。

27

### b. 链增长

几乎没有终止，活性链可连续增长，直到单体耗尽为止。

溶剂的极性对链引发、链增长反应速度影响很大

RLi引发剂：

在THF等极性溶剂中， $R_i \gg R_p$ ；

在烃类等非极性溶剂中， $R_i \sim R_p$ ，链引发反应伴随链增长反应同时进行。

只有在**极性溶剂中的阴离子聚合才是活性聚合**。

28

## c. 链转移

特定条件下可能存在向溶剂、单体、大分子转移等，**应避免**

- 苯、脂肪烃等溶剂，氢原子较稳定，不易转移；取代芳烃易转移；
- 活性种的反离子半径越大，就越容易发生链转移；
- 苯乙烯、二烯烃等单体，氢原子较稳定，不易转移；丙烯腈等**极性较大单体**，氢原子较活泼，较高温度下可能发生链转移；尽可能**低温**聚合；
- 引发剂活性越大，向大分子转移可能性也越大；碱金属引发剂向大分子转移的比例较高；

## d. 链终止

体系纯净，不存在链终止；

与杂质终止，赋予**特殊端基**；活性链端基异构化失活

29

## 7. 阴离子活性聚合反应动力学

a. 聚合速率:  $R_p = k_p [M^-] \cdot [M] = k_p [I^-] \cdot [M]$

b. 聚合度 
$$\overline{X}_n = \frac{[M]}{[I]} = \frac{n[M]}{[I]}$$

$n$ : 每一大分子链上的活性中心数，双阴离子活性链为2，单阴离子活性链为1

c. 聚合度分布 
$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + \frac{\overline{X}_n}{(\overline{X}_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{\overline{X}_n}$$

30

## 8. 阴离子聚合影响因素

主要有：溶剂、温度、反应时间、原料配比、体系的纯度、引发剂以及单体本身特性、反应工艺等。

不同的溶剂影响中，增长活性种的状态，对聚合速率有很大影响。

**溶剂的影响**：用介电常数、电子给予指数定量表示。

介电常数反映极性大小，溶剂极性越大， $k_p$ 一般也较大；

电子给予指数表示给电子能力，指数大的溶剂易使反离子溶剂化

31

## 9. 阴离子活性聚合的应用

## 1) 窄分子量分布聚合物的合成

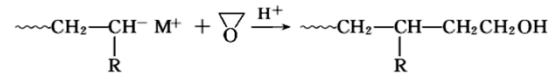
## 2) 端基官能化聚合物的合成

利用阴离子活性链的反应可十分容易地在聚合物链端上**引入官能团**。

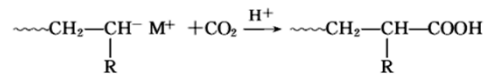
32

### a. 羟基化与羧基化

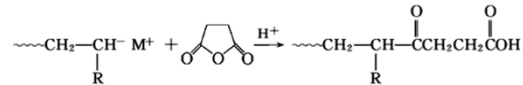
与环氧乙烷在酸性条件下反应使末端羟基化：



与过量的 $\text{CO}_2$ 在极性溶剂中使链端羧基化。端羧基的得率与 $\text{CO}_2$ 物态、纯度有很大关系，固态中封端率较高



与酸酐链反应使链端羧基化

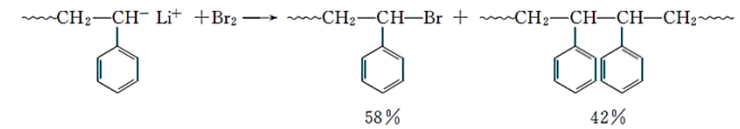


33

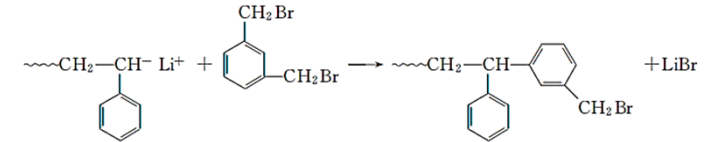
### b. 卤化

卤素直接卤化和用二卤化物反应

直接卤化容易发生偶合反应



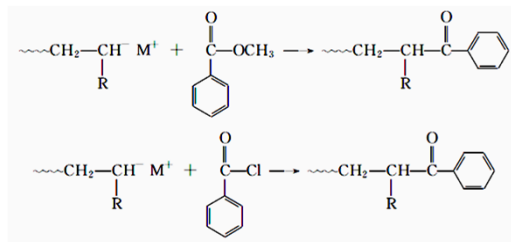
二卤化物也易导致偶合反应



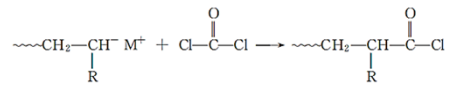
34

### c. 羰基化和酰氯化

与过量的酯或酰氯反应，可使末端羰基化



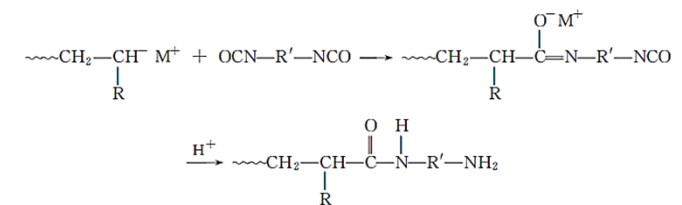
在大大过量的光气下，可使末端酰氯化：



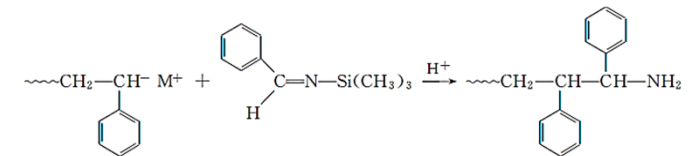
35

### d. 氨基化

与二异氰酸酯反应，再酸解



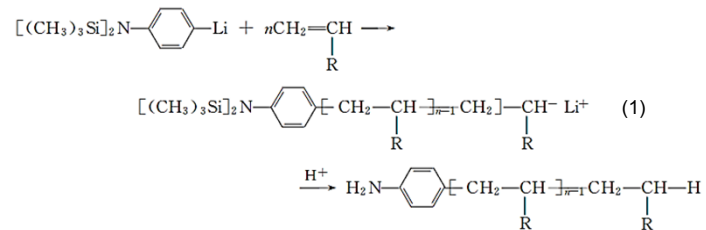
与苯胺的三甲基硅衍生物反应，再酸解



36



与带有**受保护氨基的引发剂**引发单体进行阴离子活性聚合，  
再对氨基去保护



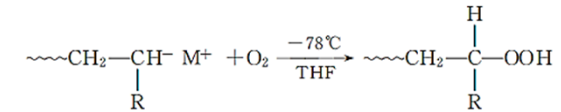
(1) 用二氯二甲基硅烷  $\text{Cl}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$  偶联，再水解，可得到**双端氨基**聚合物

