

第五章 离子聚合

Ionic Polymerization

本章重难点

➤ 阴离子聚合

➤ 阳离子聚合

第五章 离子聚合

Ionic Polymerization

主要教学内容

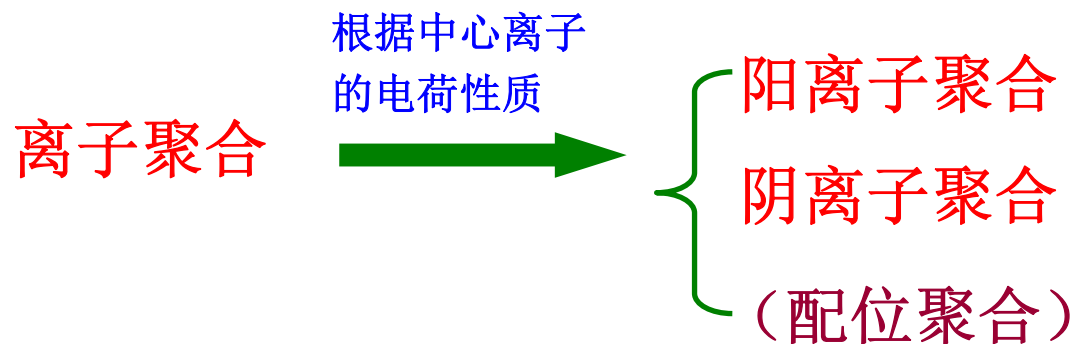
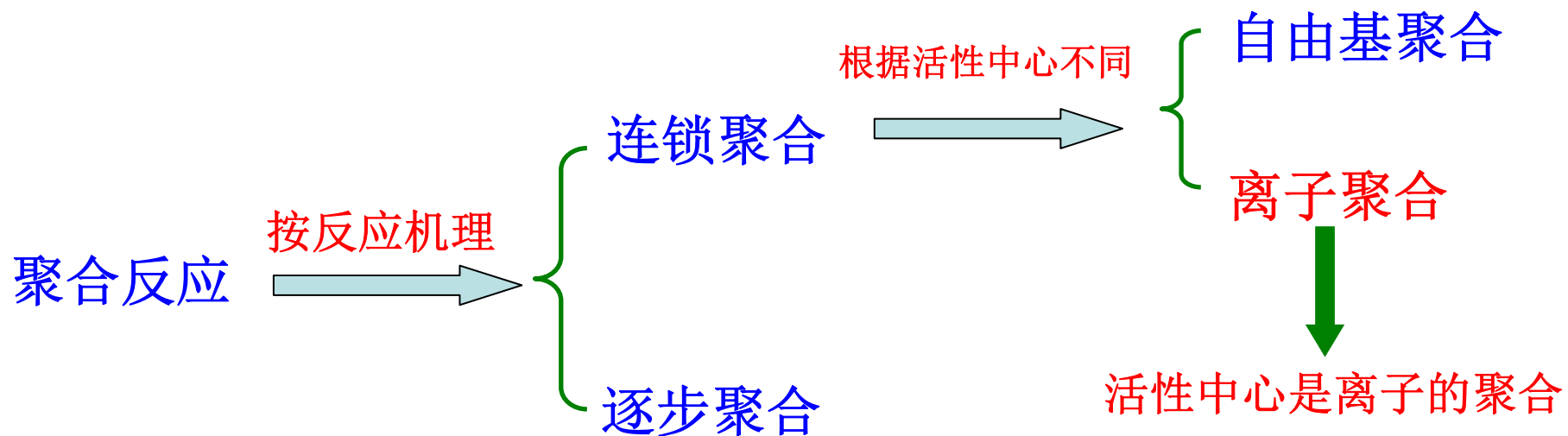
5.1 概述

5.2 阴离子聚合

5.3 阳离子聚合

5.4 离子聚合与自由基聚合的比较

5.1 概述



离子聚合的特点：

- 单体的选择性高；

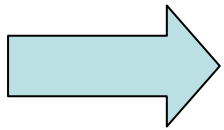
{ 带有1,1-二烷基、烷氧基等推电子基的单体才能进行阳离子聚合
具有腈基、羰基等强吸电子基的单体才能进行阴离子聚合
羰基化合物、杂环化合物，大多属离子聚合

- 聚合条件苛刻，微量杂质有极大影响，聚合重现性差；

- 聚合速率快，需在低温下进行，给研究工作造成困难；

- 引发体系往往为非均相；

- 反应介质对聚合有很大影响，影响因素复杂。



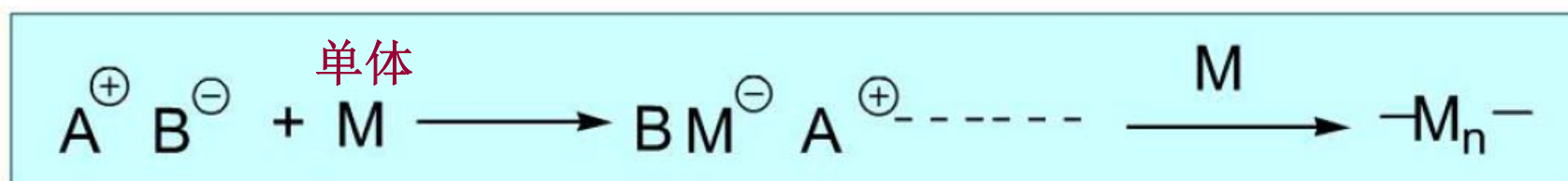
离子聚合机理和动力学研究不如自由基聚合成熟

离子聚合的应用：

- 理论上：对分子链结构有较强的控制能力，
可获得“活性聚合物”，
可进行分子设计，合成预定结构和性能的聚合物；
- 工业生产中：可生产许多性能优良的聚合物，
如丁基橡胶、溶液丁苯胶、异戊橡胶、聚甲醛、
SBS热塑性弹性体等。

5.2 阴离子聚合

反应通式： 单体插入离子对引发聚合

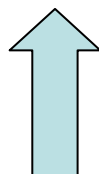


B^{\ominus} ：阴离子活性种（中心），一般由亲核试剂提供；
活性种（中心）可以是自由离子、离子对，
甚至是处于缔合状态的阴离子。

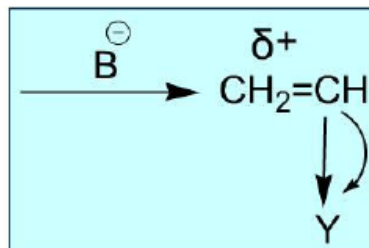
A^{\oplus} ：反离子，一般为金属阳离子。

1) 阴离子聚合的烯类单体

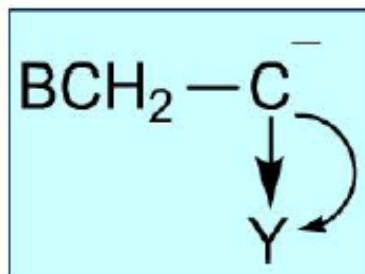
原则上：含吸电子基的烯类单体，可以进行阴离子聚合



- 吸电子基能使 $C=C$ 上的电子云密度降低，有利于阴离子的进攻；

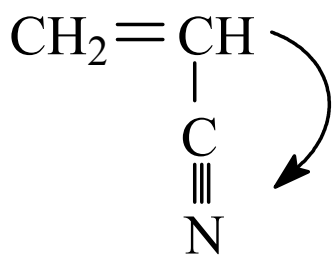


- 吸电子基也使碳阴离子增长种的电子云密度分散，能量降低而稳定。

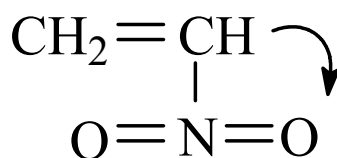


1) 阴离子聚合的烯类单体

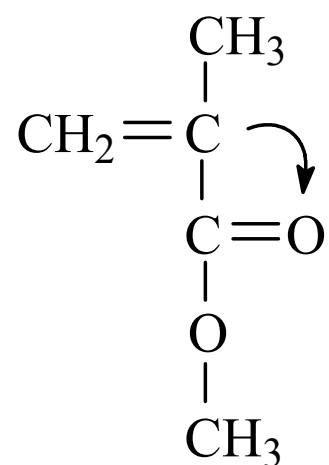
- 具有 $\pi - \pi$ 共轭体系的烯类单体，才能进行阴离子聚合，
如苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、硝基乙烯、丙烯酸酯类等。



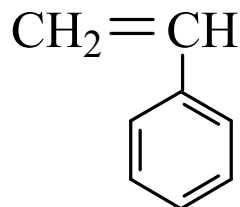
丙烯腈



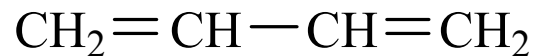
硝基乙烯



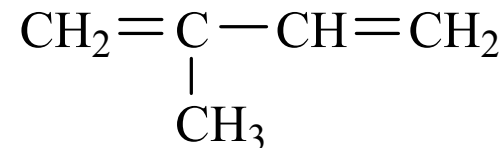
甲基丙烯酸甲酯



苯乙烯



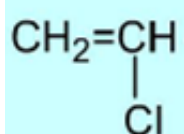
丁二烯



异戊二烯

1) 阴离子聚合的烯类单体

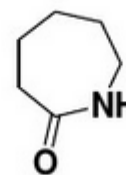
- 氯乙烯、醋酸乙烯酯等单体， $p-\pi$ 共轭效应与诱导效应相反，减弱了双键电子云密度下降的程度，不利于阴离子聚合。



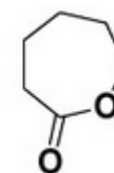
- 环氧乙烷、环氧丙烷、己内酰胺等含氧、氮等杂环化合物，可由阴离子催化剂开环聚合。



环氧化合物



内酰胺



内酯

$Q-e$ 概念中，

e 的正值越大，取代基吸电子性越强，则单体越易阴离子聚合。
若 e 值虽不大，但 Q 值较大的共轭单体，也易阴离子聚合。

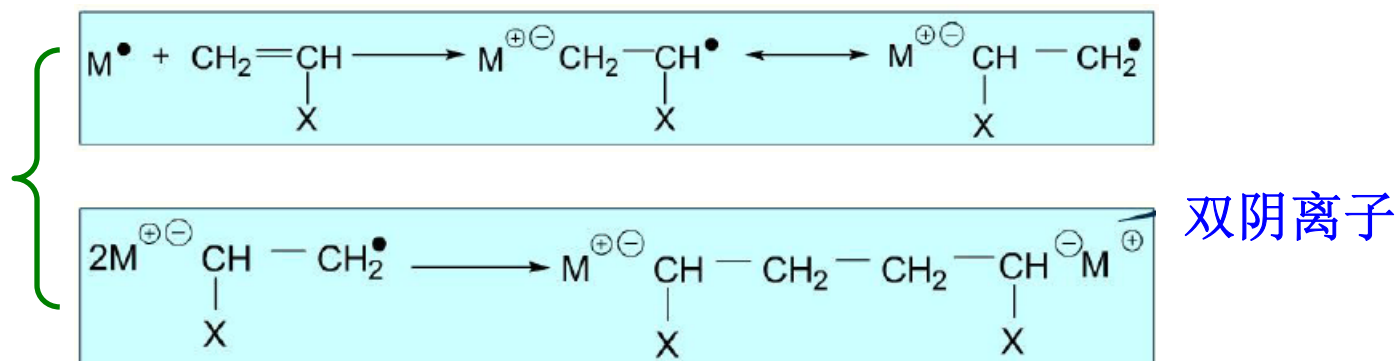
2) 阴离子聚合引发剂和引发反应

阴离子聚合的引发剂：电子给体，即亲核试剂，属于碱类



A、碱金属，如 Li、Na、K等 \longrightarrow 属于电子转移引发机理


● 电子直接转移引发 转移——耦合



碱金属将最外层的一价电子直接转移给单体，生成自由基-阴离子，自由基-阴离子末端很快耦合终止，生成双阴离子（双活性中心），双阴离子同时引发单体聚合，从两端增长聚合。

如丁钠橡胶的生产（已淘汰）：以金属钠为引发剂使丁二烯本体聚合。

碱金属一般不溶于单体和溶剂，属非均相体系，利用率低。

A、碱金属，如 Li、Na、K等  属于电子转移引发机理

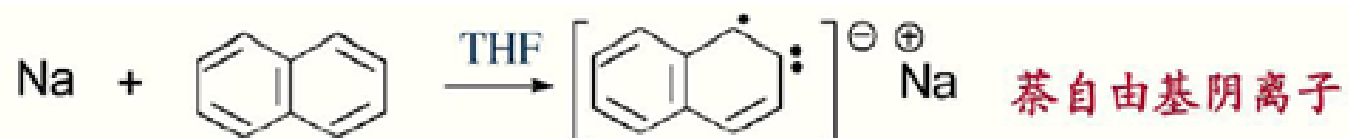
- 电子间接转移引发

碱金属—芳烃复合引发剂

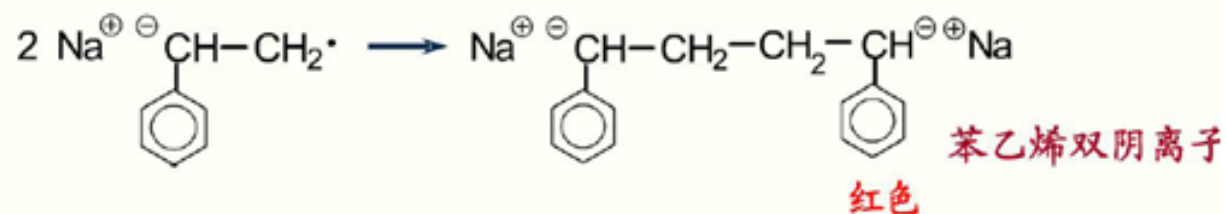
碱金属（如钠）将最外层的一个价电子转移给中间体（如萘），使中间体变为自由基-阴离子（如萘钠络合物），加入单体后，自由基-阴离子（如萘钠络合物）将电子转移给单体，形成单体自由基-阴离子，自由基-阴离子末端偶合，同样生成双阴离子（双活性中心），双阴离子同时引发单体聚合，从两端增长聚合。

