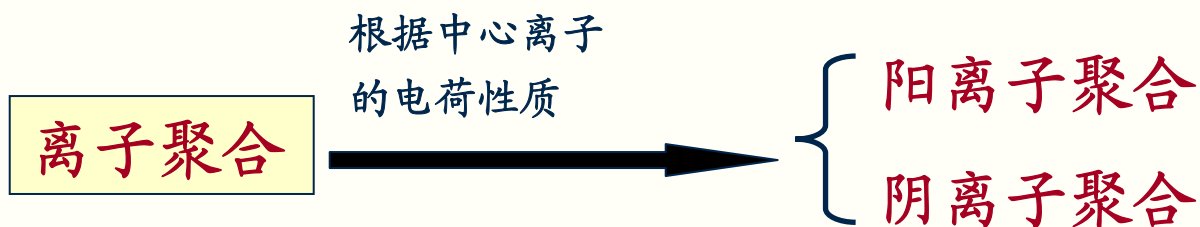
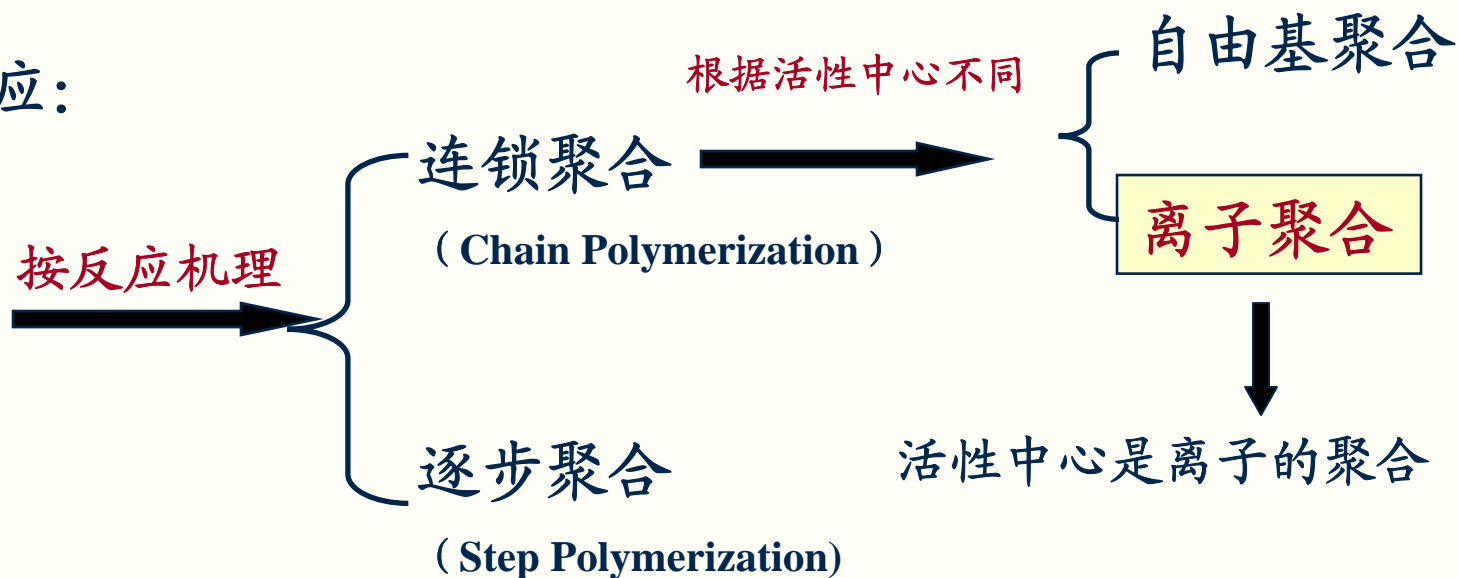


第六章 离子聚合 (Ionic Polymerization)

6.1 概述

聚合反应:



离子聚合的特点:

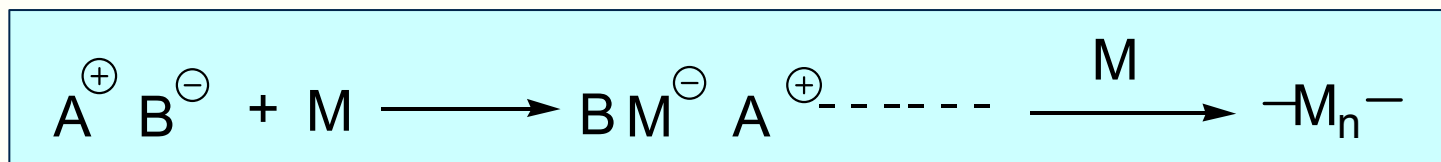
- ❖ 单体的选择性高;
- ❖ 聚合条件苛刻;
- ❖ 聚合速率快, 需在低温下进行;
- ❖ 引发体系往往为非均相;
- ❖ 反应介质对聚合有很大影响。

