

# 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 $\alpha$ 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。

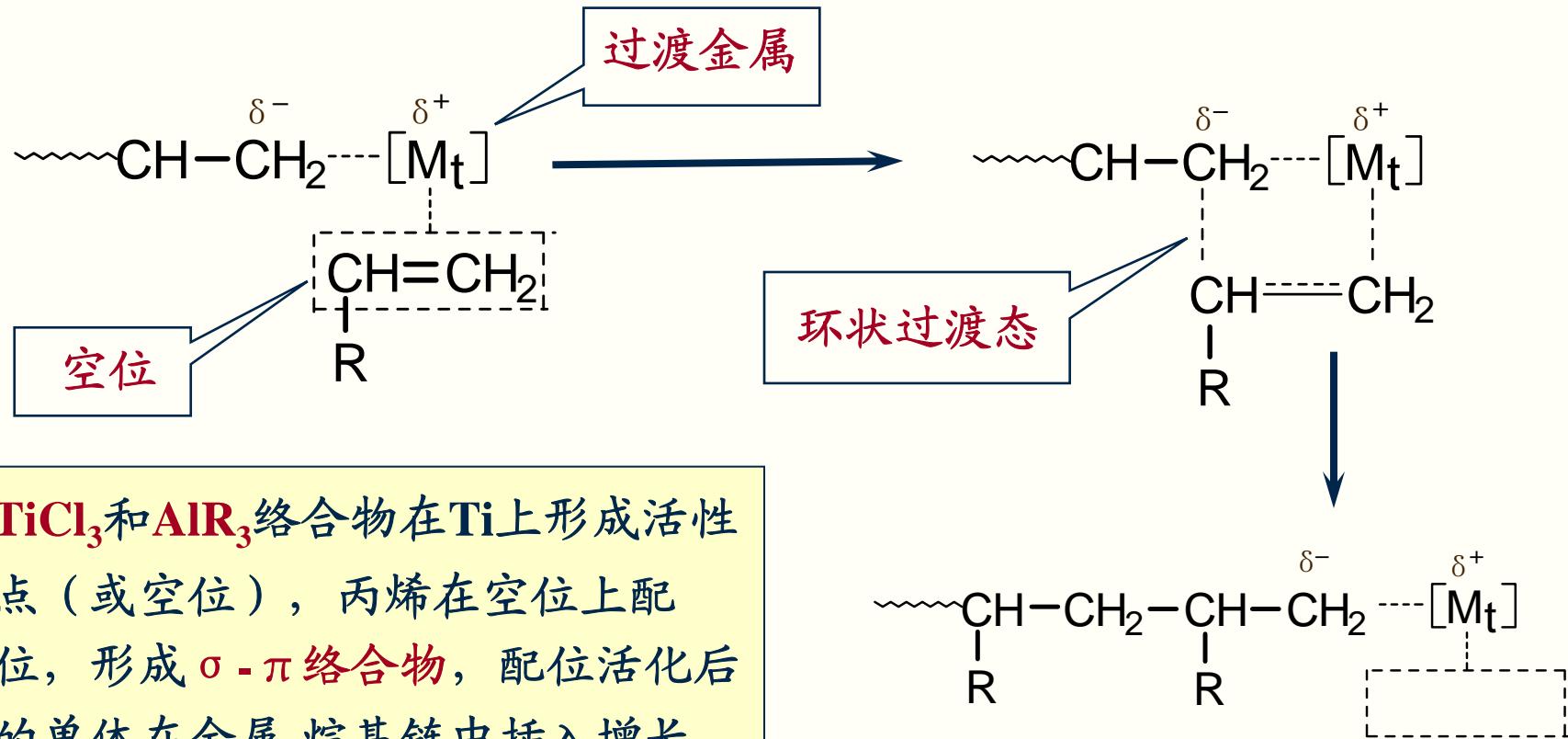
即烯类单体的碳-碳双键（C=C）首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化，由此使单体分子相继插入过渡金属-碳键中进行链增长的过程。

# 配位聚合链增长反应

(以 $\text{TiCl}_3$ 和 $\text{AlR}_3$ 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