典型：钠和萘在四氢呋喃（THF）中引发苯乙烯聚合。

四氢呋喃是将氧上的未共用电子对与钠离子形成较稳定的络合阳离子，使萘钠结合疏松，更有利于萘自由基阴离子的引发。



绿色



苯乙烯单体耗尽，红色并不消失，再加入单体，仍可继续聚合。显示出无终止的特征，因此，称为活性聚合。

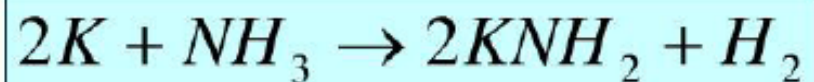
萘钠在极性溶剂中是均相体系，碱金属的利用率高。

B、有机金属化合物 \longrightarrow 属于阴离子引发机理

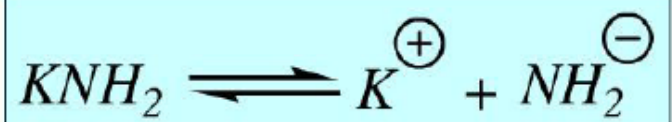
最常用的阴离子聚合引发剂，

如，金属氨基化合物、金属烷基化合物、格式试剂等。

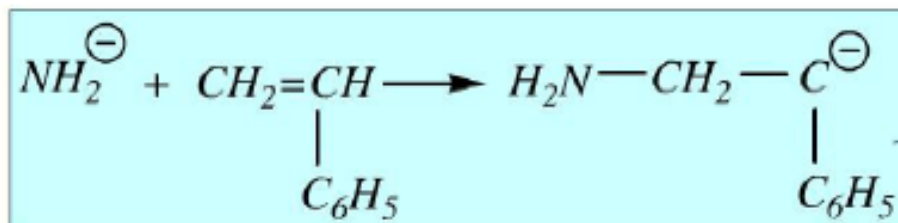
i) 以金属氨基化合物的引发为例（氨基钠/钾-液氨体系）



氨基钾（研究得最早的引发剂）



自由阴离子引发体系



单阴离子

这类引发剂的活性太大，聚合不易控制，目前已不使用。

B、有机金属化合物 属于阴离子引发机理

ii) 金属烷基化合物

需从引发活性和溶解性能两方面综合考虑。
引发活性与金属的电负性有关。

金属的电负性如下

	K	Na	Li	Mg	Al
电负性	0.8	0.9	1.0	1.2~1.3	1.5
金属—碳键	K—C	Na—C	Li—C	Mg—C	Al—C
键的极性	有离子性		极性共价键		极性更弱
引发作用	活泼引发剂		常用引发剂	不能直接引发	不能

●金属的电负性愈小，金属-碳键愈倾向于离子键，引发活性高，但不溶解于单体及有机溶剂中，难以使用。

●金属的电负性愈大，金属-碳键愈倾向于共价键，引发活性低，但溶解性好。

金属与碳的电负性(2.5)相差越大，越容易形成离子。

B、有机金属化合物  属于阴离子引发机理

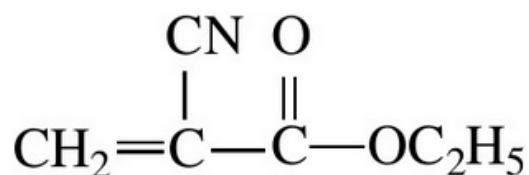
ii) 金属烷基化合物 —目前最常用的阴离子聚合引发剂

● **RLi、RNa、RK**都是引发活性很大的引发剂，其中以**RLi**最常用，如丁基锂（**n-C₄H₉-Li**, **n-BuLi**）是最常见的阴离子聚合引发剂之一，兼具引发活性和良好的溶解性能，可溶于多种非极性和极性溶剂。

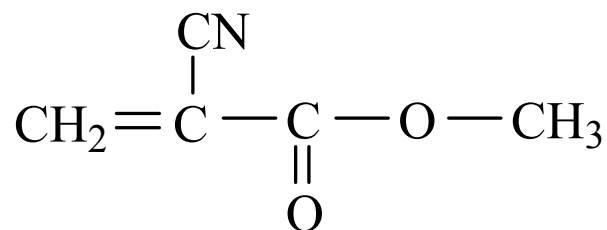
● **Mg** 的电负性较大，**R₂Mg** 不能直接引发阴离子聚合。但制备成格式试剂 **MgRX** 后，**Mg—C**键的极性增加，也能引发活性较大的单体聚合，如丙烯腈、硝基乙烯等。

C、其他亲核试剂—Lewis 碱 \longrightarrow 属于分子型引发

其他，如ROH，H₂O，R₃P，R₃N等中性亲核试剂中都含有未共用电子对，利用未共用电子对直接与单体反应形成碳阴离子，是分子间的反应，引发活性弱，只能引发很活泼的单体阴离子聚合，如硝基乙烯、偏二腈乙烯、 α -氰基丙烯酸酯等等。



α -氰基丙烯酸乙酯
(502胶)



α -氰基丙烯酸甲酯
(501胶)

α -氰基丙烯酸正丁酯
(医用，504胶)

α -氰基丙烯酸正辛酯
(医用，508胶)

在空气中固化，实质是空气中微量水引发阴离子聚合

3) 阴离子聚合引发剂与单体的匹配

阴离子聚合的单体和引发剂都具有很强的选择性。
只有某些引发剂才能引发某些单体。

基本原则：

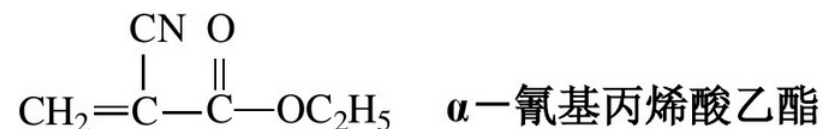
- 活性大的引发剂，可引发活性活从小至大的各种单体；
- 引发活性小的引发剂，只能引发活性大的单体。

P169表6-2中，按引发剂活性由强到弱、单体聚合活性由弱到强的次序排列。箭头连接的单体和引发剂都可以进行阴离子聚合。

引发剂a、b、c、d中，a类引发活性最大。

单体A、B、C、D中，D类单体活性最高，是极性单体。

- a 组碱金属及其烷基化合物碱性最强，催化能力极强，可以引发各种单体进行阴离子聚合；
(丁基锂、萘钠，太活泼—低温聚合)
- b 组不引发极性最弱的单体，只能引发B、C、D组单体；
(格氏试剂，立体规整聚合物)
- c 组碱性比d组弱；
- d 组只能引发聚合能力最强的D组单体。(502胶等)



阴离子聚合的单体与引发剂的反应活性

催化能力	催化剂	匹配关系	单体结构	反应能力
大 ↑ 小	<div> $\left. \begin{array}{l} \text{K, KR} \\ \text{Na, NaR} \\ \text{Li, LiR} \end{array} \right\} \text{a}$ </div> <div> $\left. \begin{array}{l} \text{RMgX} \\ \text{T-ROLi} \end{array} \right\} \text{b}$ </div> <div> $\left. \begin{array}{l} \text{ROX} \\ \text{ROLi} \\ \text{强碱} \end{array} \right\} \text{c}$ </div> <div> $\left. \begin{array}{l} \text{吡啶} \\ \text{NR}_3 \\ \text{ROR} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{d}$ </div>	<div> $\rightarrow \text{A}$ </div> <div> $\rightarrow \text{B}$ </div> <div> $\rightarrow \text{C}$ </div> <div> $\rightarrow \text{D}$ </div>	<div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array} \right.$ </div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 \end{array} \right.$ </div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN} \end{array} \right.$ </div> <div> $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2 \end{array} \right.$ </div>	<div>小 ↓ 大</div>

半定量评价指标



阴离子引发剂属于Lewis碱，

其活性，即引发单体的能力与碱性强度有关。

K_a 值愈小， pK_a 值愈大，碱性愈大或亲电性愈小。

pK_a 大的烷基金属化合物，可引发 pK_a 较小的单体；反之，则不可以。

➡ 指导嵌段聚合物的合成时，单体加入顺序。

Block copolymers (嵌段共聚物)

-AAAAAAAAAAAA-BBBBBB-



P171表6-3，化合物的pK_a值

苯乙烯的pK_a值最大，其阴离子碱性最强，活性最高，可以引发所有其他单体聚合。

除二烯烃外，其他单体碳阴离子都不能引发苯乙烯聚合。

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，甲醇就成为了这些单体阴离子聚合的阻聚剂。

阴离子聚合中单体活性与其阴离子活性相反，与自由基聚合中相似。即，单体活性越低，则其阴离子活性越大。

4) 活性阴离子聚合

A. 聚合机理

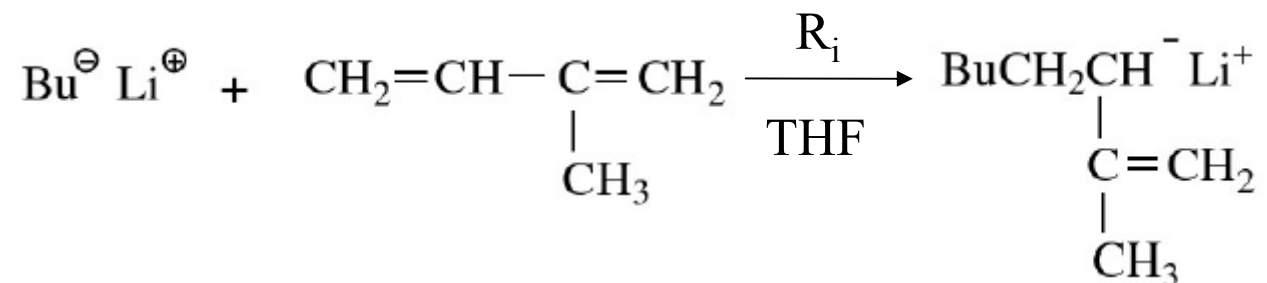
活性阴离子聚合只有引发和增长两类基元反应。

特点：

- 快引发
- 慢增长
- 无终止

A. 聚合机理

i) 引发反应



引发过程与溶剂性质有关：

- 在极性溶剂中，活性中心以自由离子状态存在；
(但反离子始终伴在近旁)
- 在非极性溶剂中，活性中心则以离子对形式存在。

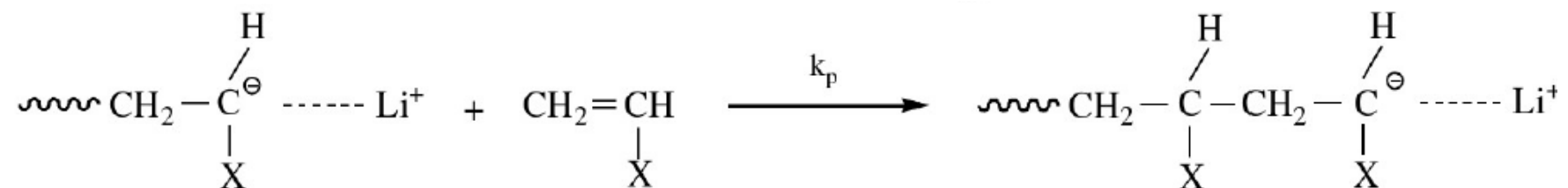
特点：

- 引发反应瞬间完成， $\text{R}_i \gg \text{R}_p$
- 快引发

A. 聚合机理

ii) 增长反应

不管引发机理如何，增长反应始终是单体与增长聚合物链之间的加成反应，单体不断插入到离子对中，活性中心不断转移。



特点：

- 几种不同活性中心同时增长；
- 慢增长（相对阴离子聚合的引发速率而言，是慢增长，但是相对自由基聚合的增长速率而言，还是很快的）

A. 聚合机理

iii) 终止反应

实际上不存在终止反应。

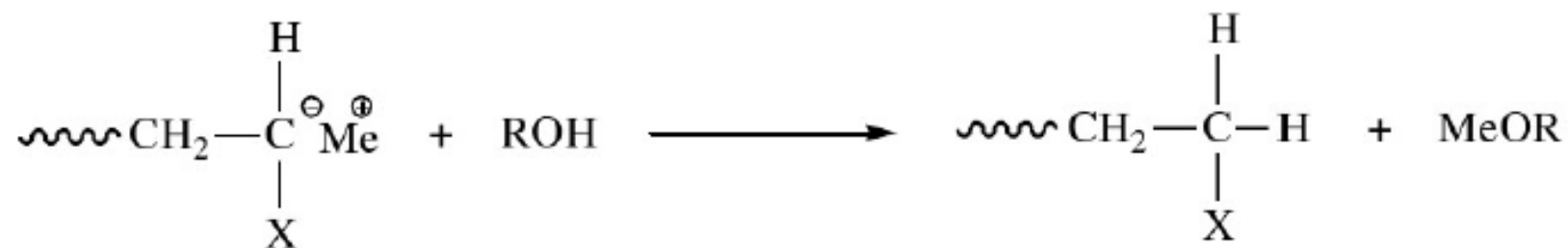
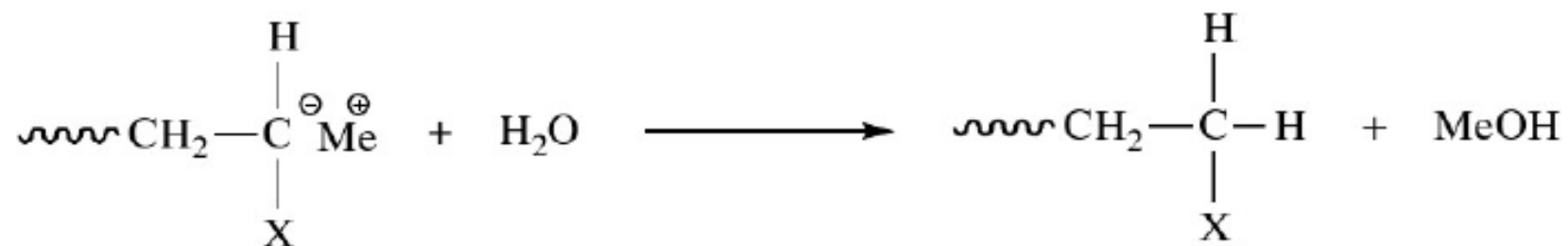
阴离子聚合无终止的原因：

- 活性链末端都是阴离子，无法双基终止；
- 活性链上脱负氢离子困难；
- 反离子一般为金属阳离子，
无法从其中夺取某个原子或 H^+ 而终止。

增长反应中的活性链直到单体完全消耗尽，仍可保持活性，因此，有“活性聚合”的概念。

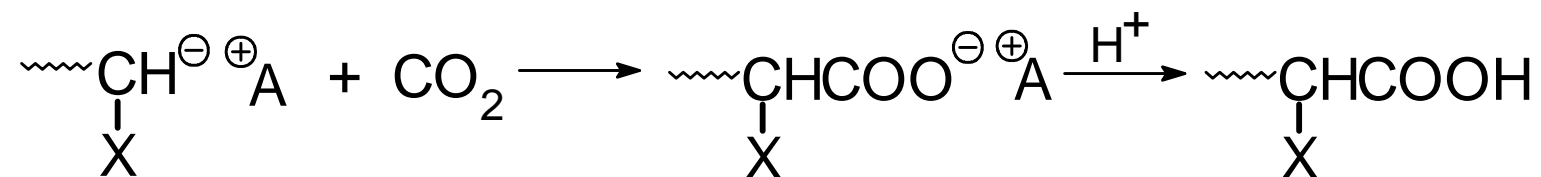
虽无终止，但微量杂质，如水、氧等都易使碳阴离子终止。
因此，阴离子聚合须在高真空或惰性气氛下，
试剂和反应器都非常洁净的条件下进行。

