

第七章 配位聚合 (Coordination Polymerization)

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

❖ 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（0.2~1.5 MPa）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 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**。

7.1 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。

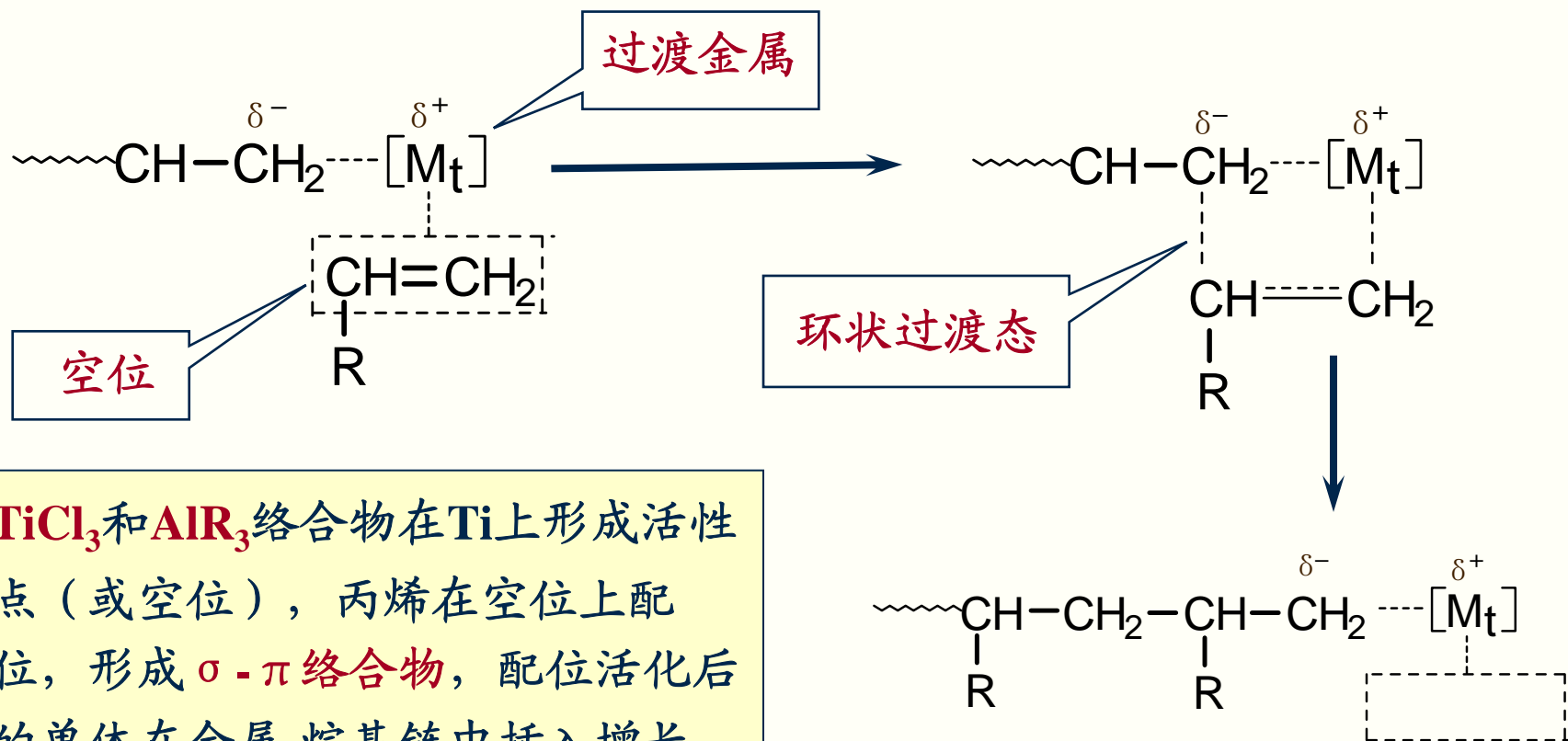
配位聚合是一种新型的加聚反应，从词义上来说单体与引发剂通过配位方式进行的聚合反应。

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)