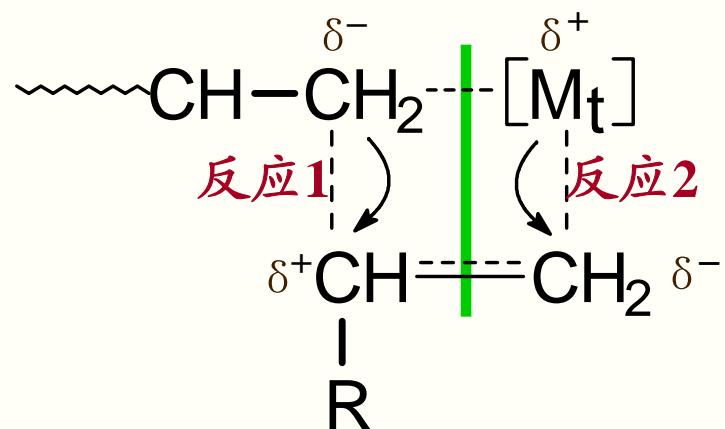
$\text{TiCl}_3$ 和 $\text{AlR}_3$ 络合物在 $\text{Ti}$ 上形成活性点（或空位），丙烯在空位上配位，形成 $\sigma$ - $\pi$ 络合物，配位活化后的单体在金属-烷基链中插入增长。配位和增长反复进行，形成大分子。

## 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；
- ❖ 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 $\beta$ 碳的亲核进攻；

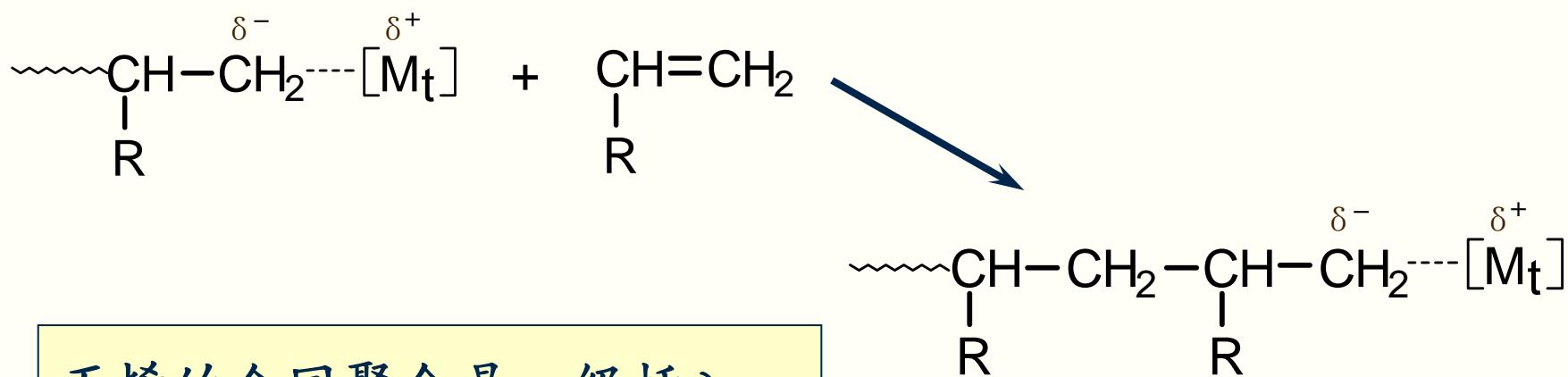
反应2：过渡金属阳离子Mt<sup>+</sup>对烯烃 $\pi$ 键的亲电进攻。



单体插入反应的两种可能途径:

一级插入:

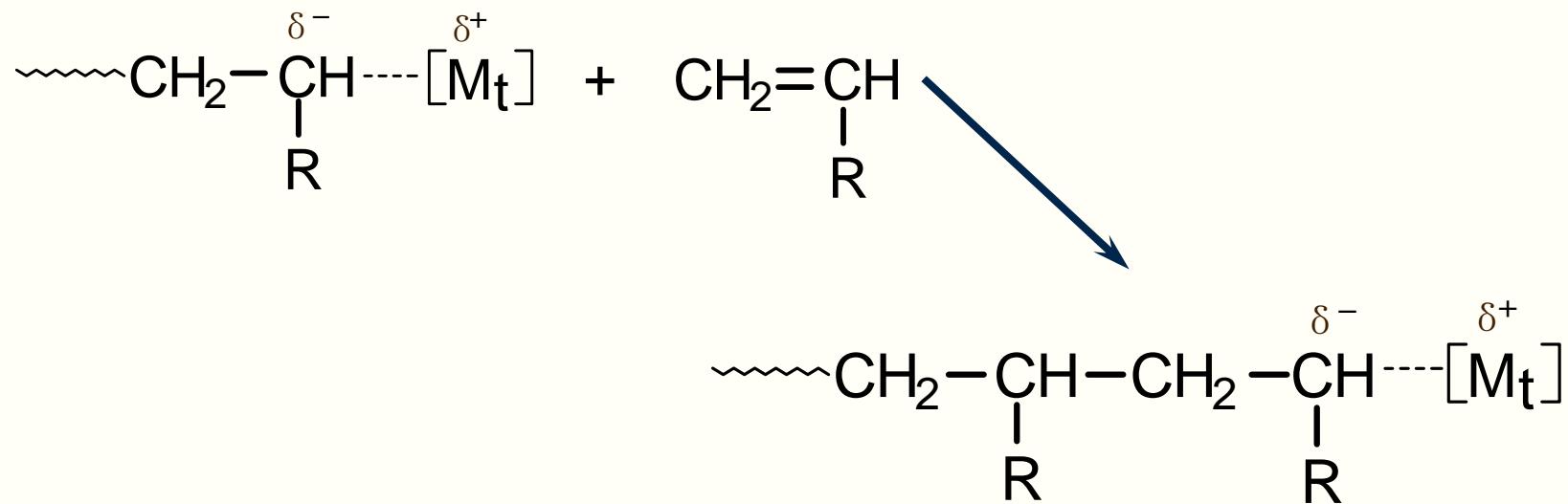
单体插入后不带取代基的一端 ( $\alpha$  碳) 带负电荷并和过渡金属离子  $M_t$  相连



