


第六章： 离子聚合

章节及学时安排	章节安排	学时安排
	第六章 离子聚合	6 学时
	第一节 离子聚合特征及阴离子聚合	2 学时
教学目标	①掌握 离子聚合引发剂单体特征 ②掌握 阴离子聚合机理	
教学重点与难点	重点：阴离子聚合机理 难点：活性聚合机理	
思政教育切入点	在下面标有黄色  处，包括 ①由丁基锂的使用安全问题引出依法依规生产的重要性。 ②由离子聚合单体活性问题，引出环保、绿色生态的重要性。 ③活性聚合与人工智能、环保产业、高端制造业的关系	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：链式聚合的种类，自由基聚合的基元反应？</p> <p>二、授新</p> <p>1. 基本概念</p> <p>离子聚合：活性中心为离子的聚合。</p> <p>阴离子聚合：活性中心为阴离子的聚合。</p> <p>阳离子聚合：活性中心为阳离子的聚合。</p> <p>活性聚合：阴离子聚合无链转移和链终止，活性种一经引发可以存在很长时间，再加入单体仍能够聚合，因此称为“活性聚合”。</p> <p>2. 离子聚合分 2 类：<u>阴离子聚合和阳离子聚合</u></p> <p>3. 阴离子聚合的单体主要包括：取代烯烃和杂环；主要特征是<u>带有吸电基团且 $\pi-\pi$ 共轭的烯系类单体</u></p> <p>4. 阴离子聚合的引发剂：碱金属；有机金属化合物；其他亲核试剂</p> <p>5. 阴离子聚合的引发方式：</p> <p>(1)碱金属-电子转移引发：①电子直接转移引发；②电子间接转移引发</p> <p>(2)有机金属化合物-阴离子引发</p> <p>①碱金属氨基化合物---氨基钾；②金属烷基化合物</p> <p>(3)其他：ROH, H₂O, R₃P, R₃N 等中性亲核试剂中都含有未共用电子对，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。</p> <p>6. 单体和引发剂匹配原则</p> <p>活性大的引发剂可引发活性活从小至大的各种单体；活性小的引发剂，只能引发活性大的单体，</p> <p>7. 阴离子聚合机理</p> <p>快引发、慢增长、无转移、无终止</p> <p>8. 阴离子聚合成为“活性聚合”的原因：</p> <p>①活性链末端均为阴离子，相互间静电排斥，无法双基终止；</p> <p>②活性链反离子为金属离子，碳—金属键解离倾向大，不易发生反离子向活性中心的加成；</p>	

	<p>③如向单体的转移，则要从活性链上脱去负氢离子 H^-，能量很高。向反离子转移也要脱去负氢离子 H^-，因此不易发生。</p> <p>阴离子聚合不存在链终止和链转移反应。</p> <p>9. 阴离子聚合的应用</p> <p>①合成分子量均一的聚合物，作为凝胶色谱技术测定分子量时的填料标样</p> <p>②制备嵌段聚合物</p> <p>③制备带有特殊官能团的遥爪聚合物。</p> <p>10. 阴离子聚合的反应动力学</p> <p>引发效率接近 100%</p> <p>聚合速率</p> $R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^-][M] = k_p[C][M]$ <p>转化率与时间关系积分式</p> $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[C]t$ <p>11. 阴离子聚合的聚合度</p> $\bar{X}_n = \frac{[M]}{[M^-]/n} = \frac{n[M]}{[C]}$ <p>聚合过程中的 t 时刻的平均聚合度为</p> $\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-]/n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[C]}$ <p>12. 影响阴离子聚合速率的因素</p> <p>(1)反应介质和反离子性质影响</p> <p>在溶液中增长活性种可以处于各种状态，如共价键、紧离子对、松离子对、自由离子等，彼此互相平衡</p> $A-B \rightleftharpoons A^{\oplus} B^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\oplus} \parallel B^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\oplus} + B^{\ominus}$ <p style="text-align: center;">共价键 紧对 松对 自由离子</p> <p>(2)温度对增长速率常数的影响</p> <p>13. 丁基锂的缔合现象和定向聚合作用</p> <p>n-丁基锂是目前应用最广的阴离子聚合引发剂。</p> <p>①丁基锂在非极性溶剂如苯、甲苯、己烷中存在缔合现象，缔合度 2~6 不等。缔合分子无引发活性。丁基锂的缔合现象使聚合速率显著降低。在非极性溶剂中可以加入 THF、醚、叔胺解缔合。</p> <p>②丁基锂的定向作用：在非极性溶剂中阴阳离子结合紧密，定向作用强；在极性溶剂中阴阳离子结合松散，定向能力弱</p> <p>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。</p>
教学方法	启发式教学方法，结合多媒体授课
习题	自建习题库作业 8，思考题 1, 2, 3, 4, 6；计算题 1, 2, 3, 6, 7