

第六章 配位聚合

Coordination Polymerization

本章重难点

- 聚合物的立体异构现象
- Ziegler-Natta催化剂
- 配位聚合反应机理

第六章 配位聚合

Coordination Polymerization

主要教学内容

6.1 配位聚合的基本概念

6.2 配位聚合的引发剂

6.3 立构规整度

6.4 α -烯烃的配位聚合

6.5 共轭二烯烃的配位聚合

6.6 配位聚合的实施

乙烯、丙烯在热力学上均有聚合倾向，
但在很长一段时间内，却未能合成出高分子量的聚合物。

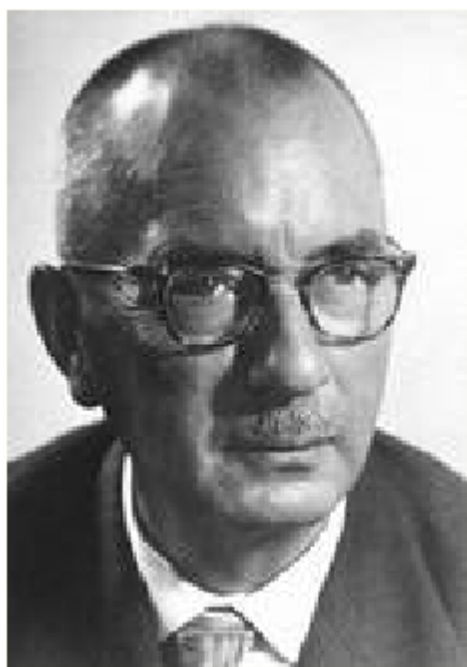
●1938年，英国ICI公司在高温（180~200℃）、
高压（150~300 MPa）条件下，以氧为引发剂，合成出了
低密度聚乙烯（LDPE）。

●1953年，德国化学家Ziegler发现了乙烯低压（0.2~1.5MPa）
聚合的引发剂，合成出了支链少、密度大、结晶度高的高
密度聚乙烯（HDPE）。

●1954年，意大利化学家Natta发现了丙烯聚合的引发剂，
合成出了规整度很高的等规聚丙烯（iPP）。

■ Ziegler发现:

使用四氯化钛 TiCl_4 和三乙基铝 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ，
在常压下聚合得到低压聚乙烯，这一发现具有划时代的重大意义。



K. Ziegler

Ziegler (1898-1973)小传

- 未满22岁获得博士学位
- 曾在Frankfort、Heidelberg大学任教
- 1946年兼任联邦德国化学会会长
- 主要贡献是发明了Ziegler催化剂
- 1963年荣获Nobel化学奖

■ Natta发现:

将 TiCl_4 改为 TiCl_3 ，用于丙烯的聚合，
得到高分子量、高结晶度、高熔点的聚丙烯。



G. Natta

Natta (1903-1979)小传

- 意大利人，21岁获化学工程博士学位
- 20世纪50年代以前，从事甲醇、甲醛、丁醛等应用化学研究，取得许多重大成果
- 1952年，在德Frankfort参加Ziegler的报告会，被其研究工作深深打动
- 1954年，发现丙烯聚合催化剂
- 1963年，获Nobel化学奖

● **Ziegler 及Natta**所用的引发剂是：

IV~VIII族过渡金属化合物- I ~III主族金属烷基化合物的络合体系，
单体通过与引发体系配位后插入聚合，
产物呈定向立构。

Zileger-Natta引发剂的重要意义是：

可使难以自由基聚合或离子聚合的烯类单体聚合成高聚物，
并形成立构规整性很高的聚合物。

◆ **Goodrich-Gulf**公司采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 引发体系使异戊二烯聚合，
得到高顺式1, 4-聚异戊二烯（顺式含量：95%~97%）。

◆ **Firestone**轮胎和橡胶公司采用Li或烷基锂引发丁二烯聚合，
得到高顺式1, 4-聚丁二烯（顺式含量：90%~94%）。

6.1 配位聚合的基本概念

1) 什么是配位聚合？

配位聚合最早是Natta用Z-N引发剂引发 α -烯烃聚合解释机理时提出的新概念。

配位聚合是一种新型的加聚反应，从词义上来说，是单体与引发剂通过配位方式进行的聚合反应。

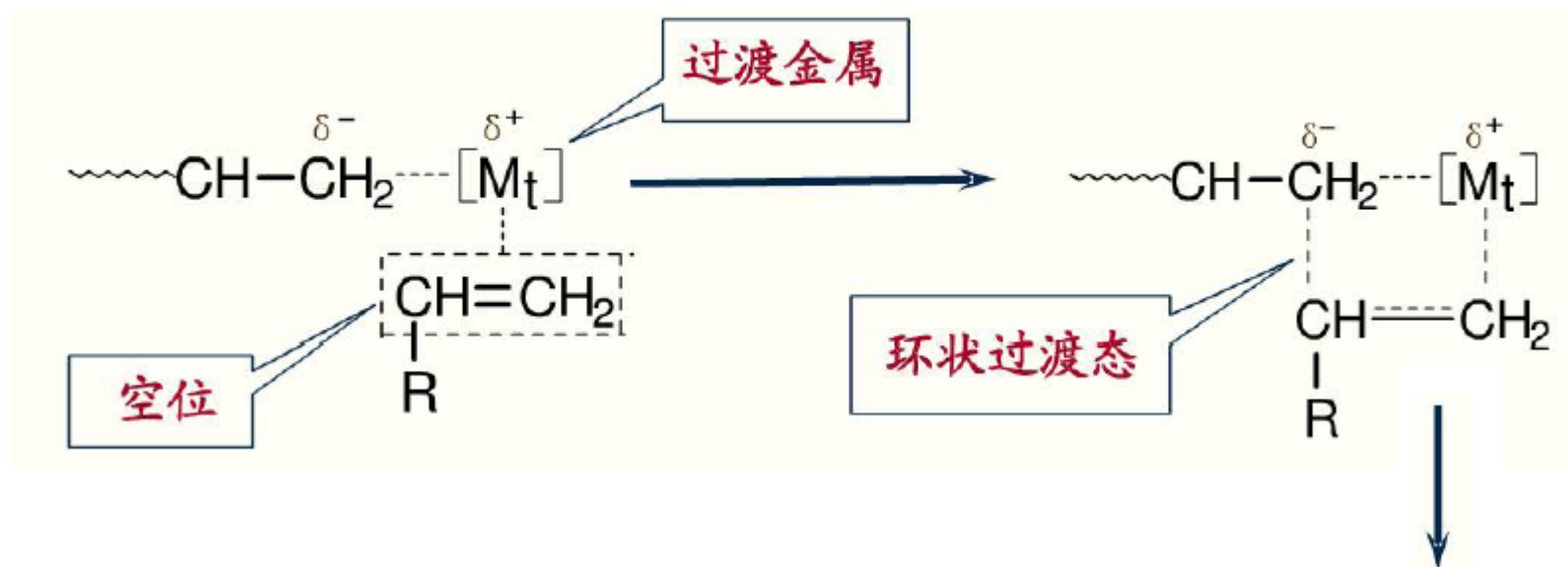
即，烯类单体的碳-碳双键（ $C=C$ ）

首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化，由此使单体分子相继插入过渡金属-碳键中，进行链增长的过程。

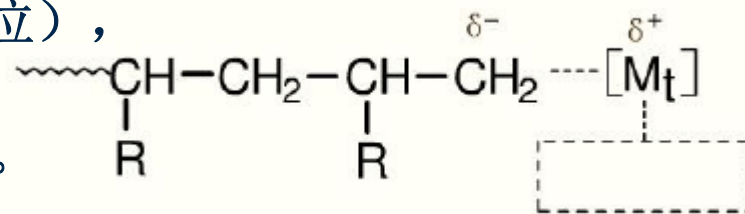
配位聚合链增长反应

(以 TiCl_3 和 AlR_3 引发丙烯聚合为例)