丙烯的全同聚合是一级插入

二级插入：

带取代基的一端（ $\beta$  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

- $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-烯烃} \\ \text{二烯烃} \\ \text{环烯烃} \end{array} \right.$  → 定向聚合
- ❖ Zigler-Natta引发剂：
  - ❖  $\pi$ -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 $\alpha$ -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) Zigler-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 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{VCl}_4$ 等。

❖ IV ~ VI副族：

Ti、Zr、V、Mo、W、Cr的

卤化物  $\text{MtX}_n$   
氧卤化物  $\text{MtOX}_n$   
环戊二烯基(Cp)金属卤化物  $\text{Cp}_2\text{TiX}_2$

主要用于  $\alpha$ -  
烯烃的聚合

$\text{TiCl}_3$ 的活性较高， $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 专用于环烯烃的开环聚合

❖ VIII族： $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 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 $Al R_n X_{3-n}$ ， $X = F$ 、  
 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$

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： $\text{TiCl}_4$ 或 $\text{TiCl}_3$ 和三烷基铝（ $\text{AlR}_3$ ,如 $\text{AlEt}_3$ ）

❖ 均相引发体系：高价态过渡金属卤化物，如 $\text{TiCl}_4$ ，与 $\text{AlR}_3$ 或 $\text{AlR}_2\text{Cl}$ 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 $\text{TiCl}_3$ 为不溶于烃类的结晶性固体，与 $\text{AlR}_3$ 或 $\text{AlR}_2\text{Cl}$ 组合，仍为非均相，典型的Natta引发剂，对 $\alpha$ -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： $5\text{kgPP/gTi}$ ；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（ $50\text{kgPP/gTi}$ ）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 $\text{TiCl}_4$ 负载在载体，如 $\text{MgCl}_2$ 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（ $2,400\text{kgPP/gTi}$ ），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？

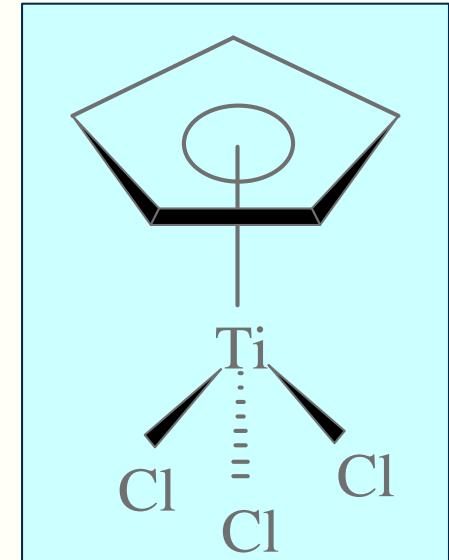
Ziegler-Natta ——> Single-Site

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)