类似的方法也可用于制备**端羟基**聚合物

37

### e. 过氧化基化

与氧气反应制备**大分子过氧化物**；可**引发**其他单体进行**自由基**聚合而得到**嵌段**共聚物。

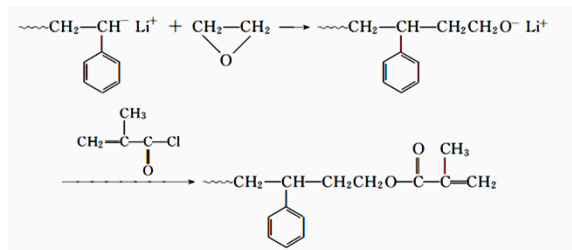


氧气与阴离子活性链反应的**副反应很多**，但选择合适的反应条件可消除许多副反应。

38

### f. 大分子单体的制备

如用环氧乙烷与聚苯乙烯基锂反应，再用甲基丙烯酰氯终止，可得到**端基上含有双键**的聚苯乙烯：

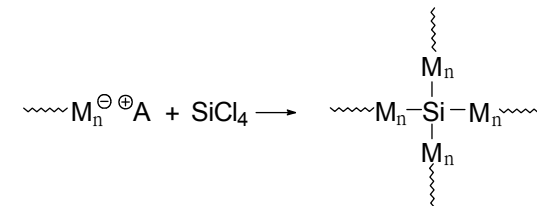
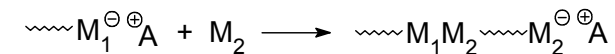


具有进一步参与聚合的能力，因此被称为“大分子单体”或“大单体”，可制备许多具有特殊性能或功能的**梳状**聚合物。

39

### 3) 嵌段、星状、梳状、遥爪聚合物的合成

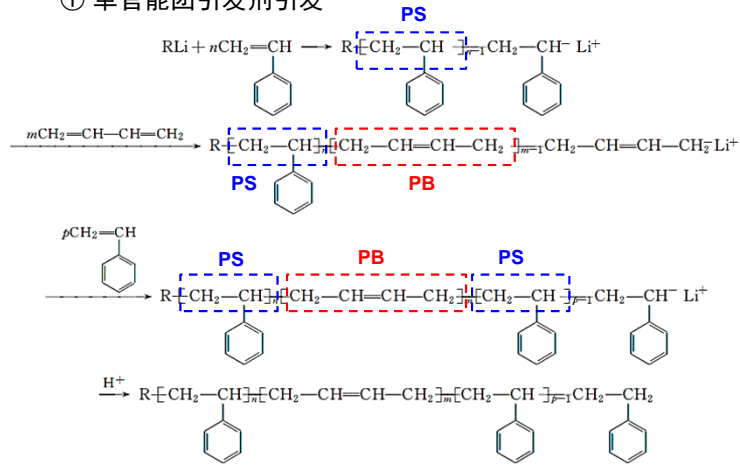
利用阴离子活性聚合技术，已经可以制备任意长度嵌段和任意嵌段数量的**嵌段**共聚物和**星状**聚合物。



40

## a. 嵌段共聚物的合成 (以SBS为例)

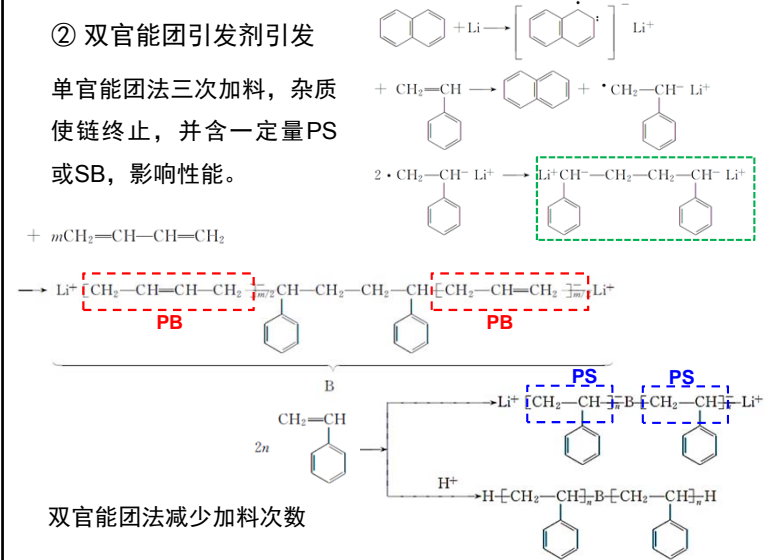
## ① 单官能团引发剂引发



41

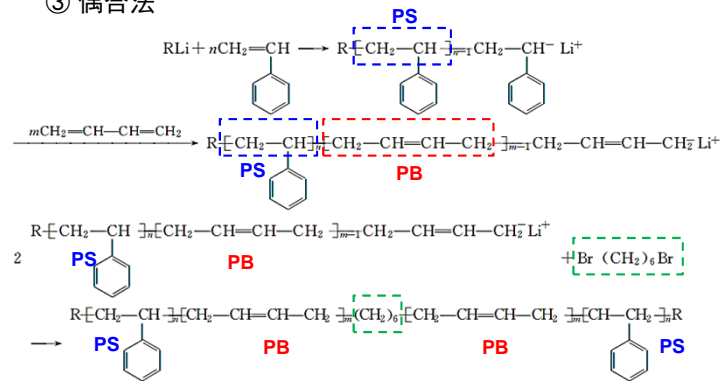
## ② 双官能团引发剂引发

单官能团法三次加料，杂质使链终止，并含一定量PS或SB，影响性能。



双官能团法减少加料次数

## ③ 偶合法



43

阴离子活性链相对于第二种单体来说实际上是一种大分子引发起。并非所有阴离子活性链都可以引发另一单体聚合。

根据阴离子聚合引发剂的选择性原则，阴离子活性链能否顺利引发第二单体，主要取决于聚合物阴离子和第二单体的相对碱性，即阴离子活性链的给电子能力和第二单体的亲电子能力。