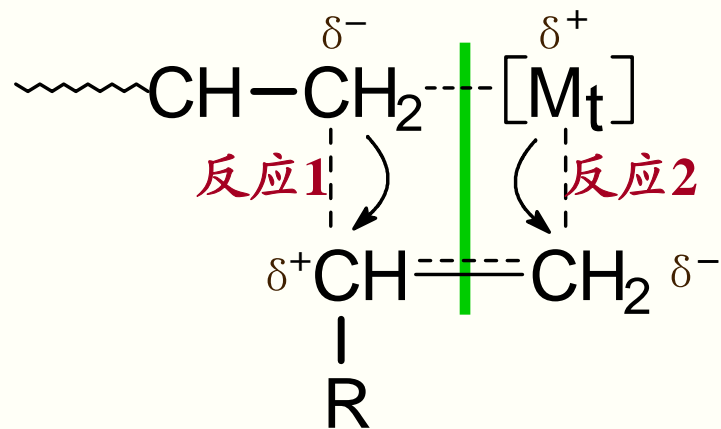
链增长过程的本质是单体对
增长链端络合物的插入反应



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 σ - 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);
- ❖ 增长反应是四元环的插入过程。



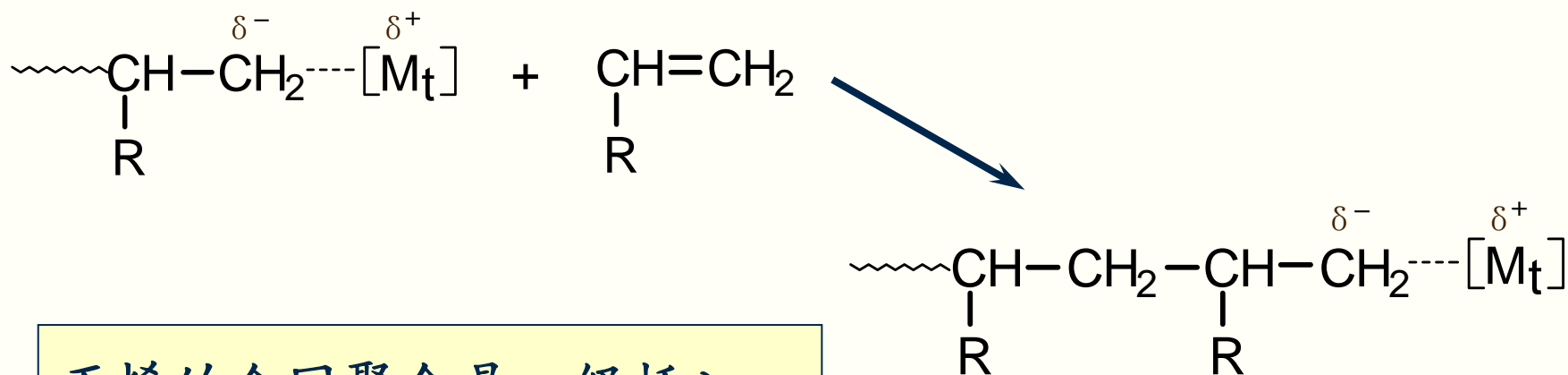
反应1: 增长链端阴离子对C=C双键的 β 碳的亲核进攻;

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:

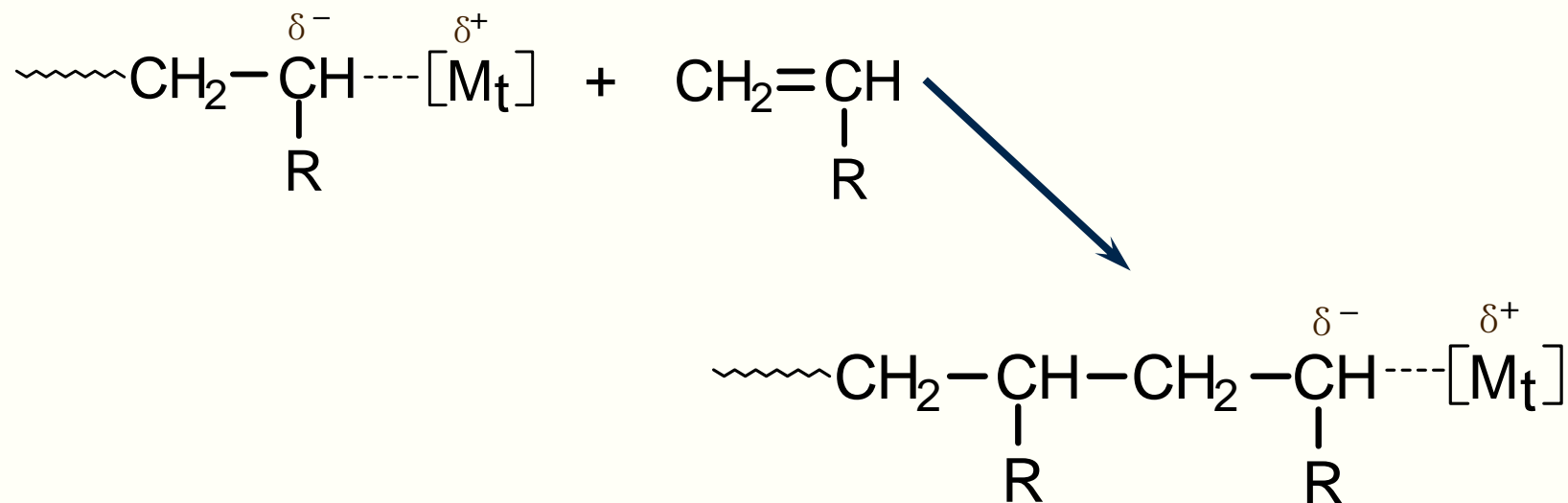
单体插入后不带取代基的一端（ α 碳）带负电荷并和过渡金属离子 M_t 相连



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）带负电荷并和过渡金属 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。所得的可以是立构规整的, 也可以是无规的。

❖ 定向聚合 (Stereoregular Polymerization)

有规立构聚合 (Stereospecific Polymerization)

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，属配位聚合（络合聚合），属于Ziegler - Natta聚合，但其结构是无规的，不属于定向聚合（有规立构聚合）

7.2 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型作用

3) Ziegler-Natta引发剂

通常有两组份构成：主引发剂和共引发剂

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

❖ IV ~ VI副族：

Ti、Zr、V、Mo、W、Cr的

{ 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

主要用于 α -
烯烃的聚合

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

共引发剂:

I ~ III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 $\text{Al R}_n \text{X}_{3-n}$, $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 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。

❖ Z-N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: 5kgPP/gTi; 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 (50kgPP/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 (2,400kgPP/gTi), 等规度高达98%。避免了聚合物的洗涤, 聚合物颗粒形态较好, 易分离。

- 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。

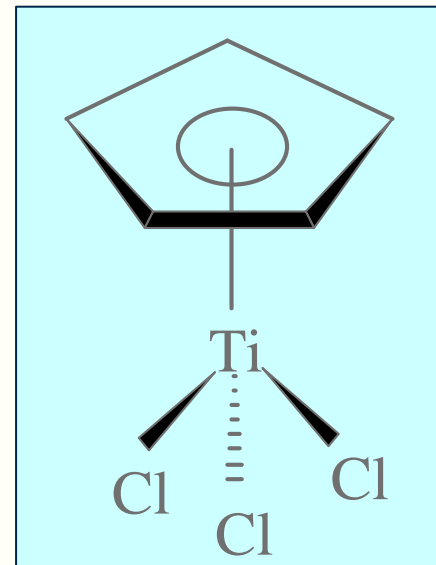
第五代？ Ziegler-Natta → Single-Site

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IV B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



❖ 化学组成（三部分）

IV B族过渡金属，如锆(Zr)、钛(Ti)、铪(Hf)