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。

6.2 阴离子聚合 (Anionic Polymerization)

反应通式:



B^{\ominus} : 阴离子活性种, 一般由亲核试剂 (Nucleophile) 提供;

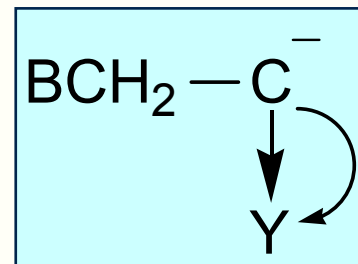
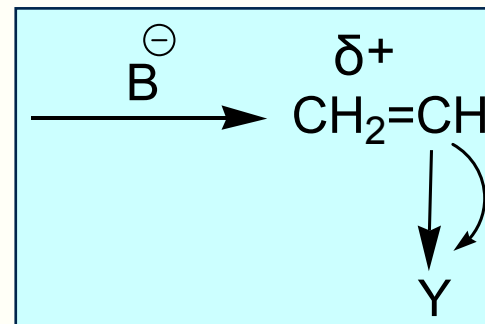
A^{\oplus} : 反离子, 一般为金属离子 (Metallic Ion)。

1) 阴离子聚合的烯类单体

原则上：含吸电子基的烯类单体



- ❖ 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。



- ❖ 具有 π - π 共轭体系的烯类单体才能进行阴离子聚合，如苯乙烯、丙烯酸酯类等。
- ❖ VC、VAc等单体，P- π 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、己内酰胺等杂环化合物，可由阴离子催化剂开环聚合。

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

阴离子聚合引发剂：电子给体，即亲核试剂

按引发机理分为：

❖ 电子转移引发

如碱金属（K、Na）、碱金属-芳烃；

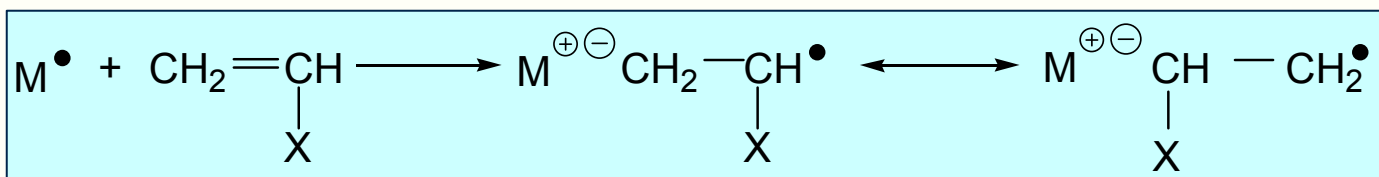
❖ 阴离子引发

如有机金属化合物。

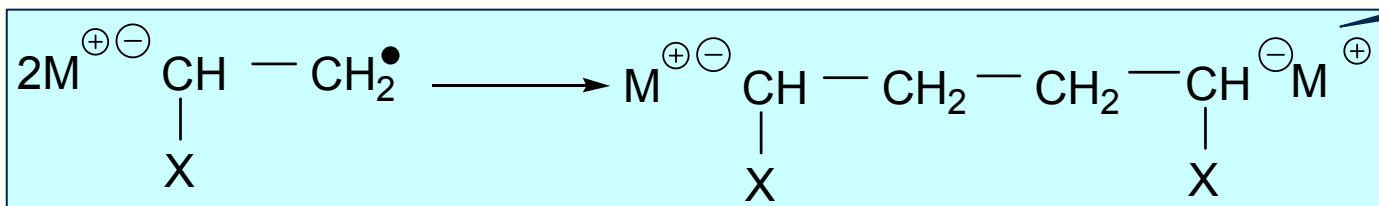
电子转移引发:

碱金属 (Alkali Metal) 如 Li、Na、K 等。

● 电子直接转移引发



双阴离子



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偶合终止，生成双阴离子，两端阴离子同时引发单体聚合。如丁钠橡胶的生产：以金属钠为引发剂使丁二烯本体聚合。