EX: PS阴离子能够引发MMA聚合，反之却不能，原因就是PS阴离子的碱性要大于PMMA阴离子。

44

通常用 $pK_d$ 值表示单体的碱性相对大小。如果阴离子活性链和单体看作共轭酸碱，则 $K_d$ 即为共轭酸碱的电离平衡常数，定义为

$$pK_d = -\lg K_d$$

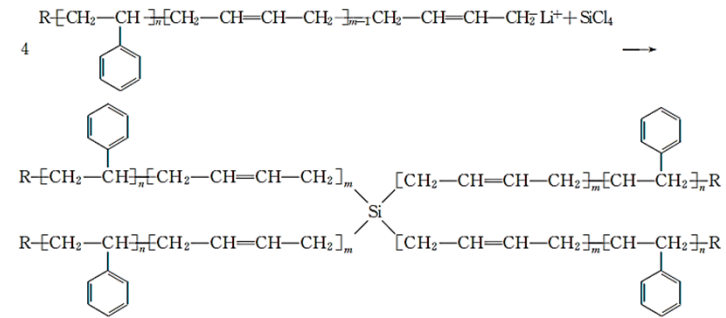
$pK_d$ 值大的单体形成阴离子后，可引发 $pK_d$ 值小的单体，反之则不能进行。

单体	$pK_d$
苯乙烯、丁二烯	40~42
丙烯酸酯	25
丙烯腈	24
环氧化物	15
硝基乙烯	11

45

### b. 星状聚合物的合成

采用官能度>3的偶联剂(如用四氯化硅、四氯化锡)



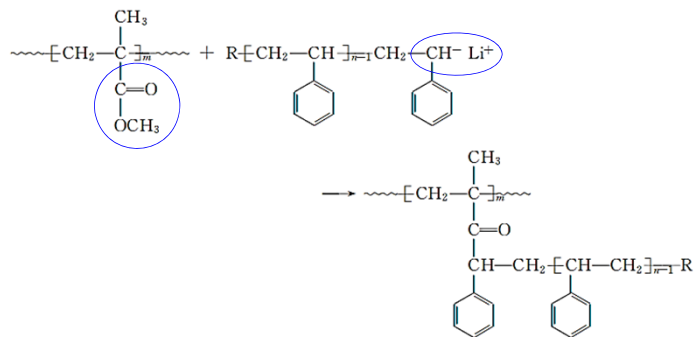
通过类似方法已制得臂数>30的星状聚合物，还制备了每个臂为三嵌段共聚物或各个臂结构不同的特殊结构星状共聚物。

46

### c. 梳状聚合物的合成

(1)大分子单体法

(2)与主链官能团反应



47

### d. 遥爪聚合物

指分子链两端都带有活性官能团的聚合物。

通过对阴离子活性聚合产物活性端进行封端，使其一端或两端接上具有反应性的官能团(如羟基、羧基、异氰酸酯基等)，形成单官能度、双官能度及星型遥爪聚合物。

遥爪聚合物的末端基团可进一步发生反应：

- 与二官能团试剂发生扩链反应，
- 与多官能团试剂发生交联反应；
- 与其它齐聚物或聚合物链端的反应性基团进行偶合或联结；
- 作大分子引发剂对其它单体进行引发聚合。

48

## 49

Figure 1 is a graph showing the relationship between conversion rate and molecular weight. The x-axis is labeled '转化率 / %' (Conversion Rate / %) and ranges from 0 to 200. The left y-axis is labeled  $\bar{M}_n (\times 10^{-3})$  and ranges from 0.0 to 3.0. The right y-axis is labeled  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  and ranges from 1.0 to 2.0. A solid line with open circles represents  $\bar{M}_n$ , which increases linearly from (0, 0.2) to (200, 3.0). A horizontal line with solid circles represents  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , which remains constant at 1.0. A vertical line at 100% conversion is labeled '追加单体' (Add monomer). Arrows point from the labels to their respective lines.

## 51

用HI/I<sub>2</sub>引发烷基乙烯基醚

活化剂/  
共引发剂

活性末端

稳定活性中心

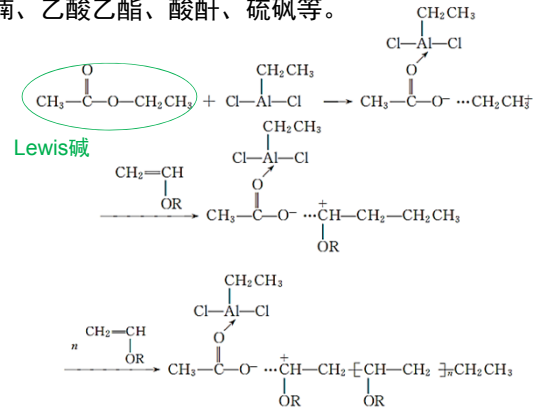
$$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}} \xrightarrow{\text{HI}} \text{CH}_3-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\text{I} \xrightarrow{\text{I}_2} \text{CH}_3-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}^+-\text{I}^--\text{I}_2$$

$$\text{n CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}} \xrightarrow{\quad} \text{H}-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}^+-\text{I}^--\text{I}_2$$

52

## ②外加Lewis碱，增加阴离子亲核性

常用的Lewis碱包括酯、醚、杂环化合物等，如二氧六环、四氢呋喃、乙酸乙酯、酸酐、硫磺等。



53

## 3.阳离子活性聚合的单体和引发剂

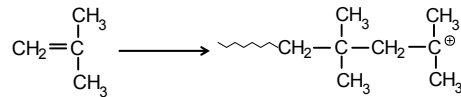
阳离子聚合活性中心的反应性与稳定性是碳阳离子和反离子间相互作用大小的综合反映，不仅取决于反离子的亲核性、单体分子的亲核性，也与碳阳离子的亲电性有关。

活性链端碳阳离子的亲电性是由形成碳阳离子的单体本身结构所决定的。因此，不同化学结构和性质的单体，进行阳离子活性聚合所需的引发体系通常是不同的。

54

## 常用阳离子聚合单体

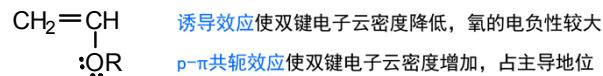
a.双键上带有强供电子取代基的 $\alpha$ -烯烃——异丁烯类



b.具有共轭效应基团的单体——二烯烃、苯乙烯及其衍生物

$\pi$ 电子的活动性强，易诱导极化，既能阳离子聚合，又能阴离子聚合

c.含氧、氮杂原子的不饱和化合物或环状化合物——烷基乙烯基醚、四氢呋喃、环烯烃等



55

## 常用阳离子活性聚合引发体系

### 1) 烷基乙烯基醚类单体

(a)HI/I<sub>2</sub>引发体系——异丁基乙烯基醚(IBVE)，低温

(b) HI/ZnX<sub>2</sub>或HI/SnX<sub>4</sub>引发体系——IBVE，室温

(c) 一元膦酸酯/ZnX<sub>2</sub>引发体系——0°C

(d) 三甲基硅化合物/ZnX<sub>2</sub>/给电子体(如丙酮、苯甲醛)引发体系——室温

(e)羧酸/ZnX<sub>2</sub>引发体系——0°C

(f)Lewis酸/Lewis碱引发体系——室温或高于室温

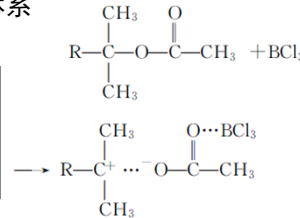
56

## 2) 异丁烯类单体

有机叔烃基化合物/Lewis酸引发体系

有机叔氯化物  
有机叔酯化合物  
有机叔醚化合物  
有机叔醇化合物  
有机叔过氧化物

三氯化硼( $\text{BCl}_3$ )  
四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )



添加电子给予性强的亲核试剂，如二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、三乙胺、吡啶及其衍生物等，可改善聚合反应活性特征，提高引发剂效率，减少副反应，从而有利于降低分子量分布。

57

## 3) 苯乙烯及其衍生物

苯乙烯及其衍生物因难以形成稳定的碳阳离子增长活性中心，因此很难进行活性聚合。

苯环上取代基位置和性质的不同，导致单体的反应活性有明显的不同，所用引发体系也有很大差别。

苯乙烯及其部分衍生物单体的阳离子活性聚合体系

单体	引发体系
苯乙烯	乙酸对甲苯基酯/三氯化硼、甲基磺酸/四氯化锡/四丁基氯化铵、氯乙苯/四氯化锡/四丁基氯化铵、氯乙苯/三氯化钛/四丁基氯化铵
对烷基苯乙烯	乙酸对甲苯基酯/三氯化硼、乙酰磺酸/四丁基高氯酸铵、 $\text{HI}/\text{ZnI}_2$ /四丁基氯化铵、 $\text{HI}/\text{ZnCl}_2$
对卤苯乙烯(氯、氟)	2-甲基-4,4-二甲基-2-氯戊烷/四氯化钛/给电子试剂
对甲氧基苯乙烯	碘、 $\text{HI}/\text{ZnI}_2$ 、 $\text{HI}/\text{ZnI}_2$ /四丁基氯化铵、 $\text{HI}/\text{I}_2$ /四丁基氯化铵、三氟甲磺酸镱( $\text{YbOSO}_2\text{CF}_3$ )
$\alpha$ -甲基苯乙烯	1-氯乙氧基氯乙烷/四氯化锡/ $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}/\text{SnCl}_4]$ 、1-二苯基-3,5-四甲基氯己烷/四氯化碳/ $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{Cl}/\text{SnCl}_4$ 、2-甲基-4,4-二甲基-2-氯戊烷/ $\text{TiCl}_4$ /给电子试剂

58

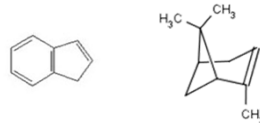
## 4) 二烯烃和环烯烃单体

二烯烃单体主要是1,3-戊二烯，通常采用质子酸或Lewis酸为引发剂。

质子酸引发，一般形成低聚物；由Lewis酸作引发剂时，分子量较大。

添加Lewis碱可抑制交联反应和其他副反应，提高活性特征。

环烯烃单体主要有茚和 $\alpha$ -蒎烯。



茚——异丙苯基基醚或异丙苯基基氯与 $\text{TiCl}_4$ 引发体系。

$\alpha$ -蒎烯——以 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等Lewis酸为基础的引发体系。