链增长过程的本质是
单体对增长链端络合物的插入反应



TiCl_3 和 AlR_3 络合物在Ti上形成活性点（或空位），
丙烯在空位上配位，形成 $\sigma-\pi$ 络合物，
配位活化后的单体在金属-烷基链中插入增长。
配位和增长反复进行，形成大分子。



配位聚合的特点：

- 单体首先在过渡金属上配位形成 $\sigma - \pi$ 络合物；

证据：乙烯和Pt、Pd生成络合物后仍可分离
制得了4-甲基-1-戊烯—VCl₃的 π 络合物

- 反应具有阴离子性质：增长的活性端所带的反离子经常是金属离子（如Li）或过渡金属离子（如Ti）；

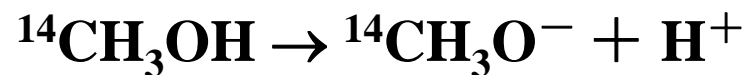
- ◆ 间接证据：

α -烯烃的聚合速率随双键上烷基的增大而降低



- ◆ 直接证据：

用标记元素的终止剂终止增长链



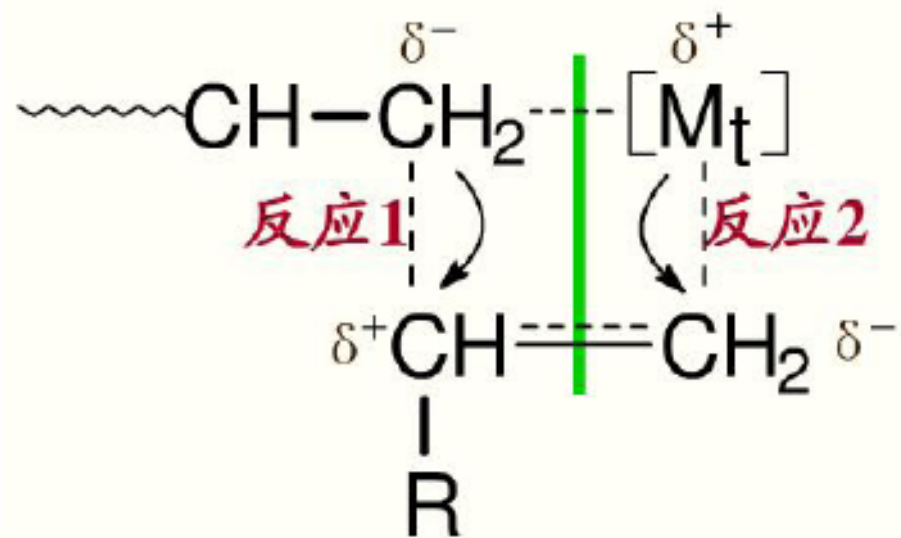
得到的聚合物无¹⁴C放射性，表明加上的是H⁺，则链端是阴离子。

配位聚合的特点:

- 增长反应是四元环的插入过程。

反应1: 增长链端阴离子对C=C双键的 β 碳的亲核进攻;

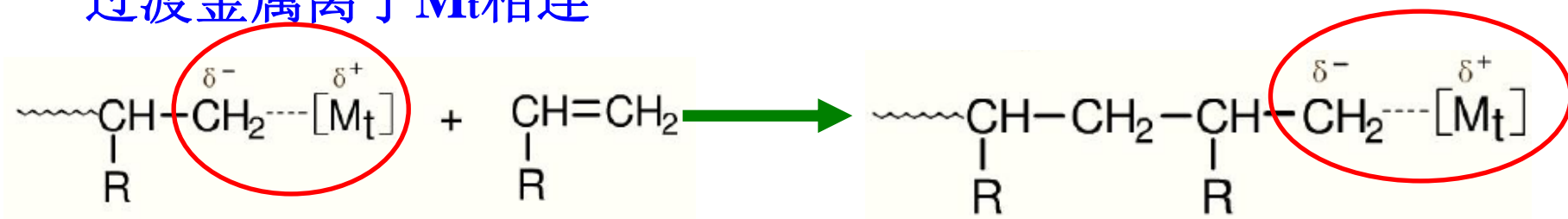
反应2: 过渡金属阳离子 M_t^+ 对烯烃 π 键的亲电进攻。



单体插入反应的两种可能途径：

●一级插入：

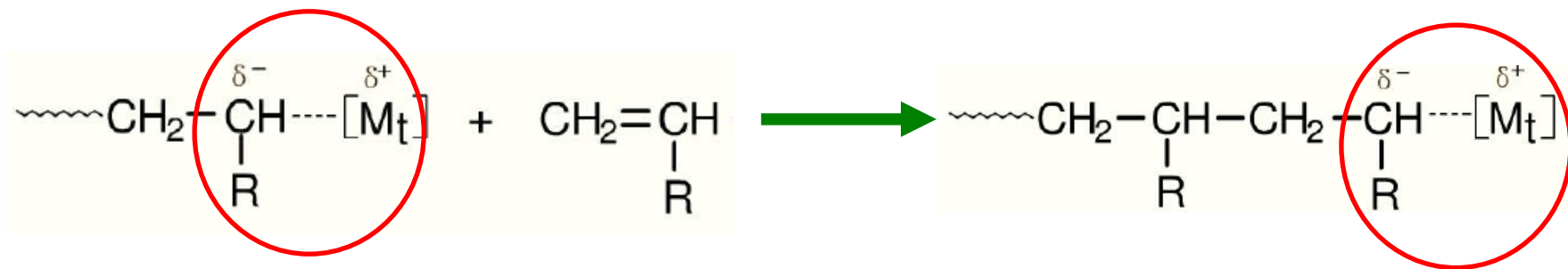
单体插入后，不带取代基的一端（ α 碳）带负电荷并与过渡金属离子 M_t 相连



丙烯的全同聚合是一级插入

●二级插入：

带取代基的一端（ β 碳）带负电荷并与过渡金属 M_t 相连



丙烯的间同聚合为二级插入

几种聚合名称在含义上的区别：

- 配位聚合、络合聚合：在含义上是一样的，可互用。

均指采用具有配位能力的引发剂、链增长都是单体先在活性种的空位上配位并活化，然后插入烷基金属键中。可形成有规立构聚合物，也可以是无规聚合物。

一般认为，配位聚合比络合聚合意义更明确。

- Zigler-Natta聚合：

采用Zigler-Natta引发剂的任何单体的聚合或共聚合。

所得的聚合物可以是立构规整的，也可以是无规的。

几种聚合名称在含义上的区别：

- 定向聚合、有规立构聚合

两者为同意语，均以产物的结构定义，
都是指形成有规立构聚合物的聚合过程。

任何聚合过程（包括自由基、阳、阴离子、配位聚合）
或任何聚合方法（如本体、悬浮、乳液和溶液等），只要能
形成有规立构聚合物，都可称做定向聚合或有规立构聚合。

如：乙丙橡胶的制备采用Ziegler—Natta引发剂，
属于Ziegler—Natta聚合，属配位聚合（络合聚合），
但其结构是无规的，不属于定向聚合（有规立构聚合）

6.2 配位聚合的引发剂

1) 引发剂和单体类型

● **Zigler-Natta**引发剂: $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-烯烃} \\ \text{二烯烃} \\ \text{环烯烃} \end{array} \right. \longrightarrow \text{定向聚合}$

● π -烯丙基镍型引发剂 ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$):
专供丁二烯的顺式1,4 和反式1,4聚合, 不能使 α -烯烃定向聚合