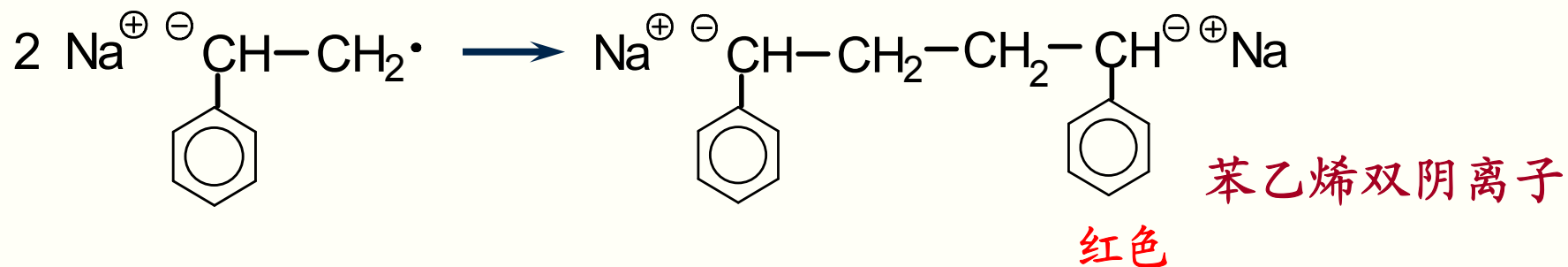
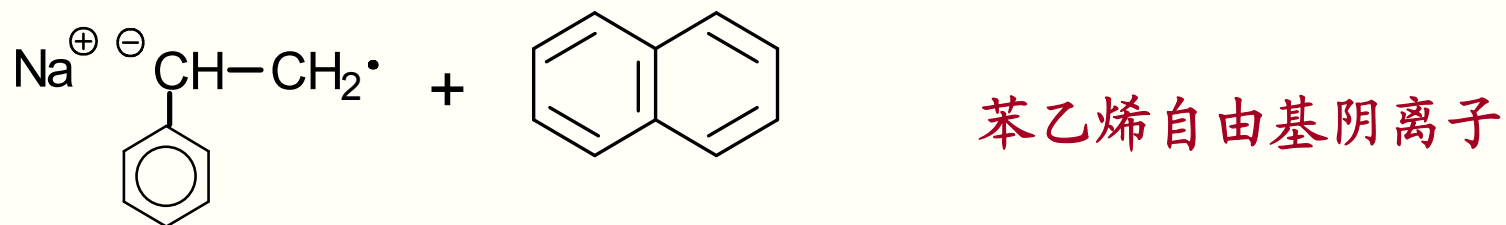
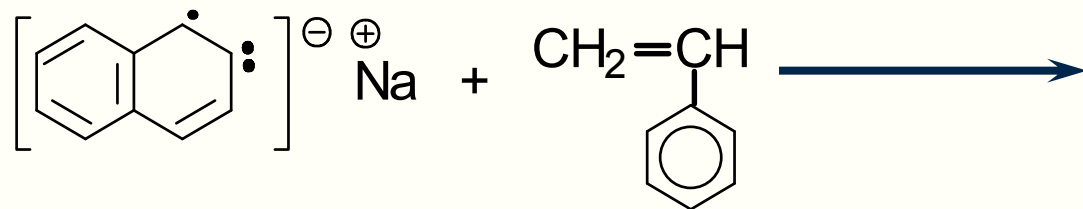
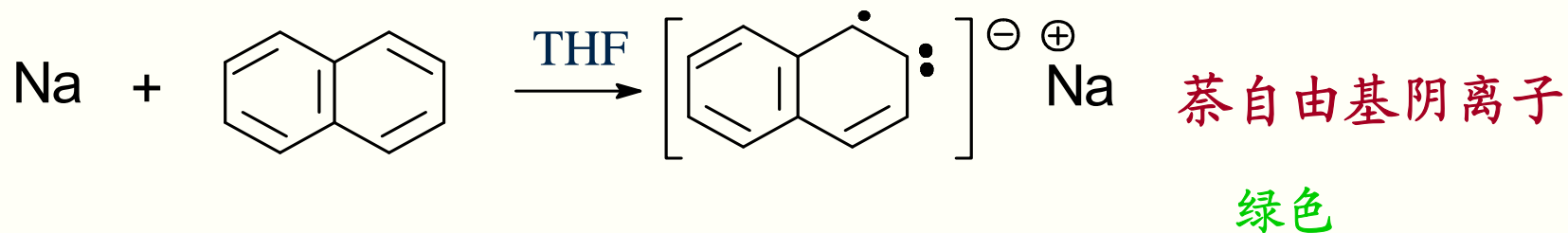
● 电子间接转移引发

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），再引发单体聚合，同样形成双阴离子。

典例：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。

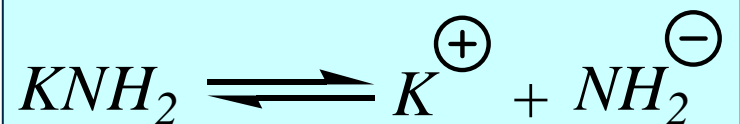
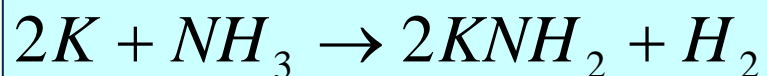