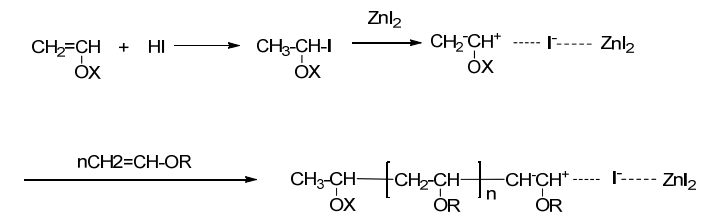
59

## 4. 阳离子活性聚合应用

## 1) 末端官能团聚合物的合成

## ① 官能引发剂法：

带有特定官能团X的乙烯基醚与等摩尔量HI生成的化合物与 $\text{ZnI}_2$ 组成引发剂体系，得到的活性聚合物首端上带有X



60

## 61

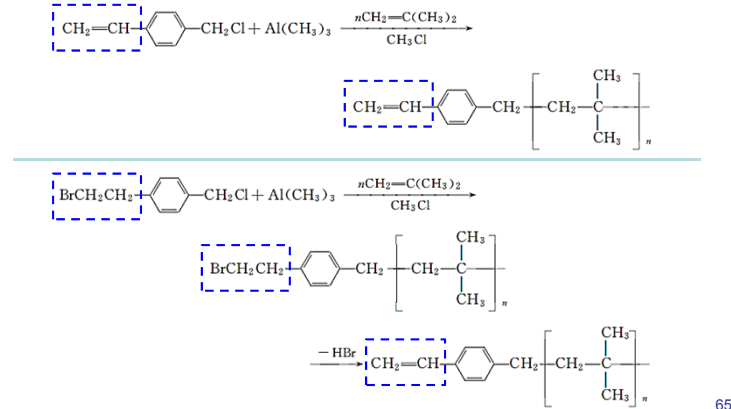
62

## 63

## 64

### 3)大分子单体的合成

采用含双键或带卤素原子的引发剂，可合成链端含有双键的大分子单体



65

### 4)嵌段共聚物的合成

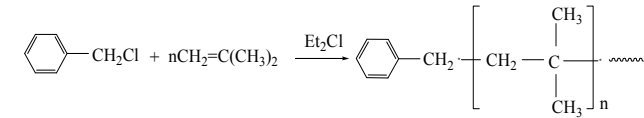
a.顺序加料法

b.大分子引发剂法

经阳离子活性聚合首次获得的嵌段共聚物是异丁烯和苯乙烯的两嵌段共聚物，关键技术制备大分子引发剂。

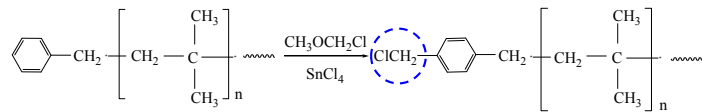
EX: PIB-b-PS的制备

①苄端基PIB的合成

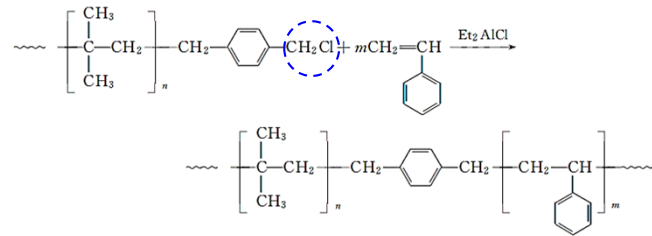


66

②苄端基氯甲基化

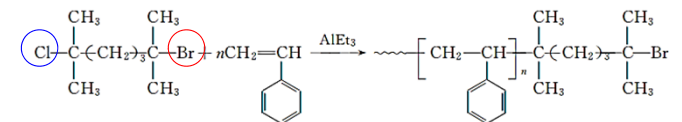


③引发苯乙烯聚合

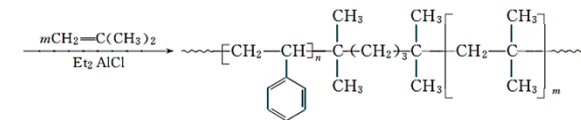


67

利用引发剂中官能团的不同活性，制得大分子引发剂，进而得到嵌段共聚物。



引发活性Cl>Br, Br被保留, 得Br-PS



采用双官能团引发剂，按上述方法分步顺序进行异丁烯和苯乙烯的阳离子活性聚合，则可制备三嵌段共聚物。

68



### 5) 接枝共聚物的合成

末端双键大分子单体制备梳型共聚物

采用阳离子活性聚合可合成用其他聚合方法不能得到的接枝共聚物。

**Ex.1** 聚氯乙烯(PVC)、聚氯丁二烯(PCP)分子链上的氯原子是阳离子聚合的活性引发点,使PVC、PCP成为多官能度阳离子聚合引发剂。用 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 或 $\text{AlEt}_3$ 共引发剂,可制备出支链为PIB或聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯的接枝共聚物。

**Ex.2** 聚乙酸乙烯酯(PVAc)为大分子引发剂,  $\text{EtAlCl}_2$ 或 $\text{TiCl}_4$ 共引发剂,使异丁烯接枝到PVAc上,得到两亲性接枝共聚物PVAc-PIB。

69

### 6.其他离子型活性聚合

#### 1)配位阴离子活性聚合(PE-*b*-PP)

#### 2)活性离子型开环聚合

a.环硅氧烷的开环聚合(PDMS-*b*-PMMA)

b. 环醚的开环聚合

c.内酰胺的开环聚合

70

## 第二章 基团转移聚合 (Group Transfer Polymerization, GTP)

### 一.概述

#### 1. 离子活性聚合的局限

碳负离子活性极高,仅适于非极性单体,极性单体须在极低的温度下进行,控制聚合效果仍难奏效。

#### 2. GTP的提出

1983年DuPont公司O. W. Webster等人首先报道,是第五种连锁聚合技术,被认为是继Ziegler和Natta发现配位催化定向聚合和Szwarc发明阴离子活性聚合之后的又一重要的聚合新技术。

71

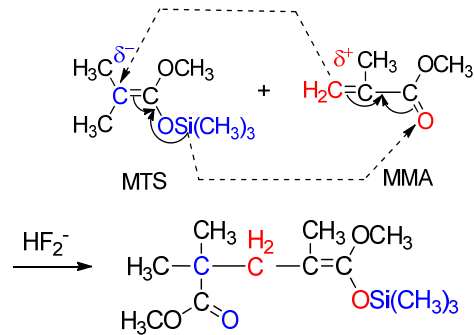
**GTP**: 以 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酯、酮、酰胺和腈类化合物为单体,以带有活性硅烷基、锆烷基、锡烷基等基团的化合物为引发剂,在阴离子型或Lewis酸型催化剂的存在下,选用适当的有机物作为溶剂,通过催化剂与引发剂端基的硅、锆、锡原子配位,激发硅、锆、锡原子,使之与单体中羰基氧原子或氮原子结合形成共价键,引发剂中的双键与单体中的双键完成加成反应,硅烷基、锆烷基、锡烷基等基团转移至链末端形成“活性”化合物的聚合反应过程。包含链引发反应、链增长反应和链终止反应。

72

### 3. GTP的基元反应

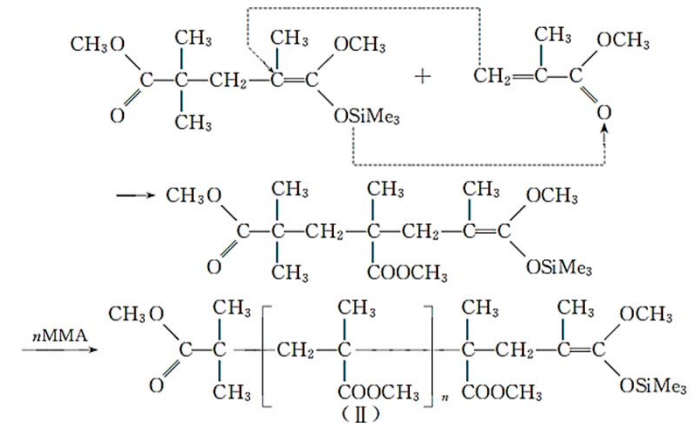
以二甲基乙烯酮甲基三甲基硅烷基缩醛(MTS)为引发剂，单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)为例：

#### a、链引发反应



73

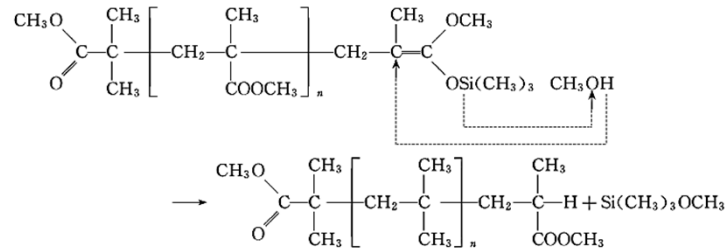
#### b、链增长反应



74

#### c、链终止反应

加入可与末端基发生反应的物质进行链终止反应



与阴离子活性聚合一样，体系中如存在可能与活性中心发生反应的杂质，如活泼氢（质子）等，则活性链将被终止。因此一般要求聚合体系十分纯净。

75

GTP引发速度大于或等于链增长速度，因此所有被引发的活性中心都会同时发生链增长反应，从而获得分子量分布很窄的、具有“泊松”分布的聚合物，一般 $D=1.03\sim1.2$ 。产物的聚合度可以用单体和引发剂两者的摩尔浓度比来控制 ( $DP=[M]/[I]$ )。

76

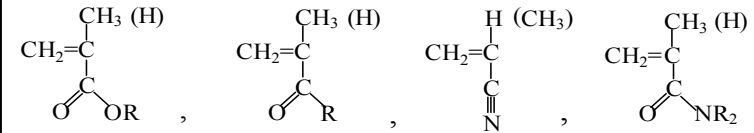
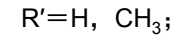
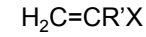
## 二、GTP特点

- (1) 无明显的终止反应，产物是“活性聚合物”。因此进一步处理即可获得具有各种结构的聚合物。
- (2) 通过改变引发剂的末端官能团，即可方便地合成末端含特殊官能团的聚合物，如羟基、羧基、酯基、胺基等。
- (3) 聚合反应可以在较宽的温度范围内进行，如-100℃-150℃。
- (4) 可以获得分子量分布很窄的聚合物。