● 烷基锂引发剂: 在均相溶液中引发极性单体、丁二烯,
形成立构规整聚合物

● 茂金属引发剂: 引发几乎所有乙烯基单体聚合

以Zigler-Natta引发剂种类最多, 组分多变, 应用最广。

2) 配位引发剂的作用

- 提供引发聚合的活性种；
- 引发剂的反离子提供独特的配位能力，起到模板的作用。

主要是引发剂中过渡金属反离子，

与单体和增长链配位，

促使单体分子按照一定的构型进入增长链。

即单体通过配位而“定位”，引发剂起着连续定向的模板作用。

一般说来，配位阴离子聚合的立构规整化能力，取决于：

- ◆引发剂的类型
- ◆特定的组合与配比
- ◆单体种类
- ◆聚合条件

3) Zigler-Natta引发剂

通常由两组分构成：主引发剂和共引发剂

- 主引发剂：元素周期表中IVB~VIII族过渡金属 (M_t) 化合物。
如 $TiCl_4$ 、 VCl_4 等。

◆IV~VI副族：
Ti、Zr、V、Mo、W、Cr的
主要用于 α -烯烃的聚合

{	卤化物 MtX_n
	氧卤化物 $MtOX_n$
	环戊二烯基(Cp)金属卤化物 Cp_2TiX_2

$TiCl_3$ 的活性较高， $MoCl_5$ 、 WCl_6 专用于环烯烃的开环聚合

◆VIII族：Co、Ni等的卤化物或羧酸盐，主要用于二烯烃的聚合

3) Zigler-Natta引发剂

●共引发剂： IA～IIIA族的金属有机化合物

主要有： LiR 、 MgR_2 、 ZnR_2 、 AlR_3 ，其中R为1～11碳的烷基或环烷基
其中有机铝化合物应用最广： 如 $\text{AlR}_n \text{X}_{3-n}$ ， $\text{X} = \text{F}、\text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$

将主引发剂和共引发剂

在干燥、惰性溶剂中无氧、低温条件下混合反应，
对非极性单体有很高的活性，
往往能制得立构规整的聚合物。

主引发剂和共引发剂的组合：

最常用： TiCl_4 或 TiCl_3 和三烷基铝 (AlR_3 , 如 AlEt_3)

● 均相引发体系：

高价态过渡金属卤化物，如 TiCl_4 ，与 AlR_3 或 AlR_2Cl 组合，
为典型的 **Ziegler** 引发剂。

该引发体系在低于 -78°C 下溶于甲苯或庚烷中，
形成络合物溶液，可使乙烯很快聚合，但对丙烯聚合活性很低。
升高温度转变为非均相，活性则有所提高。

● 非均相引发体系：

低价态过渡金属卤化物，如 TiCl_3 （为不溶于烃类的结晶性固体），
与 AlR_3 或 AlR_2Cl 组合，仍为非均相，
典型的 **Natta** 引发剂，对 α -烯烃有高活性和高定向性。

■使用Zigler-Natta引发剂注意的问题

- 主引剂是卤化钛，性质非常活泼，在空气中吸湿后发烟、自燃，并可发生水解、醇解反应；
- 共引发剂烷基铝，性质也极活泼，易水解，接触空气中氧和潮气迅速氧化、甚至燃烧、爆炸。



- 在保持和转移操作中必须在无氧干燥的 N_2 中进行
- 在生产过程中，原料和设备要求除尽杂质，尤其是氧和水分
- 聚合完毕，工业上常用醇解法除去残留引发剂

■Zigler-Natta引发剂的发展

评价Zigler-Natta引发剂的主要依据:

- 产物的立构规整度: **I.I.**
- 聚合活性: **$\frac{\text{g产物}}{\text{gTi}}$**

■Zigler-Natta引发剂的发展

- 50~60年代：第一代，活性低、定向能力也不高（如丙烯的Ti引发剂，活性：5 kgPP/gTi；等规度 I.I.=90%）
- 60年代：第二代（加入带有孤对电子的第三组分——Lewis碱），具有较高的活性（50 kgPP/gTi）和定向性（I.I.=95%）；但若不加洗涤，聚合物中仍有较高含量的残余引发剂，需洗涤去除，以免影响性能。
- 70年代末、80年代初：第三代（将TiCl₄负载在载体，如MgCl₂颗粒上，同时在制备过程中引入了第三组分作为内电子给体，聚合时加入外电子给体），活性高（2,400 kgPP/gTi），等规度 I.I. 高达98%。
避免了聚合物的洗涤，聚合物颗粒形态较好，易分离。

■Zigler-Natta引发剂的发展

●80年代中：第四代（化学组分与第三代相同，但采用球形载体），不但具有第三代引发剂高活性、高等规度的特点，而且球形大、颗粒流动性好，无需造粒（可直接进行加工）；采用多孔性球形引发剂还可通过分段聚合方法制备聚烯烃合金。

●第五代？----- 单活性中心引发剂

单活性中心引发剂

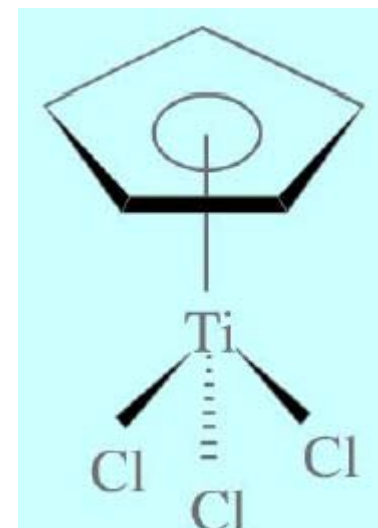
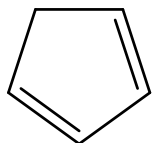
◆茂金属催化剂（已工业应用）

◆非茂金属催化剂（尚在研发中）：

{ 前过渡金属（主要为IVB族金属）催化剂
后过渡金属（VIII族金属）催化剂

4) 茂金属引发剂

即环戊二烯基（简称茂，**Cp**）过渡金属化合物



● 茂金属引发剂的化学组成（三部分）

IV B族过渡金属，如锆(**Zr**)、钛(**Ti**)、铪(**Hf**)

