

CHAPTER 6

IONIC CHAIN POLYMERIZATION

离子聚合

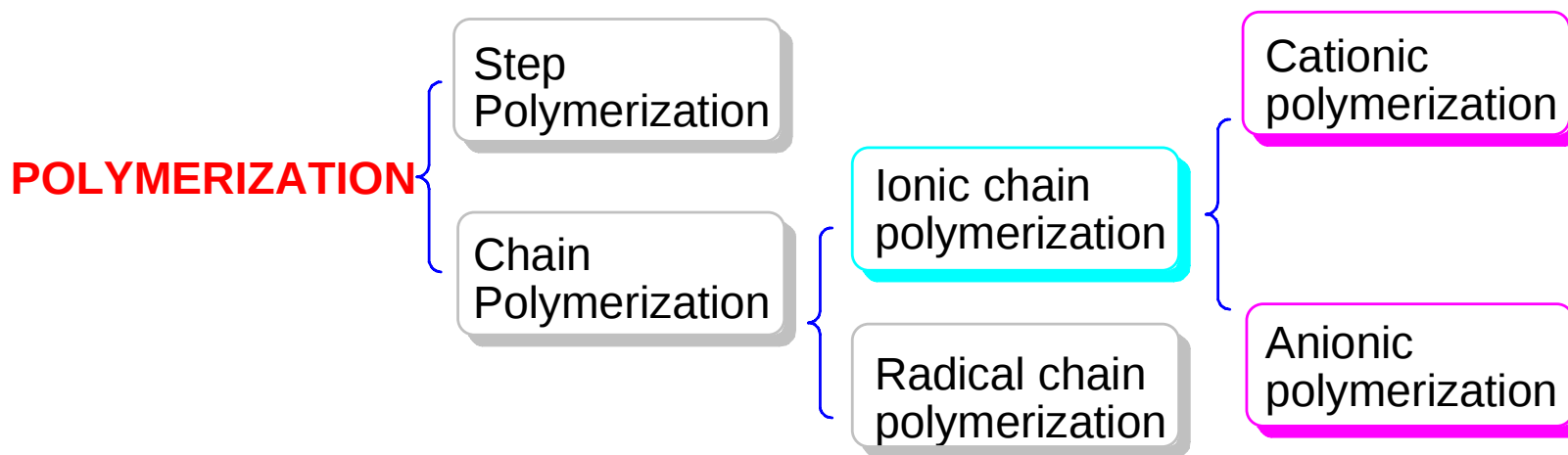
JIANG LIMING

DEPARTMENT OF POLYMER SCIENCE

AND ENGINEERING

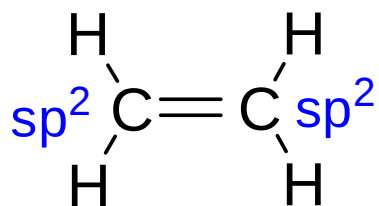
2014.10.

6-1 引言：离子聚合的一般特征

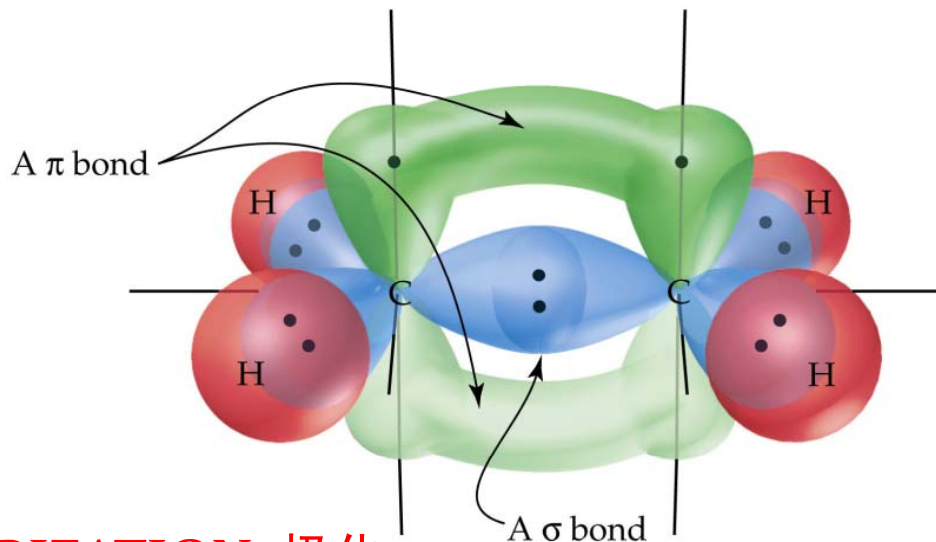


Cationic polymerization	Anionic polymerization
$\text{CH}_2=\text{CH}\leftarrow\text{Y}$	$\text{CH}_2=\text{CH}\rightarrow\text{Y}$
Y: an electron-releasing	Y: electron-withdrawing
alkyl (R)	nitrile (CN), etc.
alkoxy (OR)	carboxyl ($-\text{COR}$)
1,1-dialky	$-\text{COOR}$
Y = Phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_5$), vinyl ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	

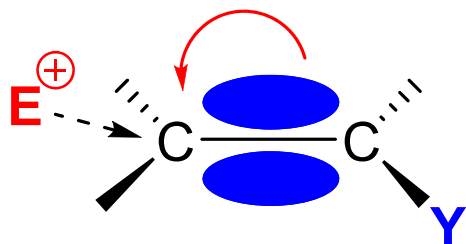
6-1a 取代基效应



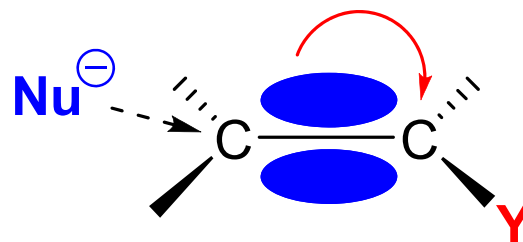
Ethylene



POLARIZATION 极化

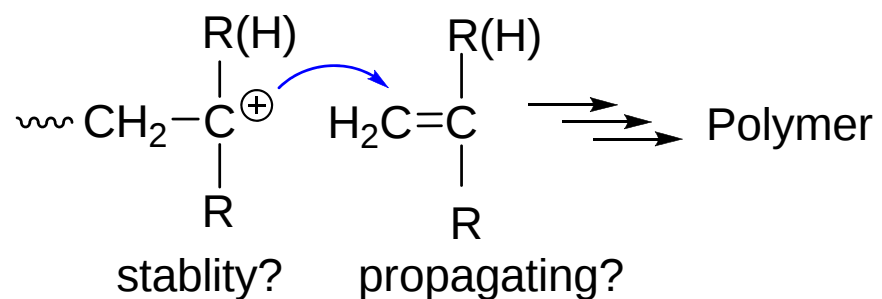


Electron-donating substituents increase the electron density on the carbon-carbon double bond and facilitate its bonding to a cationic species.

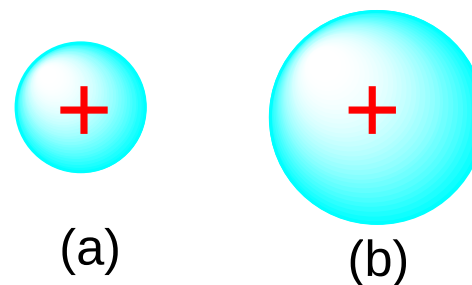
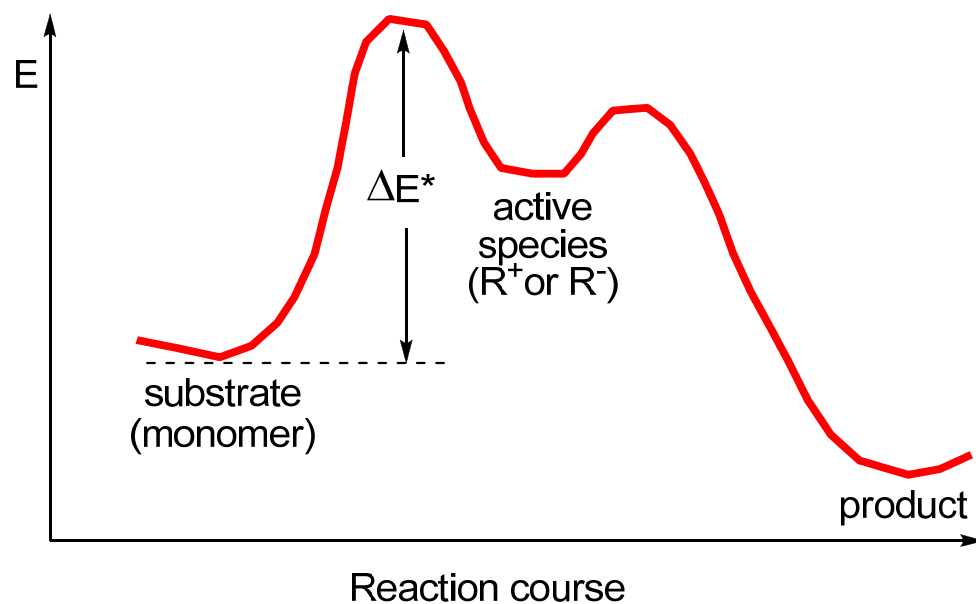


Electron-withdrawing substituents facilitate the attack of an anionic species by decreasing the electron density on the double bond.

取代基对增长物种的稳定作用



The ionic polymerization has a very strict requirements for stabilization of cationic and anionic propagating species.



Which charged system is more stable, (a) or (b)?

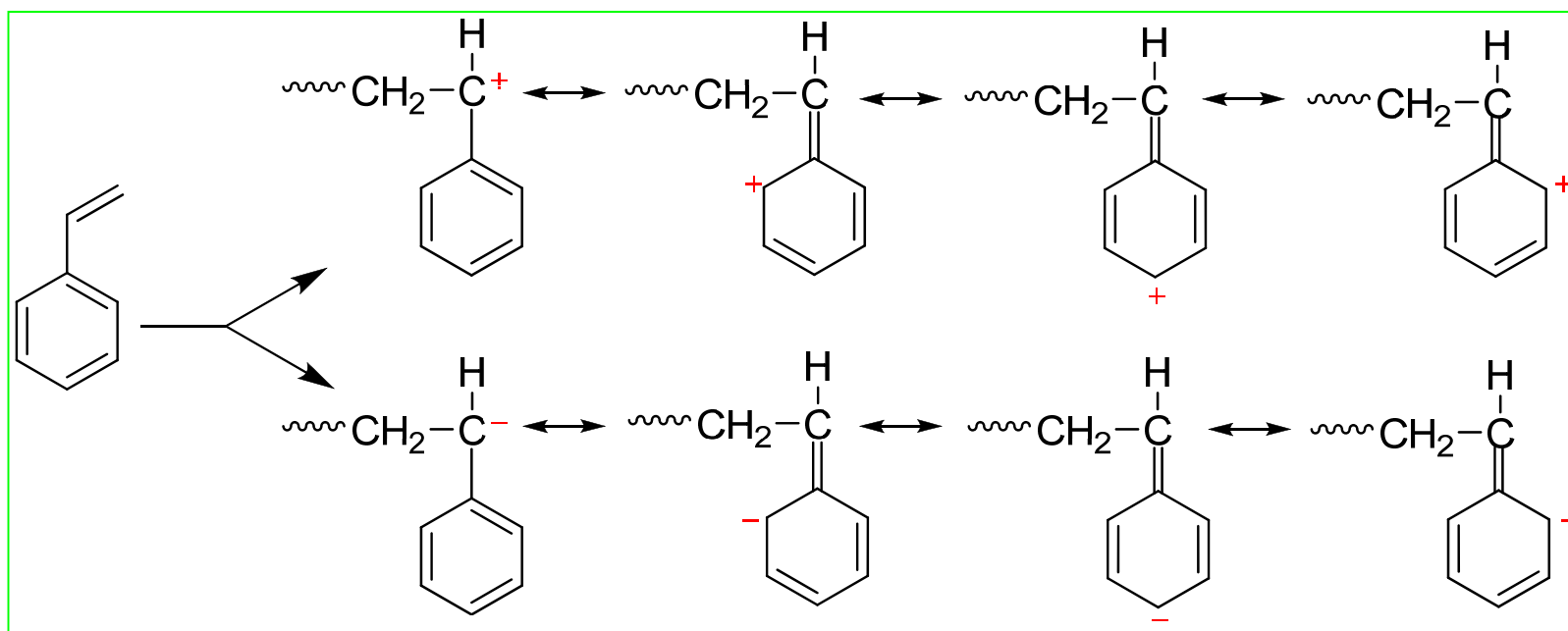
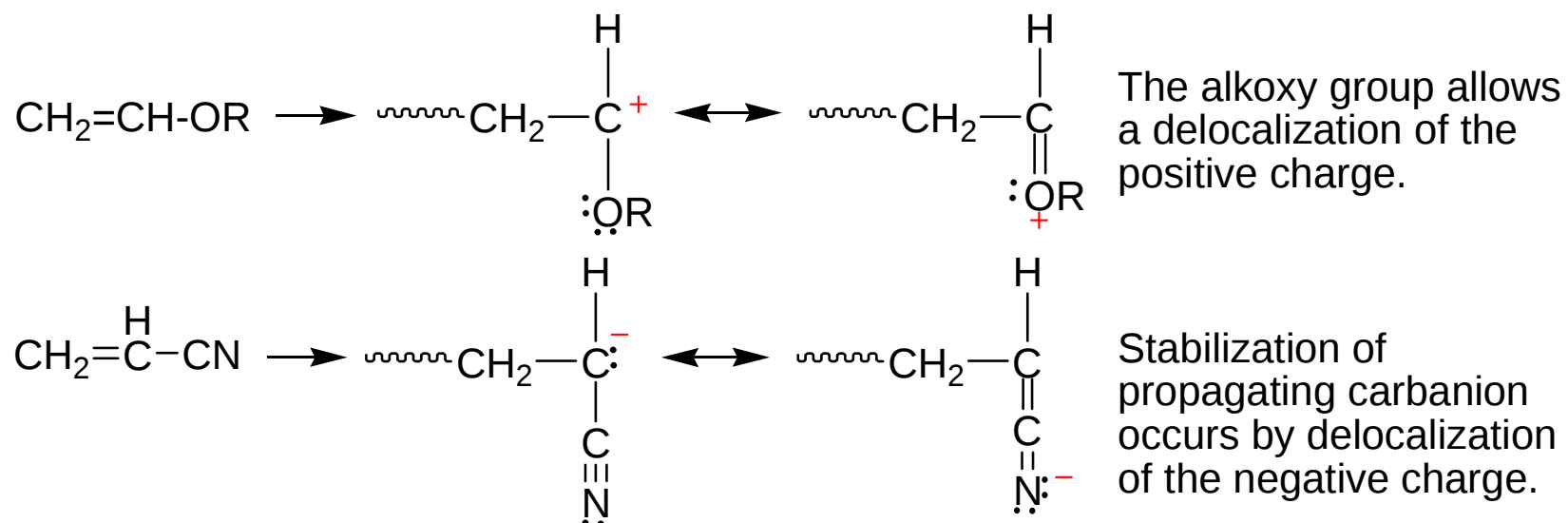
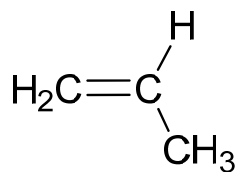
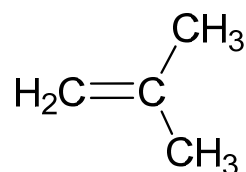


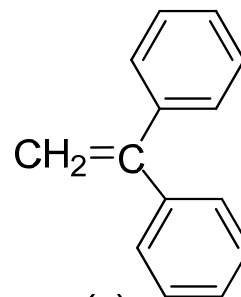
FIG 1. Resonance and stability of ionic propagating species



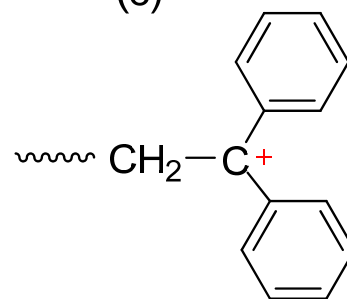
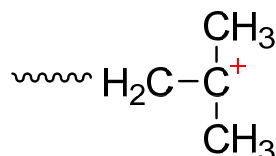
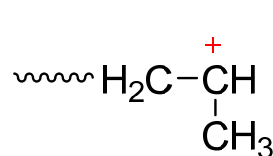
(a)



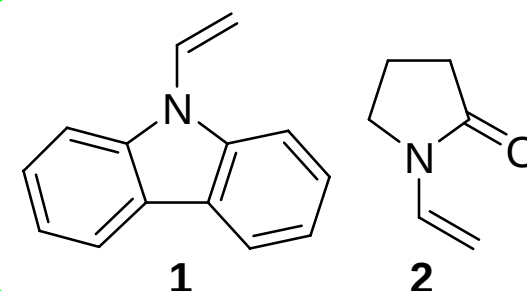
(b)



(c)

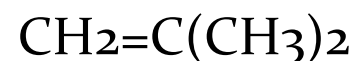


异丁烯是 α -烯烃
中唯一能发生阳离子
聚合的单体

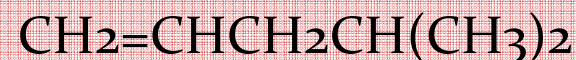


Monomers for cationic polymerization

1,1-Dialkylolefins (1,1-二烷基烯烃)



1-Alkylolefins (1-烷基烯烃)



Vinyl ethers (乙烯基醚)



N-Vinyl carbazole (N-乙烯基咔唑)

1

N-Vinyl pyrrolidone (N-乙烯基吡咯烷酮)

2

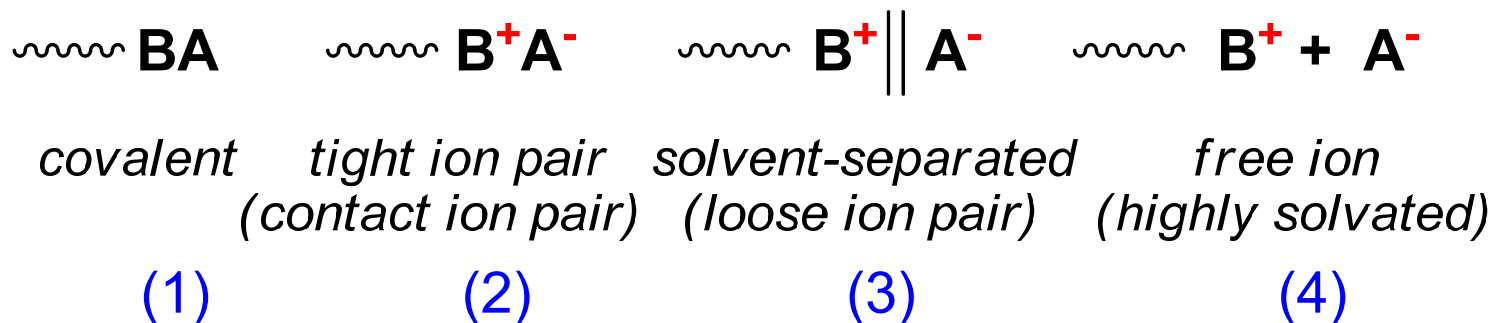
Monomers for anionic polymerization

Acrylonitrile (AN)	丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
(Meth)acrylamide	(甲基)丙烯酰胺	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$
(Meth)acrylates	(甲基)丙烯酸酯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$