77

### 1. GTP适用的单体

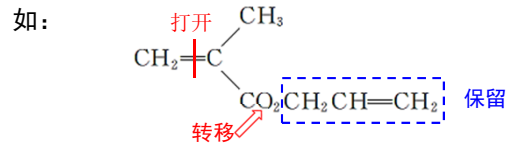
极性单体：如 $\alpha, \beta$ -不饱和酯、酮、腈和二取代的酰胺等。



使用最多的是甲基丙烯酸(MMA)和丙烯酸乙酯(EA)单体。

78

某些具有特殊结构的单体，采用GTP技术可合成具有特殊意义的聚合物。

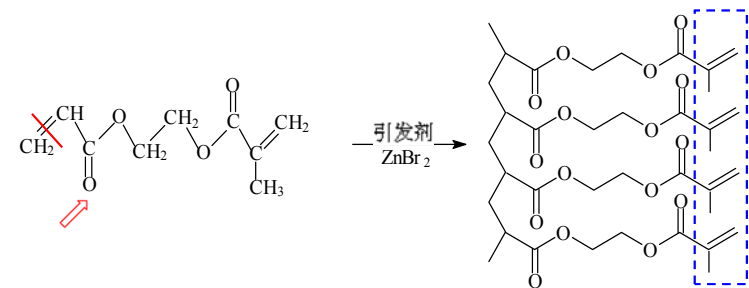


若采用其他链式聚合技术，会产生交联反应。而GTP技术有极好的选择性，按照三甲基硅氧基的转移规律，使单体单元中的烯丙基都保留下来，不参与聚合。

给分子设计合成提供了进一步反应的可能性，可将这些单体制备成弹性体或光敏性聚合物。

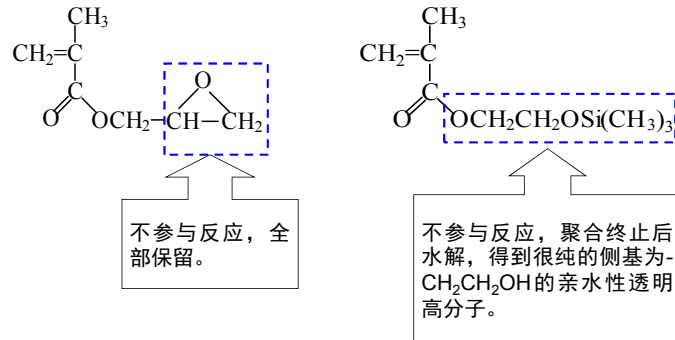
79

另一例：丙烯酸( $\alpha$ -甲基丙烯酰氧)乙酯



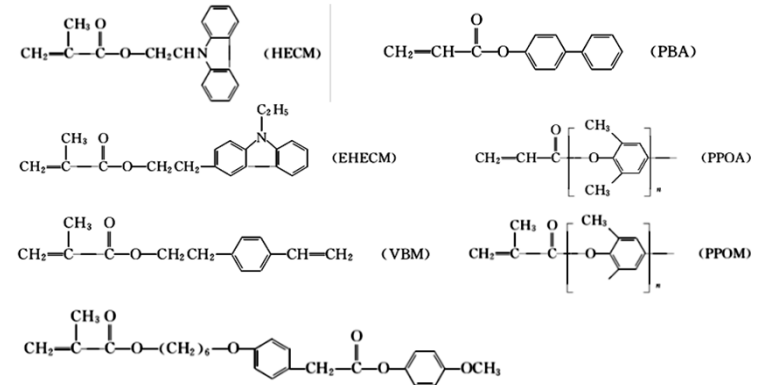
80

许多带有对其他聚合方法敏感的单体同样可通过GTP聚合，从而保留这些基团不发生变化。



81

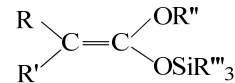
含有咪唑或苯环等一系列特殊基团的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯作为单体进行GTP，所得聚合物多是近晶型液晶聚合物。



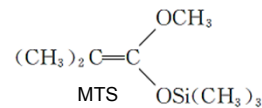
82

## 2. GTP适用的引发剂

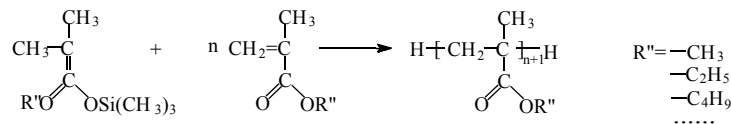
### a. 硅烷基烯酮缩醛类化合物



R=R'=R''=R'''=CH<sub>3</sub> 最常用，  
活性最佳

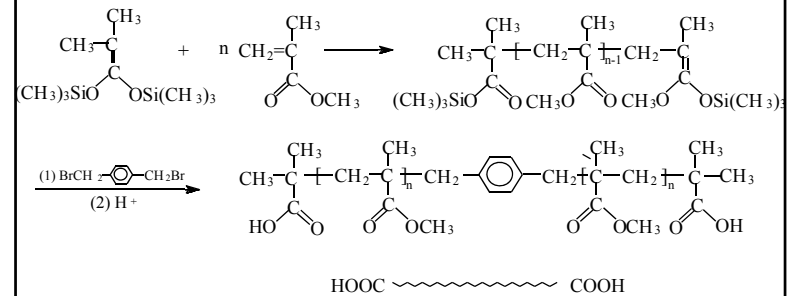


为获得理想的(甲基)丙烯酸酯类聚合物，可**改变R''**，与所用单体的酯类相同，例如：



83

**改变R''**可借此引入末端特殊官能团，制备带有**端羧基**，或**端羟基**的**遥爪**聚合物。

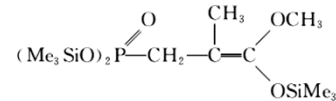


84



**d.含磷引发剂 P(OSiMe<sub>3</sub>)**

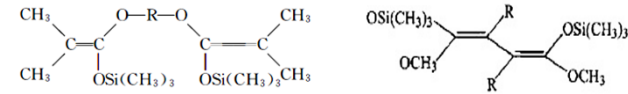
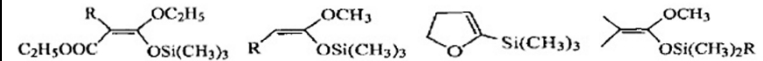
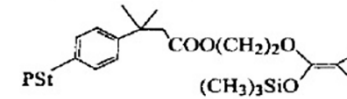
必须先与MMA在110~120℃加热反应生成如下化合物，然后再加成引发聚合。



类似的还有(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub>和(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub>等。