在无终止聚合的情况下，当转化率达100%后，
加入水、醇、酸、胺等链转移剂使活性聚合物终止。

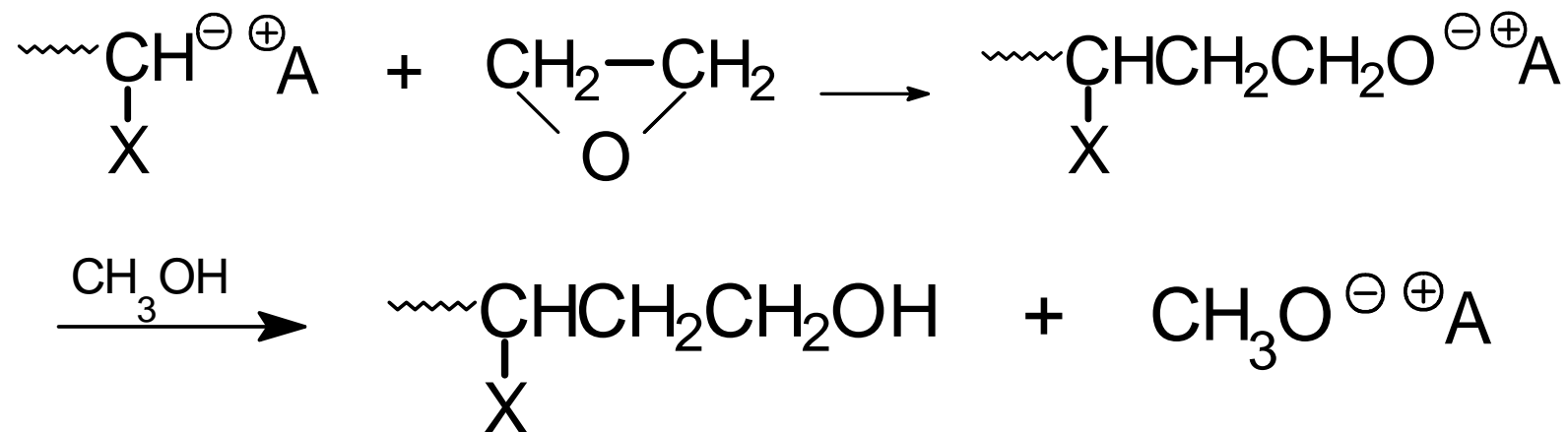


有目的的加入 CO_2 ，环氧乙烷、二异氰酸酯等
可获得指定端基的聚合物。

●端羧基化反应

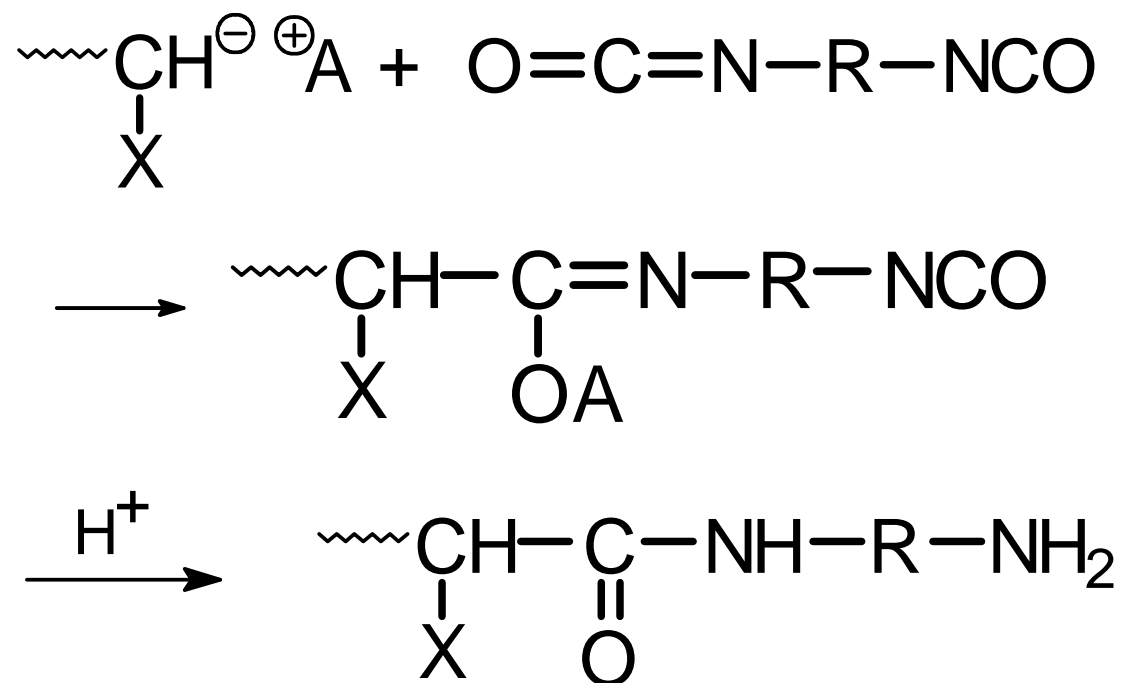


●端羟基化反应



有目的的加入 CO_2 ，环氧乙烷、二异氰酸酯等
可获得指定端基的聚合物。

●端氨基化反应



B. 活性聚合和活性聚合物

1956年，**Szwarc** 采用萘钠引发体系，以THF为溶剂，进行苯乙烯阴离子聚合，首次发现并提出了“**活性聚合**”的概念。

在聚合过程中，
绿色的萘钠络合物首先将电荷转移给苯乙烯，
形成**红色的苯乙烯阴离子**。

这种**红色可保持到单体完全耗尽也不消失**。

再加入单体，聚合可继续进行。

但加入甲醇，则红色立刻消退。

B. 活性聚合和活性聚合物

● 阴离子活性聚合

引发剂在引发单体聚合前，
先100%地迅速转变成阴离子活性中心，
然后，以相同速率同时引发单体增长，至单体耗尽仍保持活性，
故称作活性聚合。

● 活性聚合物

当单体转化率达到100%时，聚合仍不终止，
形成具有反应活性聚合物，即活性聚合物。

B. 活性聚合和活性聚合物

阴离子活性聚合特点：

- 每一活性中心所连接的单体数基本相等，故生成聚合物分子量均一，具有单分散性；
- 聚合度与引发剂及单体浓度有关，可定量计算。故又称化学计量聚合；
- 须加入水、醇、胺等终止剂人为终止聚合。

C. 活性阴离子聚合动力学

典型活性阴离子聚合的特点：

- 引发剂全部、很快地形成活性中心，即 $[M^-]=[C]$ ；
如萘钠双阴离子、丁基锂单阴离子
- 若反应体系内单体浓度、温度分布均匀，
则所有增长链的增长几率相同；
- 无链转移和终止反应；
- 无明显的解聚反应。

■ 聚合速率

由于阴离子聚合为活性聚合，
聚合前引发剂快速全部转变为活性中心，且活性相同。
增长过程中无再引发反应，活性中心数保持不变，无终止。

因此，聚合速率由增长速率表示：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^-][M] = k_p [C][M]$$

$[M^-]$ ：阴离子增长活性中心的总浓度

在聚合全过程中保持不变，
且等于引发剂浓度 $[C]$ （如萘钠的浓度）。

■ 聚合速率

$$R_p = k_p [M^-][M] = k_p [C][M]$$


- 阴离子聚合的 k_p 与自由基聚合的 k_p 基本相近。
- 阴离子聚合无终止，且阴离子浓度远远大于自由基聚合中的自由基浓度。

$[M^-]$	$10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$
$[M\bullet]$	$10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$
$[M^-] > [M\bullet]$	$10^4 \sim 10^7$ 倍

综合的效果，阴离子聚合速率远远大于自由基聚合。

■ 聚合速率

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^-][M] = k_p [C][M]$$


$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [C] t$$

若已知 $[M]_0$ ， $[C]$ ， $[M]$ ，则可以求得链增长速率常数 k_p 。

■ 聚合度

根据阴离子聚合特征，即：

- 引发剂很快地全部转化成活性中心；
- 链增长同时开始，每条链的增长几率相等；
- 无链转移和终止反应；
- 解聚可以忽略。

则转化率 100% 时，所有单体全部平均分配到每个活性端基上，
故，活性聚合物的平均聚合度就等于消耗单体数与活性端基浓度之比。

$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-] / n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]}$$

■ 聚合度

$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-] / n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]}$$

[C]: 引发剂浓度;

[M⁻]: 阴离子增长活性中心的总浓度。

n: 每一个大分子所带的活性端基数 (引发剂分子数),
双阴离子: **n=2** (萘钠), 单阴离子: **n=1** (丁基锂)。

■ 聚合度

$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-] / n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]}$$



任一转化率c下的平均聚合度：

$$\overline{X}_n = n \cdot \frac{[M]_0}{[C]} \cdot c\%$$

$$C = \frac{\Delta[M]}{[M]_0} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \times 100\%$$

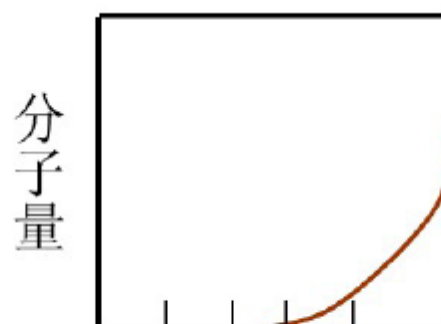
这种通过定量计算加入引发剂和单体，
从而得到预期聚合度和窄分子量分布的聚合反应，
称为化学计量聚合。

不同机理的聚合反应中分子量与转化率的关系



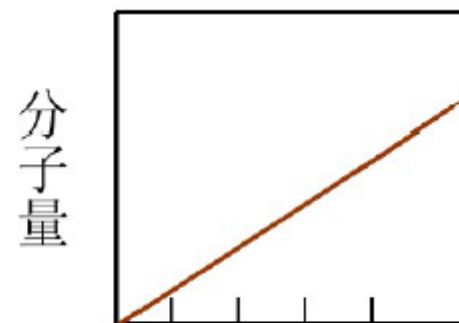
转化率/%

自由基连锁聚合



转化率/%

逐步聚合



转化率/%

活性阴离子连锁聚合

例：采用萘钠作为引发剂，苯乙烯进行阴离子聚合，试求：

(1) 合成分子量为300000的聚苯乙烯，

当苯乙烯用量为1kg时，需要多少克金属钠？

(2) 若苯乙烯的浓度为1.5 mol/L，萘钠的浓度为 3.2×10^{-5} mol/L，
当表观反应速率常数 $k_p=550$ L/mol.s时，起始聚合速率是多少？
当转化率为100%时的聚合度是多少？

解：

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{[M^-]/n} = \frac{n[M]}{[C]}$$

已知 $\bar{X}_n=300\ 000/104$ ， $[M]=1000/104$ mol， $n=2$

 $[C]=2/300=0.00666$ mol

因为钠与萘钠的物质的量相等，因此钠的用量为： $23 \times 0.00666=0.153$ g

例：采用萘钠作为引发剂，苯乙烯进行阴离子聚合，试求：

(1) 合成分子量为300000的聚苯乙烯，

当苯乙烯用量为1kg时，需要多少克金属钠？

(2) 若苯乙烯的浓度为1.5 mol/L，萘钠的浓度为 3.2×10^{-5} mol/L，
当表观反应速率常数 $k_p=550$ L/mol.s时，起始聚合速率是多少？
当转化率为100%时的聚合度是多少？

解： 当 $[M]=1.5$ mol/L， $[C]=3.2 \times 10^{-5}$ mol/L 时：

$$\Rightarrow R_p = k_p [M^-][M] = k_p [C][M] = 2.64 \times 10^{-2} \text{ mol/L.s}$$

$$\overline{X}_n = n \cdot \frac{[M]_0}{[C]} \cdot c\% = 2 \times 1.5 \times 100\% / (3.2 \times 10^{-5}) = 9.4 \times 10^4$$

例：将苯乙烯加到萘钠的THF溶液中，苯乙烯和萘钠的浓度分别为0.2 mol/L和 1.0×10^{-3} mol/L。

在25℃下聚合5 s，测得苯乙烯的浓度为 1.73×10^{-3} mol/L。

试计算：

- (1) 增长速率常数；
- (2) 10 s的聚合速率；
- (3) 10 s 的数均聚合度。

解：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^-][M] = k_p [C][M]$$

$$\longrightarrow \ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [C] t$$

已知， $[M]_0 = 0.2$ mol/L， $[C] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L，
 $t = 5$ s， $[M] = 1.73 \times 10^{-3}$ mol/L

$$\longrightarrow k_p = 950 \text{ L/mol.s}$$

例：将苯乙烯加到萘钠的THF溶液中，苯乙烯和萘钠的浓度分别为0.2 mol/L和 1.0×10^{-3} mol/L。

在25℃下聚合5 s，测得苯乙烯的浓度为 1.73×10^{-3} mol/L

试计算：

- (1) 增长速率常数；
- (2) 10 s的聚合速率；
- (3) 10 s 的数均聚合度。

解： 10 s的单体浓度

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [C] t \quad \longrightarrow \quad [M]_{10} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

则，10 s的聚合速率为

$$R_p = k_p [C][M] \quad \longrightarrow \quad R_{p10} = 950 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 1.5 \times 10^{-5} \\ = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s}$$

例：将苯乙烯加到萘钠的THF溶液中，苯乙烯和萘钠的浓度分别为0.2 mol/L和 1.0×10^{-3} mol/L。

在25℃下聚合5 s，测得苯乙烯的浓度为 1.73×10^{-3} mol/L

试计算：

- (1) 增长速率常数；
- (2) 10 s的聚合速率；
- (3) 10 s 的数均聚合度。

解： 10 s的数均聚合度

$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-] / n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]}$$

$$\begin{aligned} &= 2 \times (0.2 - 1.5 \times 10^{-5}) / 1.0 \times 10^{-3} \\ &= 400 \end{aligned}$$