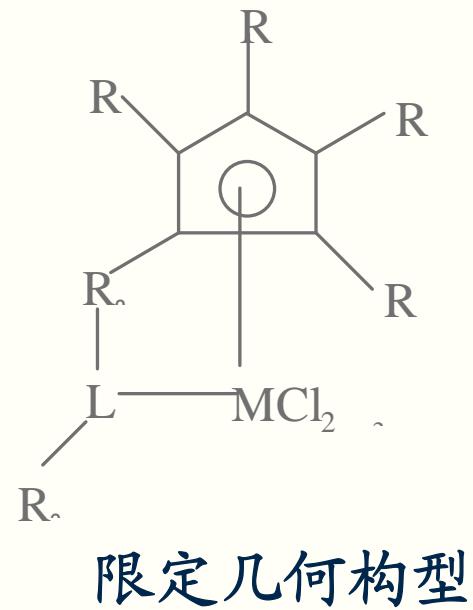
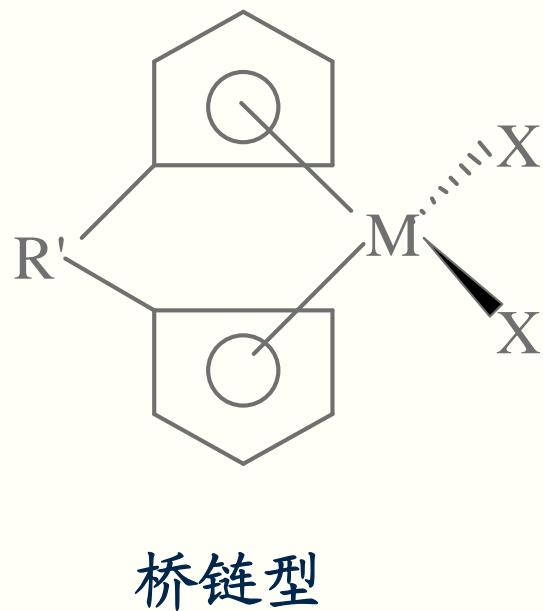
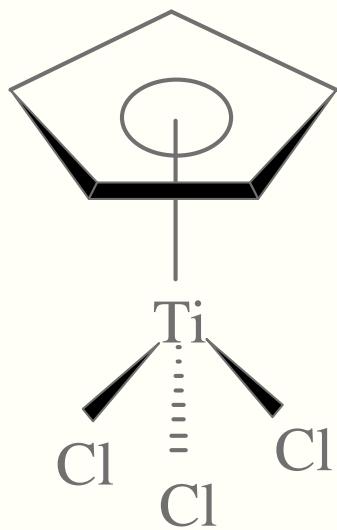
+

茂型配体：至少一个环戊二烯基(Cp)、茚基(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



## 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。

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

红外波数为 $975\text{cm}^{-1}$ 是全同螺旋链段的特征吸收峰，而 $1460\text{cm}^{-1}$ 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 $987\text{cm}^{-1}$ 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 $\alpha$ -烯烃的配位聚合

丙烯：

$\alpha$ -烯烃：以丙烯聚合为代表

- ❖ 用  $\alpha$ - $TiCl_3$ - $AlEt_3$  在  $30 \sim 70^\circ C$  下聚合得全同聚丙烯；
- ❖ 用  $VCl_4$ - $AlEt_2Cl$  于  $-78^\circ C$  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：



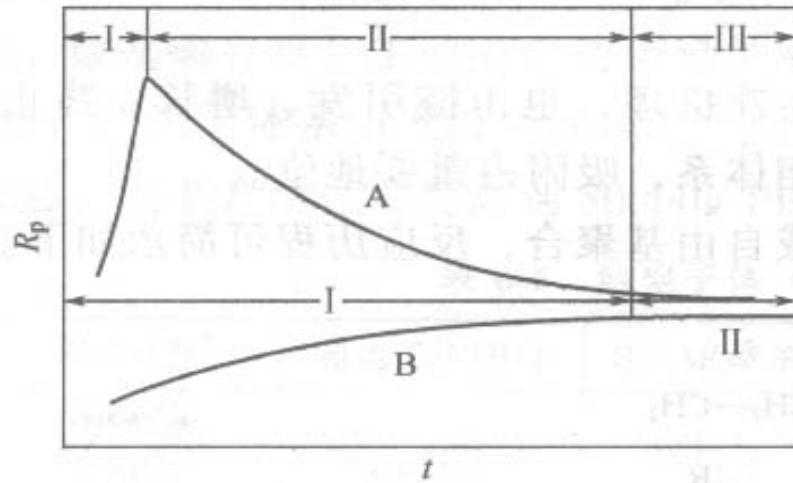
- ❖ 主引发剂：( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) $TiCl_3$ 最好；
- ❖ 共引发剂：选取 $AlEt_2I$ 或 $AlEt_2Br$ ，但由于 $AlEt_2I$ 或 $AlEt_2Br$ 均较贵，故选用 $AlEt_2Cl$ 。
- ❖ 聚合物的立构规整度和聚合速率也与引发剂两组分的适宜配比有关。