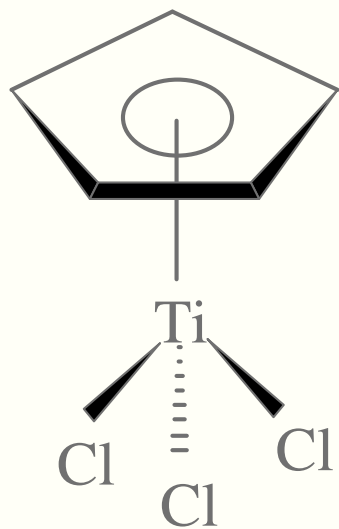
+

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

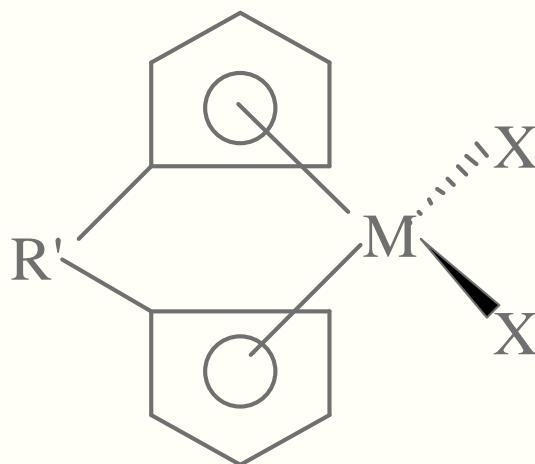
+

非茂配体，如氯、甲基、苯基等。

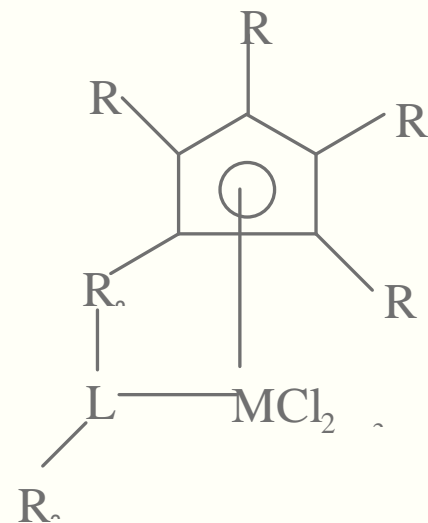
❖ 空间几何构型



非桥链型
普通结构



桥链型



限定几何构型

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，能引发烯烃聚合生成间规聚合物；
- 几乎能引发所有的乙烯基单体聚合。

7.3 立构规整度 (Tacticity)

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。

定义：立构规整的聚合物质量占总聚合产物总量的分率。

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**。

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

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（**Isotactic Index**）：

全同立构聚合物在总的聚合物中所占的百分数。

❖ 结晶度（**Crystallinity**）：

聚合物的结晶部分占总聚合物的百分数。

❖ 立构规整度（**Tacticity**）：

立构规整聚合物占总聚合物的分数。

7.4 α -烯烃的配位聚合

丙烯:

α -烯烃：以丙烯聚合为代表

- ❖ 用 α - TiCl_3 - AlEt_3 在 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 下聚合得全同聚丙烯;
- ❖ 用 VCl_4 - AlEt_2Cl 于 -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) 引发剂组分对聚丙烯IPP和聚合速率的影响

❖ 主引发剂的定向能力

紧密堆积的层状结晶结构

● 不同过渡金属组分:



● 同一过渡金属的不同价态:



❖ 共引发剂定向能力

● 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：



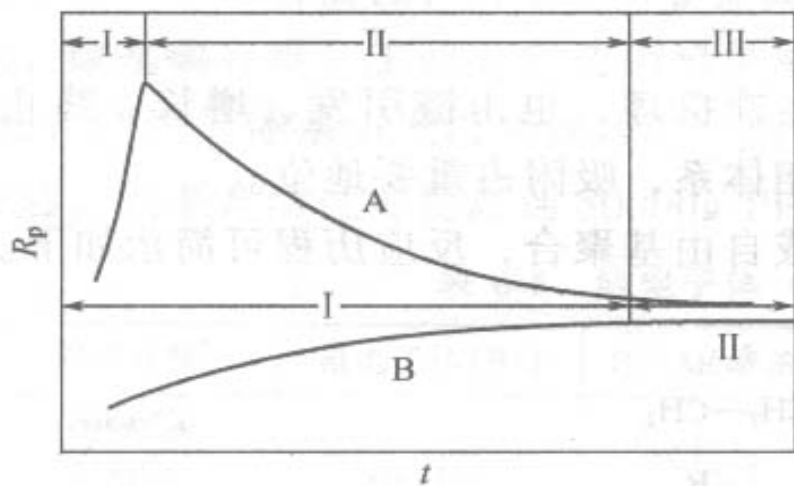
- ❖ 主引发剂：(α , γ , δ) TiCl_3 最好;
- ❖ 共引发剂：选取 AlEt_2I 或 AlEt_2Br ，但由于 AlEt_2I 或 AlEt_2Br 均较贵，故选用 AlEt_2Cl 。
- ❖ 聚合物的立构规整度和聚合速率也与引发剂两组分的适宜配比有关。