■ 分子量分布

服从**Flory**或**Poisson**分布，即 x -聚体的摩尔分率为：

$$n_x = \frac{N_x}{N} = e^{-\nu} \nu^{x-1} / (x-1)!$$

ν ：动力学链长，即每个引发剂分子所引发的单体分子数。

$$\overline{X}_n = \sum x \frac{N_x}{N} = \nu$$

$$\overline{X}_w = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x \frac{x N_x}{N_0}$$

若引发反应包括一个单体分子，则：

$$\overline{X}_n = \nu + 1$$

■ 分子量分布



$$\frac{\overline{X}_w}{\overline{X}_n} = 1 + \frac{\overline{X}_n}{(\overline{X}_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{\overline{X}_n}$$



当 \overline{X}_n 很大时, $\overline{X}_w / \overline{X}_n$ 接近于1

由萘钠-THF引发得的聚苯乙烯, 接近单分散性,
这种聚苯乙烯可用作分子量及其分布测定的标样。

$$\overline{X}_w / \overline{X}_n = 1.06 \sim 1.12$$

■ 分子量分布

仍存在一定分散性，原因：

- 反应过程中很难使引发剂分子与单体完全混合均匀，即每个活性中心与单体混合的机会总是有些差别；
- 不可能将体系中的杂质完全清除干净。

■活性聚合的四大特征

- 大分子具有活性末端，有再引发单体聚合的能力；
- 聚合度正比于单体浓度和起始引发剂的浓度的比值；
- 聚合物分子量随转化率线性增长；
- 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。

D. 活性聚合的应用

i) 合成分子量均一的聚合物

这是目前合成均一分子量聚合物的唯一方法
用作测定分子量（GPC，凝胶渗透色谱）时的标样

D. 活性聚合的应用

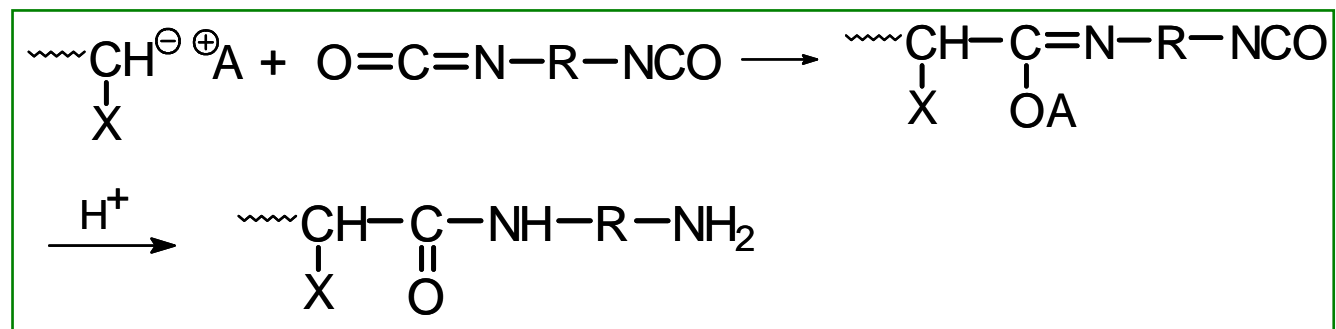
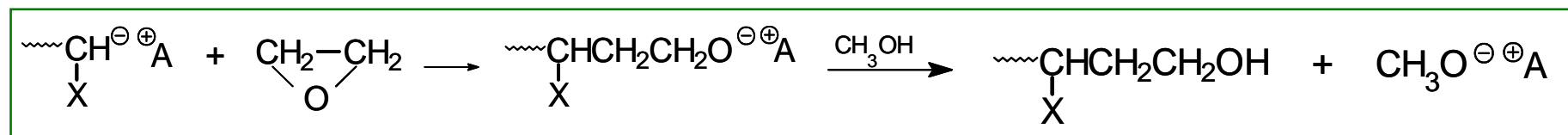
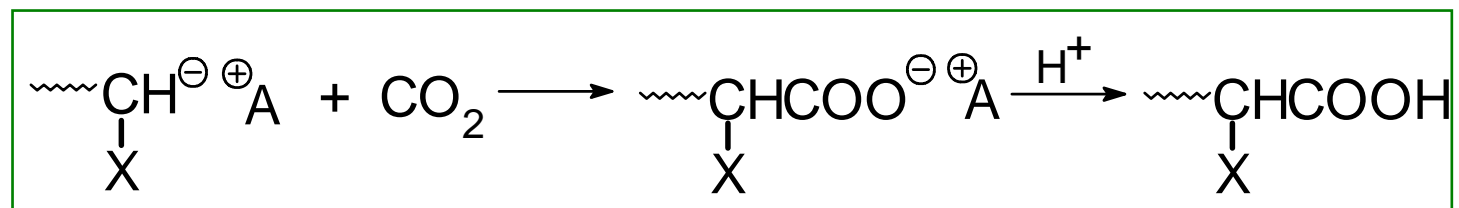
ii) 制备遥爪聚合物

指分子链两端都带有活性官能团的聚合物，
两个官能团遥遥位居于分子链的两端，象两个爪子，
故称为遥爪聚合物。

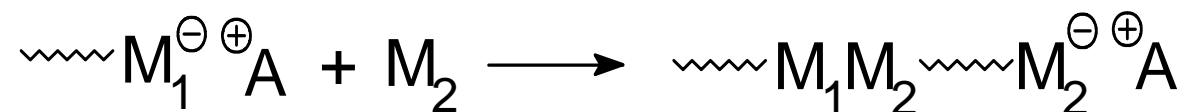
ii) 制备遥爪聚合物

制备方法:

聚合末期，在活性链上加入如 CO_2 、环氧乙烷、二异氰酸酯等，使末端带羧基、羟基、氨基等基团的聚合物，合成遥爪聚合物。



iii) 制备嵌段共聚物

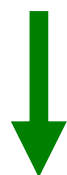


先制成一种单体的“活的聚合物”，

再加另一单体共聚，

制得任意链段长度的嵌段共聚物。

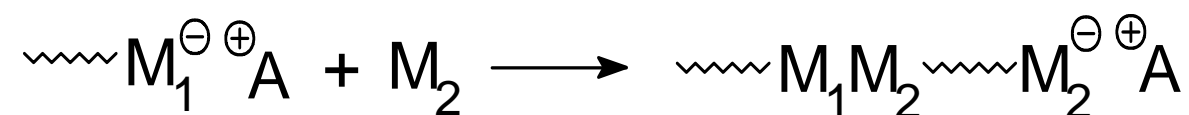
如合成SBS热塑性弹性体。 



常温下，SBS中B段呈弹性体性质，
S段则处于玻璃态，起物理交联作用，
当温度升到PS玻璃化转变温度（约100℃）
以上时，SBS具有流动性，可以塑模。

在室温条件下，
它的性能与一般硫化橡胶并无差别，
但却可以方便地采用一般塑料的加工方法，如熔融注射挤压成型进行生产。

iii) 制备嵌段共聚物



制备嵌段共聚物的关键：

不同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。

活的聚合物能否引发另一单体聚合，

取决于 $M_1^{\cdot -}$ （给电子能力）和 M_2 的（亲电子能力）相对碱性。

iii) 制备嵌段共聚物

对于单体，存在下列共轭酸碱平衡：



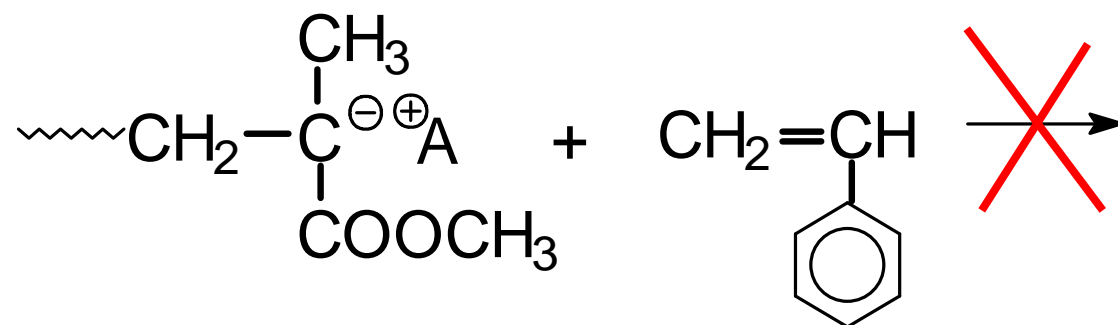
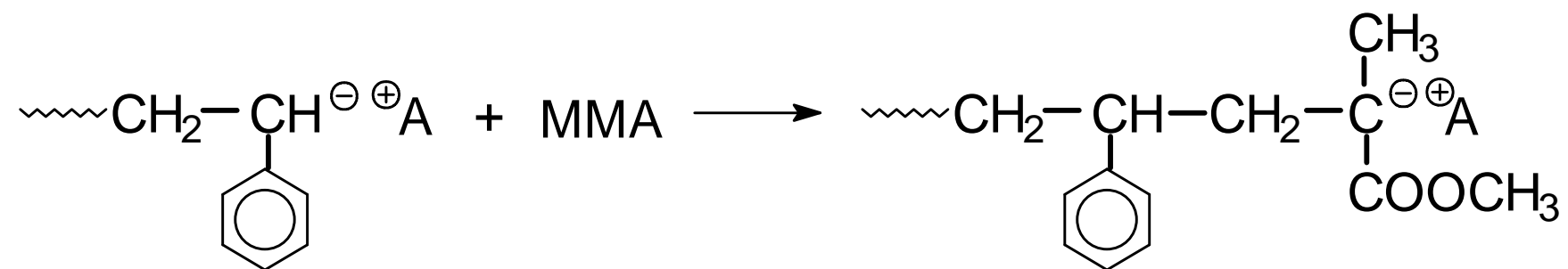
$\text{p}K_a = -\lg K_a$ K_a : 电离平衡常数

用 $\text{p}K_a$ 表示单体相对碱性的大小；
 $\text{p}K_a$ 值越大，单体的碱性越大。

$\text{p}K_a$ 值大的单体形成活性阴离子后，能引发 $\text{p}K_a$ 小的单体；
反之，则不能。
即，先加 $\text{p}K_a$ 大的单体，再加入 $\text{p}K_a$ 小的单体。

iii) 制备嵌段共聚物

如 pK_a 值：苯乙烯：40 ~ 42； 甲基丙烯酸甲酯（MMA）：24



iv) 制备星型共聚物

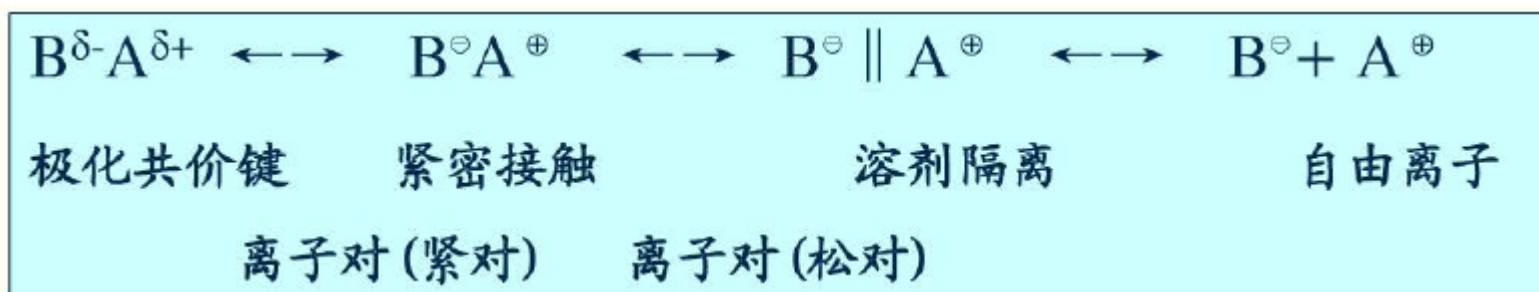
通过偶联剂，将聚合物链阴离子连接起来，可获得星型聚合物



4) 阴离子聚合增长速率常数

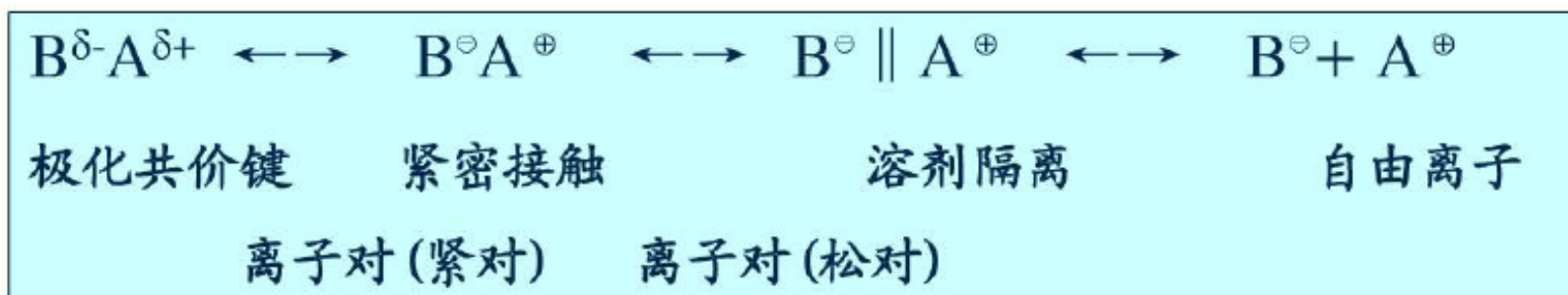
A. 溶剂的影响

从非极性到极性溶剂，活性中心种与反离子的结合形式：



离子对的松紧程度可以差别很大，影响到单体插入增长的速率。
聚合速率是处于平衡状态的离子对和自由离子共同作用的结果。

A. 溶剂的影响



- 紧密离子对有利于单体定向配位插入聚合，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聚合速率较高，却失去定向能力。
- 单体—引发剂—溶剂配合得当，兼顾聚合活性和定向能力。

A. 溶剂的影响

溶剂的性质可以用两个物理量来表示：

●介电常数 ϵ

表示溶剂极性的大小。溶剂的介电常数越大，则溶剂的极性越大。
溶剂极性越大，活性中心与反离子的离解程度越大，自由离子越多。

●电子给予指数

反映了溶剂的给电子能力。
溶剂的给电子能力越强，对阳离子的溶剂化作用越强，离子对越分开。

溶剂的介电常数 ϵ 和电子给予指数

溶剂	介电常数 ϵ	电子给予指数
己烷	2.2	
苯	2.2	2
二氧六环	2.2	5
乙醚	4.3	19.2
四氢呋喃	7.6	20.0
丙酮	20.7	17.0
硝基苯	34.5	4.4
二甲基甲酰胺	35	30.9