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： $AlEt_2Cl - (\alpha, \gamma, \delta)TiCl_3$ 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： $R_p = k_p [C^*][M]$

$\alpha$ - $TiCl_3$ - $AlEt_3$ 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：

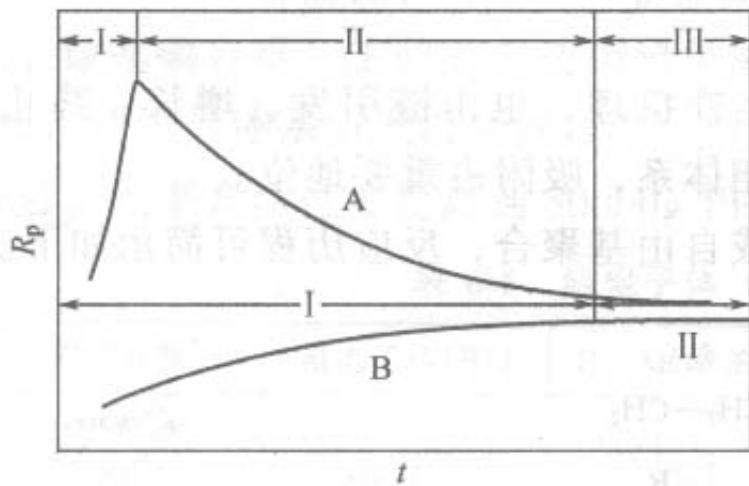


A - 衰减型  
B - 加速型

$\alpha$ - $TiCl_3$ - $AlEt_3$ 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， $\infty$ 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 $\text{AlEt}_3$ 和丙烯在 $\text{TiCl}_3$ 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

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

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

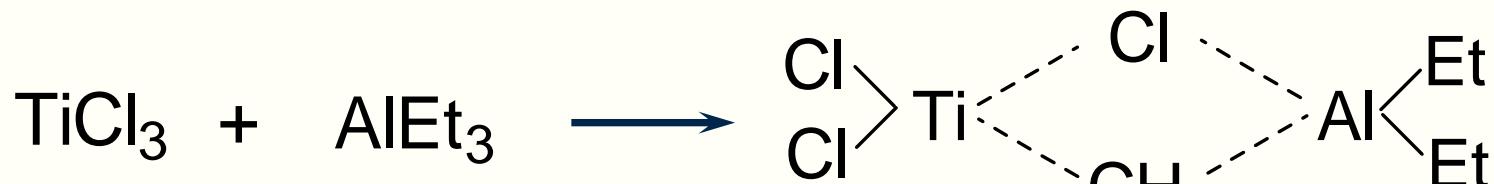
一般而言，若单体的极性可与烷基铝在主催化剂微粒表面进行吸附竞争，则**Hinschelwood**模型较合适；反之，则**Rideal**模型更合适。

### 3) 丙烯配位聚合的定向机理

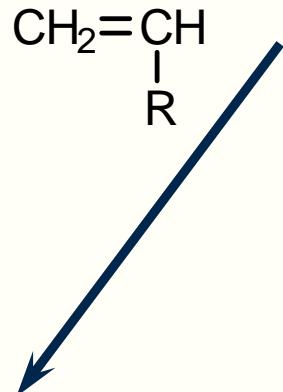
配位聚合机理（特别是形成立构规整化的机理）研究，对于新引发剂开发和聚合动力学建模均十分重要，至今没有能解释所有实验的统一理论。但有两种理论较具代表性：

Natta的双金属机理 ← 1959年由Natta首先提出

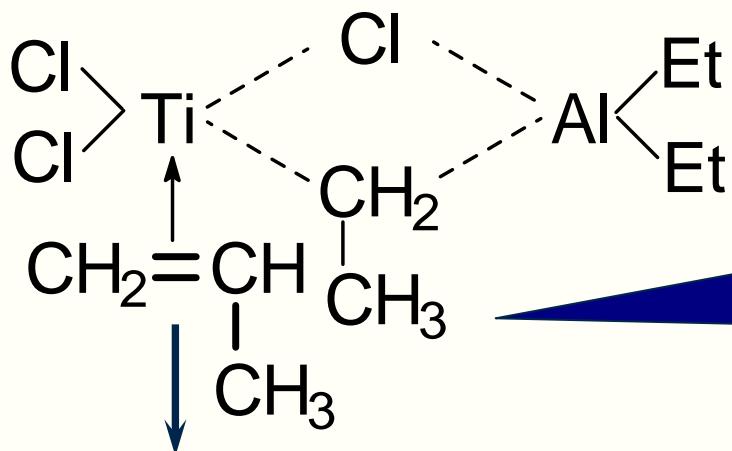
双金属机理：又称配位阴离子机理



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， $\alpha$ -烯烃（丙烯）在活性种上引发、增长。