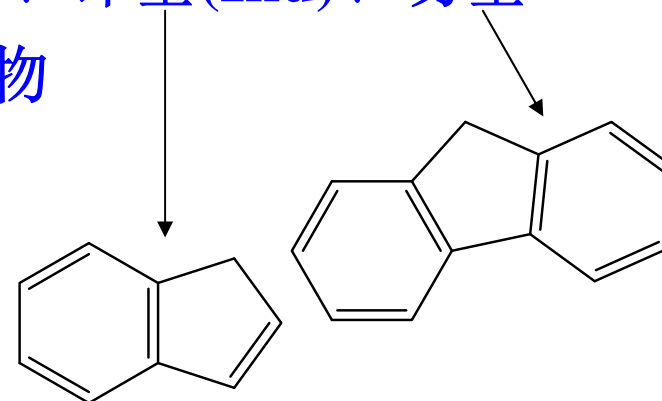
+

茂型配体：至少一个环戊二烯基(**Cp**)、茛基(**Ind**)、芴基(**Flu**)或它们的衍生物

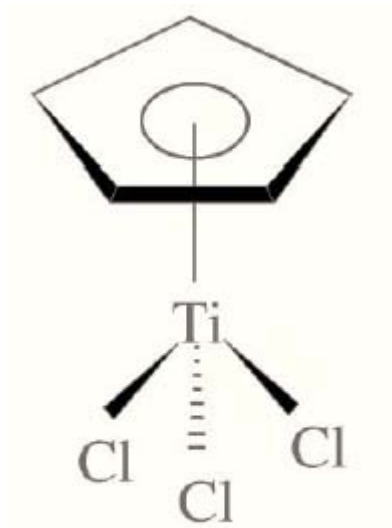
+

非茂配体，如氯、甲基、苯基等。

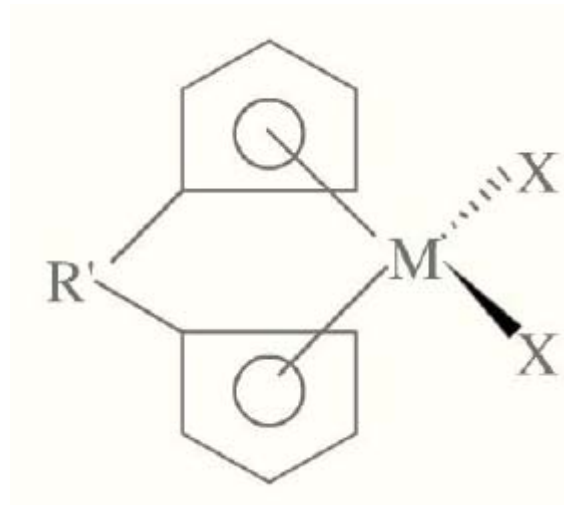
如，二氯二锆茂 **Cp₂ZrCl₂**



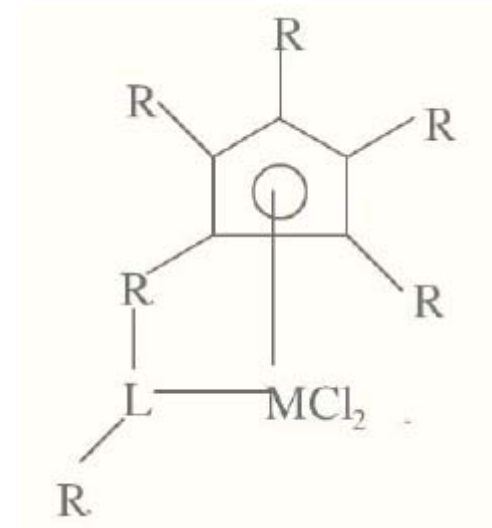
● 茂金属引发剂的空间几何构型



非桥链型
普通结构



桥链型



限定几何构型

- 单独的茂金属引发剂对烯烃聚合基本没有活性，常常加入**甲基铝氧烷（MAO）**做助引发剂，对乙烯和丙烯聚合有相当高的活性。一般需要**MAO**大大过量，将茂金属分子包围，以防止引发剂双分子失活，故成本较高。

●茂金属引发剂的特点:

- ◆高活性，几乎100%金属原子都形成活性中心；
- ◆单一活性中心，可获得分子量分布很窄、共聚物组成均一的产物；
- ◆立构规整能力高，可合成纯等规或纯间规PP、间规PS；
- ◆几乎能引发所有的乙烯基单体聚合，包括环烯烃和共轭二烯烃等。

6.3 立构规整度 (Tacticity)

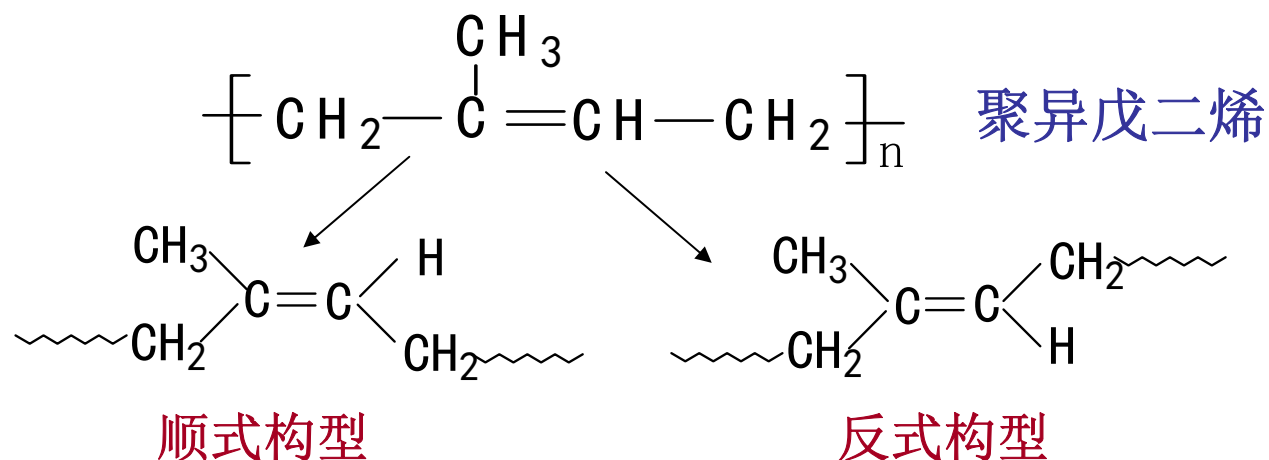
● 立体异构

由于分子中的原子或基团的空间构型和构象不同而产生的异构：

◆ 构型异构：几何异构、光学异构。

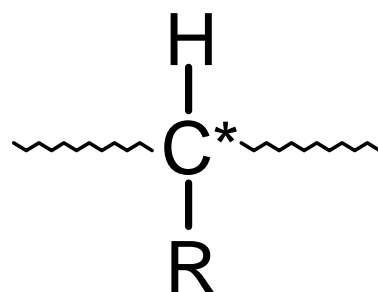
光学异构体也称对映异构体，
是由于分子中含有手性碳原子引起，
分为 **R**型和 **S**型两种异构体。

◆ 构象异构：由化学键旋转所引起。



6.3 立构规整度

对于 α -烯烃聚合物，分子链中与 **R** 基连接的碳原子有下述结构：



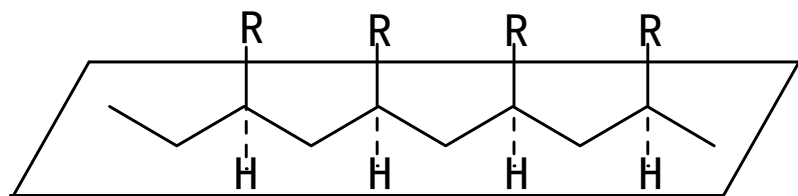
由于连接**C***两端的分子链不等长，或端基不同，**C***应当是手性碳原子。

但这种手性碳原子并不显示旋光性，原因是紧邻 **C*** 的原子差别极小，故称为假手性原子。

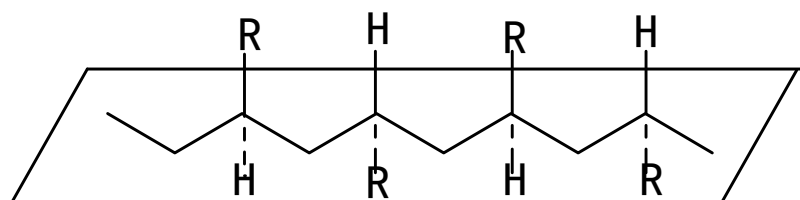
6.3 立构规整度

根据手性C*的构型不同，聚合物分为三种结构：

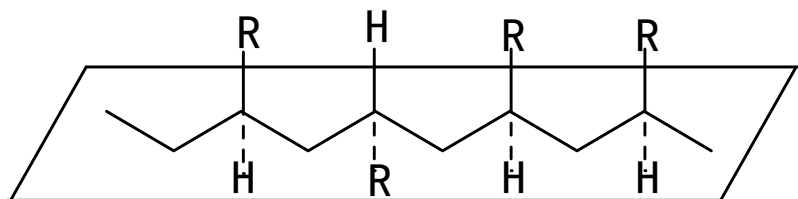
如果把主链拉成锯齿形长链，排在同一平面上，取代基在分子链中将会有三种排列方式。



全同（等规）立构
(Isotactic)



间同（间规）立构
(Syndiotactic)



无规立构
(Atactic)

有规立构

如果聚合物的每个结构单元上含有两个立体异构中心，则异构现象就将复杂的多。

6.3 立构规整度

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，
进而影响密度、熔点、溶解性能、力学性能等一系列宏观性能。
立构规整性用立构规整度表征。

- 立构规整度的定义：

立构规整的聚合物质量占总聚合产物总量的分率。

- 立构规整度的测定方法：

- ◆根据规整聚合物的物理性质（如结晶度、比重、熔点等）来测定。
- ◆也可用红外光谱、核磁共振等仪器测定。

- 全同指数 (Isotactic Index, I.I.)