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： AlEt_2Cl -(α , γ , δ) TiCl_3 为引发剂，且 Al/Ti 比宜取1.5 ~ 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： $R_p = k_p[C^*][M]$

α - TiCl_3 - AlEt_3 是微非均相体系，其聚合速率~时间（ $R_p \sim t$ ）曲线有2种类型：



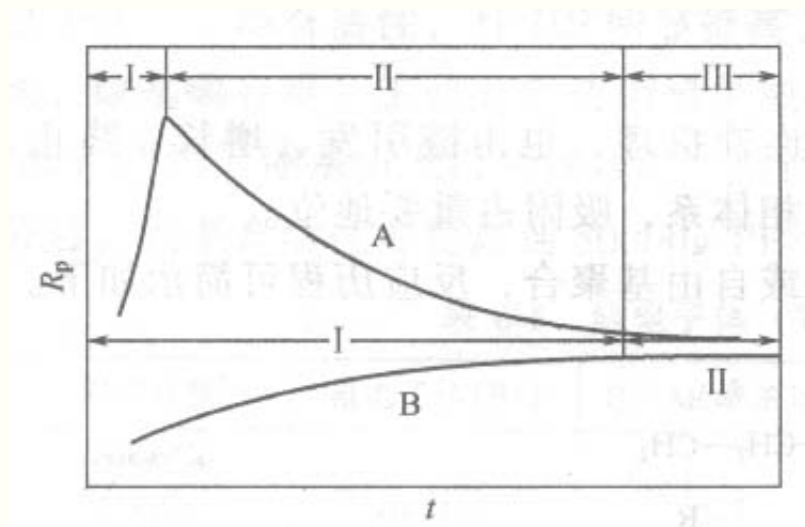
A - 衰减型

B - 加速型

α - TiCl_3 - 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

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。

考虑到 AlEt_3 和丙烯在 TiCl_3 上的吸附问题，Hinschelwood根据Langmuir等温吸附原理，提出：

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

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

式中， $[M]$ 和 $[Al]$ ——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；

$[S]$ ——吸附点的总浓度。

Rideal则假定单体几乎不被吸附，则

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

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

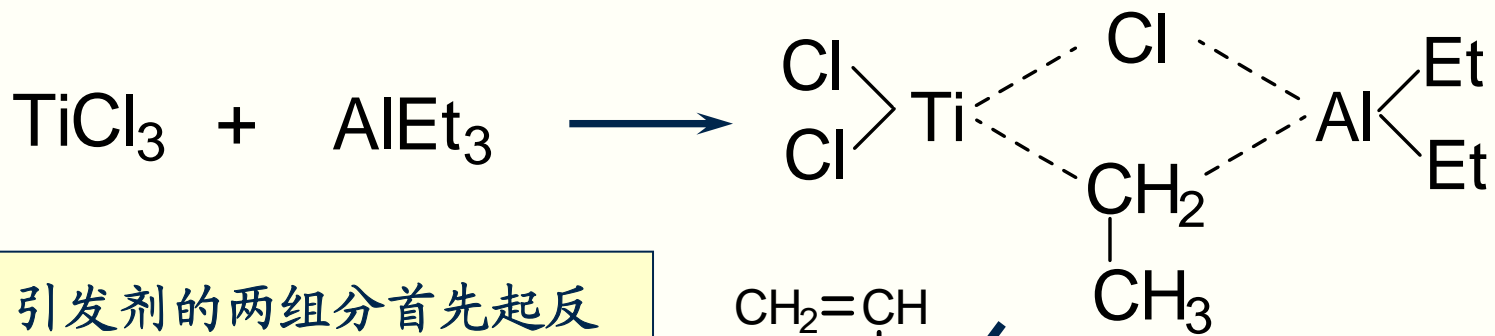
一般而言，若单体的极性可与烷基铝在主催化剂微粒表面进行吸附竞争，则**Hinschelwood**模型较合适；反之，则**Rideal**模型更合适。