这类引发剂一般对聚合过程有**良好的可控特性**。

89

**e.双官能团引发剂****f.乙烯酮硅烷缩醛引发剂****g.大分子引发剂**

90

作为GTP的引发剂，由于含有较活泼的R<sub>3</sub>Si-C键或R<sub>3</sub>Si-O键，极易被含活泼氢的化合物分解，所以与阴离子型聚合的操作和要求一样，在整个反应体系中必须**避免含质子化合物**，如水、醇、酸等的存在，所有的仪器、设备和试剂都要经过严格的**干燥预处理**，然后在**抽排空气和高纯氮充气条件或真空中**进行。

91

**3. GTP的催化剂**

与阴离子型聚合反应有所不同，**一定要加入微量的催化剂**。

两大类：

**a.阴离子型催化剂——活化转移基团**

催化机理：引发剂在催化剂的作用下，**形成超价硅中间态**，使**引发剂活化**的过程。

包括HF<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、F<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>等，以盐形式存在

复合盐类(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SX，X=HF<sub>2</sub><sup>-</sup>，Me<sub>3</sub>SiF<sub>2</sub><sup>-</sup>

季铵盐类R<sub>4</sub>NX，X=F<sup>-</sup>，CN<sup>-</sup>，N<sub>3</sub><sup>-</sup>，RCOO<sup>-</sup>，ArCOO<sup>-</sup>等

催化剂量仅为**引发剂的0.1~5%**。

92

### b. Lewis酸型催化剂——活化单体

Lewis酸与单体中的羰基配位而使**单体活化**，使得引发剂更容易发生亲核进攻。

如卤化锌( $\text{ZnX}_2$ , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	单体量的10~20%
烷基铝有机物( $\text{R}_2\text{AlCl}$ , $(\text{RAIOR})_2\text{O}$ )	引发剂量的10~20%

93

### 4. GTP常用的溶剂

可本体聚合，但因反应十分迅速，反应热难以排除，导致爆聚。

为便于控制聚合反应速度，便于准确配制引发剂和催化剂，获得可设计的聚合物，适量的溶剂是需要的。

**阴离子型**催化剂常用**醚**类溶剂，四氢呋喃，二甲氧基乙烷等，也用甲苯，氯代苯等，

**Lewis酸**催化剂常用**卤代烃**，如二氯甲烷，二氯乙烷等，也用甲苯等溶剂。

94

### 5. 聚合温度

根据催化剂活性以及单体种类不同，聚合温度可在 $-100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 范围内变化，较合适的反应温度是 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 。

对甲基丙烯酸酯类单体，最适合温度在室温至 $50^\circ\text{C}$ 左右

对丙烯酸酯类单体则在 $0^\circ\text{C}$ 或稍低。

(甲基)丙烯酸酯类的反应较快，常用逐步加入单体的办法来加以控制。

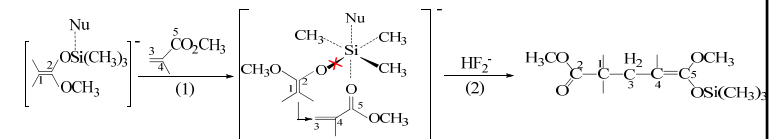
催化剂和反应温度的不同，对聚合产物的立规结构有一定的影响。

95

### 三、GTP的机理

#### 1. 阴离子型催化剂反应机理

在阴离子型催化剂作用下通过形成**超价态硅**的中间物而转移



(1) 阴离子 $\text{Nu}^-$ 先与硅原子配位，使硅原子活化，并与单体中羰基氧原子形成六配位硅的中间过渡态。

(2) 三甲基硅与单体的羰基氧原子形成共价键，使引发剂的双键与单体中的双键完成加成反应，挤出 $\text{Nu}$ ，单体形成接在键前端的C-C单键， $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 移至链末端形成活性聚合物。

96

GTP合成的聚合物**立构规整性**通常只与所用的**催化剂和聚合温度**有关。

由Lewis酸催化剂进行MMA GTP时，间同立构体/无规立构体 $\approx 2/1$ ，用阴离子类催化剂时为1/1。但不管采用何种催化剂，全同立构体的含量均较少。

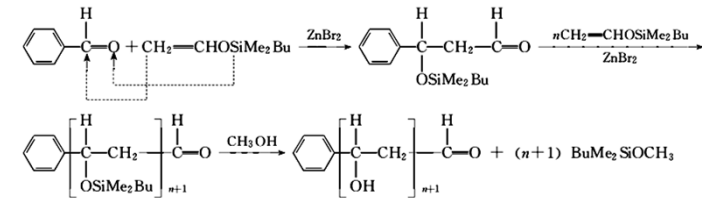
当聚合**温度上升**时，**全同和无规立构体的比例**都随之**上升**，而**间同立构体的比例**则**下降**。

GTP聚合产物的立构规整性还与所用单体中的酯基的大小有关，**间同立构体的比例随酯基的增大而减少**。

97

## 2. 羟醛基团转移聚合 (Aldol-GTP)

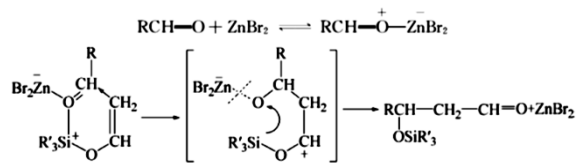
利用醛基(如苯甲醛)能和乙烯基硅醚发生**Michael加成**，从而在增长两个碳原子的同时，末端又再生出带醛基的硅醚，使反应不断进行的活性聚合反应。



与一般GTP不同， $-\text{SiR}_3$ 是由**单体向引发剂转移**开始的，结果使活性聚合物**链末端继续保持含有醛基**。

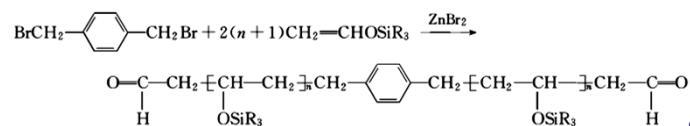
98

机理可能是引发剂先通过与催化剂配位活化，再与单体形成中间体，然后分解出催化剂并完成下列转移和加成反应：



除采用芳香醛引发剂外，还可用**脂肪醛或酮**作为引发剂。如用芳香二醛，则反应向两端增长。

除醛类外还可用亲电性的**苄卤和缩醛** $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]$ 作引发剂。



99

## 四、基团转移聚合的应用

### 1. 窄分子量分布均聚物的合成

### 2. 共聚物的合成

#### a. 无规共聚物

#### b. 嵌段共聚物

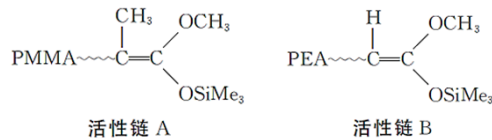
利用GTP形成活性聚合物的特点，**活性相差不大的同一类单体**(丙烯酸酯类/丙烯酸酯类，或甲基丙烯酸酯类/甲基丙烯酸酯类)可以很方便地通过**顺序加料**法制备AB嵌段共聚物。如果采用双官能度引发剂可形成三嵌段共聚物。