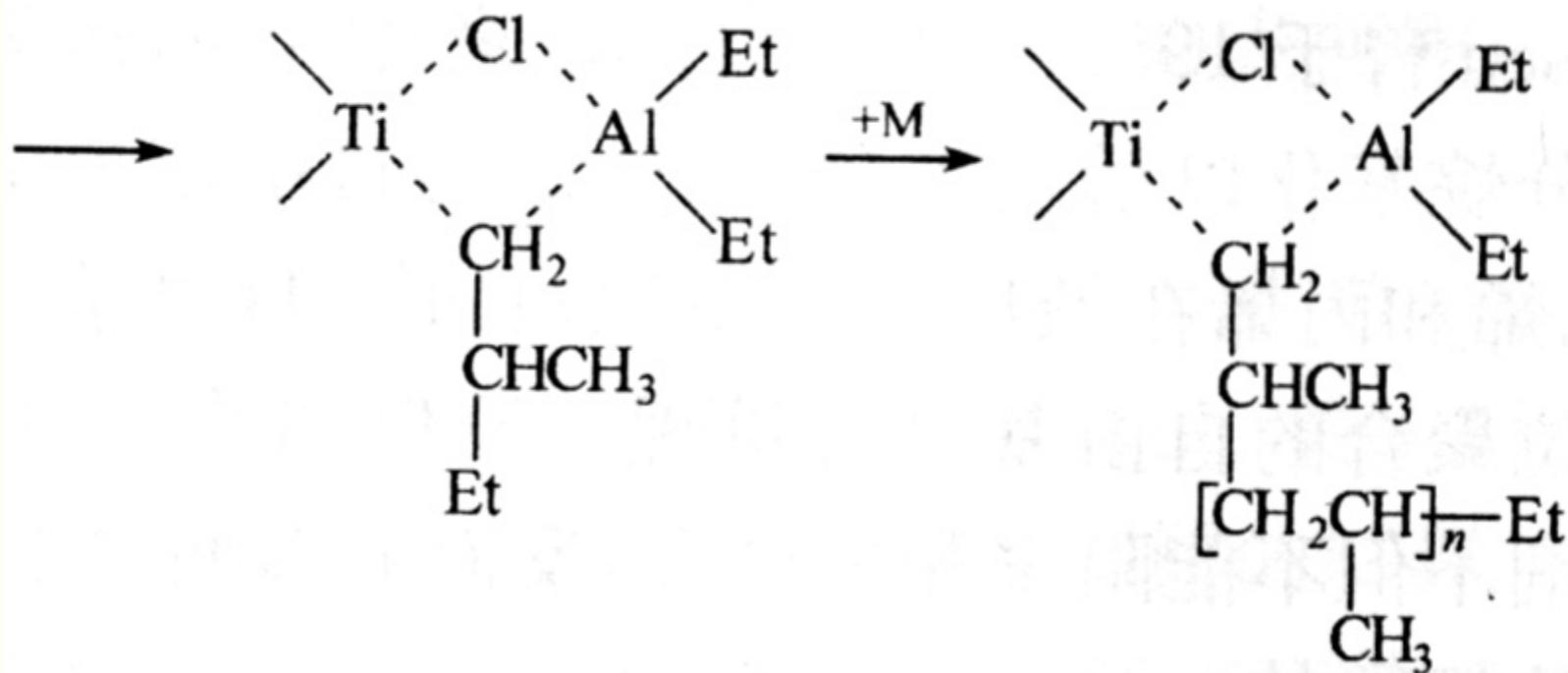
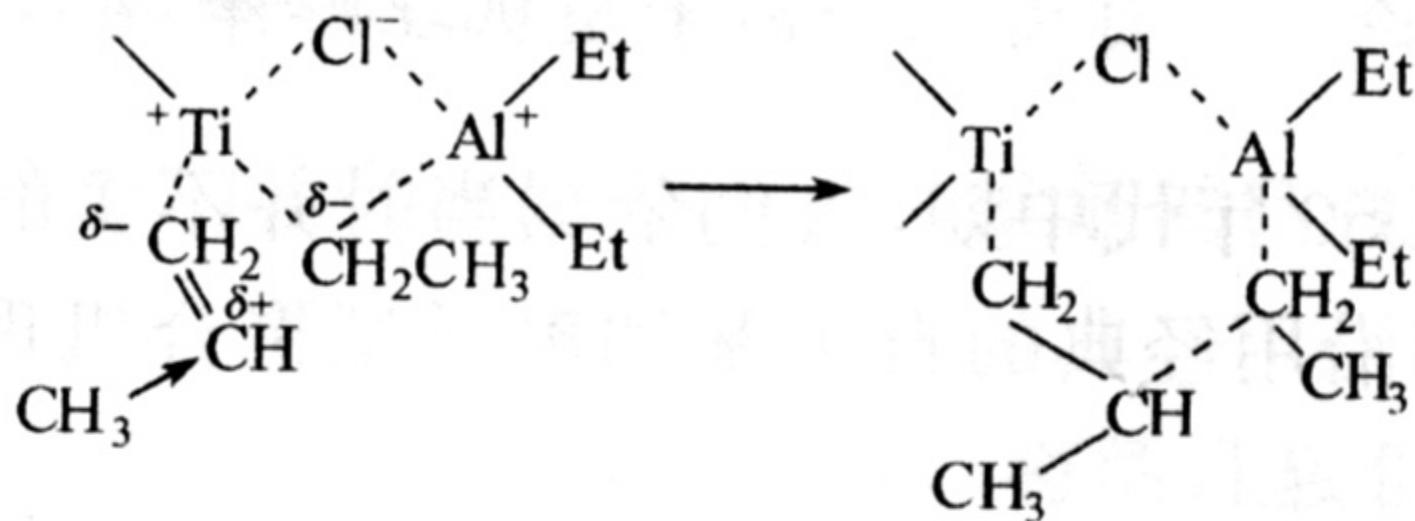