阴离子引发

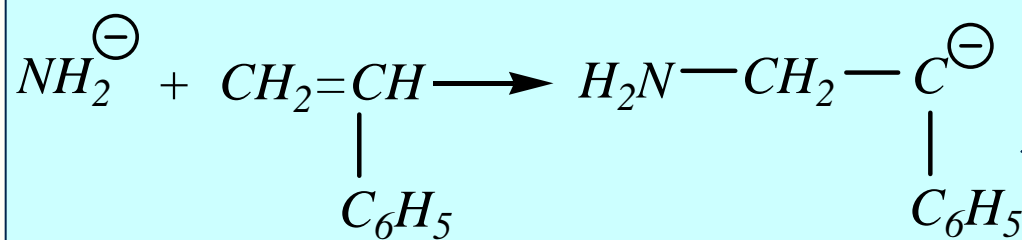
有机金属化合物：最常用的阴离子聚合引发剂

如金属氨基化合物、金属烷基化合物等。

以金属氨基化合物的引发为例



自由阴离子引发体系



单阴离子

金属烷基化合物

——目前最常用的阴离子聚合引发剂

丁基锂 (Butyllithium, C_4H_9-Li) 是最常见的阴离子聚合引发剂之一，它以离子对的形式引发丁二烯、异戊二烯聚合。

金属烷基化合物引发活性与金属电负性有关：

- 金属的电负性愈小，**Mt-C**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，**Mt-C**愈倾向于共价键，引发活性低，但溶解性好。

3) 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步基元反应。

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，则以离子对形式存在。

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。

虽无终止，但微量杂质如水、氧等都易使碳阴离子终止。阴离子聚合须在高真空或惰性气氛下，试剂和玻璃器皿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。

B. 活性聚合物和活性聚合（Living Polymerization）

1956年对萘钠在THF中引发苯乙烯聚合时首先发现

活性聚合物（Living Polymer）：

定义：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**。

阴离子活性聚合

引发剂在引发前，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**。

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（Stoichiometric）聚合**；
- ❖ 须加入水、醇等终止剂人为地终止聚合。

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；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:

由增长速率表示:

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

$[M^-]$: 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（如萘钠的浓度）。

聚合度:

当转化率达100%时，平均聚合度应等于每活性端基上的单体量，即每单体浓度与活性端基浓度之比

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

[C]: 引发剂浓度;

[M⁻]: 阴离子增长活性中心的总浓度。

n: 每一个大分子的引发剂分子数，**双阴离子 n=2**，**单阴离子 n=1**。

分子量分布:

服从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：

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

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

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

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

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。

D. 活性聚合的应用

❖ 制备遥爪聚合物 (Telechelic Polymer)

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。

制备方法：聚合末期在活性链上加入如 CO_2 、环氧乙烷、二异氰酸酯等添加剂，使末端带羧基、羟基、异氰酸根等基团的聚合物，合成遥爪聚合物。

❖ 制备嵌段共聚物 (Block Copolymer)

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热塑性橡胶**。



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。

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 和 M_2 的相对碱性: pK_a

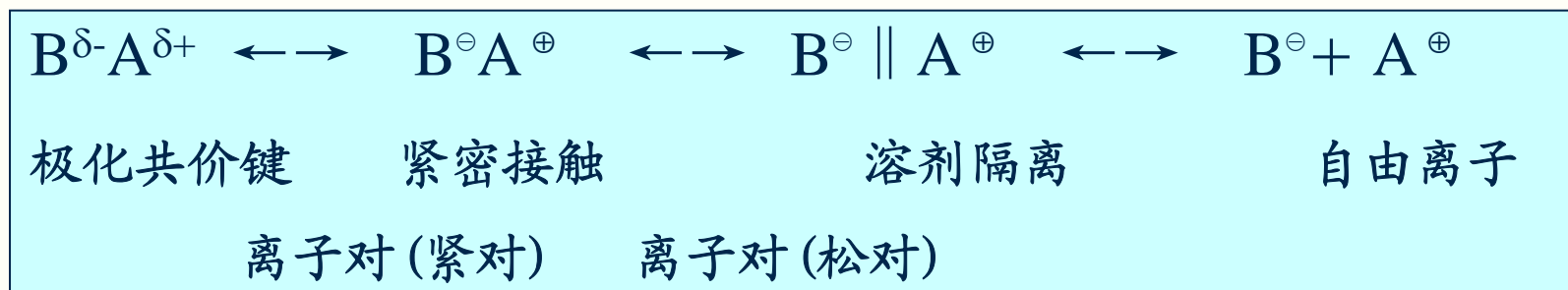
$pK_a = -\lg K_a$ K_a : 电离平衡常数

pK_a 值大的单体形成活性阴离子后, 能引发 pK_a 小的单体, 反之则不能。

4) 阴离子聚合增长速率常数

A. 溶剂的影响

活性中心种与反离子的结合形式:



紧离子对有利于单体定向配位，形成立构规整聚合物，但聚合速率较低；

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。

溶剂的介电常数和电子给予指数

溶剂	介电常数	电子给予指数
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来评价，电子给予指数为辅助参数

溶剂对苯乙烯阴离子聚合 k_p 的影响
(萘钠, 25℃)

溶剂	介电常数/ ϵ	$k_p / \text{L}(\text{mol.s})^{-1}$
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