Monomers for anionic and cationic polymerization

1,3-Dienes	1,3-丁二烯	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Styrene (St)	苯乙烯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
α -methylstyrene	α -甲基苯乙烯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Isoprene (IP)	异戊二烯	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

6-1b 增长种的性质



- 大多数离子聚合包括两种类型的增长种：离子对和自由离子(4)，它们共存于平衡中。紧密离子对(2)和溶剂分离子对(3)的比例依赖于特定的反应条件，尤其依赖于所用的溶剂性质
- 溶剂性质对离子聚合的影响极其显著，因为不同类型的增长种具有不同的反应活性。
- 不同于自由基聚合，在离子聚合中不会发生增长链之间的双分子终止反应。

6-1c 苛刻的聚合条件

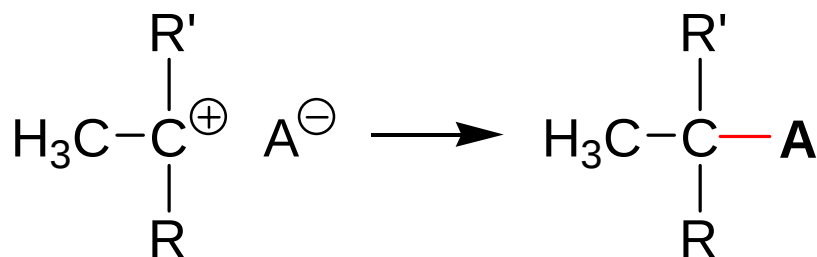
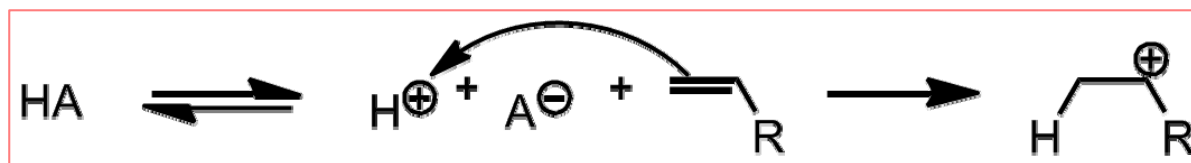
- 具有足够寿命/稳定性的活性种（离子）才能保证连锁增长反应的进行、导致高分子量产物。通常，除了自身的结构因素外，增长物种须溶剂化而稳定。
- 极性溶剂（水、醇）：破坏离子引发剂
- 酮：常常与引发剂形成稳定的络合物
- 低极性 or 中等极性溶剂：CH₃(CH₂)₃CH₃, CCl₄, CH₃Cl, ClCH₂CH₂Cl, PhNO₂, etc. （阳离子聚合）
- 相对较低的聚合温度：抑制终止反应、链转移及其它破坏增长中心的导致断链的副反应。
- 大多数阳离子聚合反应的引发剂为非均相无机物，对杂质敏感。

6-2 烯类单体的阳离子聚合

6-2a 聚合机理

A. Initiating System and Initiation

- **Protonic Acids**

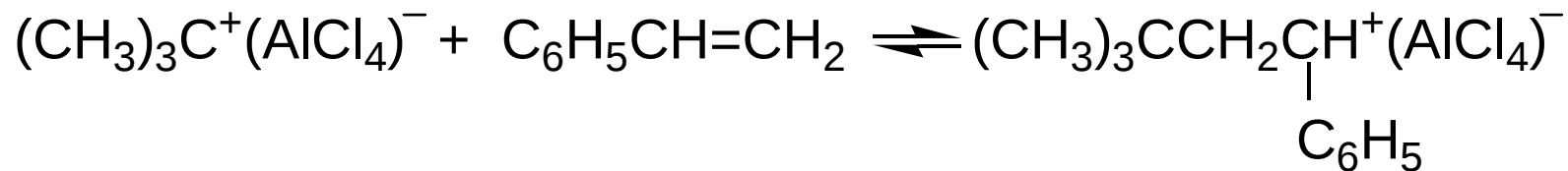
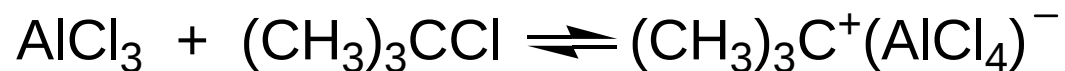
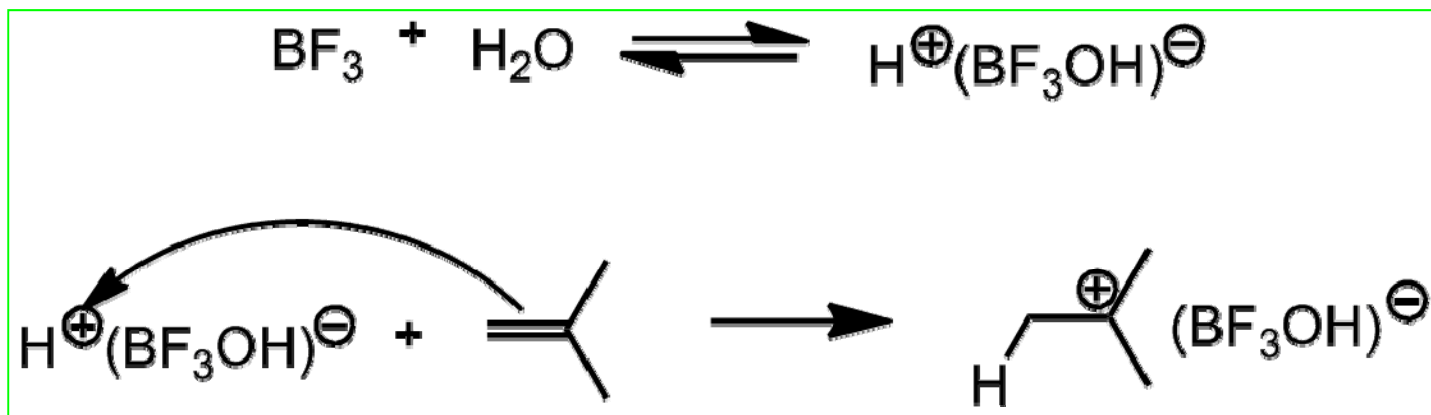


The anion of the acid should not be highly nucleophilic, otherwise it will terminate the protonated olefin by covalent bond formation!

H_2SO_4 , FSO_3H , H_3PO_4 , $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, HClO_4 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, etc.

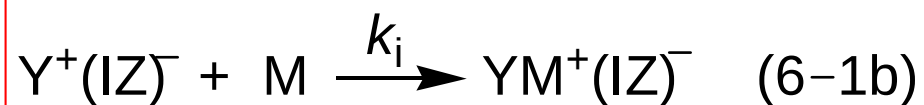
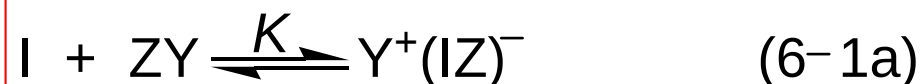
The polymer MW rarely exceed a few thousand!

- Lewis Acids/Friedel-Crafts Catalysts



路易斯酸是最重要的用于阳离子聚合的引发剂。其中， AlCl_3 已在工业上广泛应用于阳离子聚合！

The initiation process:

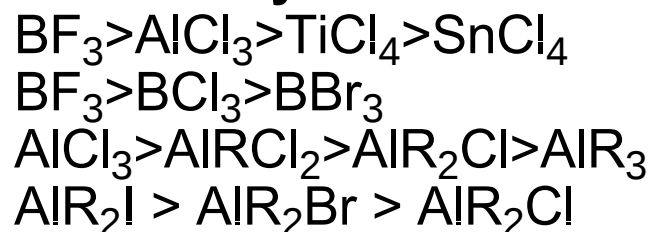


I: Initiator
ZY: Coinitiator
M: Monomer

优点: 反离子 $(IZ)^-$ 的亲核性大大小于 A^- → 延长了增长碳正离子的寿命，使得增长反应可以进行到较高分子量. ZY: 质子酸 (HA) 或碳正离子供体.

活性: 依赖于引发剂、共引发剂、溶剂和单体。络合平衡常数 K 和引发速率常数 k_i 通常随Lewis酸的酸性的增强而增大，也正比于HA的酸性.

Lewis acidity:

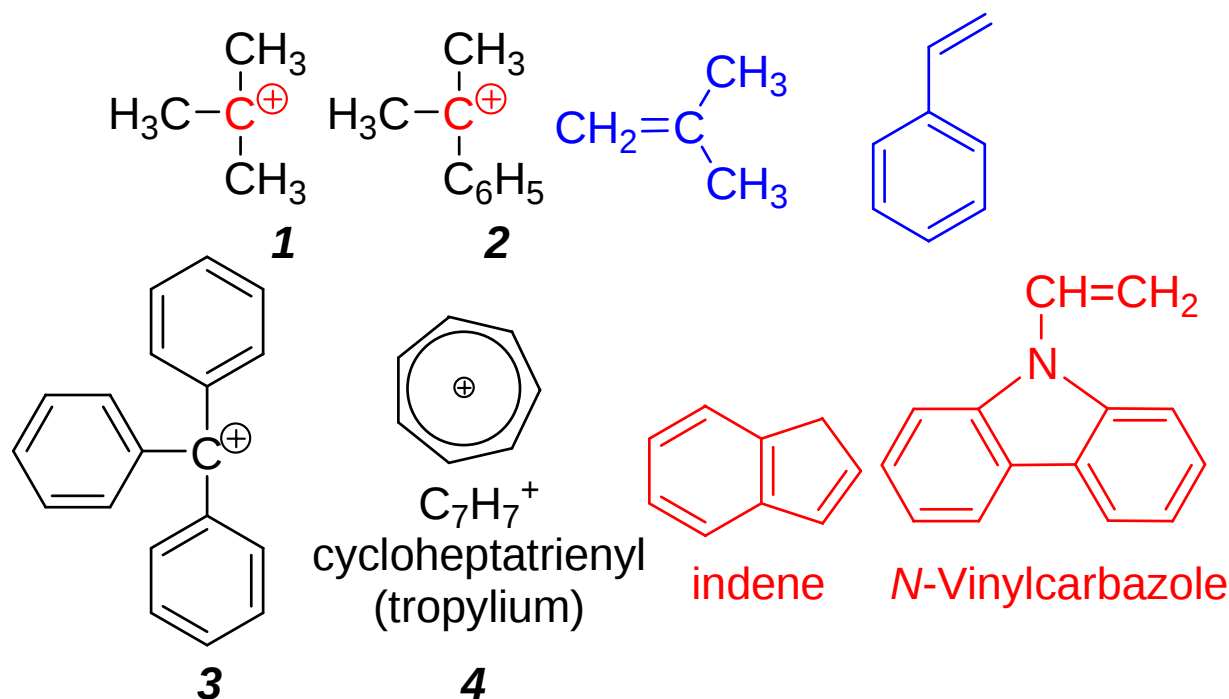


$SnCl_4/HX$ for initiation of
 isobutylene polymn--- activity order:
 $HCl > HOAc > CH_3NO_2 > PhOH > H_2O >$
 $CH_3OH > CH_3COCH_3$

➡ 有机卤化物的引发活性依赖于碳正离子的稳定性：

碳正离子稳定性： $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$

➡ 通常，一级和二级卤代烃不能用作阳离子聚合的有效引发剂！一级、二级碳正离子形成速度太慢或浓度极低。三级碳正离子（1、2）因其有足够的稳定性而容易形成，但其稳定性不及加成到单体（异丁烯、苯乙烯或*N*-乙烯基咔唑）后产生的碳正离子，因此这些单体的聚合可以发生。



高度稳定的碳正离子（3、4）：

对于较低活性单体（异丁烯、苯乙烯）的聚合不是非常有效，但可引发对甲氧基苯乙烯、乙烯基醚、茚和*N*-乙烯基咔唑等活性较高单体的聚合。

许多阳离子聚合体系存在最佳的引发剂/共引发剂比或最佳的配比范围，此时表现出最大的聚合速率。

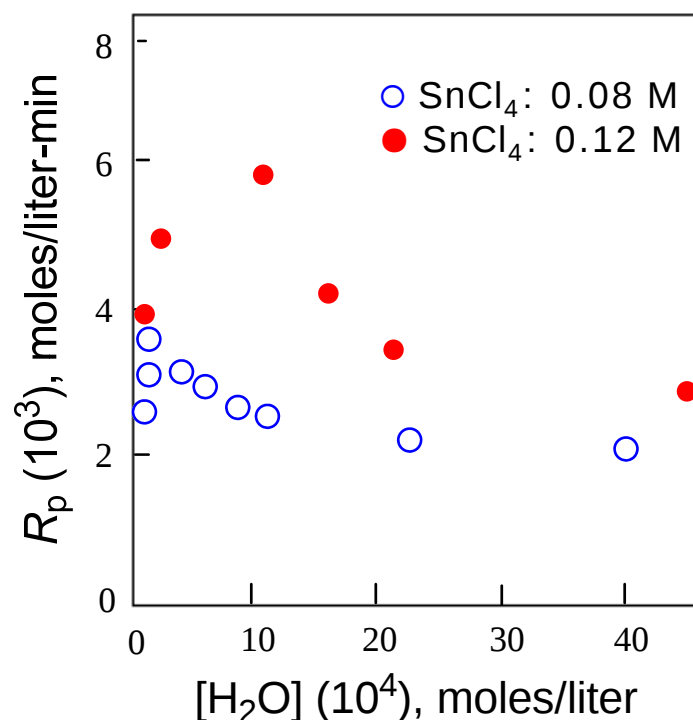
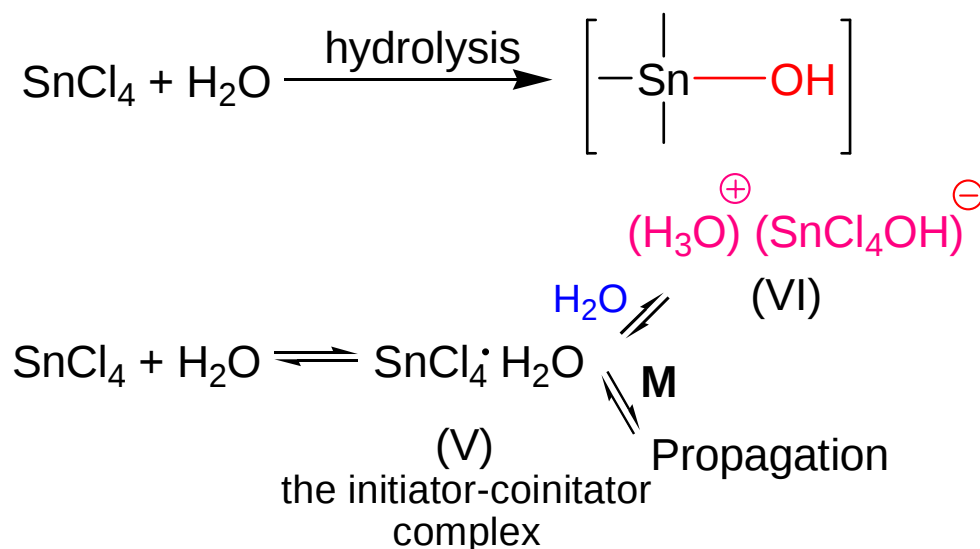


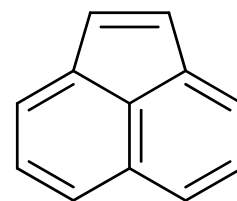
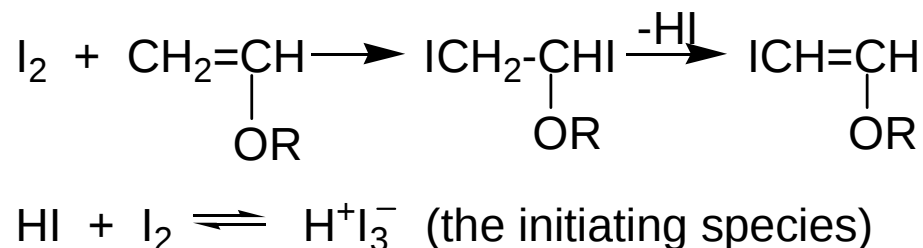
FIG.2 Effect of water concentration on the SnCl_4 initiated polymerization of styrene in CCl_4 at 25°C .



氧鎢盐 (oxonium salt, VI) 活性太低，不足以使烯烃质子化，因为双键的碱性远不及水的碱性。

Other Initiators

➤ **Iodine** (I_2) is unique among the halogens in that it initiates polymerization of the more reactive monomers (styrene, vinyl ether, *N*-vinylcarbazole, acenaphthylene) even in the absence of a Lewis acid.