全同聚丙烯的立构规整性的度量,
也称全同指数或等规度 (IIP)。

$$\text{I.I.} = K A_{975}/A_{1460}$$

红外波数为 975cm^{-1} 是全同螺旋链段的特征吸收峰,
而 1460cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 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。

间规度 (间同立构) 可用波数 987cm^{-1} 为特征峰面积来计算。

●几个概念间的区别

◆全同指数:

全同立构聚合物在总的聚合物中所占的百分数。

◆结晶度:

聚合物的结晶部分占总聚合物的百分数。

◆立构规整度:

立构规整聚合物（包括全同和间同立构）占总聚合物的分数。

6.4 α -烯烃的配位聚合

■ 丙烯：  α -烯烃：以丙烯聚合为代表

- 用 $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 在 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 下聚合得全同聚丙烯；
- 用 $\text{VCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 在 -78°C 下得间同聚丙烯。

等规度、聚合速率、分子量是评价聚丙烯的三大指标。

1) 引发剂组分对等规聚丙烯**IPP**和聚合速率的影响

■主引发剂的定向能力

●不同过渡金属组分:



●同一过渡金属的不同价态:



紧密堆积的层状结晶结构



1) 引发剂组分对等规聚丙烯**IPP**和聚合速率的影响

■共引发剂的定向能力

●不同金属，相同烷基：



●一卤代烷基铝的**I.I.**比烷基铝高，一卤代烷基铝**I.I.**顺序：



1) 引发剂组分对等规聚丙烯IPP和聚合速率的影响

- 主引发剂： $(\alpha, \gamma, \delta) \text{TiCl}_3$ 最好；
- 共引发剂： 选取 AlEt_2I 或 AlEt_2Br ，
但由于 AlEt_2I 或 AlEt_2Br 均较贵，故选用 AlEt_2Cl 。
- 聚合物的立构规整度和聚合速率也与引发剂两组分的适宜配比有关。



从制备方便、价格和聚合物质量等综合考虑，
丙烯的配位聚合宜采用：

$\text{AlEt}_2\text{Cl} - (\alpha, \gamma, \delta) \text{TiCl}_3$ 为引发剂，且 Al/Ti 比宜取 $1.5 \sim 2.5$ 。

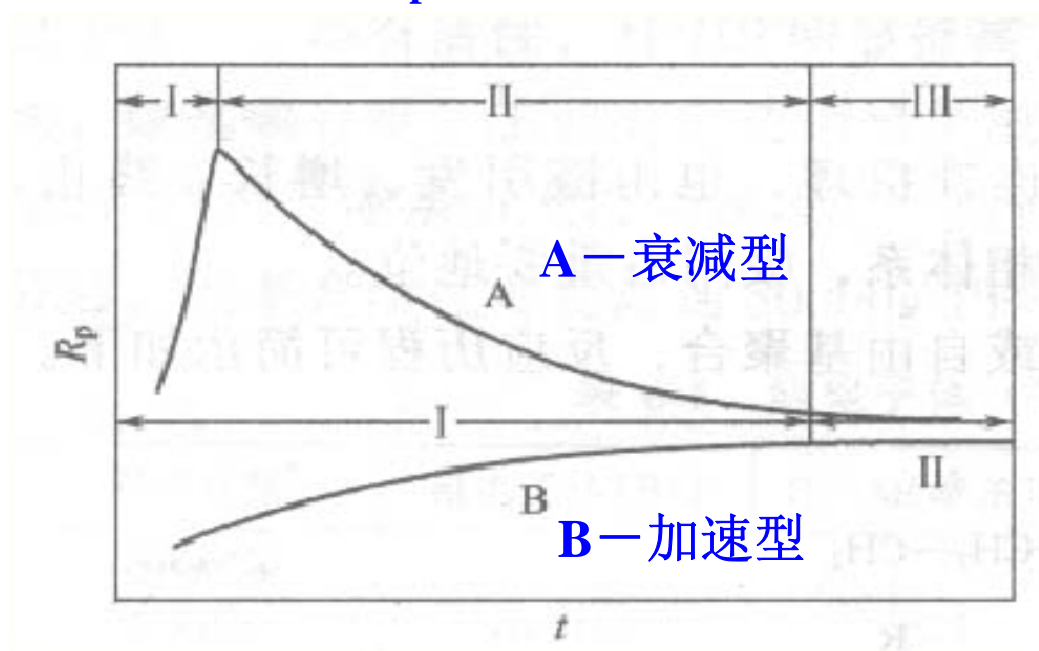
2) 丙烯的配位聚合动力学

对于均相催化剂体系，

可参照阴离子聚合增长速率方程： $R_p = k_p[C^*][M]$

$\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 是微非均相体系，

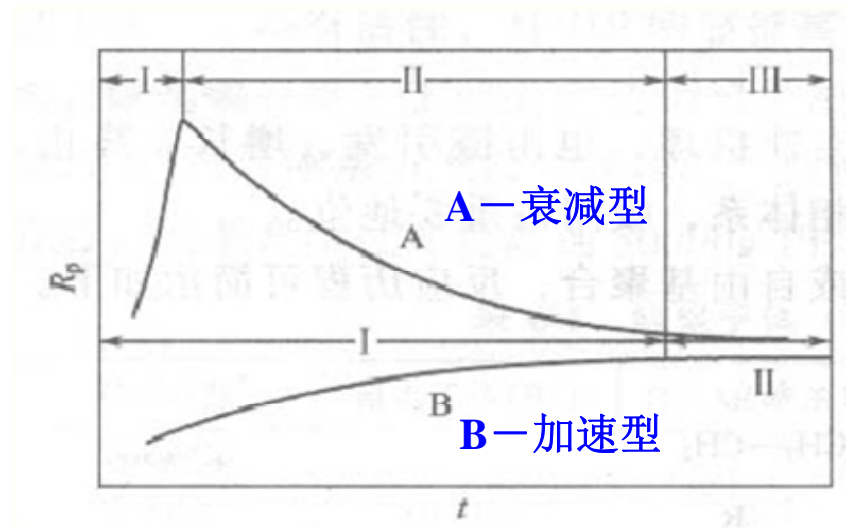
其聚合速率 \sim 时间 ($R_p \sim t$) 曲线有2种类型：



$\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 引发的丙烯聚合动力学曲线

● **曲线A**：由研磨或活化后引发体系产生
第I段增长期，在短时间内速率增至最大；
第II段衰减期；
第III段稳定期，速率几乎不变。

● **曲线B**：采用未经研磨或未活化引发剂
第I段速率随时间增加，
是引发剂粒子逐渐破碎、表面积逐渐增大所致；
随着粒子破碎和聚集达到平衡，进入稳定期（第II段）。