溶剂极性愈大，溶剂化能力愈强，有利于松对或自由离子的形成，故聚合速率常数大。

B. 反离子的影响

❖ **四氢呋喃作溶剂：**自由离子的增长速率常数很大，掩盖了反离子半径的影响；

❖ **二氧六环作溶剂：**自由离子少，从锂到铯，原子半径递增，离子对愈来愈疏松，速率常数渐增。

苯乙烯阴离子聚合增长速率常数（25℃）

反离子	四氢呋喃			二氧六环 k_{\mp}
	k_{\mp}	$K/10^{-7}$	k_{-}	
Li^{+}	100	2.2		0.04
Na^{+}	80	1.5		3.4
K^{+}	60~80	0.8	6.5×10^4	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

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

C. 温度的影响

- ❖ 一方面，升高温度可使离子对和自由离子的增长速率常数增加，遵循Arrhenius指数关系。增长反应综合活化能一般是小的正值，速率随温度升高而略增，但并不敏感。
- ❖ 另一方面，升高温度却使离解平衡常数K降低，自由离子浓度也相应降低，速率因而降低。两方面对速率的影响方向相反，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

- ❖ 烷基锂在苯、环己烷等非极性溶剂中存在着缔合现象（**Association Phenomenon**）。缔合分子无引发活性，所以缔合现象使聚合速率显著降低。
- ❖ 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。

升高温度使缔合程度下降

6) 丁基锂的配位能力和定向作用

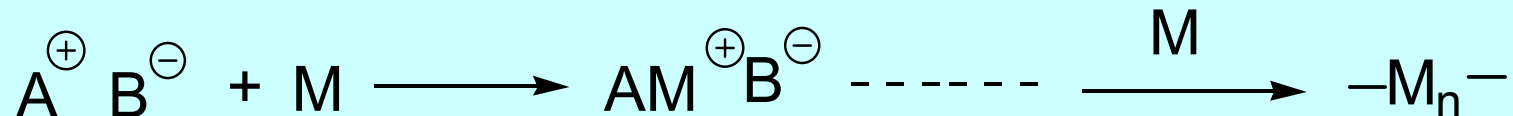
丁二烯、异戊二烯:

- ❖ 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。

6.3 阳离子聚合 (Cation Polymerization)

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 (Counterion)

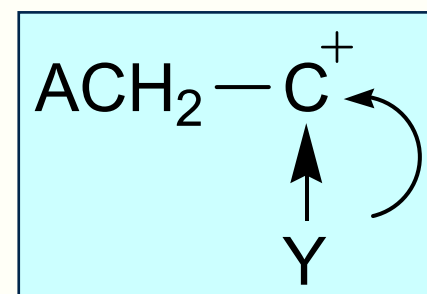
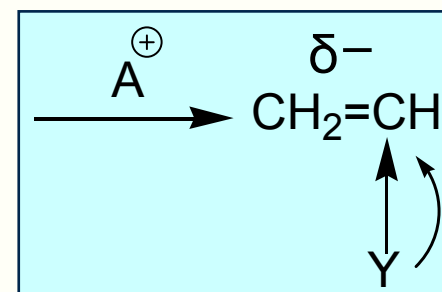
阳离子活性中心难以孤立存在, 在聚合过程中, 往往与反离子形成离子对。

1) 阳离子聚合的烯类单体

原则上：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；

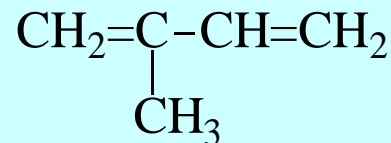
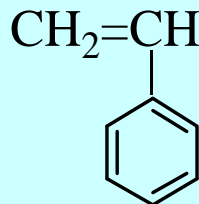
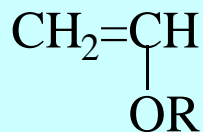
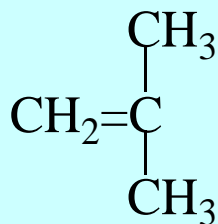
❖ 形成阳离子增长种后，供电取代基又使阳离子增长种电子云分散，能量降低而稳定。



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（Ethylene）：

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（Propylene）、丁烯（Butylene）：

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。

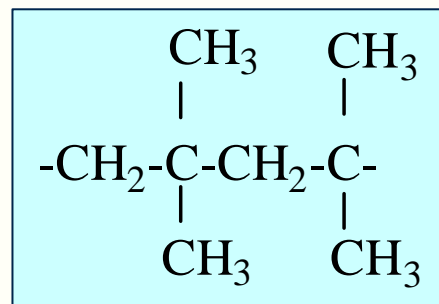
丙烯、丁烯只能得到低分子油状物，单取代的 α -烯烃很难经阳离子聚合得高聚物。

❖ 异丁烯 (Isobutylene) :

同一C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, 且它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 (Dimer)。