芴烯

acenaphthylene

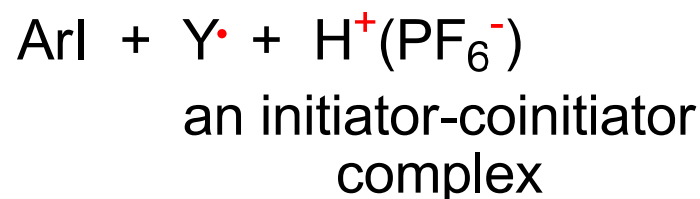
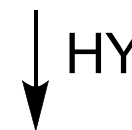
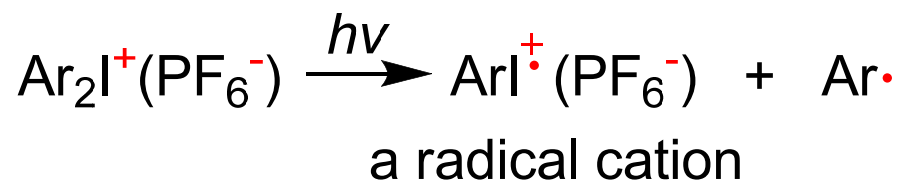
➤ **Photoinitiator** 光引发剂

aryldiazonium ArN_2^+Z^-

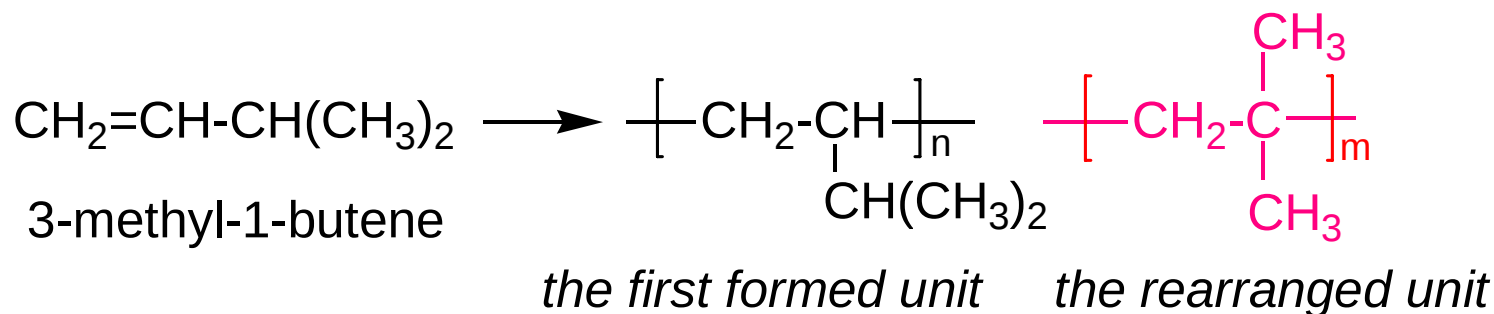
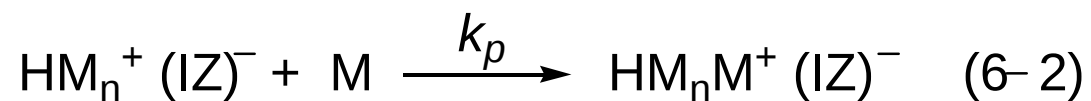
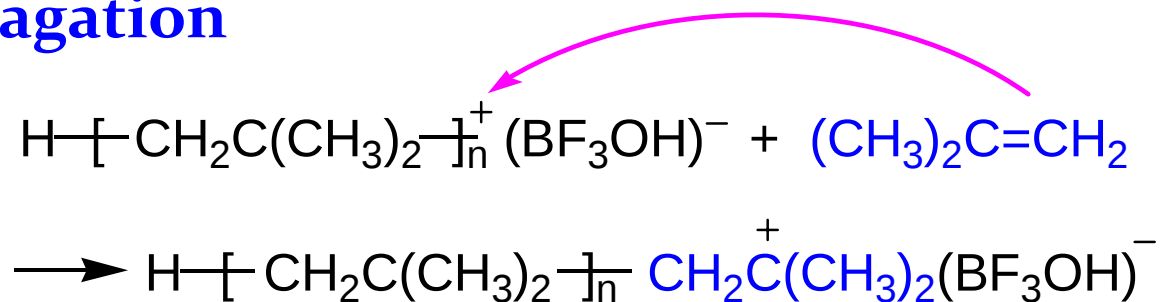
diaryliodonium $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Z}^-$

triarylsulfonium $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{Z}^-$

$\text{Z}^- = \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{etc.}$



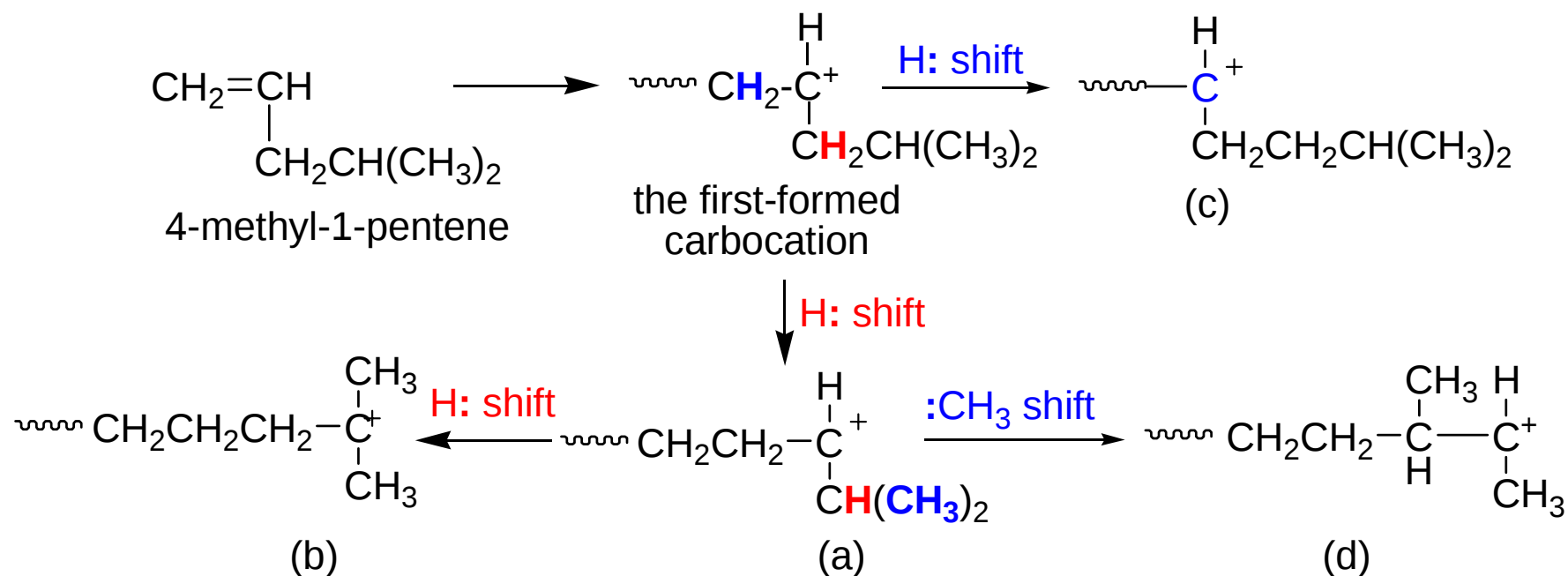
B. Propagation



异构聚合—— Polymerization proceeding by rearrangement are referred to as **isomerization polymerization**.

Temp./°C	the rearranged unit
-100	70%
-130	100%

Ferraris et al.: High resolution ^1H and ^{13}C NMR

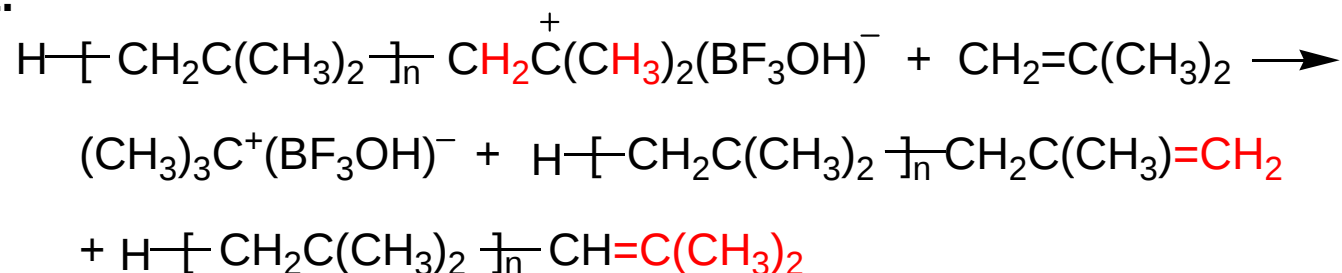


The extent of rearrangement during cationic propagation will depend on the **relative stabilities** of the propagating and rearranged carbocations and the **relative rates** of propagation and rearrangement.

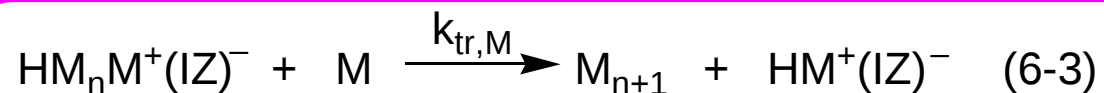
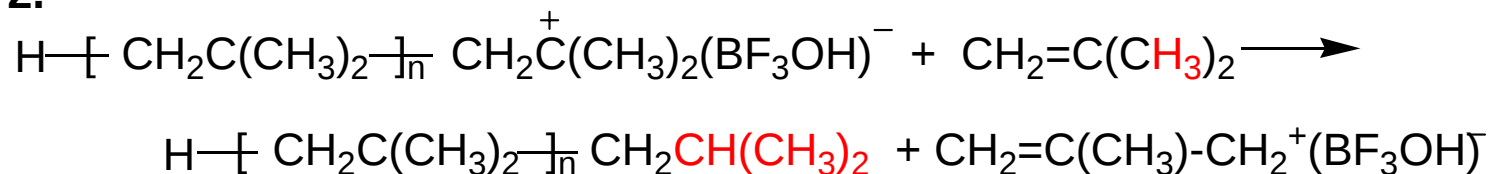
C. Chain Transfer and Termination

□ Chain Transfer to Monomer 向单体链转移

Mode 1.

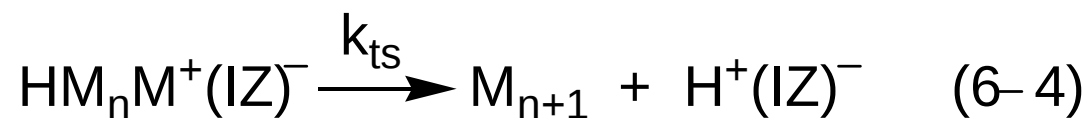
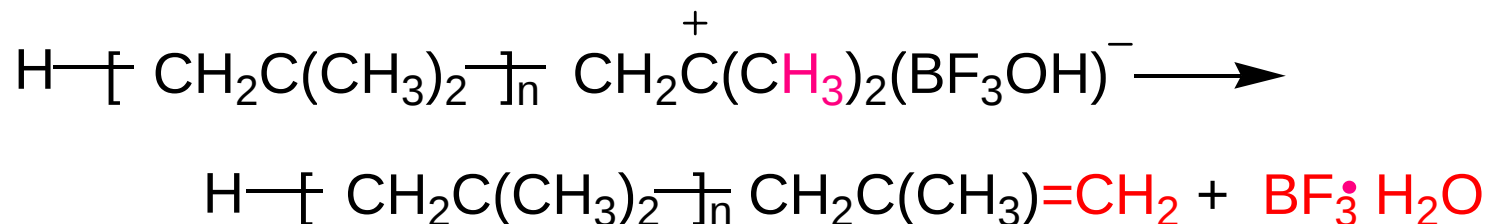


Mode 2.



- 对大多数单体而言，向单体链转移是最重要的导致链中断的反应。
- 动力学链不终止，因为再生了引发能力相当的活性种。
- 向单体的链转移常数： $C_M = k_{\text{tr},\text{M}}/k_p$. Temp. ↓, C_M ↓, MW ↑

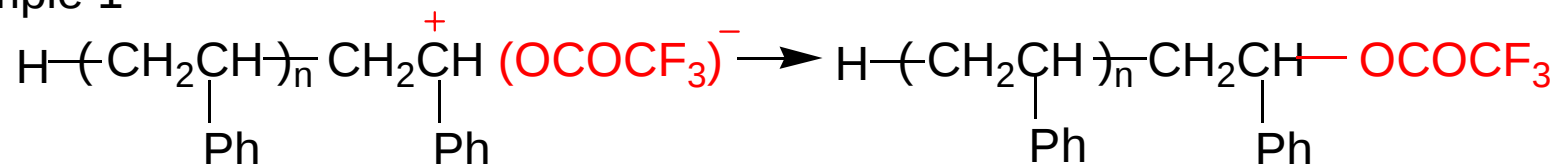
□ Spontaneous Termination 自发终止



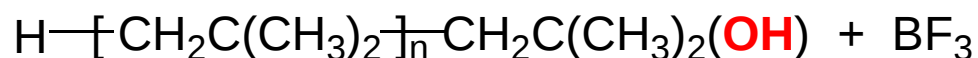
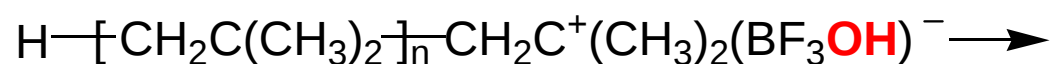
- 自发终止：增长离子对发生重排导致链终止，形成带不饱和端基的聚合物，再生出引发剂-共引发剂络合物。
- 自发终止亦称**向反离子转移**，在动力学上不同于向单体转移：向单体链转移速率对单体浓度有一级依赖关系，而自发终止速率不依赖于单体浓度。
- 向反离子转移类似于向单体转移：动力学链不终止。
- 相比于向单体链转移，自发终止不是主要的终止方式

□ Combination with Counterion 与反离子结合

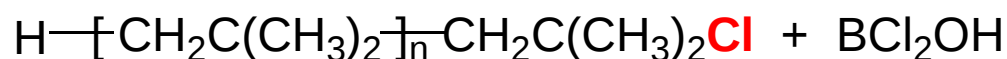
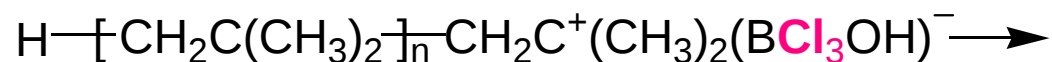
Example 1



Example 2

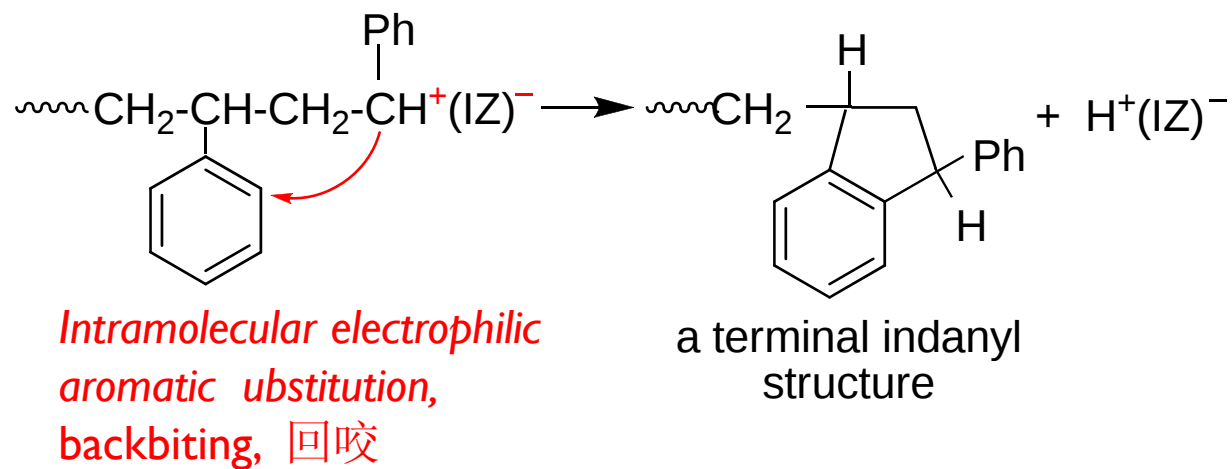


or

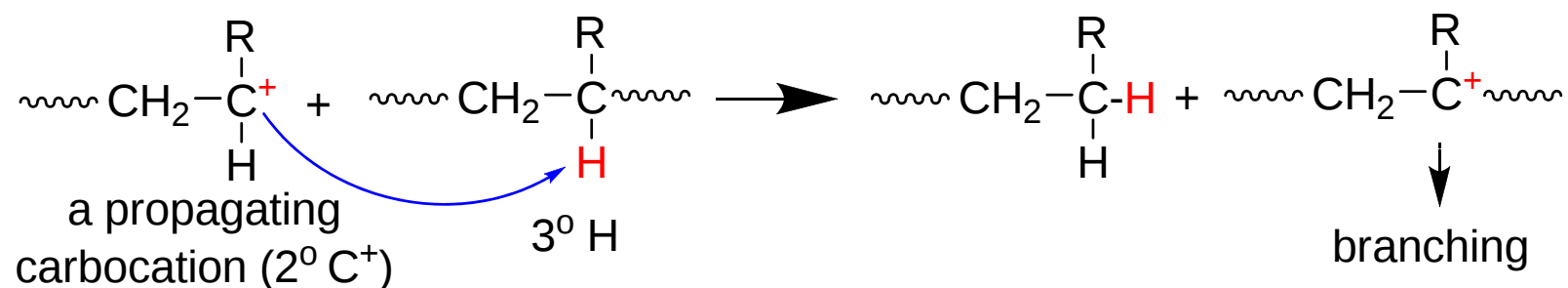


不同于其它终止方式, 与反离子结合通常导致动力学链终止! 因为引发剂-共引发剂络合物的浓度下降!

□ Chain Transfer to Polymer 向聚合物转移

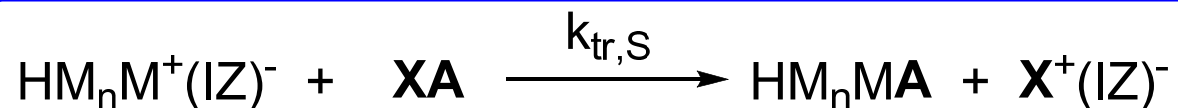


分子间氢负离子向聚合物转移可能是导致 α -烯烃（如：丙烯）聚合时发生短链支化的原因：

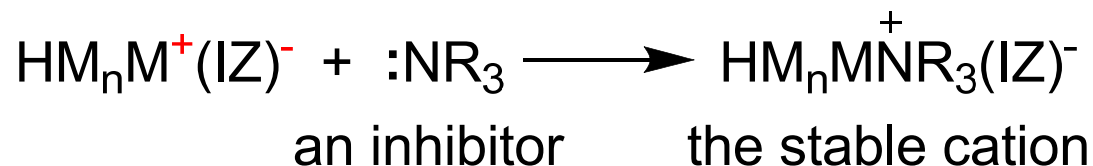


□ Other Transfer and Termination Reactions

链转移剂（溶剂、杂质或有意添加到反应体系中的物质）：增长链向负电荷碎片（A⁻）转移而终止。

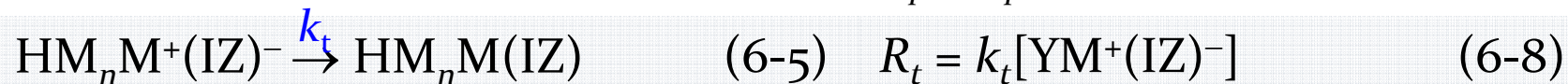
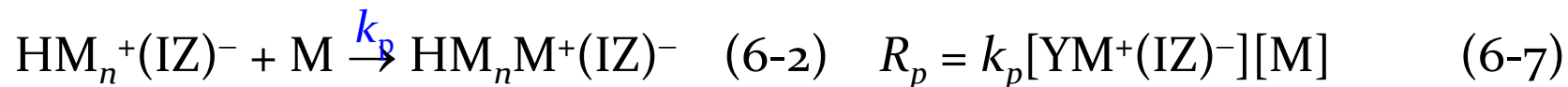
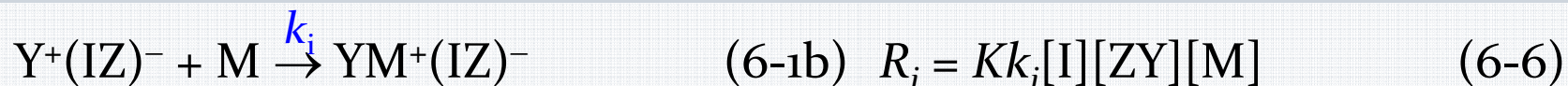
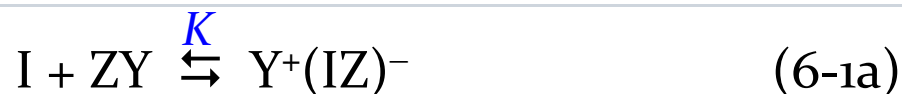