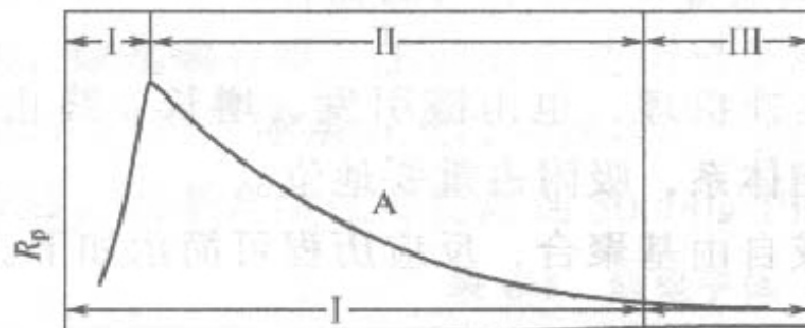


$\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 引发的丙烯聚合动力学曲线

2) 丙烯的配位聚合动力学

A型衰减段（II段）的动力学，**T. Keii**曾用下式描述：

$$\frac{R_t - R_{\infty}}{R_0 - R_{\infty}} = e^{-kt}$$



R代表速率，**t**为时间，

下标**0**为起始最大值， ∞ 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。

该方法只是一个经验式，未能反映其内在的机理。

2) 丙烯的配位聚合动力学

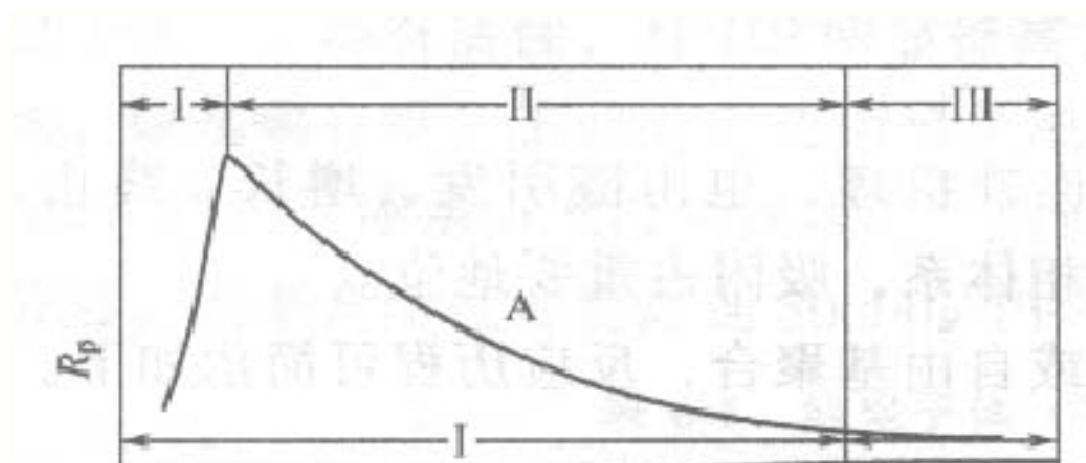
重点研究的是稳定期（III期）的动力学

特点是聚合速率不随聚合时间而改变

涉及非均相体系，

聚合反应之前，吸附是重要步骤，不可忽视，

考虑到 AlEt_3 和丙烯在 TiCl_3 上的吸附问题用两种模型处理。



●Hinschelwood-Langmuir模型:

假定:

TiCl_3 表面吸附点

既可吸附烷基铝 (所占分数 θ_{Al}),

又可吸附单体 (所占分数 θ_{M}),

且只有吸附点上的单体发生反应。

溶液中和吸附点上的烷基铝、单体构成平衡,
服从Langmuir等温方程。

$$\theta_{\text{M}} = \frac{K_{\text{M}}[\text{M}]}{1 + K_{\text{M}}[\text{M}] + K_{\text{Al}}[\text{Al}]} \quad \theta_{\text{Al}} = \frac{K_{\text{Al}}[\text{Al}]}{1 + K_{\text{M}}[\text{M}] + K_{\text{Al}}[\text{Al}]}$$

式中, $[\text{M}]$ 和 $[\text{Al}]$ ——单体和烷基铝的浓度;

K_{M} 和 K_{Al} ——单体和烷基铝的吸附平衡常数。

● **Hinschelwood-Langmuir模型:**

当 TiCl_3 表面和 AlR_3 反应的活性点只与吸附单体反应时, 则

$$R_p = k_p [S] \theta_{Al} \theta_M$$

式中, $[S]$ ——吸附点的总浓度。



$$R_p = k_p [S] \theta_{Al} \theta_M = \frac{k_p K_M K_{Al} [M] [Al] [S]}{(1 + K_M [M] + K_{Al} [Al])^2}$$

实验表明:

当单体的极性

可与烷基铝在 TiCl_3 表面上的吸附竞争时,

聚合速率服从**Langmuir**模型。

● Rideal模型:

假定:

聚合活性种同未吸附的单体（溶液或气相中的单体）起反应:



$$\theta_{Al} = \frac{K_{Al}[Al]}{1 + K_{Al}[Al]}$$

$$R_p = k_p[S]\theta_{Al}[M] = \frac{k_p K_{Al}[M][Al][S]}{1 + K_{Al}[Al]}$$

当单体的极性低，在 TiCl_3 表面上吸附很弱时， R_p 符合Rideal模型

一般而言，


若单体的极性可与烷基铝在主催化剂微粒表面进行吸附竞争，
则Hinschelwood模型较合适；

反之，则Rideal模型更合适。

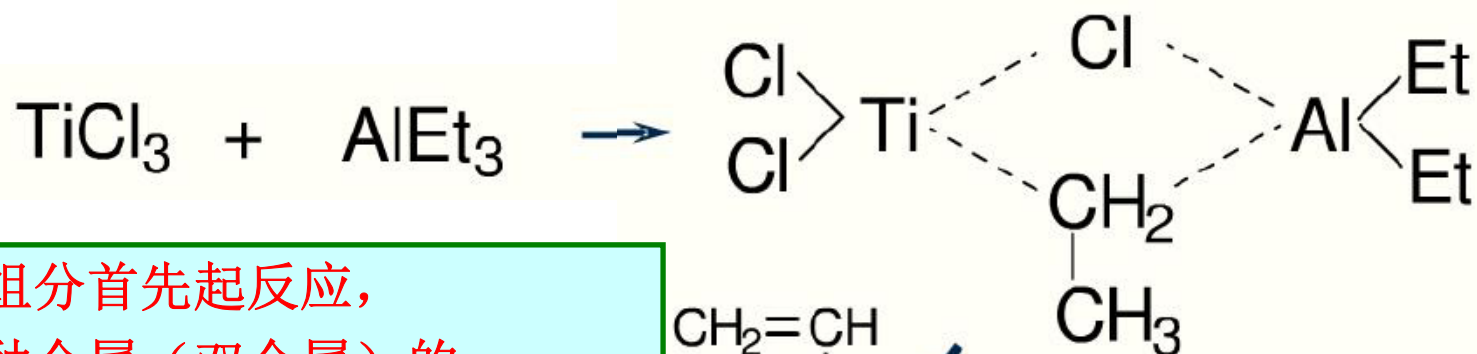
3) 丙烯配位聚合的定向机理

配位聚合机理（特别是形成立构规整化的机理）研究，对于新引发剂开发和聚合动力学建模均十分重要，至今没有能解释所有实验的统一理论。

但有两种理论较具代表性：

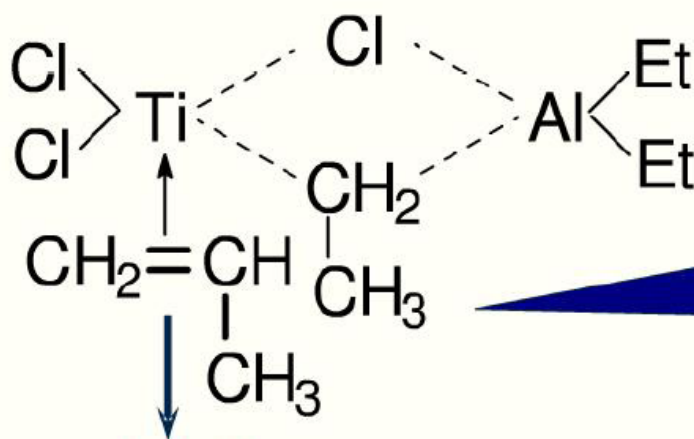
- **Natta**的双金属机理  1959年由**Natta**首先提出
又称配位阴离子机理
- 单金属机理

