


## 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
	第二节 阳离子聚合	2 学时
教学目标	①掌握 阳离子聚合单体特征 ②掌握 阳离子聚合引发剂及链引发 ③掌握 阳离子聚合机理	
教学重点与难点	重点：异丁烯聚合机理 难点：阳离子聚合的平均聚合度	
思政教育切入点	在下面标有黄色💡处，包括 ①由丁基橡胶的生产条件分析依法依规生产的重要性。 ②由阳离子引发剂和试剂的环境毒性和生物毒性，看环保和绿色发展的重要性。 ③由离子聚合的发现和品种的发明，看我国高分子工业的地位、状况，激发学生努力学习回报国家的热情。	
教学内容与过程	<p>一、主题导入</p> <p>提问：链式聚合的种类，阴离子聚合的特征？</p> <p>二、授新</p> <p>1. 阳离子聚合通式：</p> $A^+B^- + M \longrightarrow AM^+B^- \cdots \xrightarrow{M} \cdots M_n \cdots$ <p><math>B^-</math>为反离子，又称抗衡离子（通常为引发剂碎片，带反电荷）。  <math>A^+</math>为阳离子活性中心（碳阳离子，氧鎓离子），难以孤立存在，与反离子形成离子对。</p> <p>2. 阴离子聚合的单体主要包括：取代烯烃和杂环；主要特征是带有吸电基团且 <math>\pi-\pi</math> 共轭的烯系类单体</p> <p>3. 阳离子聚合的单体：烯类、羰基类杂环化合物、含氧杂环</p> <p>重要的是烯类：（1）<math>\alpha</math>- 烯烃：具有供电子取代基的烯类单体都可进行阳离子聚合。实际上取决于取代基供电子能力的强弱和形成的碳阳离子是否稳定。</p> <p>乙烯无取代基，不能进行阳离子聚合。</p> <p>丙烯和正丁烯上仅一个烷基，供电子能力太弱，增长速率很低，实际上只能得到低分子量油状物。</p> <p>异丁烯含两个供电子的甲基，双键电子云密度大，易受阳离子进攻。聚合物链中 <math>-\text{CH}_2-</math> 受到四个甲基保护，减少了副反应，产物稳定，可得高分子量的线性聚合物。</p> <p><u>异丁烯：唯一具有实际工业价值的能进行阳离子聚合的 <math>\alpha</math>- 烯烃单体</u></p> <p>更高级的 <math>\alpha</math>- 烯烃，由于空间位阻效应较大，一般不能通过阳离子聚合得到高分子量聚合物。</p> <p>（2）烷基乙烯基醚</p> <p>诱导效应使双键电子云密度降低；<math>p-\pi</math> 共轭效应，双键电子云增加；共轭效应对电子云偏移的影响程度更大。烷氧基乙烯基醚只能进行阳离子聚合。</p> <p>苯氧基乙烯，氧上孤对电子也能与芳环形成共轭，分散了双键上的电子云密度，从而使其进行阳离子聚合的活性大大降低。</p> <p>（3）共轭单体</p>	

<p>共轭体系<math>\pi</math>电子云的流动性强，易诱导极化，因此能进行阳离子、阴离子或自由基聚合。但阳离子聚合活性较低，远不及异丁烯和烷基乙烯基醚，往往只作为共聚单体。</p> <p>基本原则：离子聚合的工艺要求较高，故能用自由基聚合的，尽量不采用离子聚合。</p> <p>4. 阳离子聚合的有两种引发方式：</p> <p>①由引发剂生成阳离子，进而引发单体，生成碳阳离子：质子酸、Lewis 酸</p> <p>②电荷转移引发：乙烯基吡啶+四腈基乙烯</p> <p>其中 Lewis 酸是最重要的阳离子聚合引发剂。</p> <p>5. 阳离子聚合的引发剂 </p> <p>①质子酸：<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>、<math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>、<math>\text{HClO}_4</math>、<math>\text{Cl}_3\text{CCOOH}</math> 等强质子酸</p> <p>在非水介质中离解出部分质子，使烯烃质子化，从而引发烯烃的阳离子聚合。</p> <p>酸要有足够的酸强度，但酸根的亲核性不能太强，以免与质子或阳离子结合形成共价键(HX)，造成链终止。</p> <p>②Lewis 酸：<math>\text{AlCl}_3</math>、<math>\text{BF}_3</math>、<math>\text{SnCl}_4</math>、<math>\text{ZnCl}_2</math>、<math>\text{TiBr}_4</math> 等（俗称 Friedel-Crafts 催化剂）</p> <p>聚合大多在低温下进行；Lewis 酸单独使用活性不高，常与少量共引发剂（如水）共用，两者形成络合物离子对，才能引发阳离子聚合，例如 <math>\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}</math> 引发体系。</p> <p>共引发剂主要包括 2 种：①质子供体：<math>\text{H}_2\text{O}</math>、<math>\text{ROH}</math>、<math>\text{RCOOH}</math>、<math>\text{HX}</math> 等；②碳阳离子供体：<math>\text{RCl}</math>、<math>\text{COX}</math>、<math>(\text{RCO})_2\text{O}</math>、<math>\text{RCOR}</math> 等</p> <p>引发剂和共引发剂的不同组合，可得到不同引发活性的引发体系，主要决定于向单体提供质子的能力。</p> <p>主引发剂的活性与接受电子的能力、酸性强弱有关</p> <p>异丁烯以 <math>\text{BF}_3</math> 为引发剂时，共引发剂的活性比为：水：醋酸：甲醇=50：1.5：1</p> <p>异丁烯以 <math>\text{SnCl}_4</math> 为引发剂时，共引发剂的活性顺序为：<math>\text{HX} &gt; \text{RX} &gt; \text{RCOOH} &gt; \text{ArOH} &gt; \text{H}_2\text{O} &gt; \text{ROH} &gt; \text{R}_1\text{COR}_2</math></p> <p>通常引发剂和共引发剂有最佳比，此时聚合速率最快，分子量最大。</p> <p>在工业上，一般采用反应速率较为适中的 <u><math>\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}</math> 引发体系</u>。对有些阳离子聚合倾向很大的单体，可不需要共引发剂，如烷基乙烯基醚。</p> <p>最佳比还与溶剂性质有关。</p> <p>共引发剂水过量可能生成氧鎓离子，其活性低于络合的质子酸，使聚合速率降低；或使活性中心向水转移而终止，新产生的络合物无活性。</p> <p>③其他引发剂：如碘、高氯酸盐、六氯化铅盐等。</p> <p>④阳离子聚合也能通过高能辐射引发，形成自由基阳离子，自由基进一步偶合，形成双阳离子活性中心</p> <p>⑤电荷转移引发剂：能进行阳离子聚合的单体都是供电体，当与适当的受电体配合时，能形成电荷转移络合物。在外界能量的作用下，络合物会解离形成阳离子而引发聚合。如乙烯基吡啶和四腈基乙烯（TCE）的电荷转移引发。</p> <p>6. 阳离子聚合机理</p> <p>阳离子聚合也是由链引发、链增长和链终止等基元反应组成的。</p> <p>阳离子聚合的特点是：快引发、快增长、易转移、难终止，链转移是终止的主要的方式。</p> <p>7. 阳离子聚合链增长的特点</p> <p>引发反应生成的碳阳离子活性中心与反离子始终构成离子对，单体分子不断插入其中而增长。其特点为：</p> <p>①增长反应是离子和分子间的反应，活化能低，速度快，几乎与引发同时完成（<math>E_p=8.4\sim 21\text{kJ/mol}</math>）。</p> <p>②离子对的紧密程度与溶剂、反离子性质、温度等有关，对聚合速率、分子量和构型有较大影响</p>
--