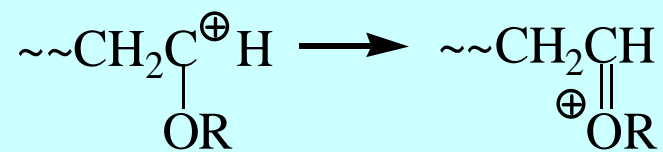
增长链中 $-\text{CH}_2-$ 上的氢受四个甲基的保护, 不易被夺取, 减少了重排、支化等副反应, 最终生成高分子量的线性聚合物。

❖ 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~π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, 所以乙烯基烷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。工业上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

常用的引发体系:

{ 质子酸 (Protonic Acid) ;
Lewis 酸; }  亲电试剂

❖ 质子酸

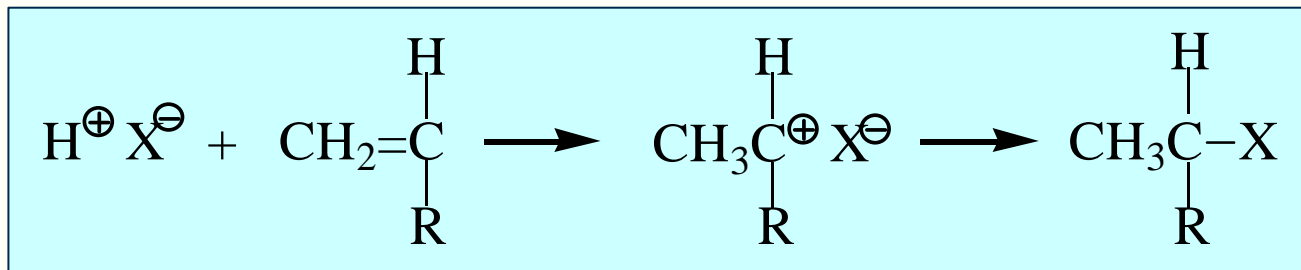
如浓 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 等强质子酸。

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 (**Protonation**)，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 (**Nucleophilicity**) 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 等，单独使用活性较低，需添加少量共引发剂。

共引发剂 (Co-initiator): 质子或碳阳离子供给体

- 质子供体 (RH): 如 H_2O 、 ROH 、 HX 、 RCOOH 等;
- 碳阳离子供体 (RX): 如 RX 、 RCOX 、 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 等。

引发体系: 包括引发剂和共引发剂, 如 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$

引发活性取决于向单体提供质子氢或 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**

活性次序一般也即其酸性强弱次序。

引发剂和共引发剂有一最佳比，可获得最大聚合速率与最高分子量。

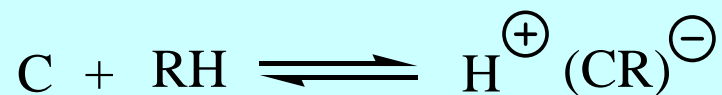
3) 阳离子聚合机理

链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应

链引发:

以Lewis
酸为例

❖ 主引发剂与共引发剂形成络合物离子对;

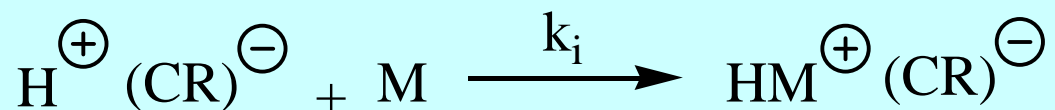


C: 主引发剂 (Lewis酸)

RH: 共引发剂 (质子给体)

$H^{\oplus} (CR)^{\ominus}$: 络合物离子对

❖ 离子对与单体双键加形成成单体碳阳离子



M: 单体

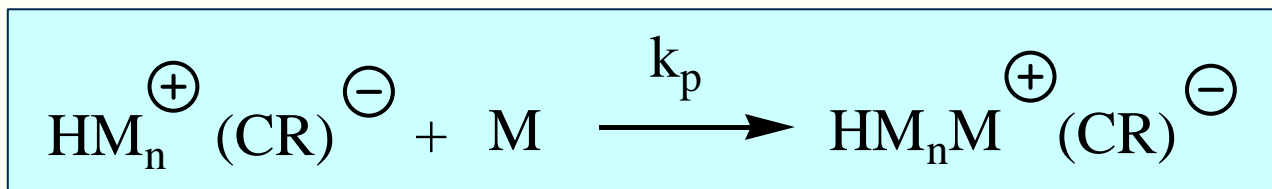
$\text{H}^{\oplus}(\text{CR})^{\ominus}$: 络合物离子对

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: $E_i=105 \sim 125\text{kJ/mol}$