- 尽管链转移剂导致聚合度下降（与其浓度呈正比），但聚合速率未必下降，因为引发剂-共引发剂再生了。
- 链转移剂的浓度足够高时，上述反应将成为主要的终止方式；水、醇、氨和有机胺常用来猝灭阳离子聚合。



6-2b. 聚合动力学

A. 动力学表达式



(增长中心与反离子结合)

$[YM^+(IZ)^-]$ = 增长中心总浓度;

稳态假定: $R_i = R_t$

$$[YM^+(IZ)^-] = Kk_i[I][ZY][M]/k_t \quad (6-9)$$

(6-9)式代入(6-7) 式,
得聚合速率表达式:

$$R_p = \frac{R_i k_p [M]}{k_t} = \frac{K k_i k_p [I][ZY][M]^2}{k_t} \quad (6-10)$$

数均聚合度

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_t} \quad (6-11)$$

讨论:

(i) 除了“增长中心与反离子结合”外，当链终止反应还同时包括“向单体链转移”(Eq.6-3)、“自发终止”(Eq.6-4)和“向链转移剂(S)转移”时，聚合速率表达式(Eq.6-10)仍然适用（假定S的量相对较少而不致于使共引发剂失活）。但是，这些链终止反应使聚合度下降。

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{ts} + R_{tr,M} + R_{tr,S}} \quad (6-12)$$

$$R_{ts} = k_{ts}[YM^+(IZ)^-] \quad (6-13a)$$

$$R_{tr,M} = k_{tr,M}[YM^+(IZ)^-][M] \quad (6-13b)$$

$$R_{tr,S} = k_{tr,S}[YM^+(IZ)^-][S] \quad (6-13c)$$

$$R_p = k_p[YM^+(IZ)^-][M] \quad (6-7)$$

$$R_t = k_t[YM^+(IZ)^-] \quad (6-8)$$

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}$$

$$C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}$$

$$\overline{X}_n = \frac{k_p[M]}{k_t + k_{ts} + k_{tr,M}[M] + k_{tr,S}[S]} \quad (6-14)$$

or

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + \frac{k_{ts}}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (6-15)$$

(ii) 若“向链转移剂(S)转移”终止了动力学链，则导致聚合速率下降！
动力学表达式为：

$$R_p = \frac{Kk_i k_p [I][ZY][M]^2}{k_t + k_{tr,S}[S]} \quad (6-16)$$

(iii) 如果在引发过程中，引发剂-共引发剂络合物的形成反应(Eq.6-1a)是决速步骤，则引发速率不依赖于单体浓度：Eq.6-17。速率表达式(Eqs. 6-10、6-16)将作相应修正 — R_p 与 $[M]$ 成正比。但是聚合度保持不变，仍可用Eq.6-15描述。

$$R_i = k_1 [I][ZY] \quad (6-17)$$

(iv) 在许多阳离子聚合中，对于增长中心浓度 $[YM^+(IZ)^-]$ 的稳态假定并不成立；阳离子聚合速率极快以至于增长中心浓度不能真正达到稳定状态。

B. 动力学参数

□ 实验方法：阳离子聚合反应各种速率常数(k_i , k_p , k_t , k_{ts} , k_{tr})的测定并非易事，因为反应并非在稳态条件下进行，增长物种的浓度也很难确定。

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

$\bar{X}_n$ do not depend on either steady-state reaction conditions or a knowledge of $[YM^+(IZ)^-]$

Experiments with varying $[M]$ in the absence of **S**

a linear plot of $\frac{1}{\bar{X}_n}$ vs $\frac{1}{[M]}$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{k_t}{k_p} + \frac{k_{ts}}{k_p} \right) \times \frac{1}{[M]} + C_M$$

the slope *intercept*

End-group analysis

$$\left. \begin{array}{c} C_M \\ (k_t/k_p + k_{ts}/k_p) \end{array} \right\} \rightarrow$$

$$\frac{k_t}{k_p} \\ \frac{k_{ts}}{k_p}$$

k_p ? the propagating species concentration?

a) short-stopping
b) rapid-scan spectroscopy

the individual rate constants

□ 速率常数的比较

Table 1. Kinetic parameters in styrene polymerization

Parameter	Value	
[styrene]	0.27–0.40 mol/L	Initiator: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ Solvent: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 20°C
$[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]$	$3.8 - 7.1 \times 10^{-3}$ mol/L	
k_i	10–23 Liters/mol-sec	
K_d	4.2×10^{-7} mol/L	k_p^+ : free-ion propagation rate constant
k_p^+	1.2×10^6 Liters/mol-sec	
$k_p^\pm$	1.2×10^5 Liters/mol-sec	$k_p^\pm$: Ion-pair propagation rate constant
k_{ts}	170 – 280 sec ⁻¹	
k_t	< 0.01 k_{ts}	
$k_{tr, M}$	1 ~ 4 × 10³ Liters/mol-sec	

1. 一般而言, k_p^+ 和 $k_p^\pm$ 的值不会超过1个数量级.
2. $k_{tr, M} > k_{ts}$; $k_t \ll k_{ts}$

Table 2. Propagation rate constants

Monomer	Initiator	Sol.	Temp/°C	$k_p \times 10^{-4}$ (L/mol-sec)
Isobutylene	Radiation	Bulk	0	15 000
<i>p</i> -Methoxystyrene	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$	CH_2Cl_2	10	36
Styrene	Radiation	Bulk	15	350
<i>i</i> -Propyl vinyl ether	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$	CH_2Cl_2	0	1.1

Why cationic polymerization are generally faster than radical polymerization?

Cationic polymerization **vs** radical polymerization:

- k_p (cationic) $\sim / > k_p$ (radical), k_t (catioic) $<< k_t$ (radical)
- R_p (cationic) $\propto k_p/k_t$, R_p (radical) $\propto k_p/k_t^{1/2}$ (radical) ($1 \sim 10^{-2}$), 对于不同单体, 前者的比率比后者的比率最高可高出 **4** 个数量级!
- $[\text{P}^+]_{\text{(cationic)}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{P}^\bullet]_{\text{(radical)}} = 10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$

Table 3. Monomer chain-transfer constants C_M

Styrene				Isobutylene in CH_2Cl_2		
Initiator	Sol.	T/°C	$C_M \times 10^2$	Initiator-coinitiator	T/°C	$C_M \times 10^4$
SnCl_4	C_6H_6	30	1.9	$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$	-20	21.2
SnCl_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	-63	0.51		-78	1.52
TiCl_4	C_6H_6	30	2.0	$\text{TiCl}_4\text{-Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	-20	26.9
TiCl_4	CH_2Cl_2	-60	0.04		-78	2.44
BF_3	C_6H_6	30	0.82	$\text{SnCl}_4\text{-Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	-20	60
BF_3	CH_2Cl_2	-50	0.057		-78	5.7
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	CH_2Cl_2	20	1.5	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	-25	15.5
					-50	3.9

- 苯乙烯的单体链转移常数 (C_M) 通常比异丁烯的 C_M 值大1~2个数量级, 这与异丁烯较大的链增长活性相一致。
- 一般说来, 具有较大 k_p 的单体, C_M 较小。 $C_M = 10^{-1} \sim 10^{-2}$, 比自由基聚合的大2~3数量级。 自由基聚合: $C_M = 10^{-3} \sim 10^{-5}$
- 单体聚合活性次序: 乙烯基醚 > 异丁烯 > 苯乙烯 > 异戊烯

Table 4. Chain-transfer constants for some compounds (C_S) in styrene polymerization

Initiator or Coinitiator	Solvent	Temp/°C	Transfer agent	$C_S \times 10^2$
SnCl_4	C_6H_6	30	C_6H_6	0.22
H_2SO_4	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	25	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_6$	4.5
SnCl_4	C_6H_6	30	CH_3OH	312
SnCl_4	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	30	CH_3OH	90
SnCl_4	$\text{CCl}_4/\text{PhNO}_2$	0	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	162
SnCl_4	C_6H_6	30	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	960
BF_3	C_6H_6	30	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	144

- 含有易解离的负电荷碎片（如甲醇中的 CH_3O^- ）或易被烷基化的（如： $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ）的链转移剂，其链转移常数较大。
- 随引发剂、共引发剂或溶剂种类的改变，同一链转移剂的链转移常数 C_S 变化很大。

阳离子聚合机理特点：快引发、快增长、易转移、难终止

6-2c. 影响阳离子聚合的因素

□ 溶剂效应

Table 5. Effect of solvent on cationic polymerization of *p*-methoxystyrene by I_2 at 30°C

Solvent	k_p^{app} (Liters/mole-sec)
CH_2Cl_2 ($\epsilon = 9.08$)	17
CH_2Cl_2/CCl_4 (3:1)	1.8
CH_2Cl_2/CCl_4 (1:1)	0.31
CCl_4 ($\epsilon = 2.24$)	0.12



k_p^{app} : 表观增长速率常数

The k_p^{app} increases by more than 2 orders of magnitude in going CCl_4 ($\epsilon = 2.24$) to CH_2Cl_2 ($\epsilon = 9.08$).

- 溶剂极性影响自由离子和离子对之间的平衡；
- 溶剂能改变不同增长物种的增长速率常数，从而影响聚合速率和聚合度。

□ 反离子效应

Table 6. Cationic polymerization of styrene in $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ at 25°C

Initiator	I_2	$\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$	HClO_4
Counterion	I_3^-	$[\text{SnCl}_4(\text{OH})]^-$	ClO_4^-
k_p^{app} , Liters/mole-sec	0.003	0.42	1.70

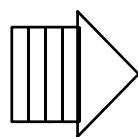
☞ 试图用上表数据说明反离子对增长速率的影响并不合适，因为表观增长速率常数实际上综合了不同增长物种（离子对、自由离子）及其浓度对速率常数的贡献。应该用 k_p^+ 才具有说服力。

☞ 有数据表明：反离子几乎不会影响离子对的反应活性，因为阳离子聚合中的离子对是疏松离子对；显然，反离子更不会对自由离子的反应活性产生影响。在共价型（增长）物种容易形成的聚合体系中可观察到反离子效应。

□ 温度效应

$$R_p = \frac{R_i k_p [M]}{k_t} = \frac{K k_i k_p [I][ZY][M]^2}{k_t}$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t}$$



$$E_R = E_i + E_p - E_t$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_t$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

阳离子聚合是放热过程，因为这个反应涉及 π -键到 σ -键的转变。对特定的单体而言，不论引发方式如何，聚合热是相同的。

➤ 聚合速率综合活化能： $E_R = -20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$

注意：负的 E_R 并非意味着达到过渡态只需负的活化能。任何基元反应的活化能都为正值。 E_R 值为负只表明 $E_t > (E_i + E_p)$ 。Temp. $\uparrow$ $E_t \uparrow$ $R_p \downarrow$

➤ 聚合度综合活化能： $E_{\bar{X}_n} = -12.5 \sim -29 \text{ kJ/mol}$

聚合度综合活化能总是负值，因为不论链终止方式如何， E_t 或 E_{tr} 通常大于 E_p 。提高温度更有利于加快终止或链转移速率，因此，Temp. $\uparrow$ $\bar{X}_n \downarrow$

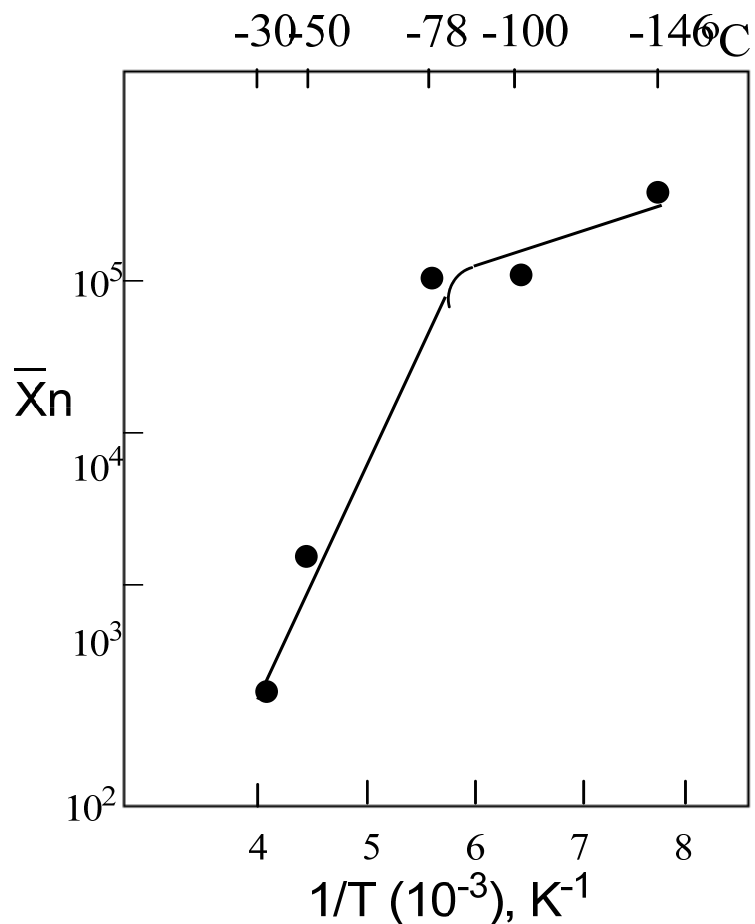


Fig.3 Temperature dependence of $\bar{X}_n$ for the polymerization of isobutylene initiated with aluminum chloride (AlCl_3)

解 释:

➤ 在 -100°C 左右斜率发生明显改变，对应于 $E_{x_n} = -23.4$ 变为 -3.1 kJ/ mole 。表明随温度变化，链终止方式由向单体链转移（低于 -100°C ）→向溶剂转移（高于 -100°C ）。

➤ 这种 E_{x_n} 转变也可（至少部份）归因于温度对不同类型增长物种相对比例的影响所致。

6-2d. 阳离子聚合的工业应用 Commercial applications of cationic polymerization

□ 聚异丁烯 Polyisobutylene Products

异丁烯的均聚及共聚生产各种各样的聚异丁烯产品是阳离子聚合最重要的应用。分子量主要通过选择聚合温度来控制。

Polybutenes

A copolymer containing ~80% isobutylene and 20% other butenes (mainly 1-butene)

$M_n < 3000$.

Adhesive, cosmetic, sealants, lubricants, plasticizers additives for motor oils, etc.



Lube & Fuel Additives



Low MW polyisobutylenes

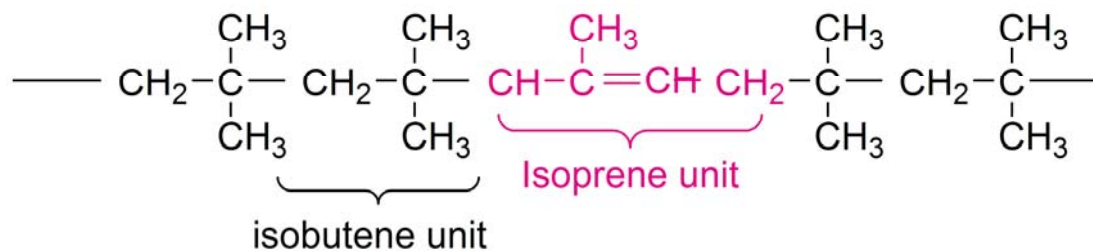
M_v $5 \sim 10 \times 10^4$: sealant, caulking

High MW polyisobutylenes

$M_v > 10^5$: uncured (uncrosslinked) rubber products, impact modifiers of thermoplastics.

Butyl rubber (BR):

A copolymer of **isobutylene** with small amounts of **isoprene** produced by $AlCl_3$ initiated polymerization.



- **Sporting equipment** for the bladders in basketballs, footballs, soccer balls and other inflatable balls to provide a tough, airtight inner compartment.
- **Roof Repair**
- **Gas masks & chemical agent protection**

6.3 烯类单体的阴离子聚合

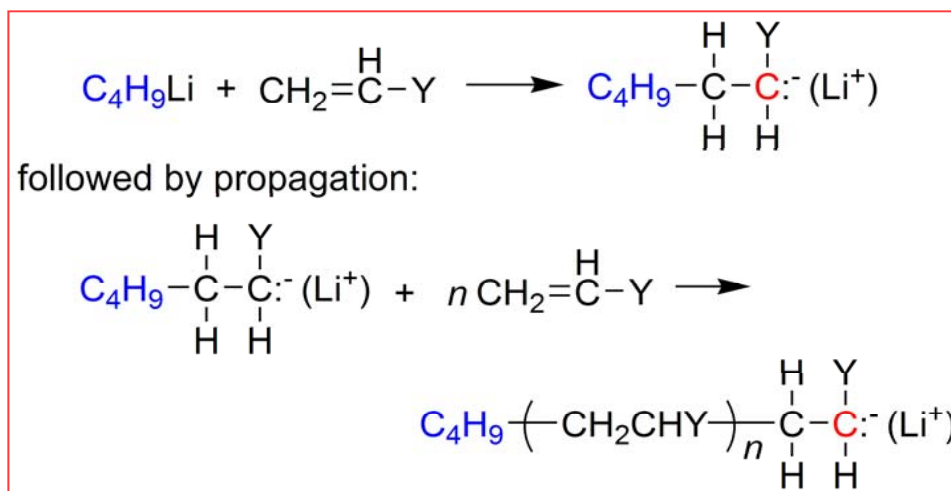
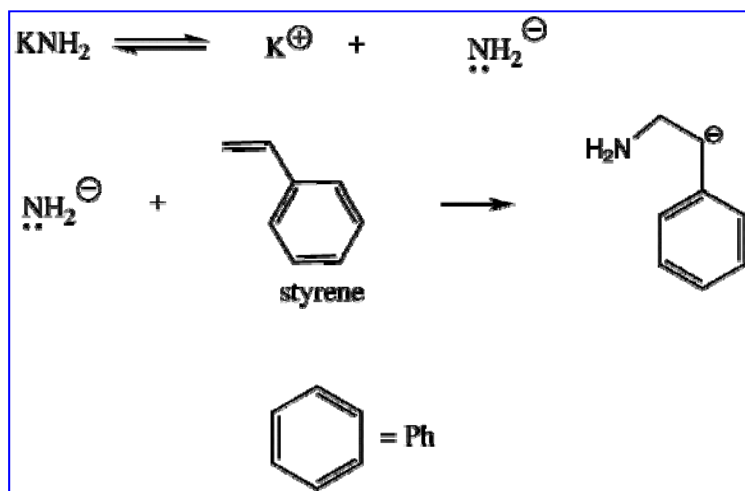
概 述:

- 如同阳离子聚合体系，在阴离子聚合中增长物种是阴离子对（**anionic ion pair**）和自由阴离子（**free ions**），两者的相对浓度依赖于反应介质。
- 与阳离子聚合不同，在阴离子聚合中离子对和自由阴离子的活性差异很大。
- 尽管阴离子聚合通常在低温下快速进行，但很少像阳离子聚合那样对温度敏感；绝大多数阴离子聚合反应具有正的活化能，可在常温或略高于常温下进行。
- 溶剂：**脂肪族和芳香族烃、醚**。卤代溶剂、极性溶剂（酯和酮）不能作为溶剂。
- 许多阴离子聚合属于活性聚合（**living polymerizations**）。