溶剂极性常用介电常数 ϵ 来评价，电子给予指数为辅助参数

A. 溶剂的影响

溶剂能导致活性中心的形态结构与活性发生变化。

- 在极性溶剂中，可以是 $\left\{ \begin{array}{l} \text{离子对} \\ \text{自由离子} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{紧密离子对} \\ \text{疏松离子对} \end{array} \right\}$

活性次序：自由离子 > 疏松离子对 > 紧密离子对

- 在非极性溶剂中，活性种主要以缔合形式存在，
单量体活性 >> 缔合体活性

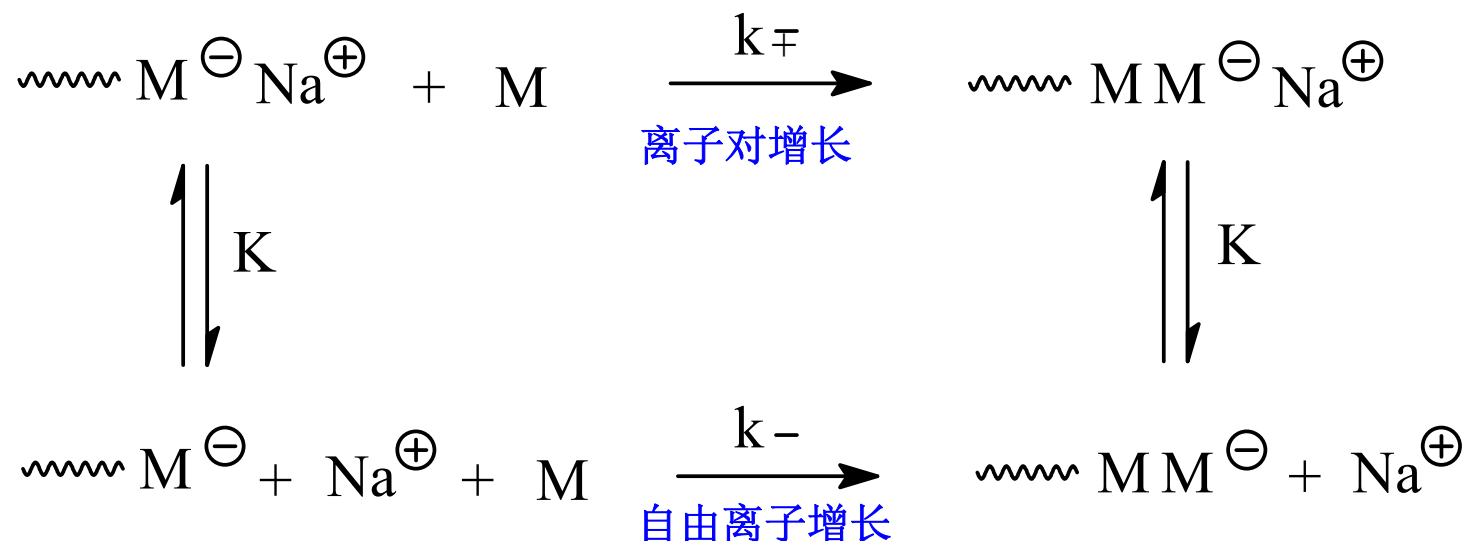
溶剂对苯乙烯阴离子聚合 k_p 的影响 (萘钠, 25°C)

溶剂	介电常数/ ϵ	k_p / L(mol.s) ⁻¹
苯	2.2	2
二氧六环	2.2	5
四氢呋喃	7.6	550
1,2-二甲氧基乙烷	5.5	3800

1,2-二甲氧基乙烷的介电常数不太高，
但电子给予指数很高，溶剂化能力很强

溶剂极性越大，溶剂化能力越强，有利于松对或自由离子的形成，
故聚合速率常数大。

聚合速率是处于平衡状态的离子对和自由离子共同作用的结果。



简化，总聚合速率是离子对 $P^{\ominus}C^{\oplus}$ 和自由离子 P^{\ominus} 聚合速率之和：

$$R_p = k_{+}[P^{\ominus}C^{\oplus}][M] + k_{-}[P^{\ominus}][M]$$

代入式 $R_p = k_p[M^{\ominus}][M] = k_p[C][M]$



表观增长速率常数 k_p 为 $k_p = \frac{k_{+}[P^{\ominus}C^{\oplus}] + k_{-}[P^{\ominus}]}{[M^{\ominus}]}$

其中活性种总浓度： $[M^{\ominus}] = [P^{\ominus}C^{\oplus}] + [P^{\ominus}]$

活性种总浓度: $[M^-] = [P^-C^+] + [P^-]$

两活性种平衡常数: $K = \frac{[P^-][C^+]}{[P^-C^+]}$

一般情况下: $[P^-] = [C^+]$

$$\longrightarrow [P^-] = [K(P^-C^+)]^{1/2}$$

$$\longrightarrow k_p = \frac{R_p}{[M][P^-C^+]} = k_{\mp} + \frac{K^{1/2} \cdot k_-}{[P^-C^+]^{1/2}}$$

在多数情况下, 离子对解离程度很低, 即 $[M^-] \approx [P^-C^+]$

且, 离子对 $[P^-C^+]$ 、活性种 $[M^-]$ 和引发剂的浓度 $[C]$ 都相近, 因此

$$\longrightarrow k_p = k_{\mp} + \frac{K^{1/2} \cdot k_-}{[C]^{1/2}}$$

以 k_p 对 $[C]^{-1/2}$ 做图, 得一直线, 再结合电导法 (测平衡常数 K), 可求出 $k_{\mp} \cdot k_-$

B. 反离子的影响

反离子与溶剂化程度有关

● 二氧六环作溶剂:

溶剂化能力较小,

自由离子少, k_{\mp} 很低;

从锂到铯, 原子半径递增,

离子对愈来愈疏松, 速率常数递增。

● 四氢呋喃作溶剂:

溶剂化能力较大, k_{\mp} 增大;

从锂到铯, 原子半径递增,

速率常数递减;

说明溶剂化作用对

原子半径小的反离子影响更大;

掩盖了反离子半径的影响。

在极性溶剂中,
反离子 (由锂到铯) 半径增大,
溶剂化能力下降,
离子对离解程度降低, 反应速率减小。

苯乙烯阴离子聚合增长速率常数 (25°C)

反离子	四氢呋喃			二氧六环 k_{\mp}
	k_{\mp}	$K/10^7$	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

聚合增长速率常数 k_p 是
离子对各种状态的综合值

C. 温度的影响

- 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。

增长反应的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。

- 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，并不一定完全相互抵消，
可能有多种综合结果。

5) 丁基锂的缔合及解缔合

丁基锂是目前应用最广的阴离子聚合引发剂。

实践中发现若溶剂体系选择不当，丁基锂的引发活性很低，这可能是由于丁基锂的缔合作用引起。

- 烷基锂在苯、环己烷等非极性溶剂中存在着缔合现象。

缔合度2 ~ 6不等，缔合分子无引发活性。

所以，缔合现象使聚合速率显著降低。

升高温度使缔合程度下降

- 烷基锂在极性溶剂，如四氢呋喃中引发，缔合现象完全消失，速率变快。

- 一般而言，丁基锂浓度低时，基本不存在缔合现象。

5) 丁基锂的缔合及解缔合

例如，动力学研究表明，
在苯乙烯以丁基锂为引发剂，以苯为溶剂的阴离子聚合中，
引发速率为丁基锂的 $1/6$ 级，
增长速率为活性链浓度的 $1/2$ 级，
表明，丁基锂的缔合度为6，而活性链的缔合度为2。

6) 丁基锂的配位能力和定向作用

在阴离子聚合中,

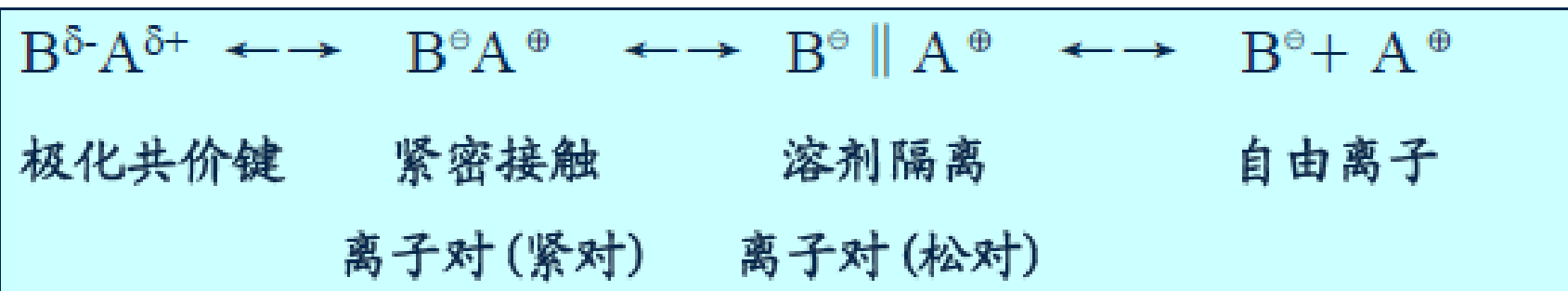
溶剂和反离子的性质

在一定程度上能控制大分子链的立体规整性。

溶剂和反离子对聚丁二烯微结构的影响 ($T = 0^{\circ}\text{C}$)

溶剂和反离子	聚丁二烯微结构, %		
	顺式 1,4	反式 1,4	1,2
在戊烷中聚合			
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59
在四氢呋喃中聚合			
Li-萘	0	4	96
Na-萘	0	9	91
K-萘	0	18	82
Rb-萘	0	25	75
Cs-萘	0	25	75
自由基聚合, 5°C	15	68	17

6) 丁基锂的配位能力和定向作用



链增长活性中心与抗衡阳离子之间存在相互作用，
单体与链增长活性中心加成时，
其取向会受到这种作用的影响，故具有一定的立体定向性。

定向程度取决于抗衡阳离子与链增长活性中心的离解程度。

6) 丁基锂的配位能力和定向作用

丁二烯、异戊二烯：

- 自由基聚合：10~20% 顺式1,4结构；
- 阴离子聚合：
 - ◆ 非极性溶剂（如戊烷，由丁基锂引发）：
30~40%的顺丁橡胶；90~94% 合成天然橡胶。
 - ◆ 极性溶剂（THF）：80% 1,2结构的聚丁二烯；
75% 3,4结构的聚异戊二烯。

THF中氧原子的未配对电子与锂阳离子络合，使丁基锂阴离子成为自由离子或疏松离子对，引发活性显著提高，但定向作用减弱。

5.3 阳离子聚合

到目前为止，对阳离子聚合的认识还不很深入。

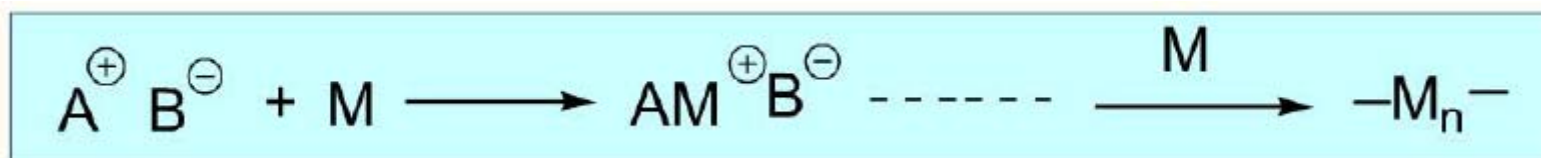
原因：

- 阳离子活性很高，极易发生各种副反应，很难获得高分子量的聚合物；
- 碳阳离子易发生与碱性物质的结合、转移、异构化等副反应——构成了阳离子聚合的特点；
- 引发过程十分复杂，至今未能完全确定。

目前采用阳离子聚合，并大规模工业化的产品只有丁基橡胶。

5.3 阳离子聚合

反应通式：



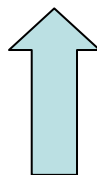
A^{\oplus} ：阳离子活性中心，通常为碳阳离子或氧翁离子

B^{\ominus} ：紧靠中心离子的引发剂碎片，称反离子或抗衡离子

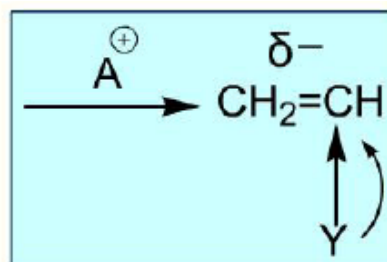
阳离子活性中心难以孤立存在，
在聚合过程中，往往与反离子形成离子对。

1) 阳离子聚合的烯类单体

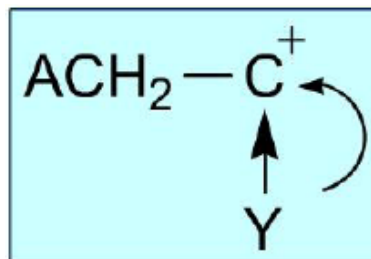
取代基为供电基团的烯类单体，原则上有利于阳离子聚合



- 供电取代基使C=C电子云密度增加，有利于阳离子活性种进攻；



- 形成阳离子增长种后，供电取代基又使阳离子增长种的电子云分散，能量降低而稳定。



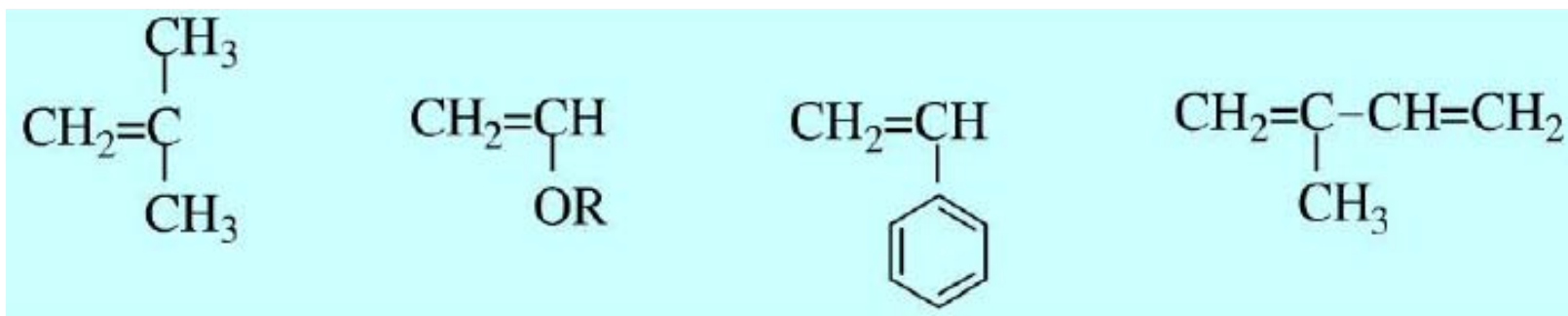
1) 阳离子聚合的烯类单体

含供电基团的烯类单体能否聚合成高聚物，还要求：

- 单体的C=C双键对活性中心有较强亲和力；
- 链增长反应比副反应快，即生成的碳阳离子有适当的稳定性。

阳离子聚合的烯类单体，

只限于带有供电子基团的异丁烯、烷基乙烯基醚，
以及有共轭结构的苯乙烯类、二烯烃等少数几种。



■ α -烯烃

● 乙烯:

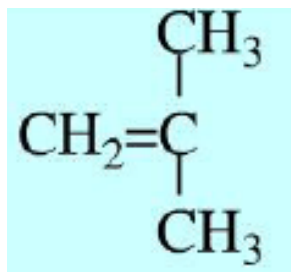
无侧基，C=C电子云密度低，对质子亲和力小，难以阳离子聚合。

● 丙烯、丁烯:

烷基供电性弱，生成的二级碳阳离子较活泼，易发生重排等副反应，生成更稳定的三级碳阳离子。

丙烯、丁烯只能得到低分子油状物，单取代的 α -烯烃很难经阳离子聚合得高聚物。

● 异丁烯:

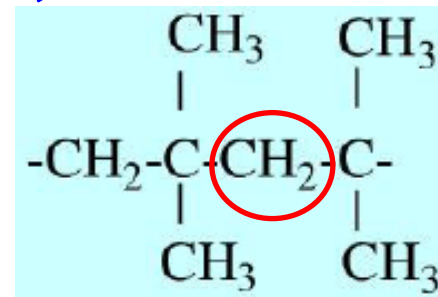


同一碳原子上两供电烷基，C=C电子云密度增加很多，易受质子进攻，生成稳定的三级碳阳离子。



异丁烯是唯一能进行阳离子聚合的 α -烯烃，且只能进行阳离子聚合。

常用异丁烯来判别阳离子聚合机理。

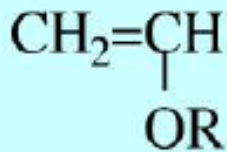


● 更高级的 α -烯烃:

由于位阻效应，只能形成二聚体。

增长链中-CH₂-上的氢受四个甲基的保护，不易被夺取，减少了重排、支化等副反应，最终生成高分子量的线性聚合物。

■ 烷基乙烯基醚:

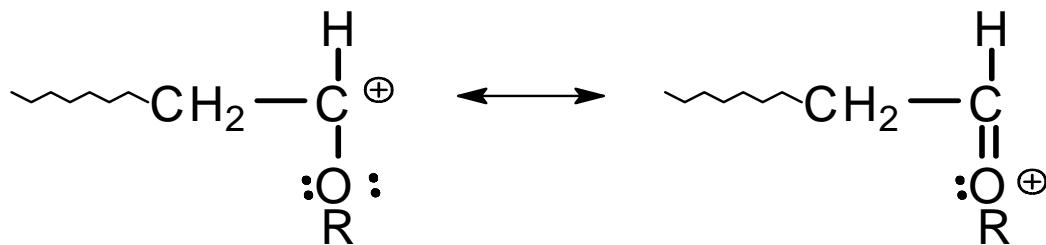


诱导效应: 烷氧基的诱导效应使双键电子云密度降低;

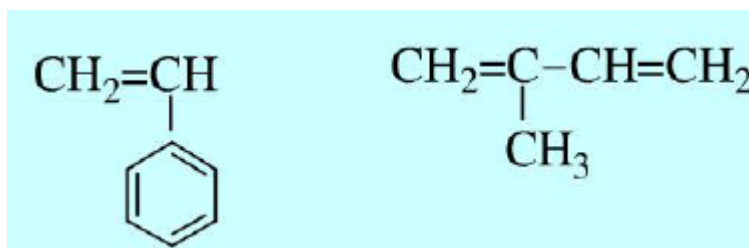
共轭效应: 氧原子上未共用电子对与C=C双键形成
 $p-\pi$ 共轭, 使双键电子云密度增加。

共轭效应占主导,

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,
所以, 烷基乙烯基醚更易进行阳离子聚合。



■ 苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等共轭烯类单体：



π 电子活动性强，易诱导极化，能进行阳离子聚合，但其活性不及异丁烯和烷基乙烯基醚，无工业价值。

工业上，共轭烯类很少单独用阳离子聚合生成均聚物，一般选用共聚单体。

如异丁烯与少量异戊二烯共聚，制备丁基橡胶。



阳离子聚合的主要单体是异丁烯和烷基乙烯基醚，主要产品有聚异丁烯、丁基橡胶等。

2) 阳离子聚合的引发体系及引发作用

- 主要的引发方式:

- ◆ 由引发剂生成阳离子，进而引发单体，生成碳阳离子；
- ◆ 电荷转移引发。

- 常用的引发体系:



■ **质子酸** 如浓 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 等强质子酸。

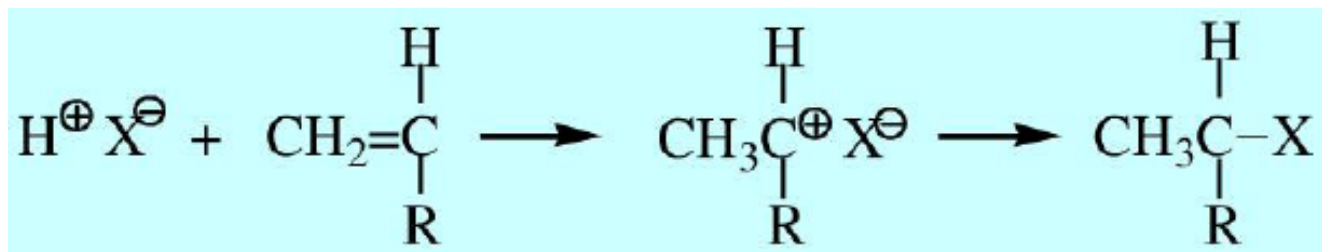
● **质子酸引发机理：**

强质子酸在非水介质中离解成质子氢（ H^+ ），
使烯烃质子化，引发单体进行阳离子聚合。

● **质子酸作为引发剂的条件：**

◆ 有足够强度产生 H^+ ；

◆ 酸根离子（反离子）的亲核性不能过强，
以免与活性中心结合成共价键，使链终止，如**卤氢酸HX**。



■ **Lewis酸**  最常用的阳离子引发剂

如 AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 TiBr_4 等（**Friedel-Crafts**催化剂），

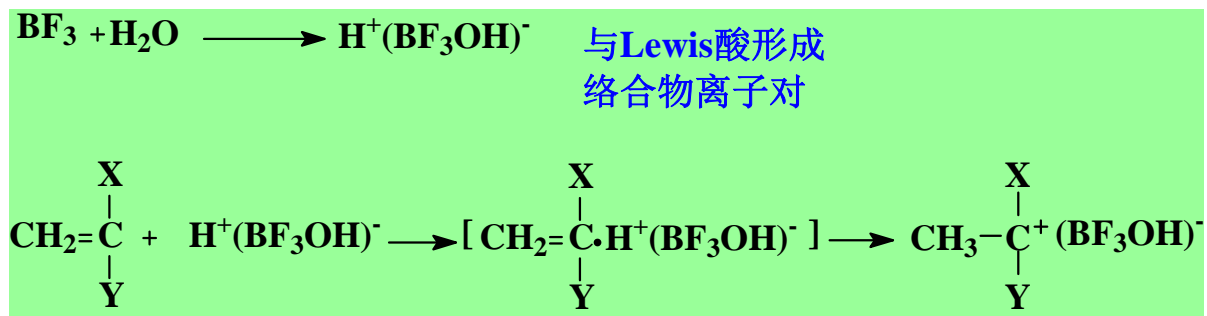
聚合大多在低温下进行。

Lewis酸单独使用活性较低，

需添加微量共引发剂，两者形成络合物离子对（作为阳离子源），
才能引发阳离子聚合。

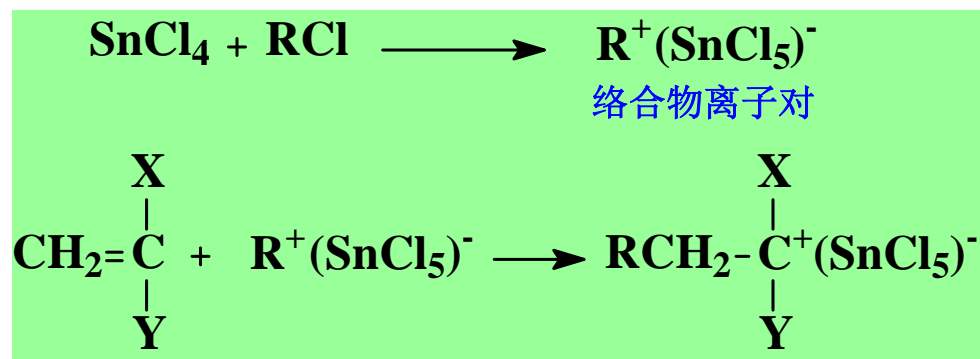
●共引发剂：质子或碳阳离子供给体

◆质子供体 (RH)：如H₂O、ROH、HX、RCOOH等；



引发体系：包括引发剂和共引发剂，如BF₃-H₂O

◆碳阳离子供体 (RX)：如 RX、RCOX、(RCO)₂O等。



引发体系：包括引发剂和共引发剂，如SnCl₄-RCl

引发活性取决于向单体提供质子氢 (H^+) 或 R^+ 的能力。

引发剂和共引发剂的不同组合，得到不同的引发活性。

- 主引发剂：与其接受电子的能力及其酸性强弱有关。

活性次序：



- 共引发剂：活性次序一般为其酸性强弱次序。

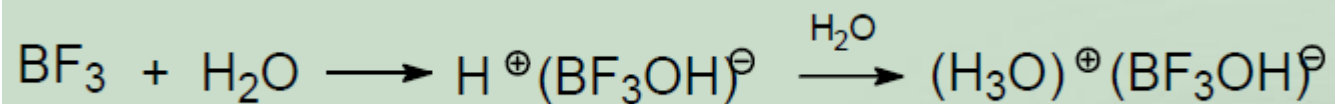
异丁烯阳离子聚合中，以 SnCl_4 为引发剂时，
共引发剂的活性顺序为：



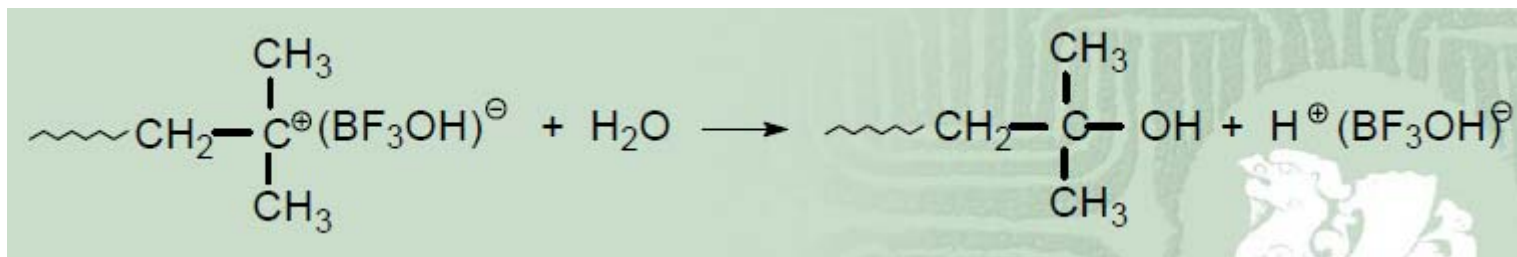
引发剂和共引发剂有用量最佳比，
可获得最大聚合速率与最高分子量。

共引发剂过量，使阳离子聚合活性降低的原因：

- 共引发剂（如水）过量，可能生成氧鎓离子，其活性低于络合的质子酸，使聚合速率降低；



- 过量的共引发剂，如水，是阳离子聚合的链转移剂，过量水导致链终止，降低聚合速率与分子量。



- 以 BF_3 、 AlCl_3 作引发剂时，
极微量的水（ $\sim 10^{-3} \text{ mg/L}$ ）就足以保证高活性，
引发速率比无水时高约 10^3 倍。

- 无水 BF_3 不能引发无水异丁烯的聚合，
但加入痕量的水，聚合反应立即发生。
若水过量，则会使引发剂失活。

在工业上，一般采用反应速率较为适中的 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 引发体系。
（聚合体系未经人为干燥）

对有些阳离子聚合倾向很大的单体，可不需要共引发剂，
如烷基乙烯基醚。

■ 其他引发剂

其它阳离子引发剂有碘、高氯酸盐、六氯化铅盐等。

如，碘分子歧化成离子对，再引发聚合：

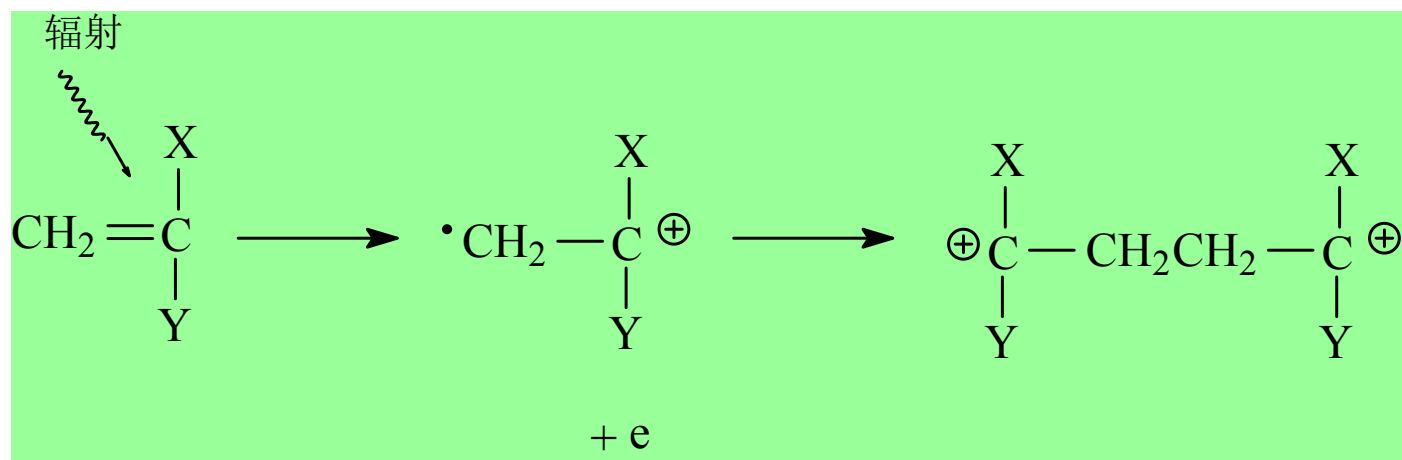


形成的碘阳离子可引发活性较大的单体，

如对甲氧基苯乙烯、烷基乙烯基醚等。

■ 高能辐射引发

阳离子聚合也能通过高能辐射引发，形成自由基阳离子，自由基进一步偶合，形成双阳离子活性中心：



特点：无反离子存在。


3) 阳离子聚合机理

链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应。

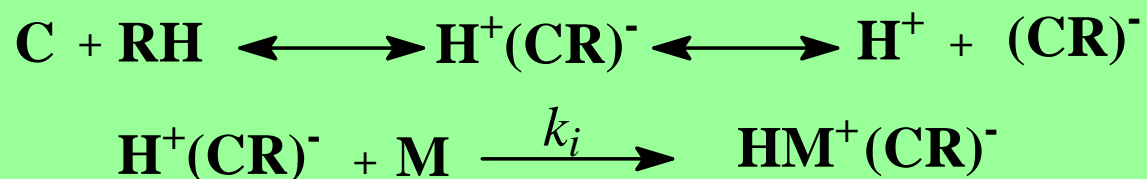
■ 阳离子聚合机理的特征：

- 快引发
- 快增长
- 易转移
- 难终止

3) 阳离子聚合机理

i) 链引发:  以Lewis酸 (C) 为例:

引发剂 (C) 首先与质子给体 (RH, 共引发剂) 反应, 形成络合离子对, 小部分离解成质子 (自由离子), 两者构成平衡。然后引发单体M。



链引发特点:

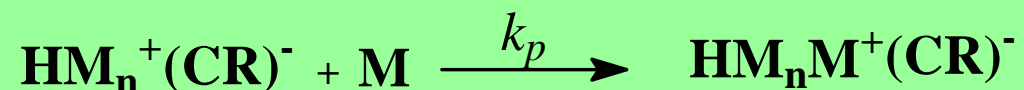
- 引发速率极快, 几乎瞬间完成。

引发活化能为 $E_i=8.4\sim 21 \text{ kJ/mol}$ 。

自由基聚合引发活化能: $E_i=105\sim 125 \text{ kJ/mol}$

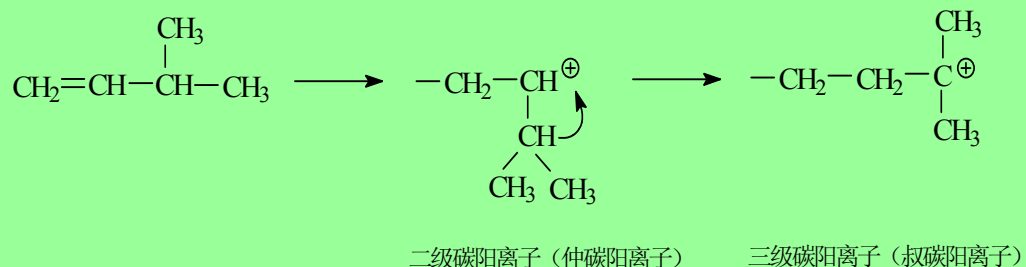
ii) 链增长:

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。



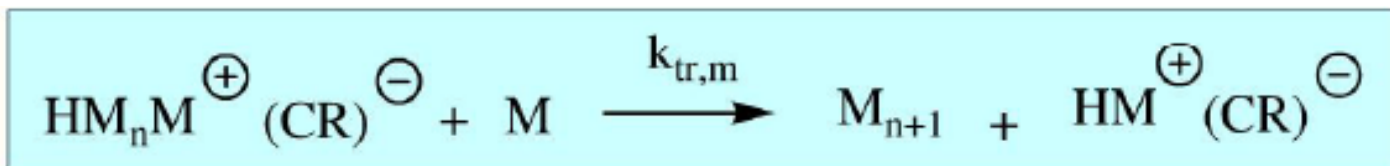
链增长特点:

- 增长反应是离子和分子间的反应，活化能低（ $E_p=8.4\sim 21 \text{ kJ/mol}$ ），几乎与引发同时完成，反映出“低温高速”的宏观特征；
- 活性中心与反离子形成离子对，单体按头尾结构插入增长，对构型有一定控制能力，但不及阴离子和配位聚合；
- 增长过程伴有分子内重排等反应，异构成更稳定的结构。

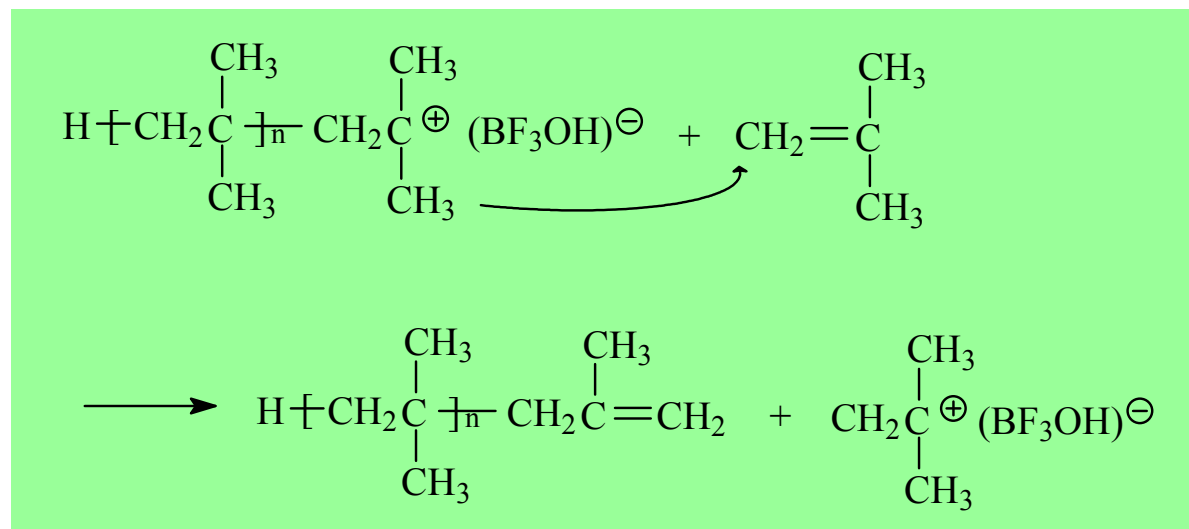


iii) 链转移:

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。



阳离子向单体的链转移常数很大 ($C_M=10^{-1}\sim 10^{-2}$)，比自由基聚合大2-3个数量级。



向单体链转移是阳离子聚合最主要终止方式之一。

iii) 链转移:

- 链转移反应是控制分子量的主要因素。

为保证聚合物有足够大的分子量,

- 阳离子聚合往往须在很低温下（如-100℃）进行，以减弱链转移，提高分子量。

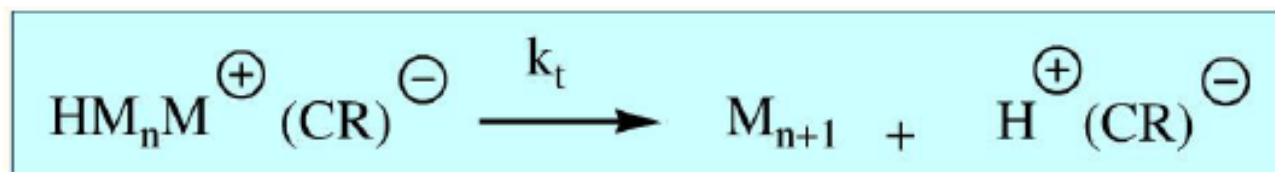
iv) 链终止:

阳离子增长活性中心带有相同电荷，同种电荷相斥，
不能双基终止，也无凝胶效应（与自由基聚合显著不同）。

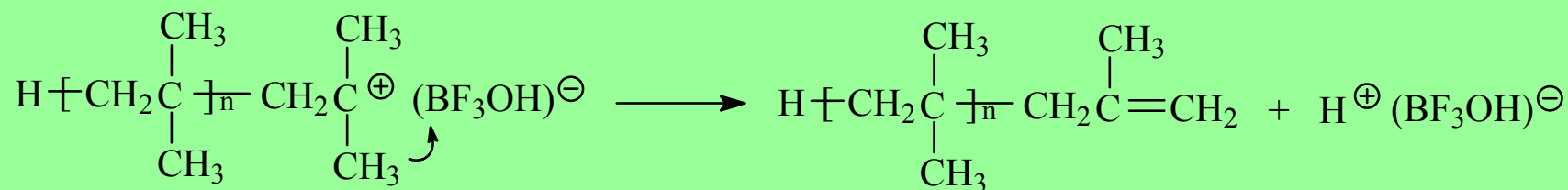
阳离子聚合往往通过链转移终止或人为添加终止剂来终止。

iv) 链终止:

A、自发终止（向反离子转移终止）



增长离子对的重排（大分子上的H向反离子转移），
 结果形成末端为不饱和的大分子链，
 使原来的活性链终止，同时再生出引发剂-共引发剂络合物，
 继续引发单体，动力学链不终止。



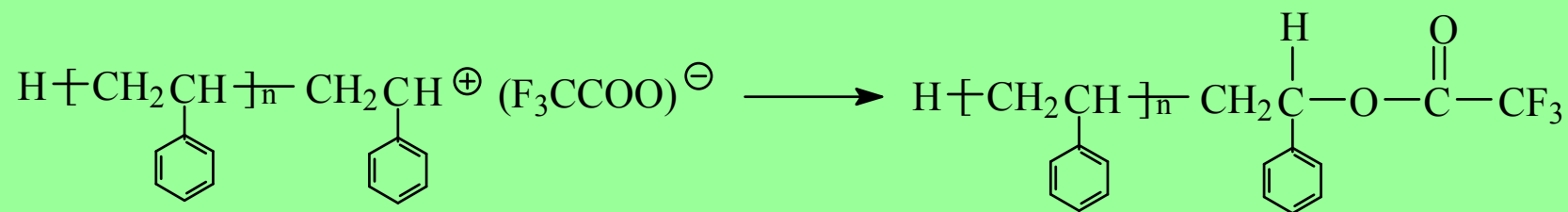
iv) 链终止:

B、与反离子加成

当反离子亲核性较大时，与碳阳离子结合成共价键，导致链终止。



如三氟乙酸引发苯乙烯聚合。

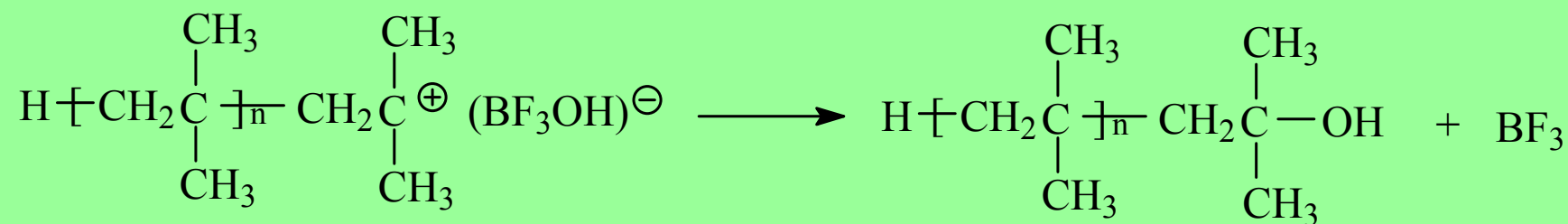


iv) 链终止:

C、活性中心与反离子的一部分结合而终止

活性中心与反离子中的一部分结合而终止，不再引发。
从而使引发剂—共引发剂比例改变。

例如用 $\text{BF}_3\text{—H}_2\text{O}$ 引发的异丁烯聚合:



iv) 链终止:

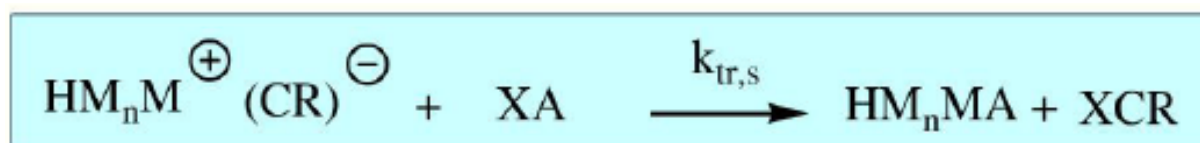
在阳离子聚合中，
以上终止方式都较难实现，所以有“**难终止**”之称。
但与阴离子聚合相比，
不能完全无终止，**不易生成活性聚合物**。

iv) 链终止:

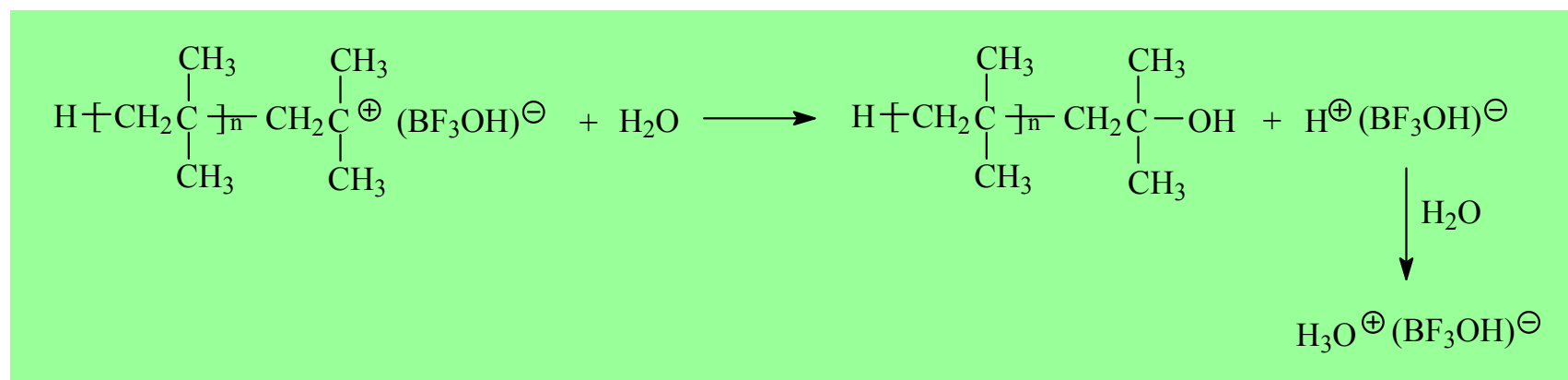
D、添加链终止剂（亲核试剂）

常用终止剂：水、醇、酸、酸酐、酯、醚等。

如添加胺，形成无引发能力的稳定季铵盐。



XA: 终止剂



形成的氧鎓离子活性低，不能再引发聚合。

4) 阳离子聚合动力学

阳离子聚合反应机理复杂，动力学方程建立较难。

- 引发反应复杂：

微量共引发剂和杂质等对聚合速率影响很大

- 离子对和自由离子并存：难以区分其影响

- 聚合速率快：

引发和增长几乎同步瞬时完成，实验数据重现性差

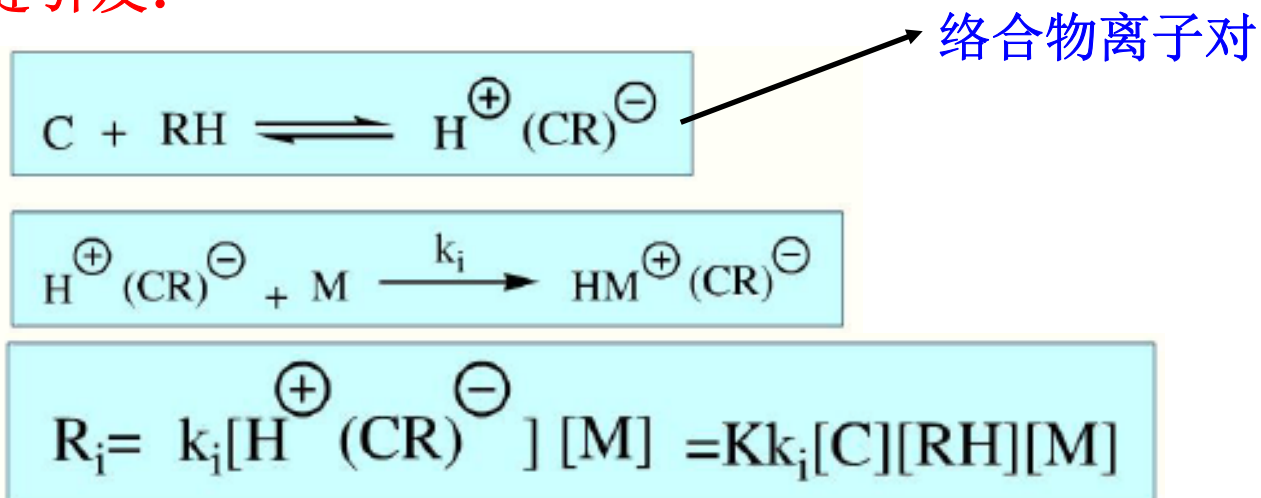
- 很难建立“稳态”假定：

但在特定的反应条件下，仍可采用“稳态”假定

A. 聚合速率

离子聚合无双基终止，无自动加速现象，
往往以低活性的 SnCl_4 为引发剂，
向反离子转移作为终止方式时的聚合作为典型进行讨论。

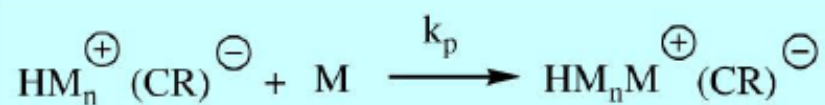
●链引发：



$[\text{C}]$ 、 $[\text{RH}]$ 、 $[\text{M}]$ ：分别为
引发剂、共引发剂、单体的浓度。

K ：引发剂-共引发剂
络合平衡常数

●链增长:



$$R_p = k_p [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}] [\text{M}]$$

$[\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}]$: 所有增长离子对的总浓度

●链终止（反离子转移终止，单分子终止）:



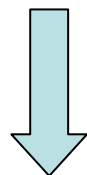
$$R_t = k_t [\text{HM}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}]$$

稳态假定: $R_i = R_t$

(事实是不可能, 为方便)

$$R_i = k_i [H^{\oplus} (CR)^{\ominus}] [M] = K k_i [C] [RH] [M]$$

$$R_t = k_t [HM^{\oplus} (CR)^{\ominus}]$$



$$[HM^{\oplus} (CR)^{\ominus}] = \frac{K k_i [C] [RH] [M]}{k_t}$$



代入式

$$R_p = k_p [HM^{\oplus} (CR)^{\ominus}] [M]$$

聚合速率方程为

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C] [RH] [M]^2}{k_t}$$

单分子终止的阳离子聚合的聚合速率方程：

$$R_p = \frac{Kk_i k_p [C][RH][M]^2}{k_t}$$

聚合速率

对引发剂和共引发剂浓度均呈一级反应，而对单体浓度呈二级反应。

此方程适用于苯乙烯- SnCl_4 体系，不宜随便推广到其它体系。
若向单体转移终止，聚合速率对单体浓度呈一级反应。

B. 聚合度

向单体和溶剂转移的速率方程（向单体和溶剂转移为主要终止方式）：

$$R_{tr,M} = k_{tr,M} [HM^{\oplus} (CR)^{\ominus}] [M]$$

$$R_{tr,S} = k_{tr,S} [HM^{\oplus} (CR)^{\ominus}] [S]$$

与自由基聚合类似，阳离子聚合物的聚合度可表示为：

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} \Rightarrow \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_t}{k_p [M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

右边各项分别是单基终止、向单体转移、向溶剂转移终止的贡献。

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

- 若向单体链转移终止为主：

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{1}{C_M}$$



聚合度与
单体转移常数成反比

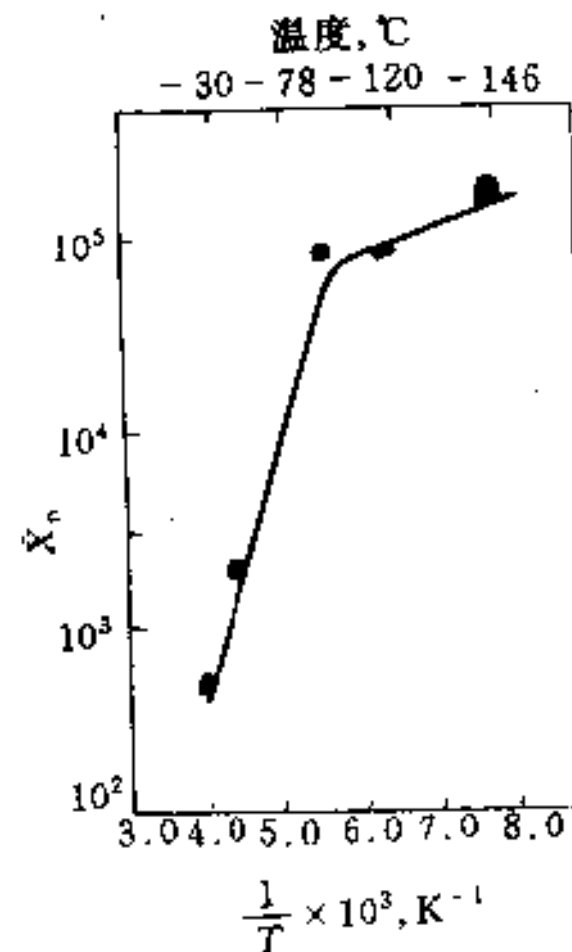
- 若向溶剂或转移剂链转移终止为主：

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_{tr,S}} = \frac{k_p[M]}{k_{tr,S}[S]} = \frac{1}{C_S} \frac{[M]}{[S]}$$

异丁烯和少量异戊二烯以 AlCl_3 作引发剂，
一氯甲烷为稀释剂，
在 -100°C 下聚合成丁基橡胶，
向单体转移及向溶剂转移均影响聚合度。

取决于温度的影响。

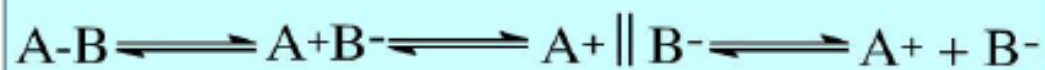
聚合温度低于 -100°C ，主要向单体转移终止；
聚合温度高于 -100°C ，主要向溶剂转移终止。



5) 影响阳离子聚合速率常数的因素

A. 反应介质（溶剂）

活性中心离子与反离子的结合形式：



共价键化合物 离子紧对 离子松对 自由离子

大部分活性种处于平衡离子对或自由离子。

自由离子的增长速率常数比离子对大1~3个数量级，
对总聚合速率的贡献比离子对大得多。

A. 反应介质（溶剂）

溶剂的极性大小影响离子对的松紧程度，从而影响聚合速率。

- 溶剂为非极性溶剂，如烃类等，离子对紧密，聚合速率过低；
- 溶剂极性和溶剂化能力大时，自由离子和离子对的比例增加，使聚合速率与聚合度增大。因此，高极性溶剂有利于链增长，聚合速率快；
- 溶剂不与中心阳离子反应，如极性含氧化合物-THF会使聚合终止。



常选取低极性溶剂，如卤代烃，氯甲烷，二氯甲烷，三氯甲烷等。

B. 反离子

反离子始终在活性中心旁，对聚合速率有影响。

- 若反离子亲核性强，将使链终止；

如 Cl^- 一般不宜作为反离子。

- 反离子的体积越大，形成离子对越松散，聚合速率就越大。

如，用 I_2 、 $\text{SnCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ 、 HClO_4 引发苯乙烯
在1,2 -二氯乙烷中 25°C 下的阳离子聚合，
聚合速率常数分别为0.003、0.42、1.70 L/mol.s。

C. 聚合温度

$$R_p = \frac{Kk_i k_p [C][RH][M]^2}{k_t}$$

阳离子聚合速率的综合活化能为：

$$E_R = E_i + E_p - E_t$$

通常，聚合速率总活化能： $E_R = -21 \sim 42 \text{ kJ/mol}$

因此，往往出现聚合速率随温度降低而增加的现象。

聚合速率总活化能不论正负，绝对值较小，
故，温度对聚合速率的影响比自由基聚合小。

C. 聚合温度

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

阳离子聚合度的综合活化能为：

$$E_{\overline{X}_n} = E_p - E_t \text{ 或 } E_{\overline{X}_n} = E_p - E_{tr}$$

$E_{\overline{X}_n}$ 一般为负值（ $-12.5 \sim -29$ ）kJ/mol，

表明，聚合度随温度降低而增加。

这也是阳离子聚合一般在低温下进行的原因，

同时，低温下进行聚合还可以减弱链转移反应，

延长活性链寿命而提高分子量。

6) 异丁烯和丁基橡胶

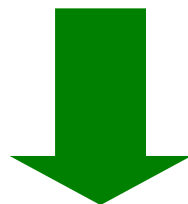
- 异丁烯以 AlCl_3 作引发剂，

在 $0\sim-40^\circ\text{C}$ 下聚合，得到低分子量产物（ <5 万），用于粘结剂、密封材料等。

在 -100°C 下聚合，得到高分子量聚异丁烯（ 5 万 ~ 100 万）。

- 丁基橡胶：异丁烯和少量异戊二烯的共聚产物。

以 AlCl_3 作引发剂， CH_3Cl 为稀释剂，在 -100°C 下连续阳离子聚合，瞬间完成，分子量达20万以上。



丁基橡胶是一种性能优良的橡胶产品，
具有耐侯、耐臭氧、气密性好等优点，是内胎的理想材料。

5.4 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，但聚合机理却差异很大：

■ 聚合机理特征

- 自由基聚合：慢引发、快增长、速终止、易转移；
- 阴离子聚合：快引发、慢增长、无终止、无转移。
- 阳离子聚合：快引发、快增长、难终止、易转移；

1) 单体

- 共轭烯烃：三种机理均可；
- 供电子基的乙烯基单体：阳离子聚合；
(主要有异丁烯和烷基乙烯基醚等)
- 吸电子基的共轭烯类单体：阴离子聚合；
- 弱吸电子基的乙烯基单体：自由基聚合；
- 环状单体及羰基化合物：离子聚合或逐步聚合。

2) 引发剂和活性种

- 自由基聚合：过氧化物、偶氮化合物等；
- 阴离子聚合：亲核试剂，主要有碱金属、有机金属化合物等；
- 阳离子聚合：亲电试剂，主要有Lewis酸、质子酸等。

离子聚合中，反离子总伴在活性中心，影响聚合全过程。

3) 阻聚剂

- 自由基聚合：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。
- 离子聚合：阻聚剂一般为水、醇等极性化合物。
酸类（亲电试剂）使阴离子聚合阻聚，
碱类（亲核试剂）使阳离子聚合阻聚。

4) 溶剂

- 自由基聚合：溶剂只参与链转移反应；
- 离子聚合：溶剂的极性和溶剂化能力对聚合速率、分子量及立构规整性等影响很大。

5) 温度

- 自由基聚合：温度取决于引发反应，通常在50~80℃左右；
- 离子聚合：引发活化能小，且为了防止链转移、重排等副反应，反应需在低温下进行。

离子聚合与自由基聚合的比较

聚合反应	自由基聚合	离 子 聚 合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
聚合方法	本体，溶液，悬浮，乳液	本体，溶液	
引发剂（催化剂）	过氧化物，偶氮化合物。本体、溶液、悬浮聚合可用溶于单体的引发剂；乳液聚合可用水溶性引发剂；溶液聚合可用溶于溶剂的引发剂	Lewis 酸，质子酸，碳阳离子生成物，亲电试剂	碱金属，有机金属化合物，碳阴离子生成物，亲核试剂
单体聚合活性	弱电子基的烯类单体共轭单体	推电子取代基的烯类单体， 易极化为负电性的单体	吸电子取代基共轭的烯类单体， 易极化为正电性的单体
活性中心	自由基 C^{\cdot}	碳阳离子 C^+	碳阴离子 C^-
阻聚剂	生成稳定自由基和稳定化合物的试剂	亲核试剂	供给质子的试剂
水、溶剂的影响	水有除去聚合热的作用	要防湿，溶剂的介电常数有影响	
聚合速率	$k [M] [I]^{1/2}$	$k [M]^2 [C]$	
聚合度	$k' [M] [I]^{-1/2}$	$k' [M]$	
活化能	一般较大	小	

■离子共聚

离子共聚的特点：

- 对单体有较高选择性：

阳离子共聚限于有供电基的单体，

阴离子共聚限于有吸电子基的单体；

- 同一对单体用不同机理的引发体系进行共聚，
竞聚率和共聚组成会有很大差异；

- 离子共聚的单体极性相近，有理想共聚的倾向；

- 溶剂、反离子、温度对离子共聚均有影响。