	<p>响。</p> <p>③常伴有分子内重排，异构成更稳定的结构，例如 3-甲基-1-丁烯聚合，先形成二级碳阳离子，然后转化为更稳定的三级碳阳离子。因此分子链中可能含有两种结构单元。</p> <p>8. 阳离子聚合的链转移</p> <p>(1) 动力学链不终止</p> <p>(i) 自发终止（向反离子转移终止）</p> <p>(ii) 向单体转移终止</p> <p>活性种向单体转移，形成含不饱和端基的大分子，同时引发剂再生，动力学链不终止。  <u>向单体链转移</u>是阳离子聚合最主要终止方式之一。</p> <p><math>C_M</math> 约 <math>10^{-2} \sim 10^{-4}</math>, 比自由基聚合的 <math>C_M</math> 大(<math>10^{-4} \sim 10^{-5}</math>), 因此是控制分子量的主要因素。</p> <p>为了保证聚合物有足够大的分子量，阳离子聚合一般在<u>低温下</u>进行。</p> <p>(2) 动力学链终止</p> <p>(i) 反离子向活性中心加成终止</p> <p>反离子亲核性足够强</p> <p>(ii) 活性中心与反离子中的阴离子碎片结合终止</p> <p>(iii) 添加链终止剂</p> <p>阳离子聚合自身不容易终止，通过添加水、醇、酸、醚、胺、醌等终止剂可使聚合终止。</p> <p>阳离子聚合的特点：快引发，快增长，易转移，难终止</p> <p>9. 阳离子聚合速率和聚合度</p> $R_p = \frac{K k_i k_p [C][RH][M]^2}{k_t}$ <p>聚合度：</p> $\frac{1}{X_n} = \frac{k_t}{k_p [M]} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]}$ <p>10. 影响阳离子聚合的因素</p> <p>①反应介质（溶剂）的影响</p> <p>溶剂的极性大小影响离子对的松紧程度，从而影响聚合速率。离子对为松对时的聚合速率和聚合度均较大。溶剂的极性越大，松对比例越高，因此聚合速率和聚合度都较大。</p> <p>②反离子的影响</p> <p>反离子的亲核性强，易与活性中心离子结合，使链终止。如 <math>Cl^-</math> 一般不宜作为反离子。其次，反离子的体积越大，离子对越疏松，聚合速率越大。</p> <p>③聚合温度的影响</p> <p>聚合速率总活化能为负值，聚合速率随温度降低而增加。<math>E_{Xn} = -12.5 \sim -29 \text{ kJ/mol}</math>，表明聚合度随温度降低而增加。这是阳离子聚合在低温下进行的原因，同时低温聚合可减弱副反应。</p> <p>11. 聚异丁烯和丁基橡胶（异丁烯+异戊二烯）💡</p> <p>12. 离子共聚与自由基共聚的差异</p> <p>(1) 离子共聚对单体有较高的选择性，能进行离子共聚的单体相对较少。且同一对单体采用不同机理的引发体系共聚时，竞聚率和共聚组成会有很大差别。</p> <p>(2) 离子共聚单体极性往往相近，因此有理想共聚倾向。较难合成两种单元含量都很高的共聚物。</p> <p>(3) 溶剂和反离子的性质和温度对单体活性和竞聚率有很大影响，从而影响共聚物的组成。</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 10,13； 计算题 1, 2, 3, 6, 7
----	--