6-3a 引发和增长

□ 亲核性引发剂 *Nucleophilic Initiators*

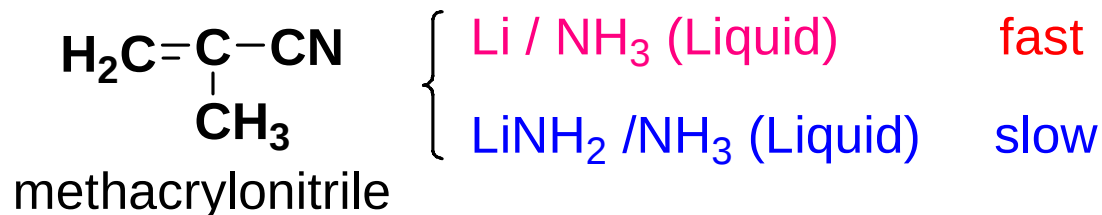
亲核试剂 (**B:**, **B:⁻**) NaNH₂、LiN(C₂H₅)₂、醇盐 (Alkoxide)、氢氧化物、氰化物 (Cyanides)、膦、胺、*n*-C₄H₉Li、PhMgBr 等。



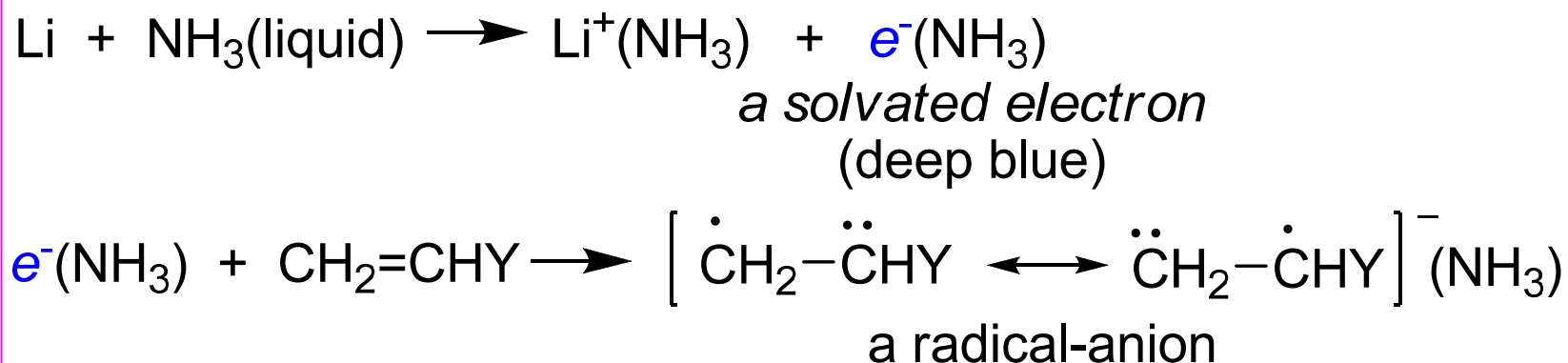
➤ 烷基锂 (**Alkyl lithium**) 可能是最为有用的引发剂，因其在烃类溶剂中具有良好的溶解性。

□ 电子转移引发 *Electron Transfer Initiation*

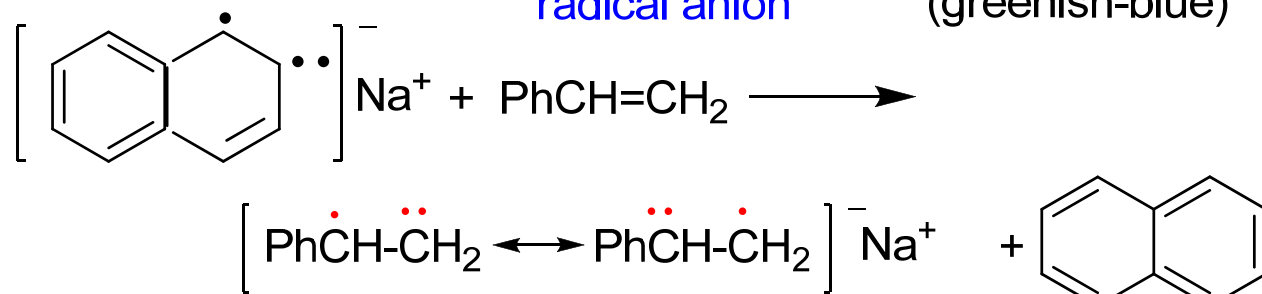
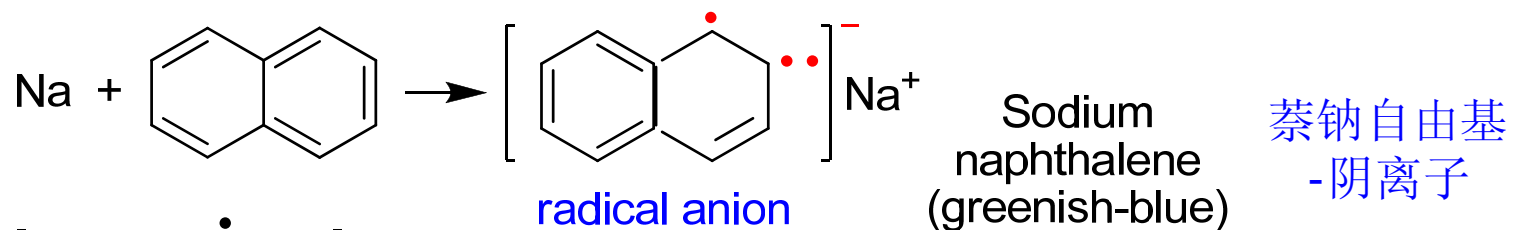
Overberger (1959):



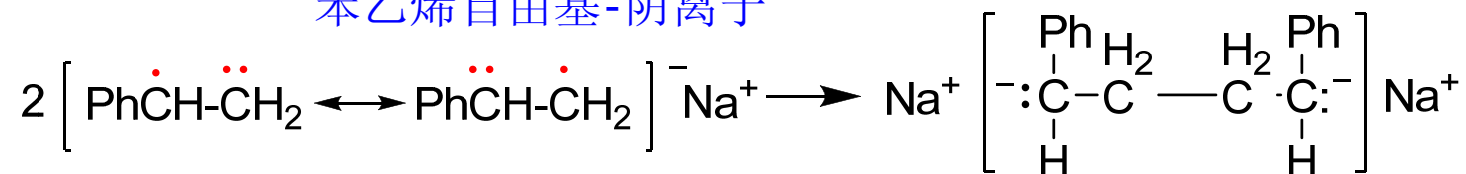
Mechanism:



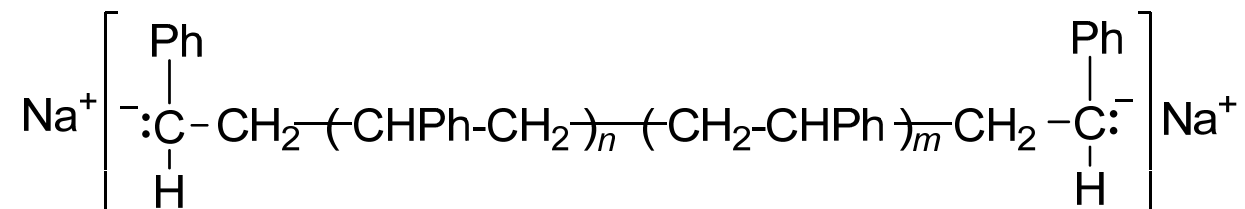
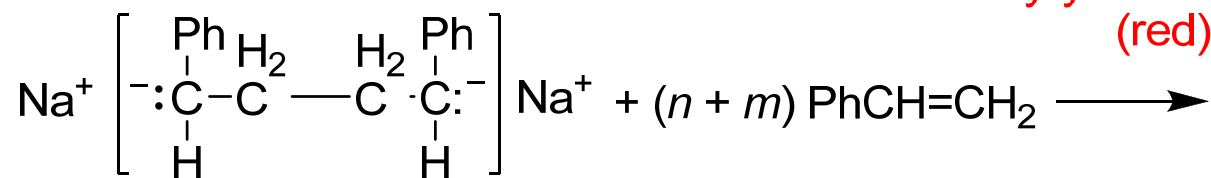
电子转移引发也可发生在非均相聚合中，引发过程包括碱金属在单体中分散、由金属向单体单电子转移、单体自由基-阴离子的二聚形成增长中心——双阴离子。

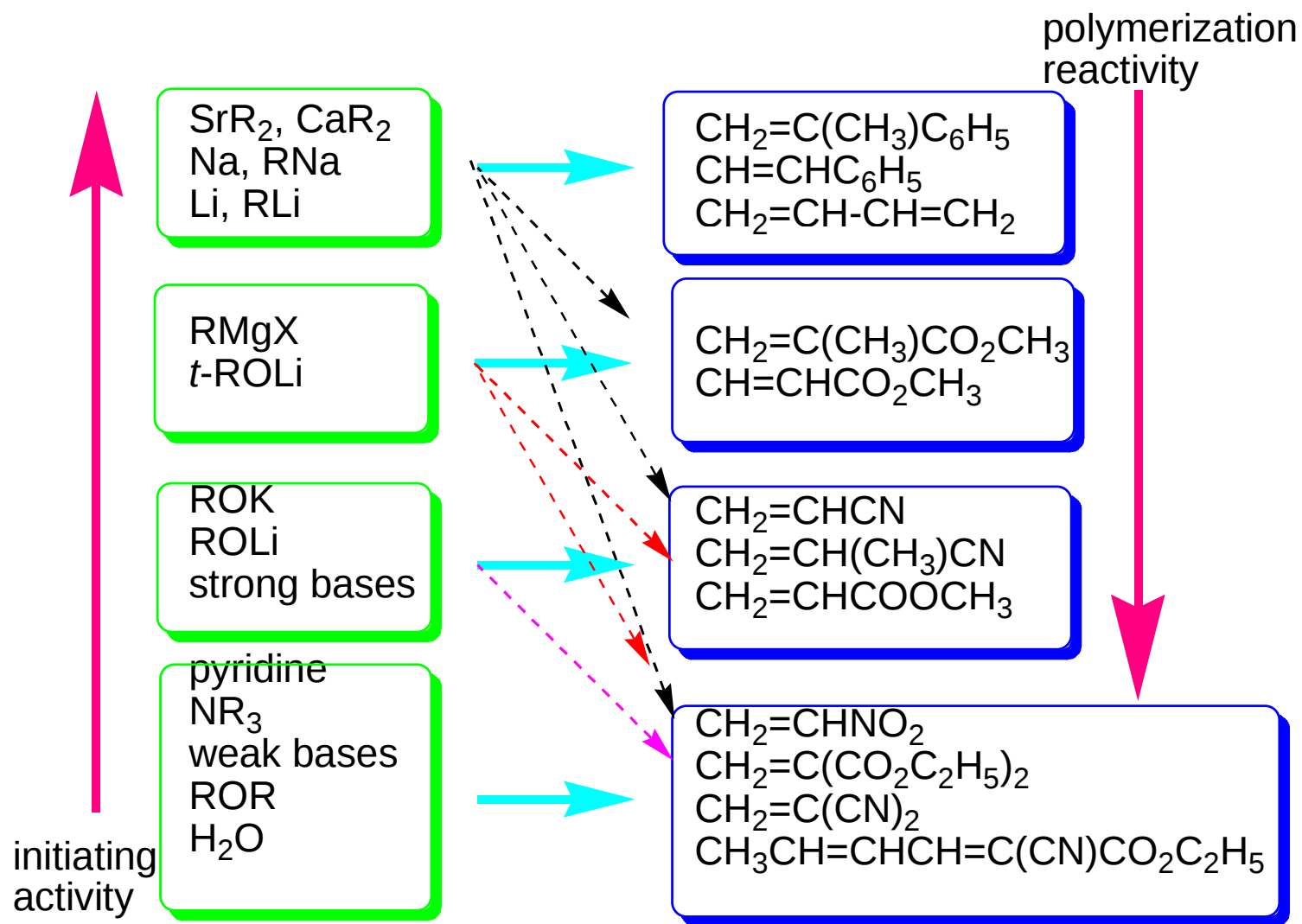


苯乙烯自由基-阴离子



styryl dicarbanion (red) 苯乙烯双阴离子





The initiator required to polymerize a monomer depends on the reactivity of the monomer toward nucleophilic attack.

6-3b 终止反应

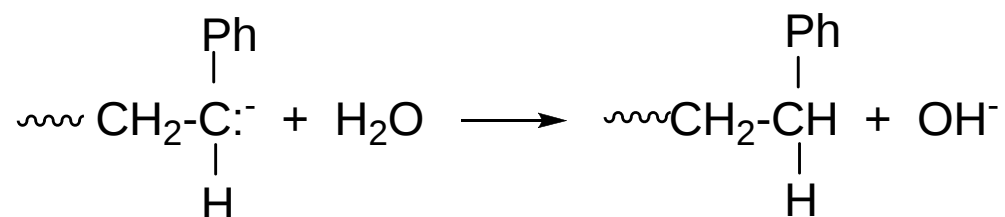
□ 无终止的聚合反应

- 不存在阴离子与金属反离子结合所导致的终止反应——**不同于阳离子聚合**
- 在聚合过程中，阴离子增长中心未遭受破坏，因为来自溶剂的质子或其它带正电物种的转移不易发生。

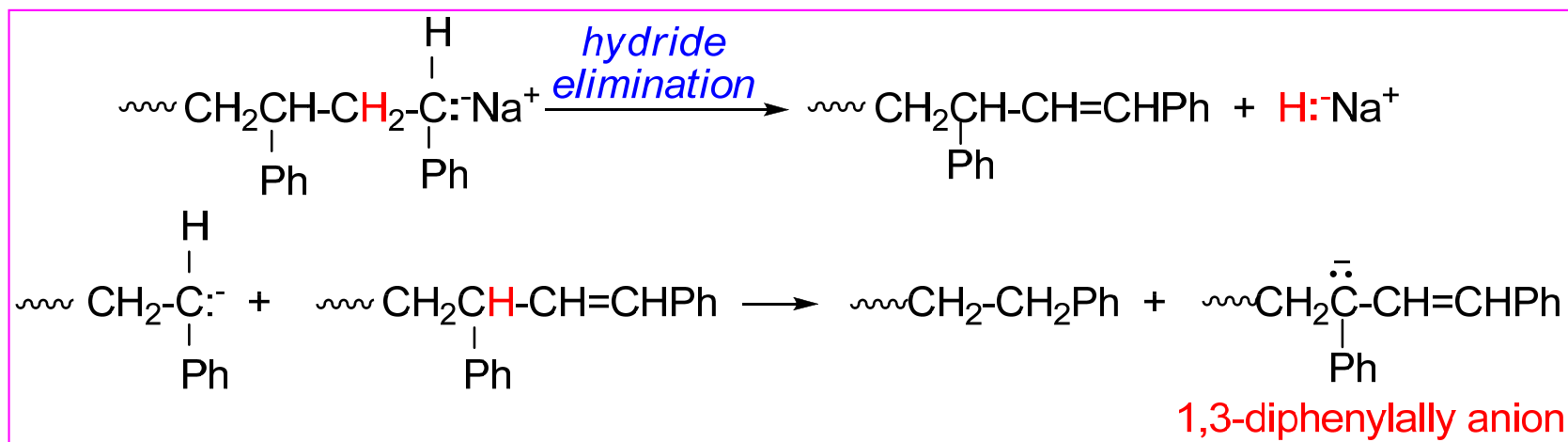
活性阴离子聚合的无终止特征：

- 1) 在整个聚合过程中，增长中心（碳负离子）特有的颜色保持不变，即使单体转化率达到100%其颜色也不会消失或改变；
- 2) 达到100%的转化率后，补加相同的单体或不同单体，进一步的聚合仍可定量进行，分子量进一步提高。

□ 杂质或链转移剂终止

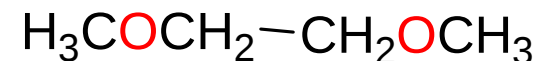
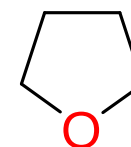


□ 自发终止



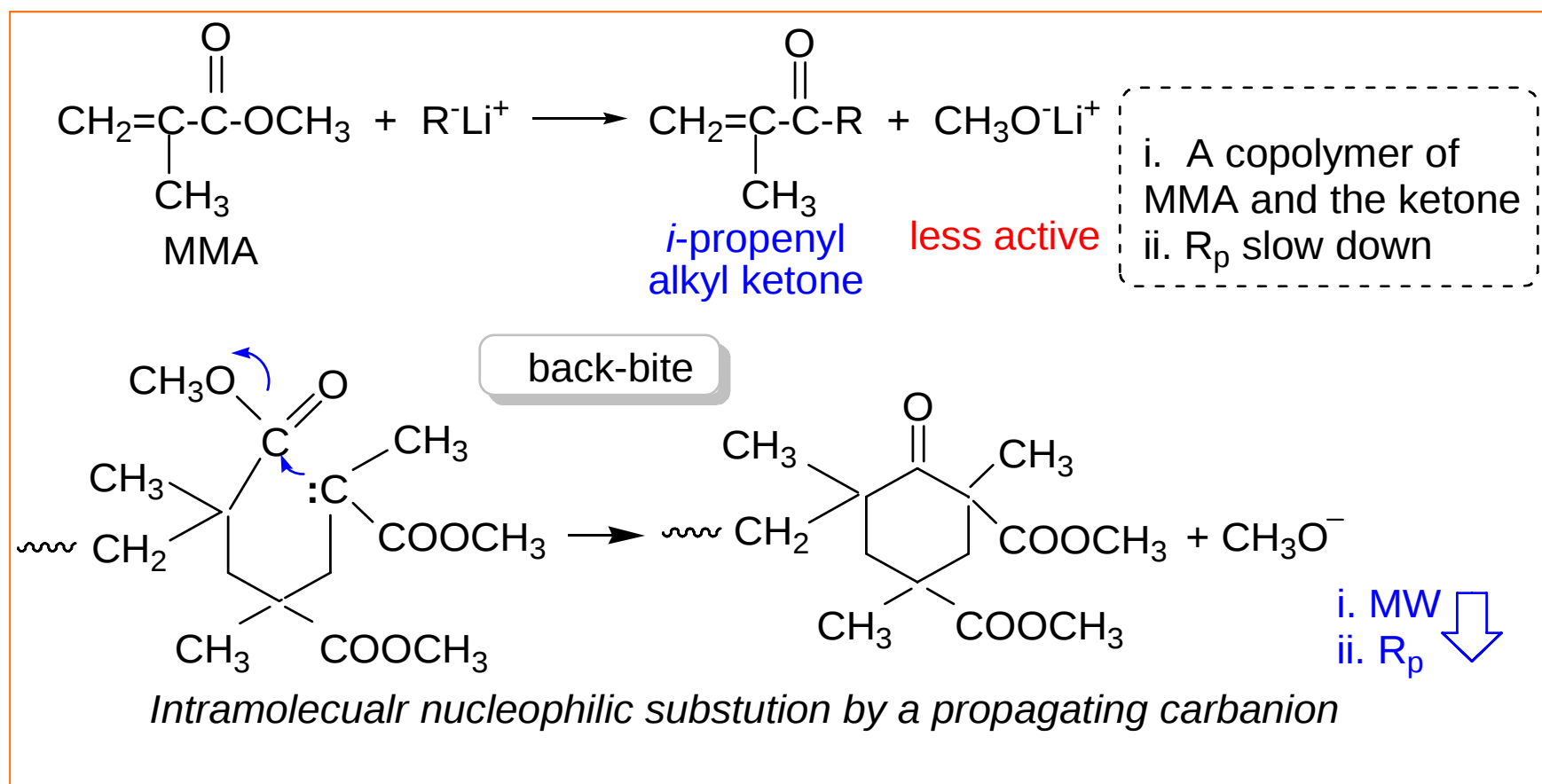
➤ 聚苯乙烯阴离子在活性阴离子体系中最稳定，在烃类溶剂中可存活数周。在极性溶剂（如 THF、1,2-dimethoxyethane），聚苯乙烯阴离子的稳定性明显下降。终止反应很可能包括对 α -H 的夺取和/或对 C—O 键的进攻。