3) 丙烯配位聚合的定向机理

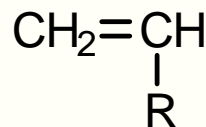
配位聚合机理（特别是形成立构规整化的机理）研究，对于新引发剂开发和聚合动力学建模均十分重要，至今没有能解释所有实验的统一理论。但有两种理论较具代表性：

Natta的双金属机理 ← 1959年由Natta首先提出

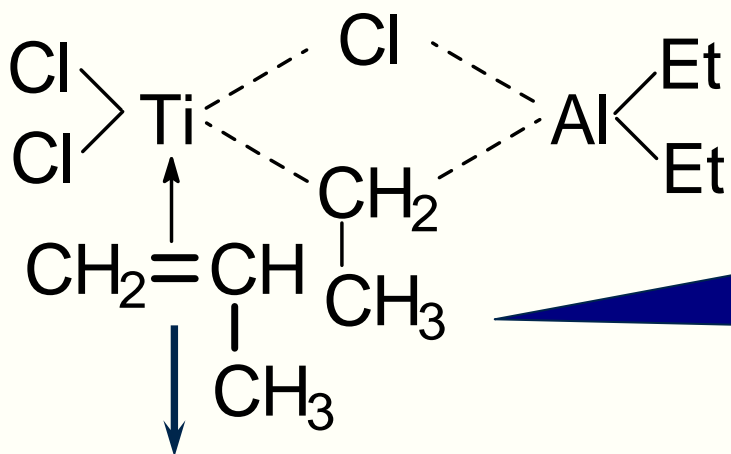
双金属机理： 又称配位阴离子机理



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。