100



顺序加料法制备嵌段共聚物时，如果选用的是非同种单体(如丙烯酸酯类/甲基丙烯酸酯类)，且活性相差较大时，**低活性单体应先聚合**，生成活性链后再加入活性较高的单体。

**EX:** 甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸乙酯(EA)共聚，应先生成活性链A，其末端双键含有两个烷基，比只含一个烷基的活性链B的引发活性高：



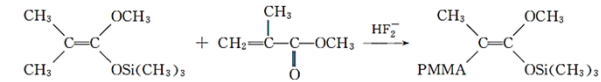
因此必须先由MMA聚合成A后才加入EA，所有的活性链都会同时生成链长均匀的产物。

101

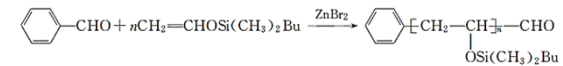
将GTP与其他聚合方法结合制备嵌段共聚物。

**例1:** Aldol-GTP与GTP结合，制备PVA-*b*-PMMA

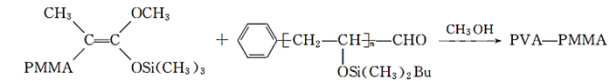
① GTP制备PMMA活性聚合物：



② Aldol-GTP制备含硅氧侧基的聚合物

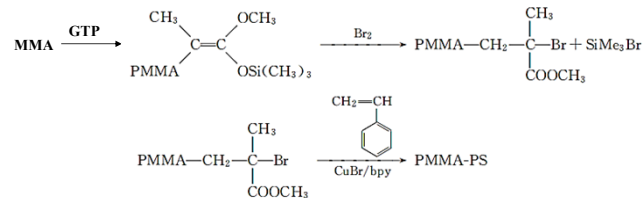


③上述两种聚合物链**偶合**，用甲醇将OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Bu转为羟基，得PVA-*b*-PMMA



102

**例2.** GTP与ATRP结合制备PMMA-*b*-PS



**例3.** GTP与阴离子活性聚合相结合，合成PMMA与聚二甲基硅氧烷的**嵌段和接枝**共聚物。

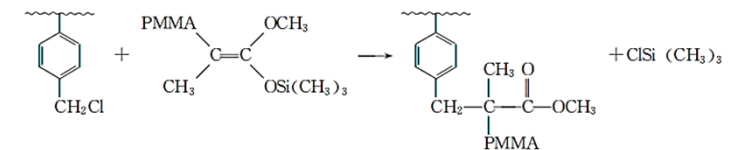
**例4.** 采用多官能度单体，先GTP得到多活性中心聚合物，然后再转换为其他机理的聚合，进行其他单体的聚合，可制备**星型**聚合物。

103

### c.接枝共聚物

GTP与其他活性聚合相结合制备接枝共聚物，具有**结构清楚，支链长度可控可调**等特点，是**合成接枝共聚物的重要方法之一**。

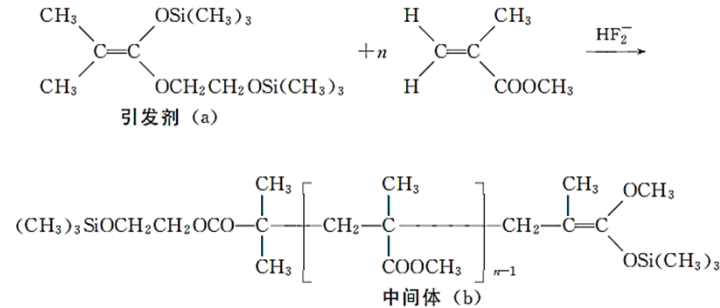
**例：**阴离子活性聚合制备活性PS+GTP制备PMMA结合，得到主链和支链分子量均可较好控制的PS-*g*-PMMA。



104

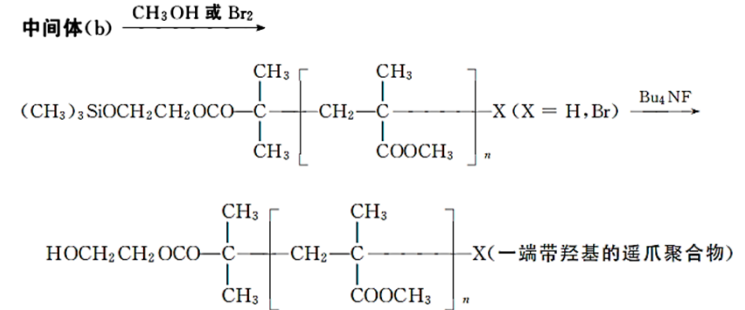
### 3. 遥爪聚合物的合成

GTP制备遥爪聚合物的官能团可以达到理论值，较其他合成方法优越。



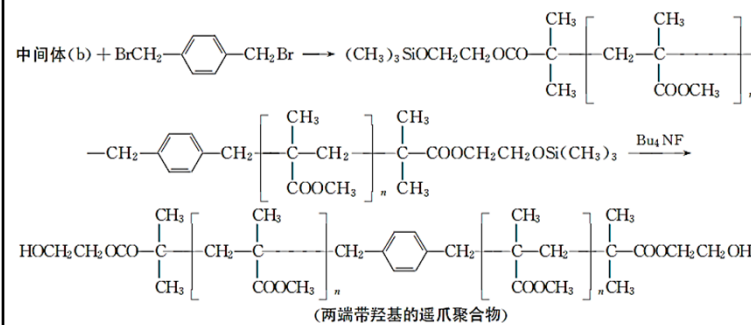
105

a. 中间体(b)与含质子的溶剂或合适的烷基化试剂作用，再用Bu<sub>4</sub>NF处理，可以定量得到含有100%末端羟基的聚合物。



106

b. 中间体(b)用Br<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>或对二溴甲基苯/H<sup>+</sup>作终止剂，然后用Bu<sub>4</sub>NF处理，则可得到双官能团的遥爪聚合物。



107

### 五. 阴离子聚合和基团转移聚合的对比

		阴离子聚合	基团转移聚合
不同点	单体	吸电子基团的α烯烃类和共轭二烯烃类(非极性)	α, β-不饱和酯、酮、腈和二取代的酰胺(极性)
	引发剂	碱金属、碱土金属及其衍生的有机物	烯酮硅缩醛、硅烷衍生物
	催化剂	可有可无	必须有催化剂，否则反应不能进行
	溶剂	极性	低极性
相同点	加成聚合		
	活性聚合(在聚合操作前必须使单体、溶剂、聚合瓶等预先进行净化处理，对整个体系的纯度要求十分严格)		
	溶液聚合(采用有机溶剂进行溶液聚合，有利于散热以及便于准确地配制引发剂或催化剂的浓度)		

108