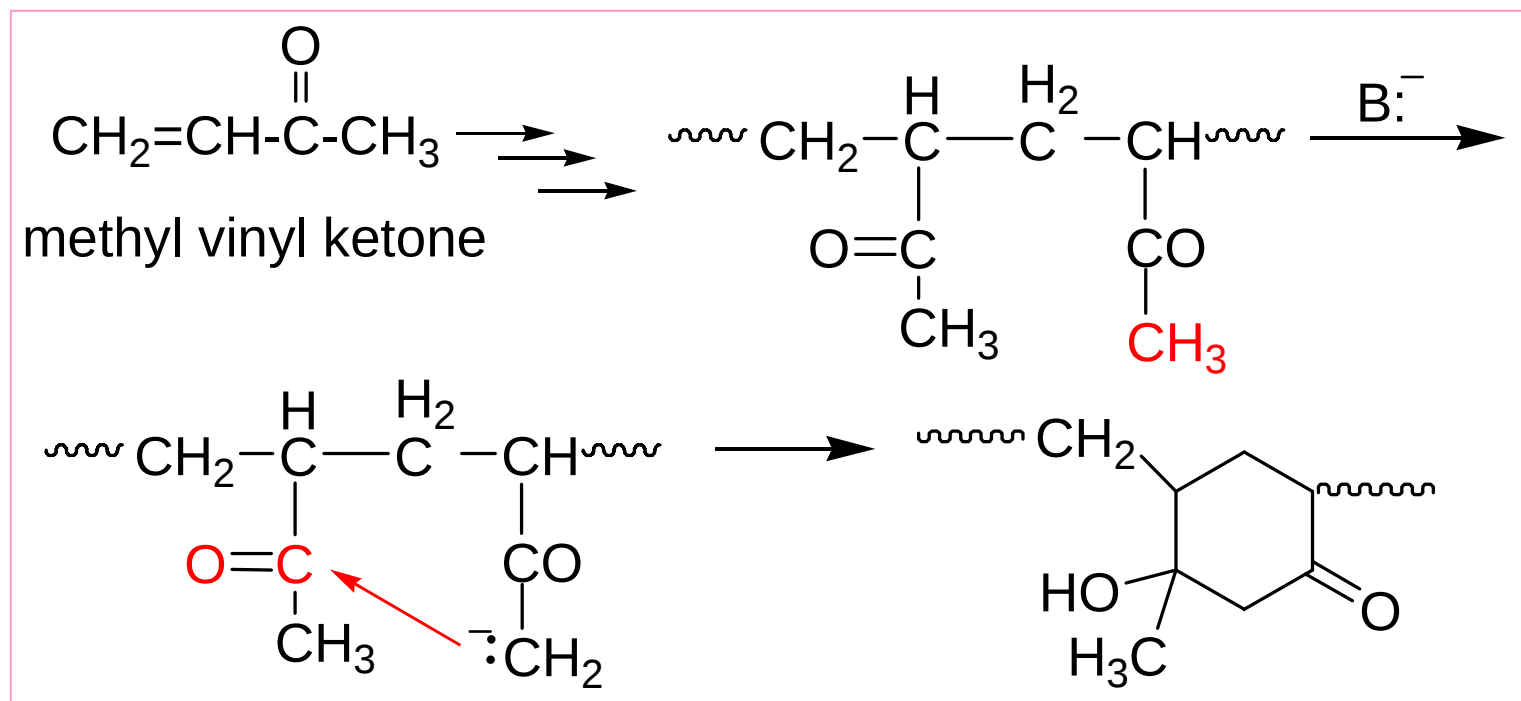
➤ 丁二烯和异戊二烯聚合物的活性中心消亡速度比聚苯乙烯阴离子快得多。



□ 极性单体的终止反应

极性单体含有易遭受亲核进攻的基团，各种终止反应和副反应与引发和链增长竞争，最终导致聚合物的链结构相当复杂。





类似地，丙烯腈聚合反应也非常复杂：引发剂对单体的加成和/或增长链对氰基的加成亲核。

6-3c 活性阴离子聚合动力学

□ 聚合速率

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p^{\text{app}} [M^-][M] \quad (6-17)$$

$[M^-] = [I]$  $[M^-]$ is the total concentration of all types of living anionic propagating centers (free ions and ion pairs).

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I] t \quad (6-18)$$

聚合机理特征：
快引发、
慢增长、
无终止、
无链转移

- i. Eq.6-17 适用于引发速率比增长速率快的情形。这个条件在极性溶剂中进行的聚合反应能满足。
- ii. 改进的膨胀计测定技术：将毛细管内的反应物流入含有终止剂的溶剂中来终止聚合反应，通过定量分析被淬灭的反应混合物（聚合物或未反应单体）来获得转化率、 R_p 和 k_p^{app} （表观增长速率常数）

iii. 相比于自由基聚合，阴离子聚合反应速率要快得多！

自由基聚合与阴离子聚合的比较

Radical polymerization

$$R_p = k_p[M\cdot][M]$$

In hydrocarbon solvent: $k_p^{\text{app}} = 1/10 \sim 1/100 k_p$

In ether solvent: $k_p^{\text{app}} = 10 \sim 100 k_p$

$[M\cdot] = 10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ $[M^-] = 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$

造成聚合速率差异的主要原因：

1、阴离子聚合缺乏终止反应；2、增长活性种浓度差别很大

□ 聚合度

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-] / n} = \frac{n([M]_0 - [M])}{[I]} \quad (6-19)$$

$n = 2$ or 1 depending on
the mode of initiation

对于活性聚合，数均聚合度为消耗的单体浓度与活性端基浓度之比。

假定通常的情形：所有的引发剂全部转变为增长活性阴离子中心。

➤ 分子量分布 Molecular-Weight Distribution (MWD)

对于快速引发、高效混合的活性阴离子聚合体系（不存在降解、终止和链转移），聚合物分子量分布将符合Poisson分布：

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n}{(\bar{X}_n + 1)^2} \doteq 1 + \frac{1}{\bar{X}_n} \quad (6-20)$$

□ 反应介质的影响

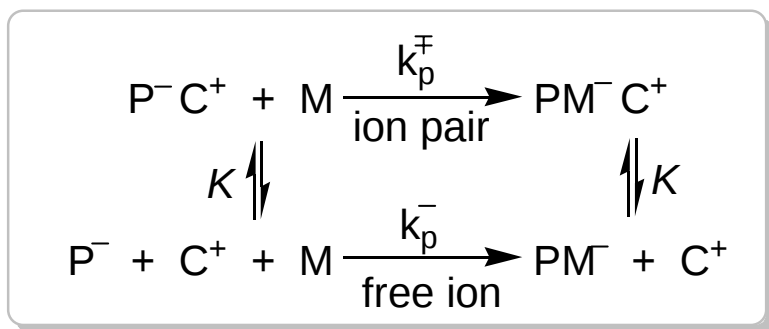
Table 7. Effect of solvent on anionic polymerization of styrene*

Solvent	Dielectric constant (ϵ)	k_p^{app} (liters/mole-sec)
Benzene	2.2	2
Dioxane	2.2	5
Tetrahydrofuran	7.6	550
1,2-dimethoxyethane	5.5	3 800
*initiator: Sodium naphthalene (3×10^{-3} mole/L), 25°C		

- 溶剂的极性和溶剂化能力越强，聚合速率越快；
- 表观速率常数 k_p^{app} 随反应介质溶剂化能力的提高，其主要原因是自由阴离子比例的提高。

阴离子聚合增长速率和聚合速率极大地依赖于：溶剂和反离子的性质！而反离子效应在相当大程度上需通过溶剂性质的变化显现出来。

A. 自由离子增长速率常数和离子对增长速率常数



$$K = \frac{[P^-][C^+]}{[P^- C^+]} \quad (6-23)$$

For the case where
 $[P^-] = [C^+]$

$$[P^-] = (K[P^- C^+])^{1/2} \quad (6-24)$$

$K (\sim 10^{-7})$ under most conditions

$$[P^- C^+] \doteq [M^-]$$

(离子对浓度接近活性链总浓度)

$$R_p = k_p^- [P^-][M] + k_p^+ [P^- C^+][M] \quad R_p = -d[M]/dt = k_p^{app} [M^-][M] \quad (6-21) \quad (6-17)$$

$$k_p^{app} = \frac{k_p^- [P^-] + k_p^+ [P^- C^+]}{[M^-]} \quad (6-22)$$

$$\begin{aligned}
 [P^-] &= (K[M^-])^{1/2} \quad (6-25a) \\
 \therefore [P^- C^+] &= [M^-] - (K[M^-])^{1/2} \quad (6-25b)
 \end{aligned}$$

$$k_p^{app} = k_p^+ + \frac{(k_p^- - k_p^+) K^{1/2}}{[M^-]^{1/2}} \quad (6-26)$$

◆ 当聚合反应体系中存在过量反离子时（过量的反离子通过添加易解离的盐 CZ 来提供，如：加入NaBPh₄可提供过量的Na⁺），自由阴离子的浓度将受到抑制（同离子效应）：

$$[P^-] = K[M^-]/[C^+] \quad (\text{参见式6-23, 且}[P^-C^+] \approx [M^-])$$

因为外加盐容易解离，而离子对解离倾向很小，则反离子浓度非常接近外加盐的浓度 [CZ]：

$$[C^+] \approx [CZ]$$

则：自由阴离子的浓度： $[P^-] = K[M^-]/[CZ]$

离子对的浓度： $[P^-C^+] = [M^-] - K[M^-]/[CZ]$

将上两式代入Eq.6-22，得到在外加盐条件下的表观增长速率常数：

$$k_p^{\text{app}} = k_p^{\bar{+}} + \frac{(\bar{k}_p - k_p^{\bar{+}})K}{[CZ]} \quad (6-27)$$

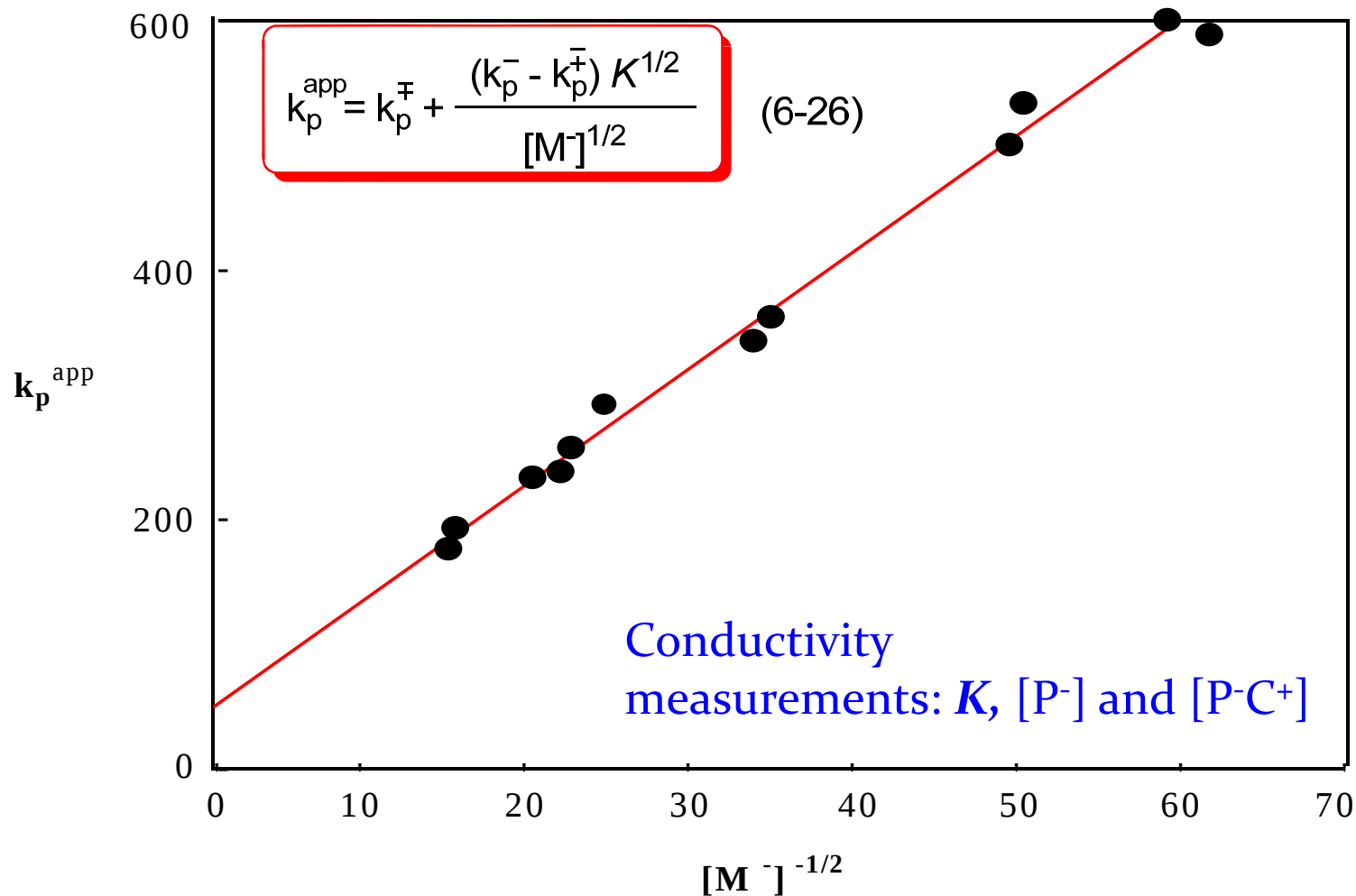


Fig.4 Polymerization of styrene by sodium naphthalene in 3-methyltetrahydrofuran at 20°C.