●Natta双金属机理



引发剂的两组分首先起反应，
形成含有两种金属（双金属）的
桥形络合物——增长活性种，
 α -烯烃（丙烯）在活性种上引发、增长。

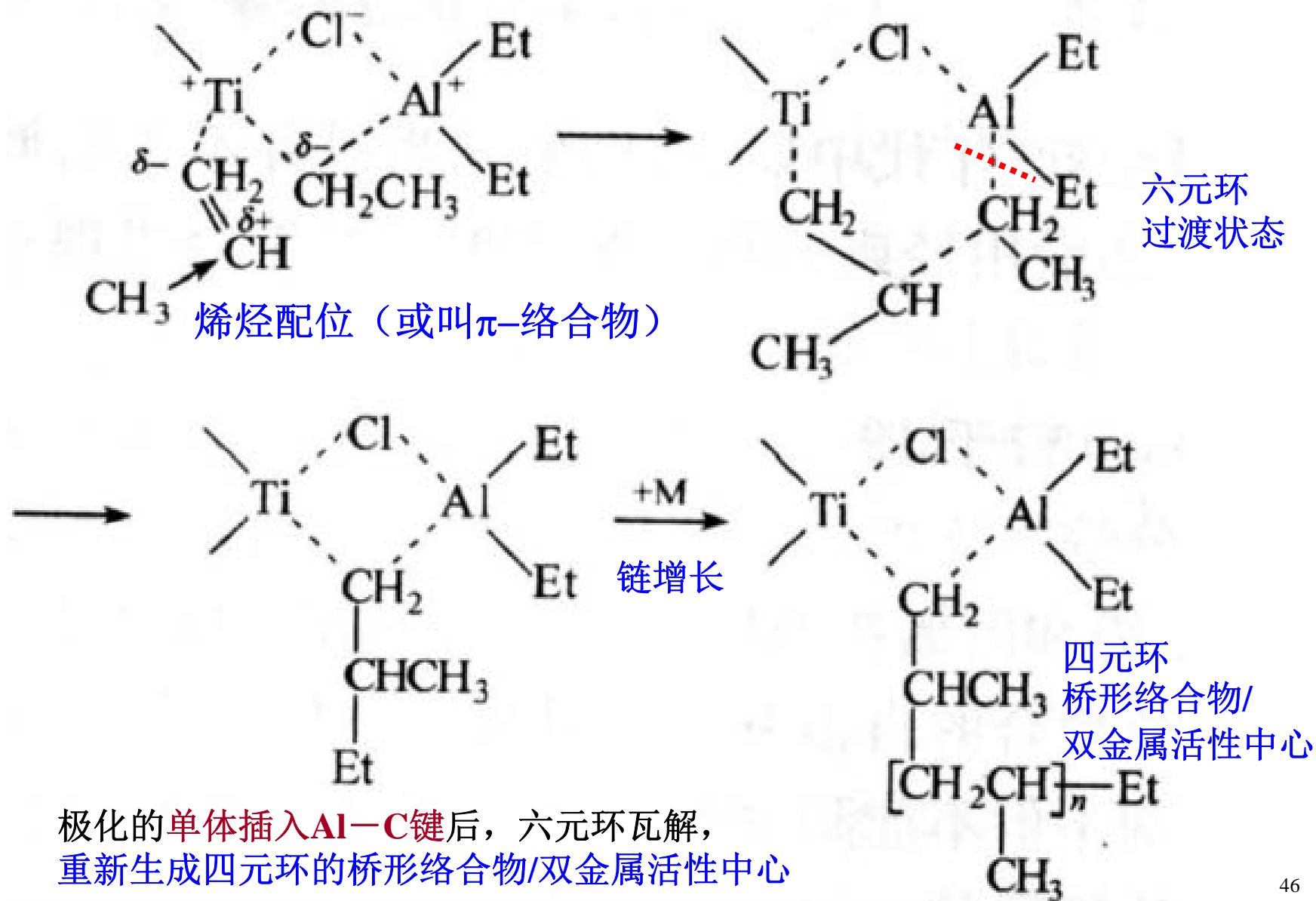
双金属桥形
活性中心



α -烯烃的富电子双键
在亲电子的过渡金属Ti上
配位，生成 π -络合物

烯烃配位（或叫 π -络合物）

缺电子的桥形络合物部分极化后，
由配位的单体和桥形络合物形成六元环过渡状态



● **Natta双金属机理的主要论点：**

- ◆ 形成桥形络合活性中心（双金属活性中心）；
- ◆ 丙烯在Ti上配位，络合；
- ◆ 形成六元环过渡状态；
- ◆ 极化单体插入Al-C键增长。

Natta双金属机理的特点：
Ti上引发，Al上增长

由于聚合时，首先是富电子的烯烃在钛上配位，Al-C键断裂成R碳负离子接到单体的碳上，因此称为配位阴离子聚合机理。

● **Natta双金属机理的存在问题：**

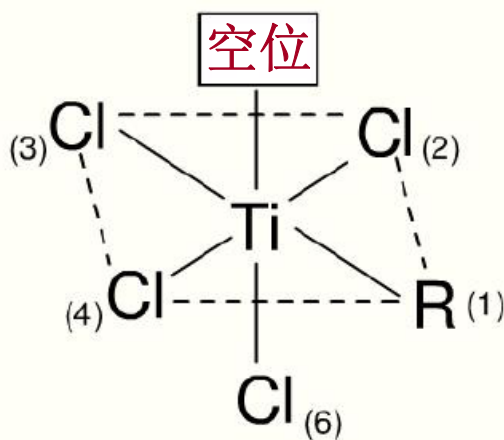
- ◆ 对聚合物链在Al上增长提出异议（许多实验却表明在Mt-C间插入增长）；
- ◆ 该机理没有涉及规整结构的成因