双金属桥形活性中心



$\pi$ -络合物

$\alpha$ -烯烃的富电子双键在亲电子的过渡金属Ti上配位，生成 $\pi$ -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

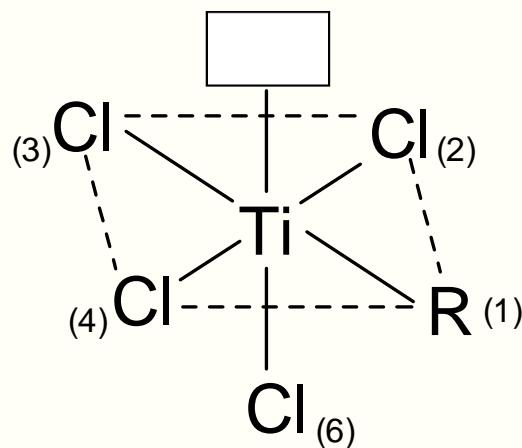
## 存在问题：

- ❖ 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-Arlman单金属机理

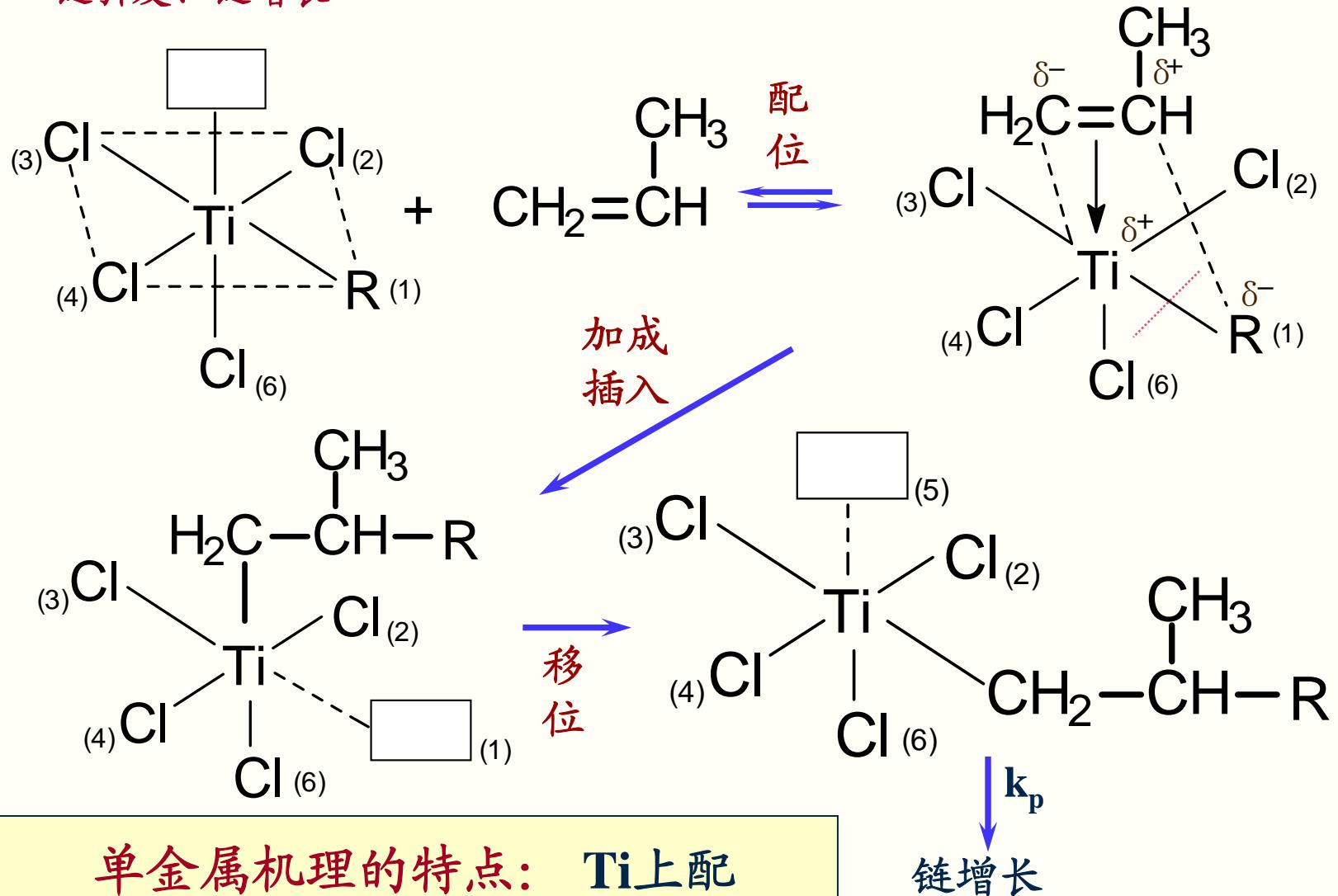
Cossee (荷兰物理化学家) 于1960年首先提出，后来 Arlman充实；

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：  $\text{Ti}$  上配位，然后在  $\text{Ti}-\text{C}$  键间插入增长， $\text{AlR}_3$  只起使  $\text{Ti}$  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： 50~80°C

压力： 0.4~2MPa

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： $TiCl_4-AlCl_3$ ，温度：60~90 °C；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 $\alpha$ -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；