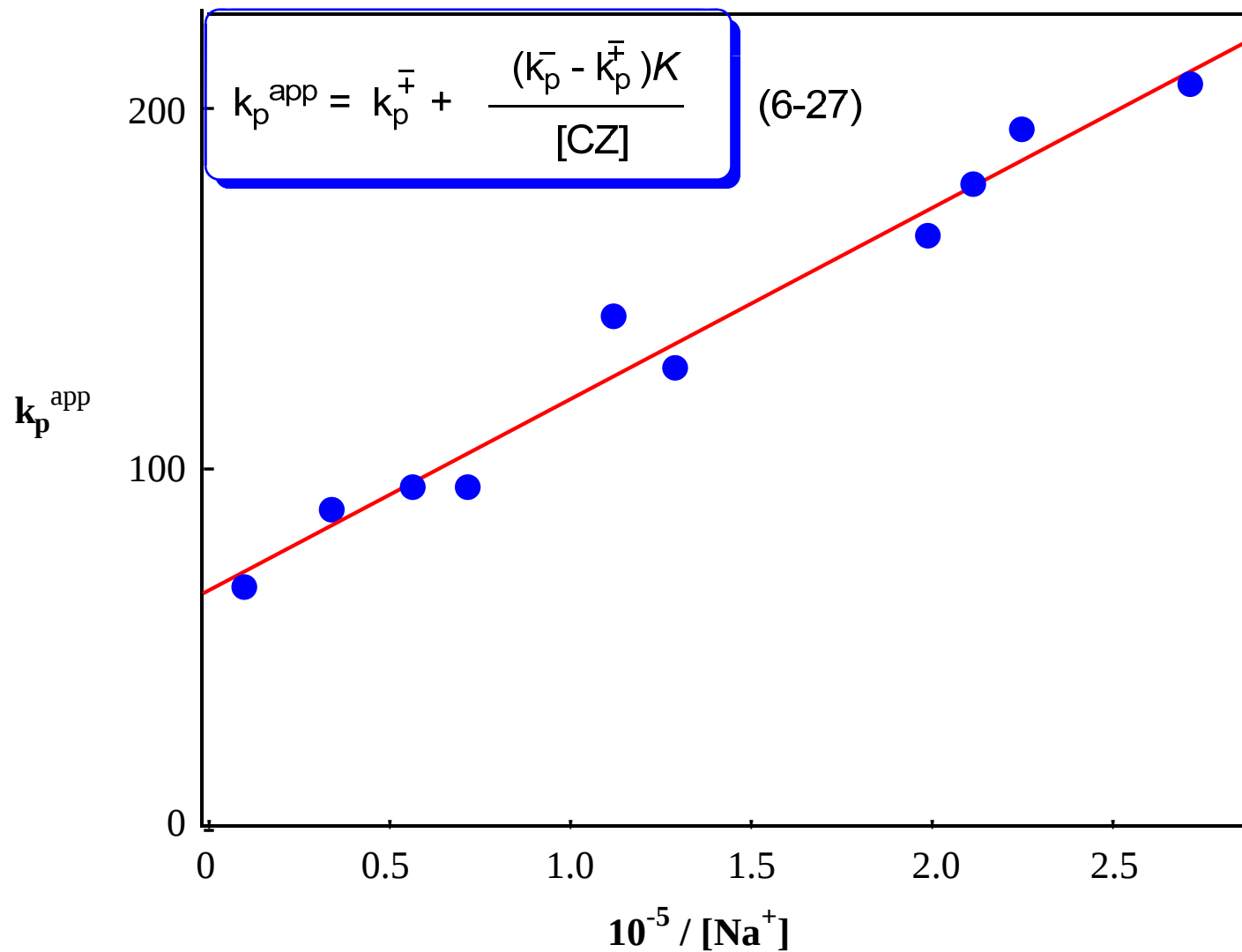


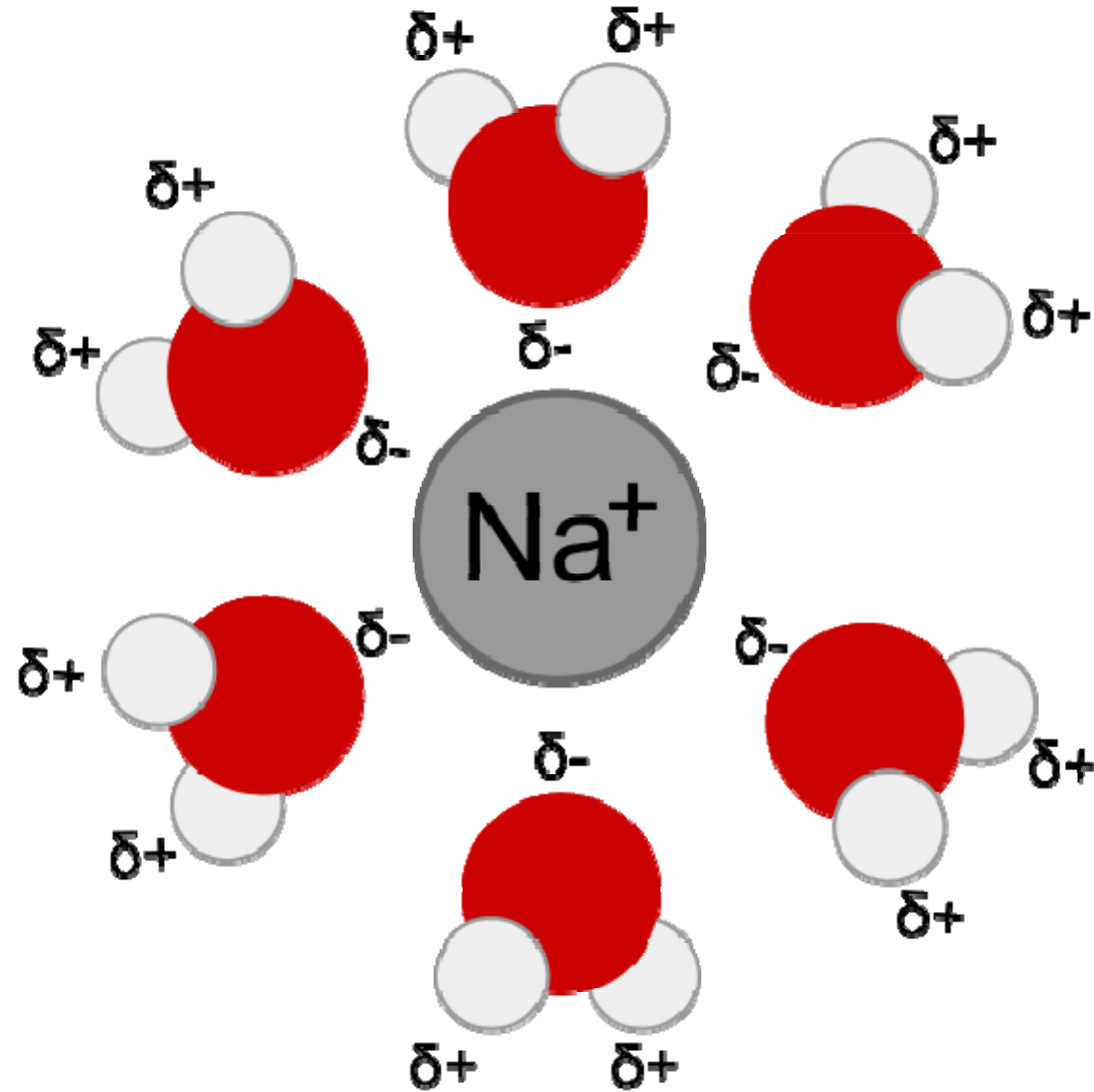
Fig.5 Polymerization of styrene by sodium naphthalene in 3-methyltetrahydrofuran at 20°C in the presence of NaBPh₄.

B. 阴离子聚合反应活性

Table 8. Effect of Counterion on Anionic Polymerization of St.(25°C)

Counterion	Polymerization in THF			$k_p^\pm$ for Dioxane
	$k_p^\pm$	$K \times 10^7$	k_p^-	
Li ⁺	160	2.2	6.5×10^4 (L/mol.s)	0.94
Na ⁺	80	1.5		3.4
K ⁺	60-80	0.8		19.8
Rb ⁺	50-80	0.1		21.5
Cs ⁺	22	0.02		24.5

- 1) $k_p^- \gg k_p^\pm$: 自由离子的反应活性比离子对大 $10^2 \sim 10^3$; k_p^- 与反离子无关。
- 2) K 值变化趋势与反离子的溶剂化程度一致。 K 值变化会显著影响高活性自由离子的浓度, 从而影响总的聚合速率; 离子对的反应活性也与 K 值变化趋势一致: Li > Cs, 这是因为溶剂分隔离子对所占分数随反离子溶剂化程度的提高而提高。
- 3) 对于二氧六环体系, 得不到 K 和 k_p^- 数据。 $(k_p^\pm)_{\text{Dioxane}} < (k_p^\pm)_{\text{THF}}$ (Cs除外), 变化趋势与 THF 体系相反。在二氧六环中, 较活泼的溶剂分隔离子对所占分数较小; 较高活性的离子对是那些与反离子 (半径大) 作用弱的离子对。



A sodium ion solvated by water molecules.

C. 温度的影响

➤ 活性阴离子聚合增长反应综合活化能 (E_R): 正值、较小

苯乙烯-萘钠体系: $E_R = 37.6$ kJ/mol (dioxane); 4.2 kJ/mol (THF)

聚合速率随温度提高而增大, 但不是很敏感

➤ 温度对增长反应速率的影响比较复杂: Temp.↑, k_p^- ↑, $k_p^\pm$ ↑; 但是 K ↓, $[P^-]$ ↓.

D. 溶剂分离子对和紧密离子对的反应活性

Table 9. Propagation of polystyryl sodium in THF at 20°C

k_p^-	1.3×10^5 liters/mole-sec
k_c	24 liters/mole-sec
k_s	5.5×10^4 liters/mole-sec
<i>Eur. Polym. J.</i> 11, 119(1975)	

◆ 离子对增长速率 $k_p^\pm$ 由两部分构成: 紧密离子对 (k_c) 和溶剂分离子对 (k_s)。溶剂分离子对的活性约为自由离子活性的一半。这表明溶剂分离子对与自由离子所处环境类似。

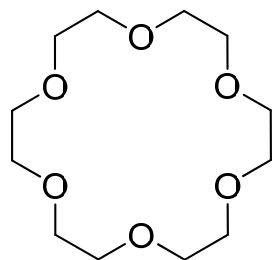
D. 烷基锂的缔合现象

➤ A complication for polymerization initiated by RLi in nonpolar solvents is **association (aggregation)** of the various organolithium species present in the reaction system.

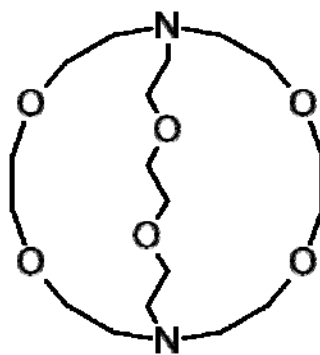
The fractional kinetic orders — only monomeric initiator and propagating ion pairs are reactive.

➤ Polymerization in aliphatic hydrocarbons is considerably slower than in aromatic hydrocarbons.

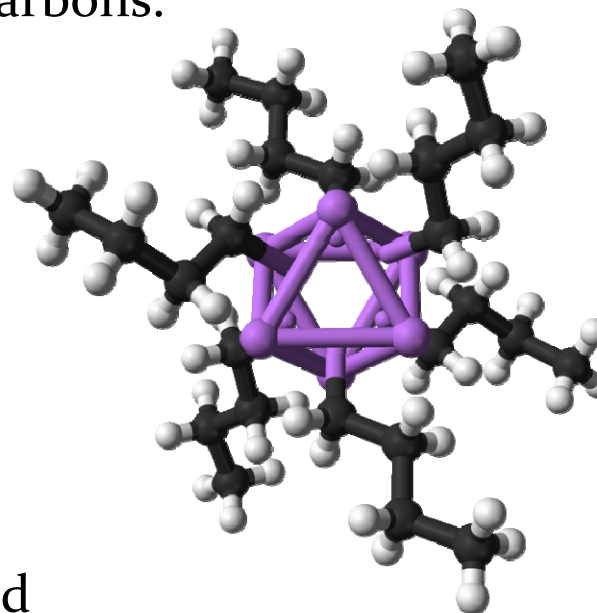
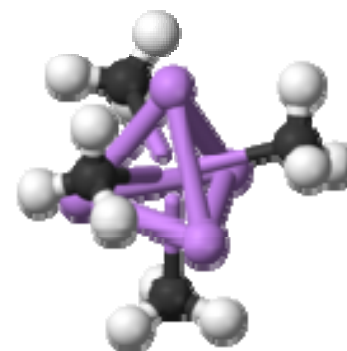
➤ The association phenomena occurring with alkyllithium initiators in nonpolar solvents results in very low polymerization rates.



18-crown-6

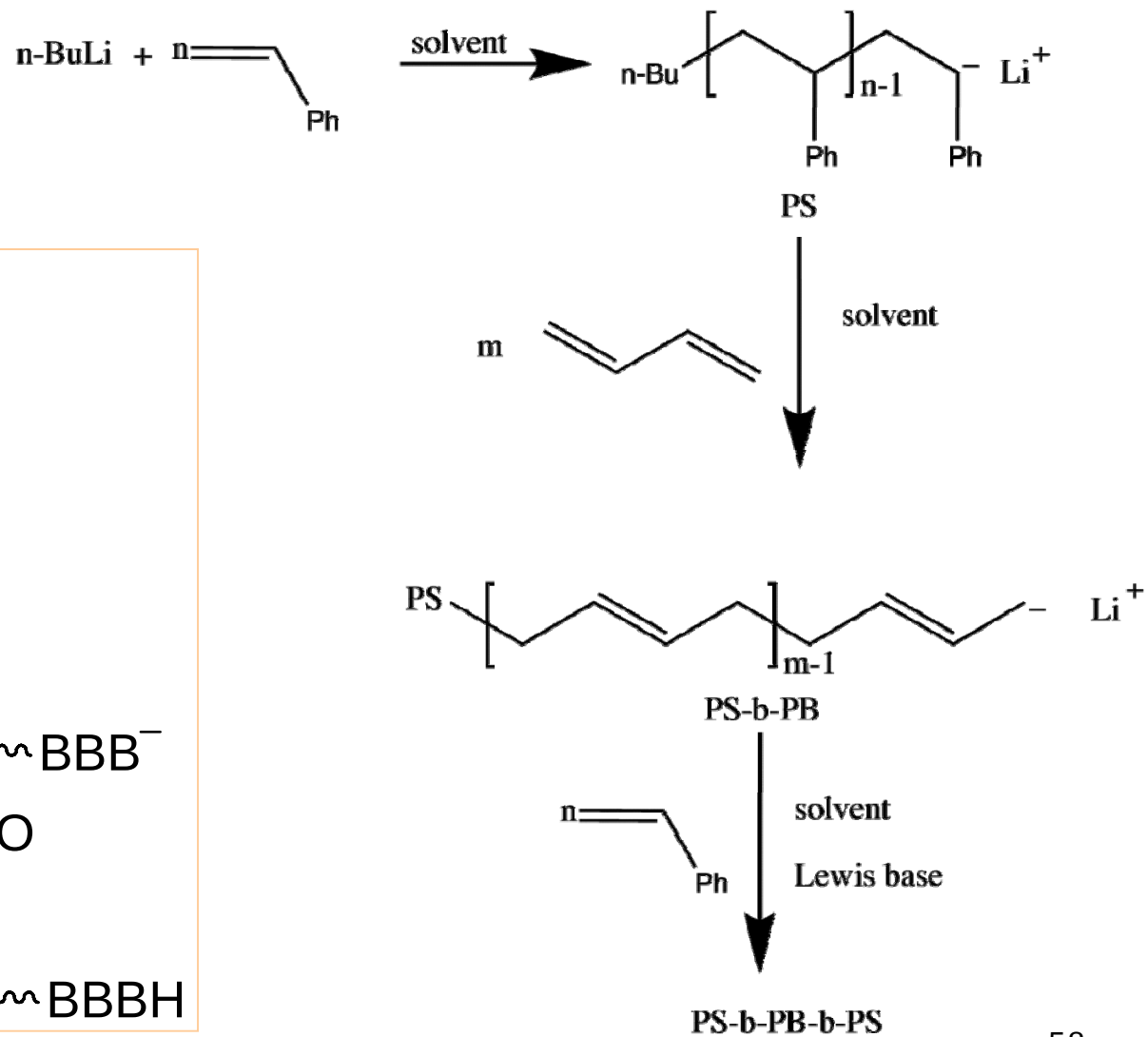
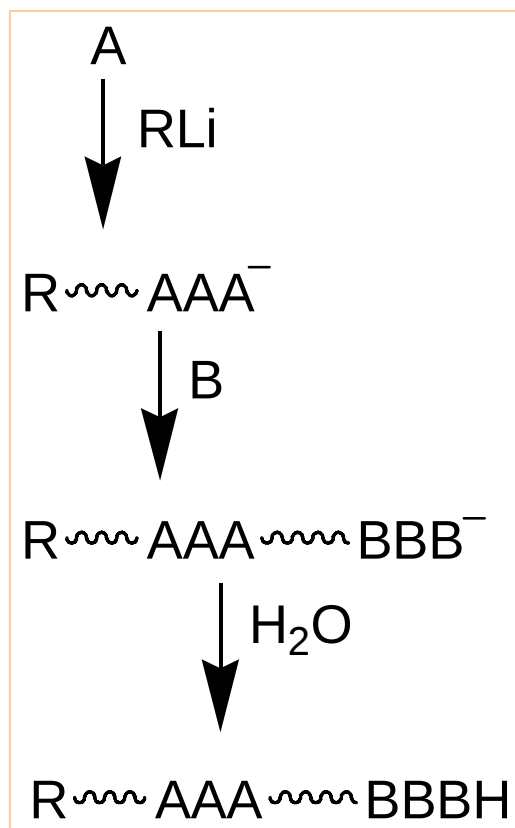


[2,2,2]Cryptand



6-4 嵌段共聚物

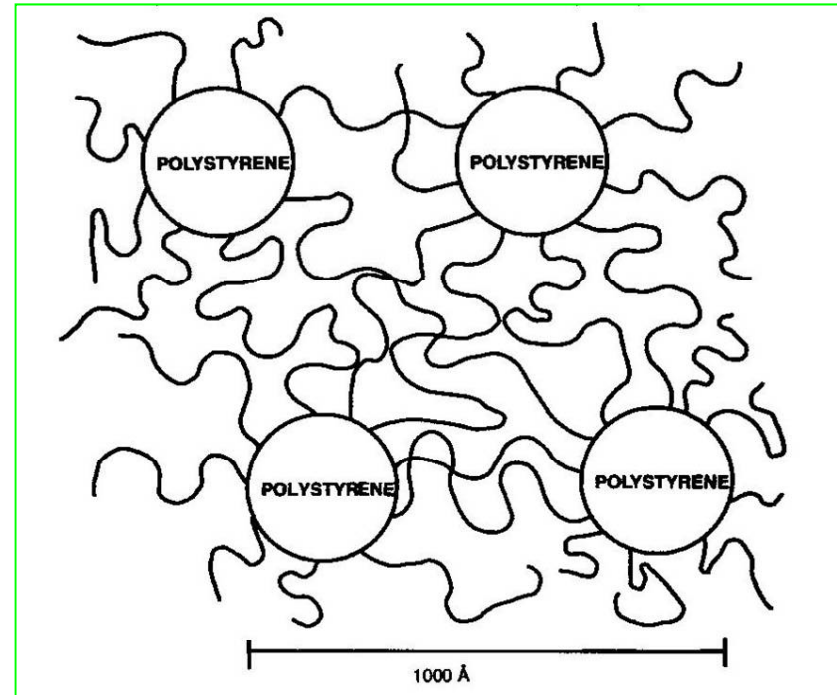
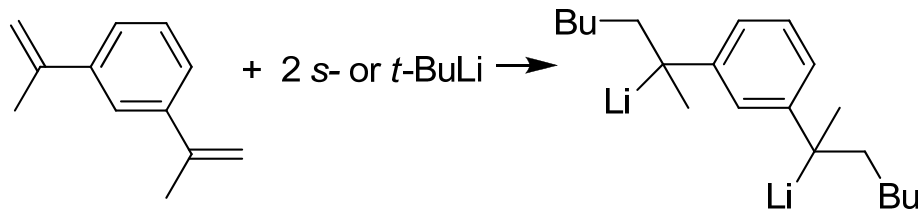
6-4a Sequential Monomer Addition



➤ 合适的单体加料次序
如: St-*b*-MMA
PS⁻的碱性比 PMMA⁻强!

➤ 双功能引发剂: 合成
ABA, BABAB, CABAC对称
的嵌段共聚物.

Sodium naphthalene →
MMA-styrene-MMA



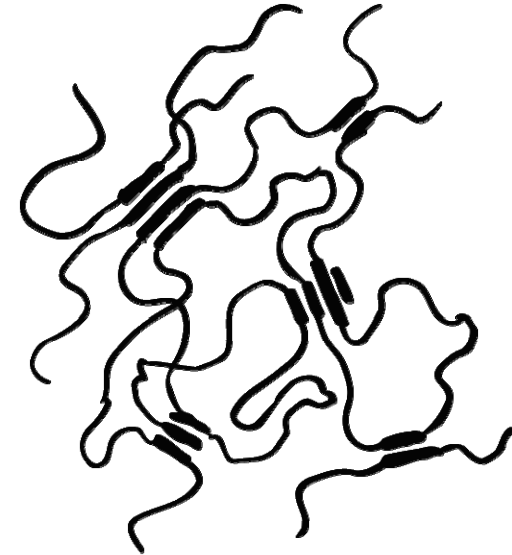
SBS block copolymer schematic
microstructure

Thermoplastic Elastomers
热塑性弹性体

St-*Ip*-St, St-*Bd*-St ABA block copolymer (Trade names: *Cariflex*, *Kraton*, *Soloprene*). Thermoplastic elastomers (TPE) have the advantage that they can be processed as thermoplastics instead of thermosets. The polymers are used for shoe soles and adhesives.

There are six generic classes of commercial TPEs:

- Styrenic block copolymers (TPE-s)
- Polyolefin blends (TPE-o)
- Elastomeric alloys (TPE-v or TPV)
- Thermoplastic polyurethanes (TPU)
- Thermoplastic copolyester
- Thermoplastic polyamides



three essential characteristics:

- 1) The ability to be stretched to moderate elongations and, upon the removal of stress, return to something close to its original shape.
- 2) Processable as a melt at elevated temperature.
- 3) Absence of significant creep.