● Cossee-Arlman单金属机理

Cossee 于1960年首先提出，后来Arlman充实；

依据分子轨道理论，提出活性中心的模型为：

以过渡金属（Ti）为中心，带有一个空位的五配位的正八面体

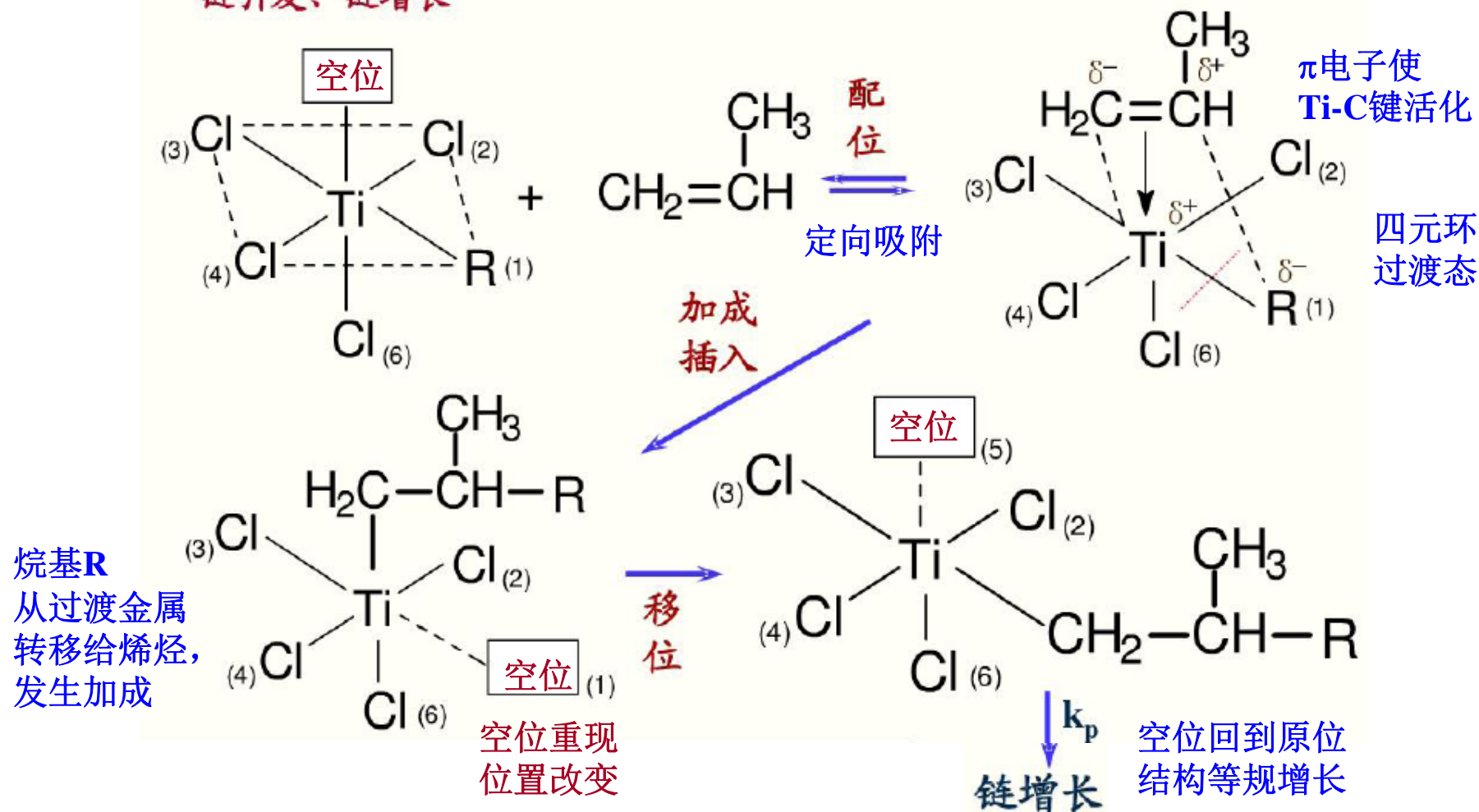


氯化钛与烷基铝经交换烷基反应，形成以过渡金属原子为中心的活性种，其上连有4个氯原子和1个烷基R，留有1个空位，呈八面体。

单金属机理：

在单金属活性种上引发、增长，它是只含有一种金属的活性种模型。

链引发、链增长



单金属机理的特点：Ti上配位，
然后在Ti-C键间插入增长，
AlR₃只起使Ti烷基化作用

实验证据：
单用钛组分可以制得等规聚合物；
但用IA-III A族有机金属化合物单组分，
不能制得等规PP

■ 聚丙烯的生产方法

● 溶液淤浆聚合

引发剂: $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 溶剂: 己烷、庚烷等烷烃
温 度: $50\sim 80^\circ\text{C}$ 压力: $0.4\sim 2\text{MPa}$

形成的等规聚丙烯不溶于溶剂，沉淀成淤浆状。

● 液相本体法

丙烯加压液化进行本体聚合，

聚丙烯虽也以淤浆沉析出来，

但将丙烯蒸发回收后，得粉状聚丙烯。

■ 乙烯的配位聚合

- 自由基引发剂：高压聚乙烯（LDPE）

高温（180~200℃）、高压（150~300MPa），
以氧或过氧化物为作引发剂。
形成较多长短支链，结晶度、密度等均较低，
多用来加工薄膜；

- 负载型过渡金属氧化物引发剂：中压聚乙烯
聚合机理与配位聚合相似

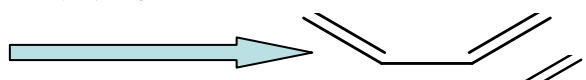
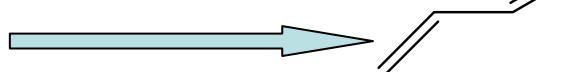
- Ziegler-Natta引发剂：低压聚乙烯（HDPE）

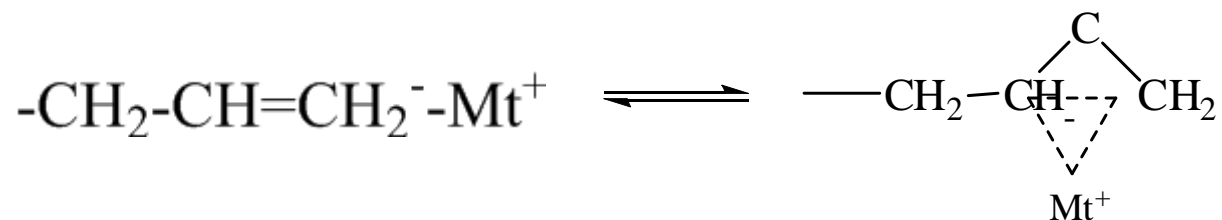
引发剂：TiCl₄-AlCl₃，温度：60~90℃；
压力：0.2~1.5MPa，结晶度及密度均较高。

6.5 共轭二烯烃的配位聚合

1,3-二烯烃（如丁二烯和异戊二烯等）的配位聚合和立构规整性比 α -烯烃更复杂。

原因：

- 加成方式不同（顺式、反式、1,4-、1,2-、3,4-等），可得到多种立构规整性聚合物；
- 单体存在构象问题：
 - ◆ s-顺式 
 - ◆ s-反式 
- 增长链端(C -- Mt)可能有不同的键型，二者构成平衡：
 - ◆ σ -烯丙基：过渡金属或锂Mt与 CH_2 以 σ 键键合
 - ◆ π -烯丙基：过渡金属或锂Mt与三价碳原子成 π 键



6.5 共轭二烯烃的配位聚合

共轭二烯烃配位聚合引发剂种类：

- **Zigler-Natta**引发剂：

组分的选择和两组分的比例
对产物的立构规整性有很大的影响；

- π -烯丙基镍引发剂：

过渡金属元素Ti、V、Cr、Ni、Co均与
 π -烯丙基形成稳定聚合物，
X可以是卤素等负电性基团，其中
 π -烯丙基镍型（ π -C₃H₅NiX）引发剂最主要。

- 烷基锂引发剂

6.6 配位聚合的实施

按配位聚合的特点来选择聚合方法，
常采用：本体聚合和溶液聚合

由于配位聚合的引发剂对水敏感，水会破坏引发剂，
一般不宜采用以水为介质的乳液聚合和悬浮聚合法。

■溶液聚合：

- 均相溶液聚合：聚合物溶于溶剂中，如顺丁橡胶的生产。
- 淤浆聚合：聚合物不溶于溶剂，呈淤浆状沉析出来，如聚丙烯的生产。

■本体聚合法：

- 液相本体聚合：单体本身作溶剂，如丙烯聚合。
- 气相本体聚合：如乙烯流化聚合。