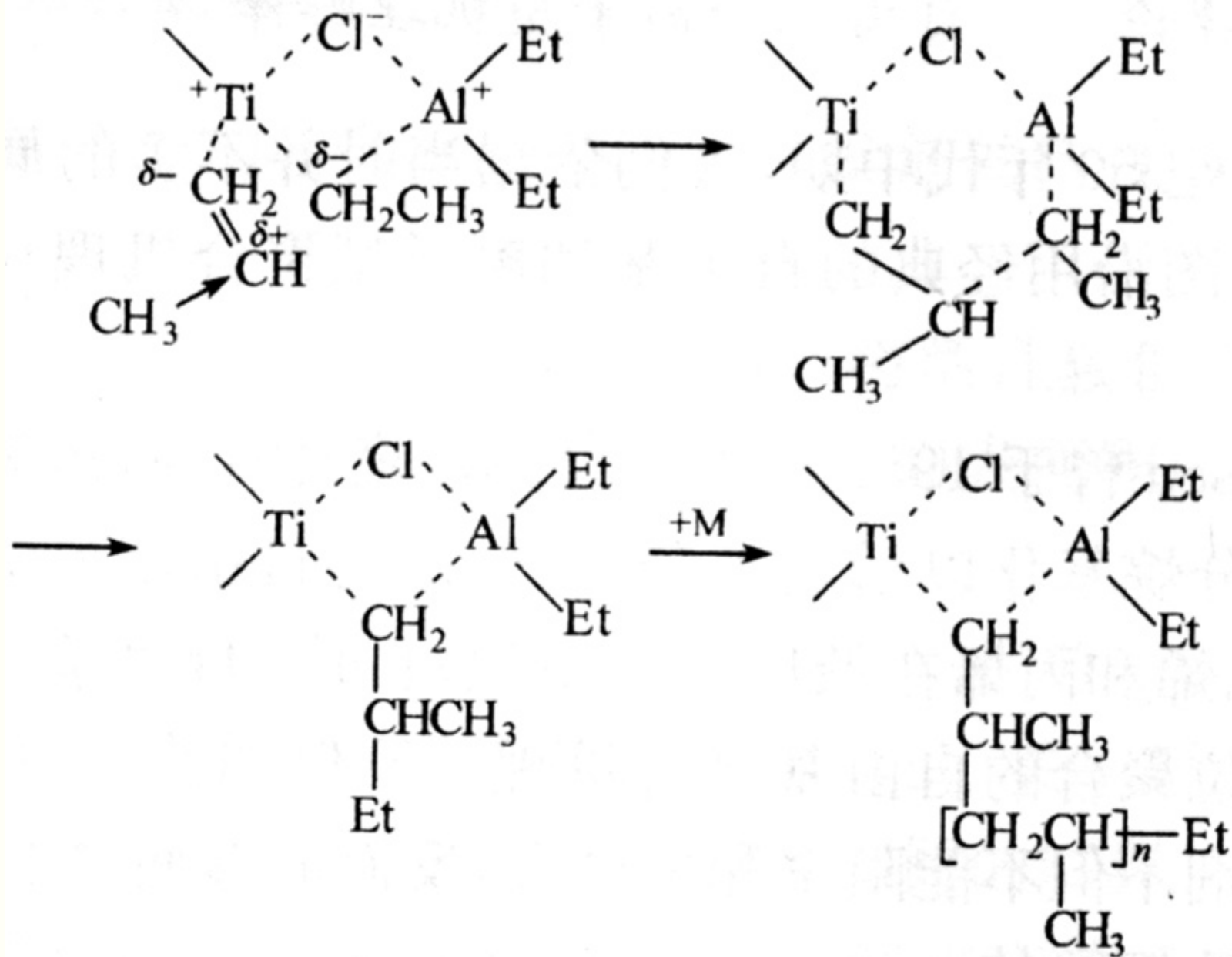


双金属桥形
活性中心



π -络合物

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



Natta双金属机理主要论点:

- ❖ 形成桥形络合活性中心;
- ❖ 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**

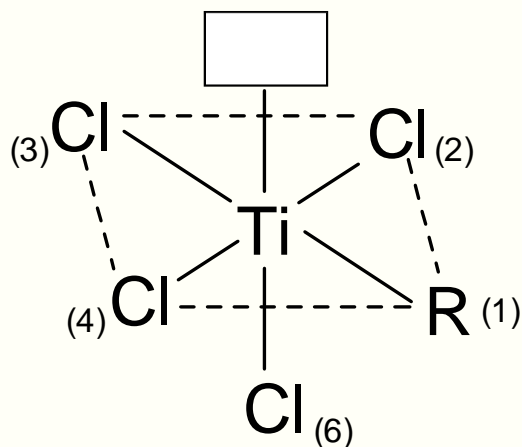
存在问题:

- ❖ 对聚合物链在Al上增长提出异议;
- ❖ 该机理没有涉及规整结构的成因

Cossee-Arman单金属机理

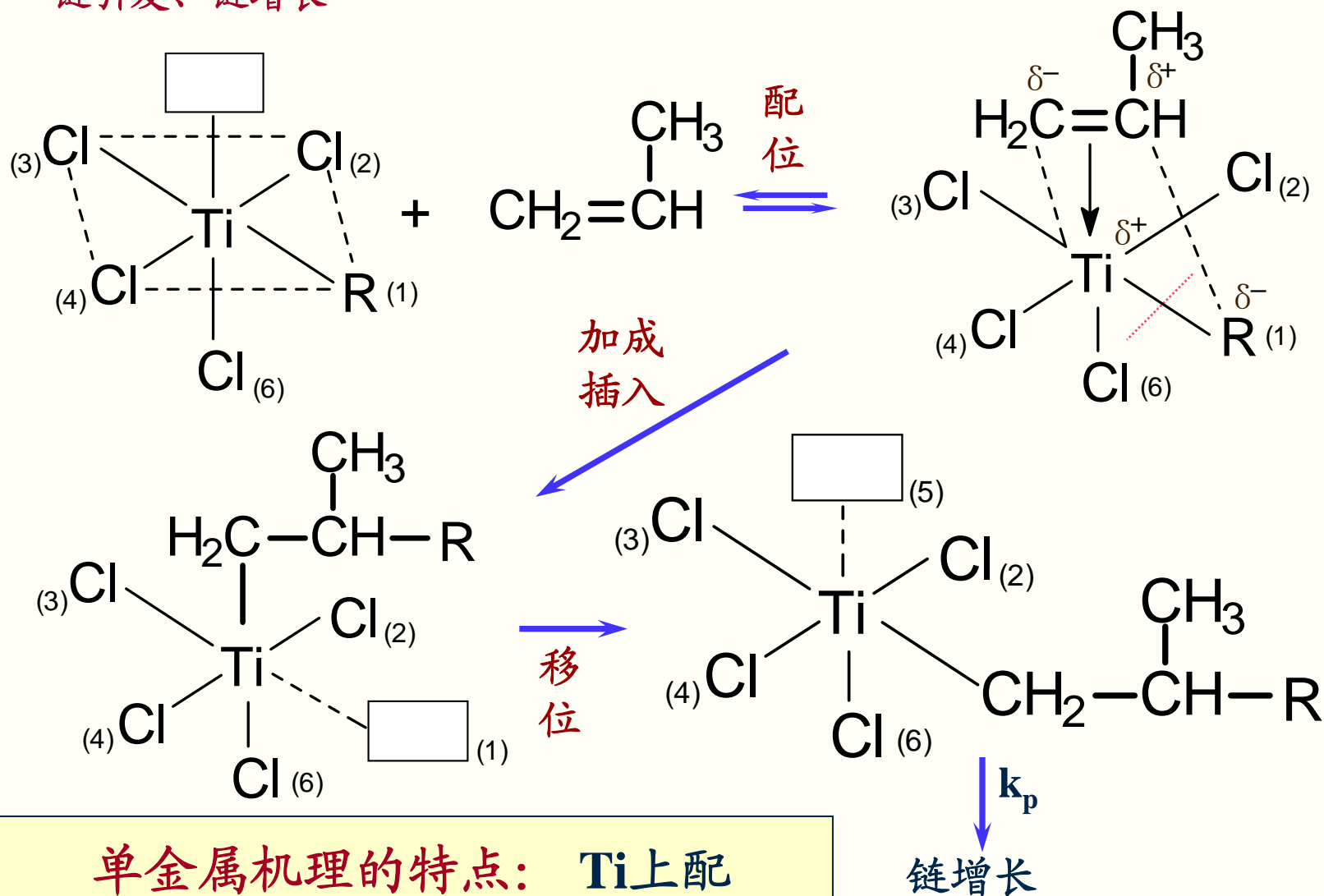
Cossee（荷兰物理化学家）于1960年首先提出，后来Arman充实；

依据分子轨道理论，提出活性中心的模型为：以过渡金属为中心，带有一个空位的五配位的正八面体



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, AlR_3 只起使Ti烷基化作用

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： $\text{TiCl}_4\text{-AlCl}_3$ ，温度：60~90℃；压力：0.2~1.5MPa，结晶度及密度均较高。

7.5 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：

- ❖ 加成方式不同可得到多种立构规整性聚合物；
- ❖ 单体存在构象问题；
- ❖ 增长链端可能有不同的键型。

共轭二烯烃配位聚合引发剂种类:

❖ Z-N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（ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ ）引发剂最主要。

❖ 烷基锂引发剂

7.6 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（**Bulk Polymerization**）

❖ 溶液聚合（**Solution Polycondensation**）

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（**Emulsion Polymerisation**）和悬浮聚合法（**Suspension Polymerization**）。

❖ 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。

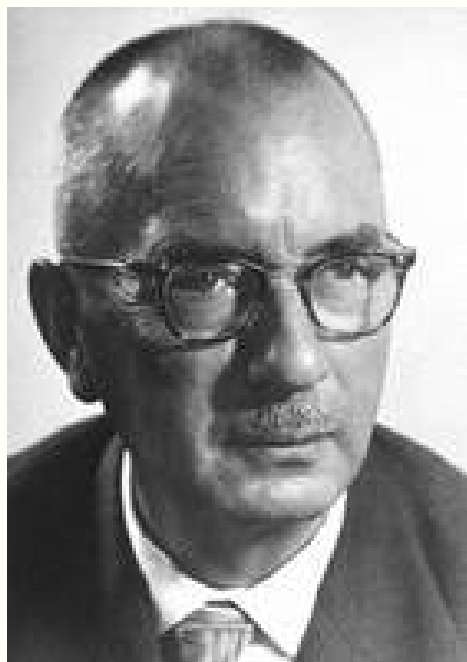
❖ 本体聚合法:

- 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。

Thanks !

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PE，这一发现具有划时代的重大意义



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

K. Ziegler



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