Applications:

snowmobile tracks;

Catheters (医用导管)

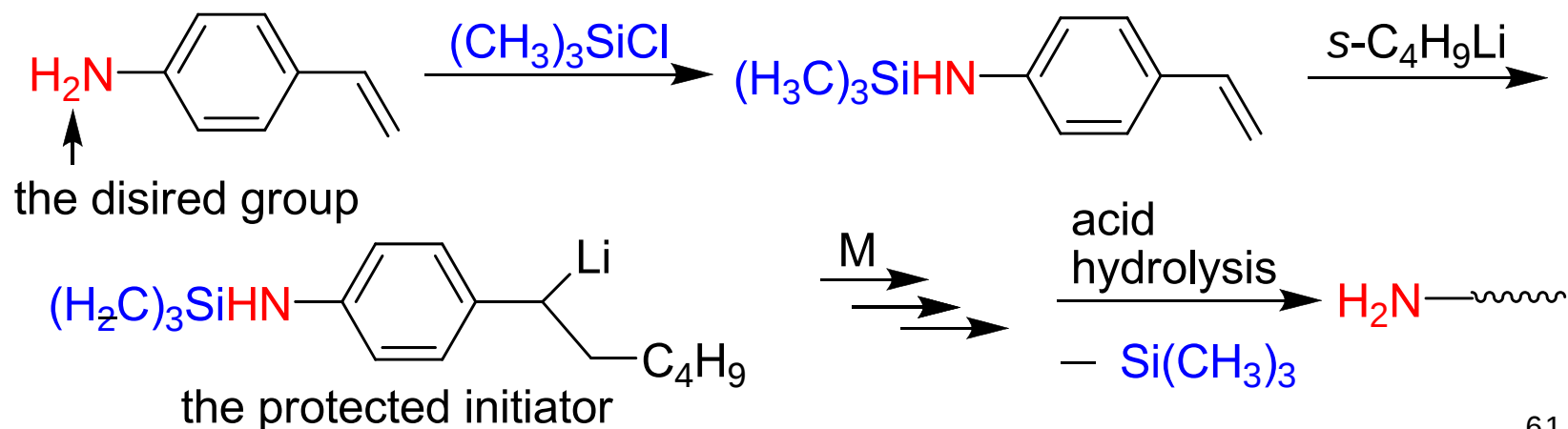
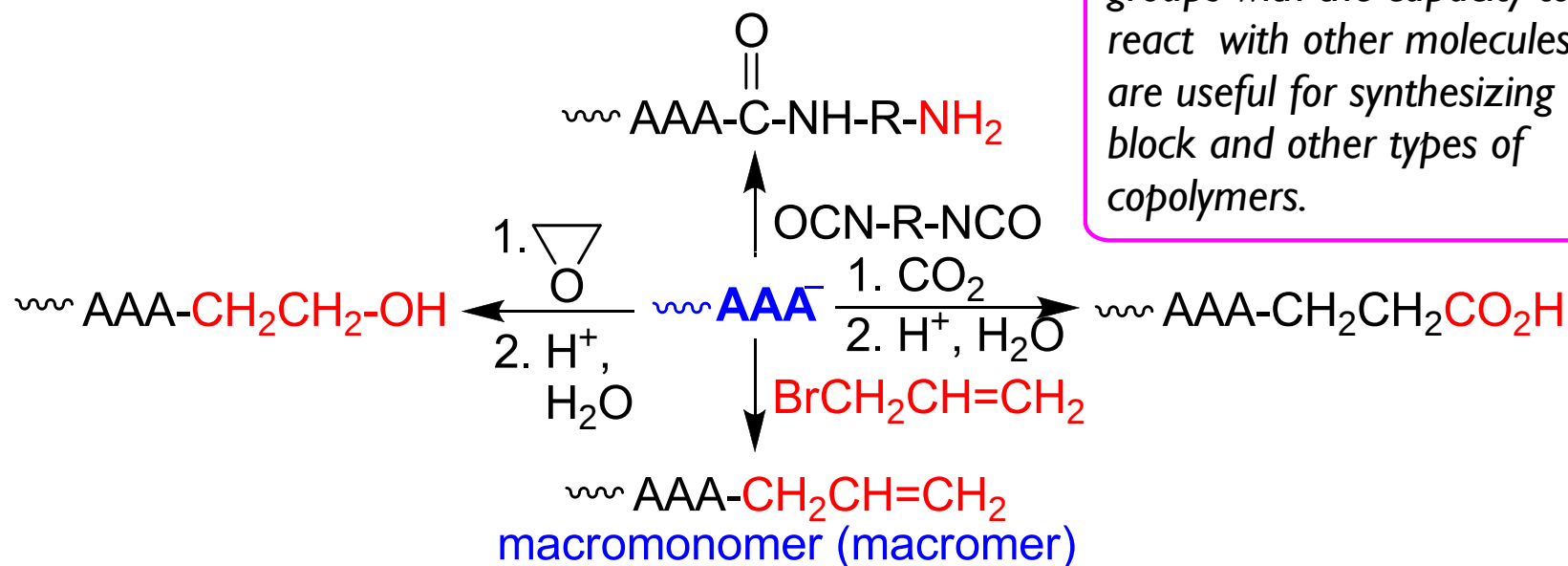
electrical cable

jacket/inner

insulation....

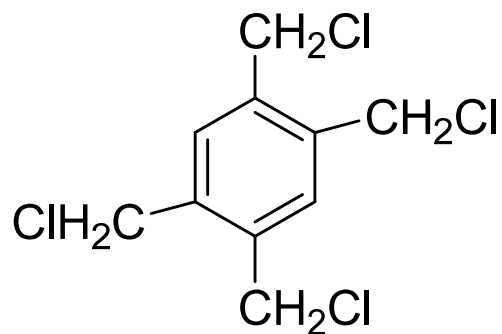
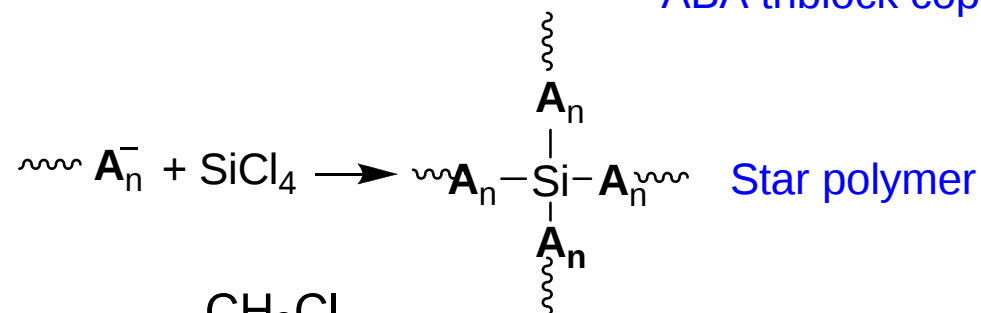
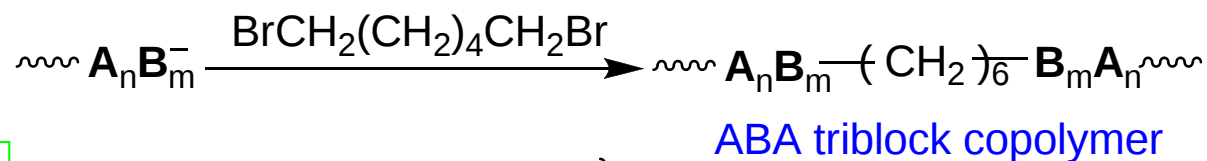
6-4b Telechelic Polymers 遥爪聚合物

Telechelic polymers, containing one or more end groups with the capacity to react with other molecules, are useful for synthesizing block and other types of copolymers.

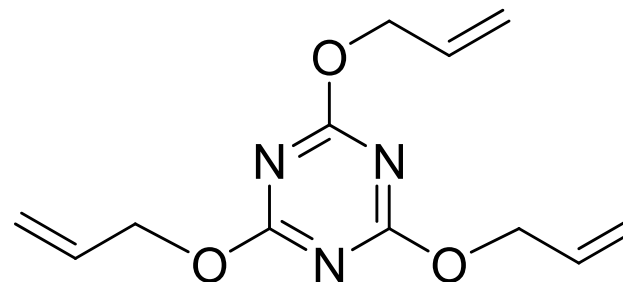


6-4c Coupling Reactions 偶联反应

- Living anionic block copolymers can be linked by coupling reactions.
- Coupling reactions allow the synthesis of **star polymers** by using a multifunctional coupling agent.



1,2,4,5-tetrachloromethylbenzene



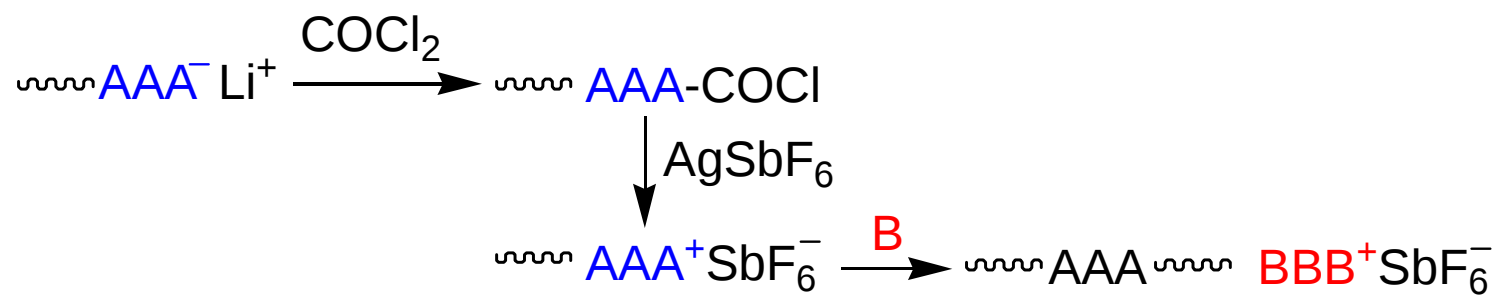
triallyloxy-s-triazine

6-4d Transformation Reactions

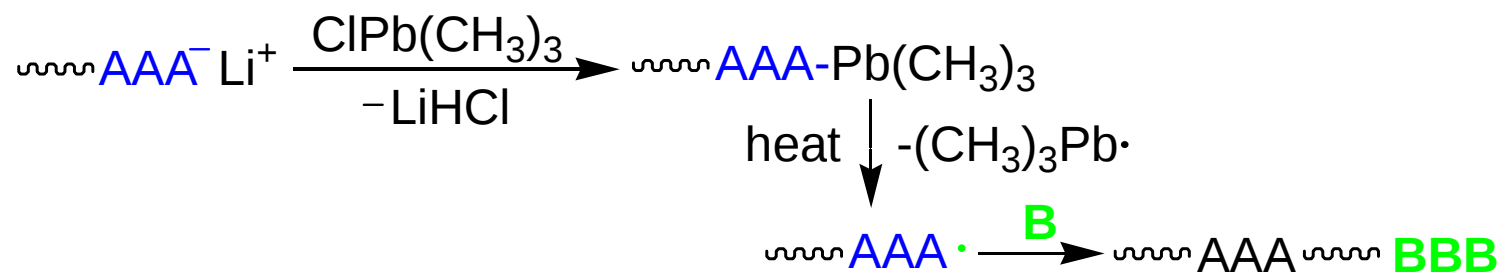
转换反应

通过基团转换反应改变增长中心的类型合成嵌段共聚物

The anionic to cationic:



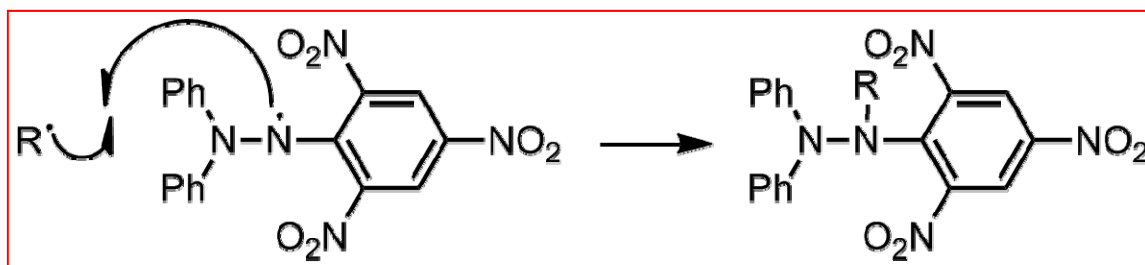
The anionic to radical:



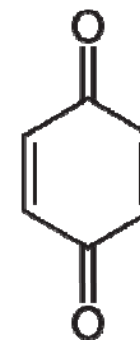
6.5 离子聚合与自由基聚合的比较/区分

	Ionic polymerization	Radical polymerization
<i>Polymn. temp.</i>	$< 0^{\circ}\text{C}$	$> 50^{\circ}\text{C}$
E_{R} (active energy)	$-20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$	$84 \sim 105 \text{ kJ/mol}$
<i>Solvent effect</i>	remarkable	no
<i>Counterion effect</i>	remarkable	no
<i>Radical scavenger</i>	unaffected	suppressed

Chain transfer constant? Copolymerization behavior?



2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)

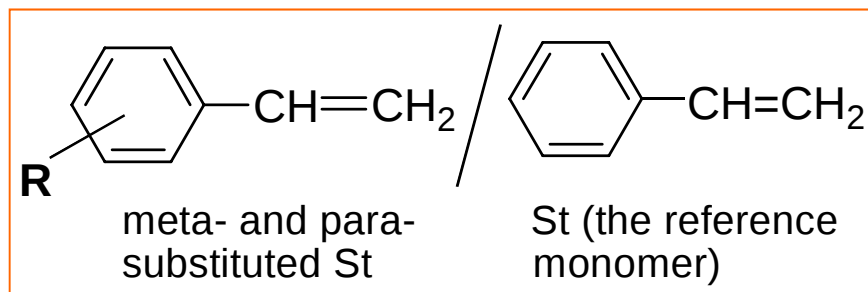


6-6 离子共聚反应 Ionic Copolymerization

- 相对于自由基共聚，离子共聚对单体有较高的选择性；离子共聚单体对的数量很少。
- 离子共聚反应表现出理想共聚倾向 ($r_1 r_2 \approx 1$)，两种单体对两种不同离子增长中心的活性基本相同。
- 很少有交替共聚倾向 (α -甲基苯乙烯/苯乙烯)。
- $r_1 r_2 > 1$ 的离子共聚反应为数不多。因此，两种单体单元含量都很高的共聚物难以合成。
- 单体竞聚率对于引发剂种类、反应介质或温度的变化非常敏感。相反，自由基共聚中的单体竞聚率不太依赖于反应条件。

6-6a Reactivity

Kennedy & Marechal (1983): 间或对位取代苯乙烯与苯乙烯共聚



阳离子聚合活性: $p\text{-OCH}_3 > p\text{-CH}_3 > p\text{-H} > p\text{-Cl} > m\text{-Cl} > m\text{-NO}_2$
 σ : -0.27 -0.17 0 +0.23 +0.37 +0.71

定量关联: $\log(1/r_1) \sim \sigma$ (σ : 取代基常数)

ρ : 负值, 表示供电子基使 $1/r_1$ 增加;

ρ : 正值, 表示吸电子基使 $1/r_1$ 减小。

◆ 单体活性: vinyl ethers > isobutylene > styrene,
isoprene

Hammett Eq.:
 $\log(1/r_1) = \rho\sigma$

立体效应 Steric effects

Table 9. Steric effects in copolymerization of α - and β -methylstyrenes (M_1) with *p*-chlorostyrene (M_2). SnCl_4 in CCl_4 at 0°C .

M_1	r_1	r_2
Styrene (St)	2.31	0.21
α -methylstyrene	9.44	0.11
<i>trans</i> - β -methylstyrene	0.32	0.74
<i>cis</i> - β -methylstyrene	0.32	1.0

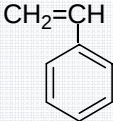
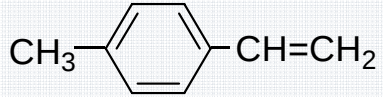
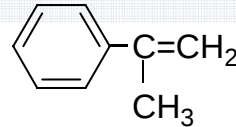
- 由于 $\alpha\text{-CH}_3$ 的推电子作用， α -甲基苯乙烯的活性增大；
- 相比于苯乙烯， β -甲基苯乙烯的活性降低，表明 $\beta\text{-CH}_3$ 的立体位阻效应超过了它的极性效应。
- 反式 β -甲基苯乙烯的活性比顺式高。

□ 在阴离子共聚反应中，单体的活性与阳离子共聚的活性正好相反，其活性受吸电子基团而提高。吸电子基团降低了双键电子云密度，使形成的碳负离子共振稳定。

取代基提高单体活性次序：



- 大多数阴离子共聚：理想共聚
- 立体效应：对某些共单体对，呈交替共聚倾向。

M ₁	M ₂	r_1	r_2	$r_1 r_2$
		5.3	0.18	0.95
		35	0.003	0.11

6-6b Effects of Solvent and Counterion

Table 10. Effect of solvent and initiator on r values

r_1 (isobutylene)	r_2 (<i>p</i> -chlorostyrene)	Solvent (ϵ)	initiator
1.01	1.02	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1.8)	AlBr ₃
14.7	0.15	C ₆ H ₅ NO ₂ (36)	AlBr ₃
8.6	1.2	C ₆ H ₅ NO ₂ (36)	SnCl ₄

在阳离子共聚中，溶剂和反离子对单体竞聚率的影响复杂，难以预测

☞ **AlBr₃-引发体系**：在非极性介质中(*n*-hexane)，极性较大的对氯苯乙烯在增长中心附近的浓度较高（增长中心被对氯苯乙烯“溶剂化”），导致优先进入共聚物。在极性溶剂中，增长中心几乎被溶剂所溶剂化，对氯苯乙烯并未参与“溶剂化”

☞ **异丁烯/对氯苯乙烯体系**：对于AlBr₃和SnCl₄引发剂表现出不同的 r_1 和 r_2 。表明反离子对单体竞聚率也有一定的影响。

Table 11. Effect of solvent and counterion on copolymer composition in styrene-isoprene (St-Ip) anionic copolymerization

Solvent	% St in Copolymer for Counterion	
	Na⁺	Li⁺ Ion pair tight
None	66	15
C ₆ H ₆	66	15
Et ₃ N	77	59
Et ₂ O	75	68 loose
THF	80	80



如同阳离子共聚，不能单独、分开考察溶剂和反离子的效应。

- 对于紧密结合的反离子 **Li⁺**，溶剂效应比较明显。在不良溶剂中，得到的共聚物含有较多的较低活性的异戊二烯单元，因为异戊二烯优先络合 **Li⁺**。
- 在良溶剂中，被单体优先“溶剂化”并不重要，此时，苯乙烯具有的较高活性占据主导。

6-6c Effect of temperature

□ 相比于自由基聚合，在阳离子聚合中，温度对单体竞聚率有较大影响。在自由基共聚中，随温度的提高单体竞聚率值（ r ）趋向于1，但阳离子共聚不存在这样的倾向。

Table 12. Copolymerization of St and 1,3-butadiene (Bd) by *s*-BuLi

Solvent	Temp. °C	r_1 , St	r_2 , Bd
<i>n</i> -hexane	0	0.03	13.3
	50	0.04	11.8
THF	-78	11.0	0.04
	25	4.0	0.30

➤ 共聚反应在非极性溶剂中：增长中心和反离子被1,3-丁二烯优先络合；随温度提高，溶剂化程度下降。在极性溶剂中，主要取决于单体本身的活性。