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。

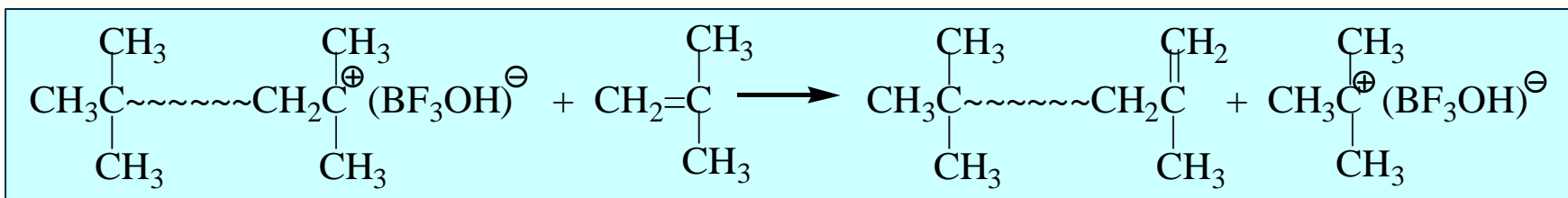


链增长特点:

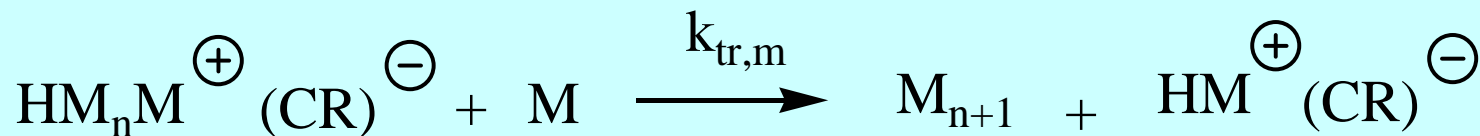
- ❖ 离子与分子间反应，活化能低，几乎与引发同时完成；
- ❖ 活性中心与反离子形成离子对，单体按头尾结构插入增长，对构型有一定控制能力，但不及阴离子和配位聚合；
- ❖ 增长过程伴有分子内重排反应，异构成更稳定的结构。

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。



❖ 向单体转移



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。

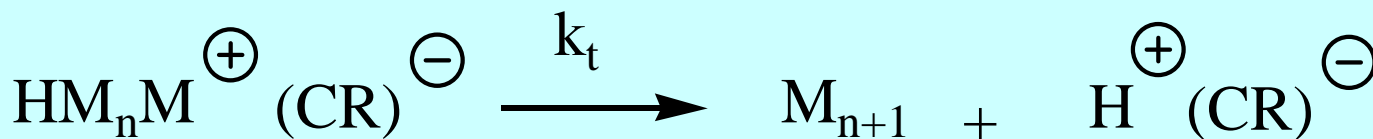
链转移反应是控制分子量的主要因素，为保证聚合物有足够大的分子量，阳离子聚合往往须在很低温度下（例-100℃）进行。减弱链转移，提高分子量。

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。阳离子聚合往往通过链转移终止或人为添加剂终止剂来终止。

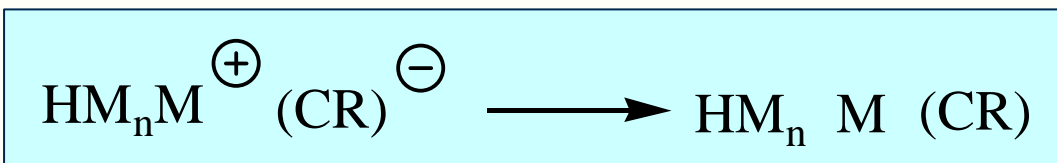
❖ 自发终止

增长离子对重排，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。

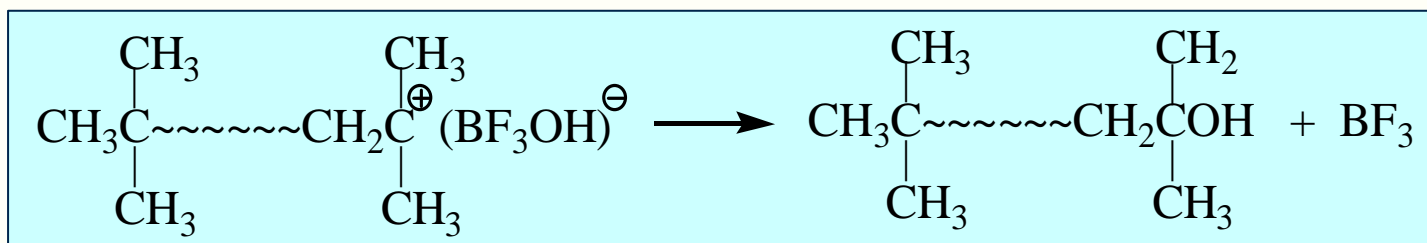


❖ 与反离子加成

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。

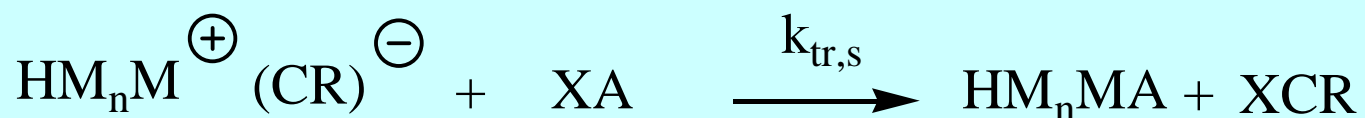


❖ 活性中心与反离子的一部分结合而终止



❖ 添加链终止剂:

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胺盐。



XA: 终止剂

在阳离子聚合中，真正的动力学链终止较难实现，但与阴离子聚合相比，却不易生成活性聚合物。

阳离子聚合机理的特点：快引发、快增长、易转移、难终止

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。

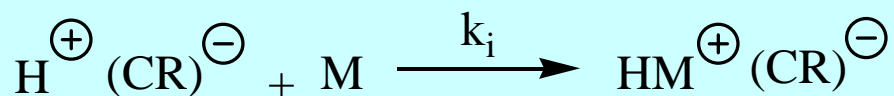
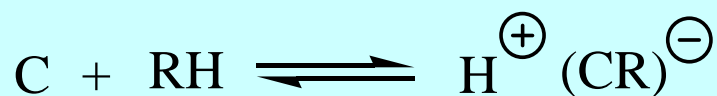
- ❖ 引发反应复杂：微量共引发剂和杂质的对聚合速率影响很大
- ❖ 聚合速率快：引发和增长几乎同步瞬时完成，实验数据重现性差。
- ❖ 很难建立“稳态”假定：但在特定的反应条件下，仍可采用“稳态”假定

如苯乙烯- SnCl_4 （低活性引发剂）体系

A. 聚合速率

链引发:

以向反离子链转移终止为例并选用低活性引发剂，终止前后引发剂浓度不变



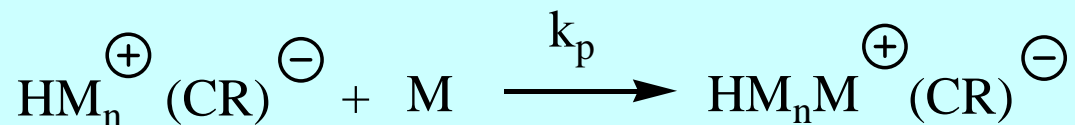
$H^{\oplus} (CR)^{\ominus}$: 络合物离子对

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

[C]、[RH]、[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

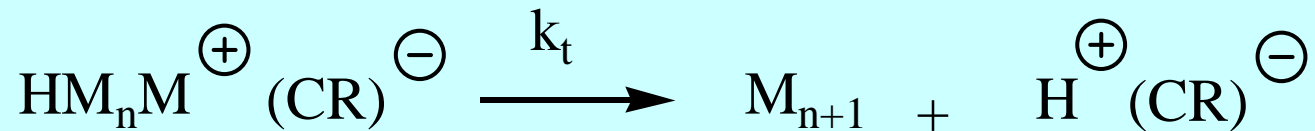
链增长:



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

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

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

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

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

代入

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

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

所有增长离子
对的总浓度

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-SnCl₄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：

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

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。

❖ 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。

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。

如何选择溶剂:

当溶剂极性和溶剂化能力大时，自由离子和离子对比例增加，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**；

但溶剂还要求不与中心阳离子反应（如极性含氧化合物四氢呋喃等），故常选取低极性溶剂如**卤代烃**等。

B. 反离子

- ❖ 若反离子亲核性强，将使链终止；
- ❖ 反离子的体积越大，形成离子对越松散，聚合速率就越大。

C. 聚合温度

阳离子聚合速率和聚合度的综合活化能为：

$$E_R = E_i + E_p - E_t$$

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

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

$$E_R = -21 \sim +42 \text{ kJ/mol}$$

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。

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

$$E_R = E_i + E_p - E_t$$

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

$E_{\overline{X}_n}$ 常为负值 (-12.5~-29kJ/mol)

聚合度随温度降低而增大，因此阳离子聚合常在较低温下进行。低温可以减弱链转移而引起的终止反应，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，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。

❖ 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。丁基橡胶不溶于氯甲烷，以细粉状沉淀出来，属于淤浆聚合。



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。

6.4 离子聚合与自由基聚合的比较

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；
- ❖ 阳离子聚合：亲电试剂，主要有Lewis酸、质子酸等；
- ❖ 阴离子聚合：亲核试剂，主要有碱金属、有机金属化合物等。

离子聚合中，反离子总伴在活性中心，影响聚合全过程。

3) 溶剂

- ❖ 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；
- ❖ 自由基聚合：溶剂只参与链转移反应。

4) 温度

- ❖ 自由基聚合：温度取决于引发反应，通常在 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 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。

5) 聚合机理特征

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

6) 阻聚剂

- ❖ 自由基聚合的阻聚剂一般为氧、苯醌、DPPH等能与自由基结合而终止的化合物。
- ❖ 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。

6.5 离子共聚 (Ionic Copolymerization)

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，竞聚率和共聚组成合有很大差异；
- ❖ 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。

Thanks !