### ❖ $\pi$ -烯丙基镍引发剂：

过渡金属元素Ti、V、Cr、Ni、Co均与 $\pi$ -烯丙基形成稳定聚合物，X可以是卤素等负电性基团，其中 $\pi$ -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。
- 淹浆聚合：聚合物不溶于溶剂，呈淤浆状沉析出来，如聚丙烯的生产。

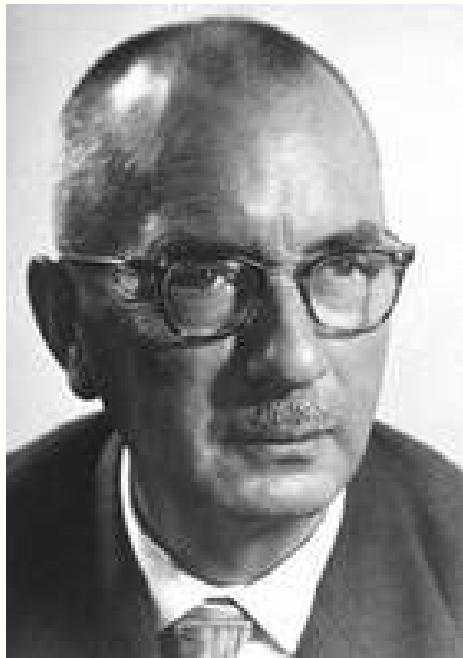
## ❖ 本体聚合法：

- 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：

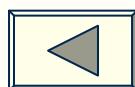
使用四氯化钛 $TiCl_4$ 和三乙基铝 $Al(C_2H_5)_3$ ，在常压下聚合得到低压PE，这一发现具有划时代的重大意义



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

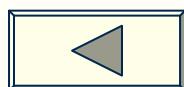


## Natta发现：

将 $\text{TiCl}_4$ 改为 $\text{TiCl}_3$ ，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