



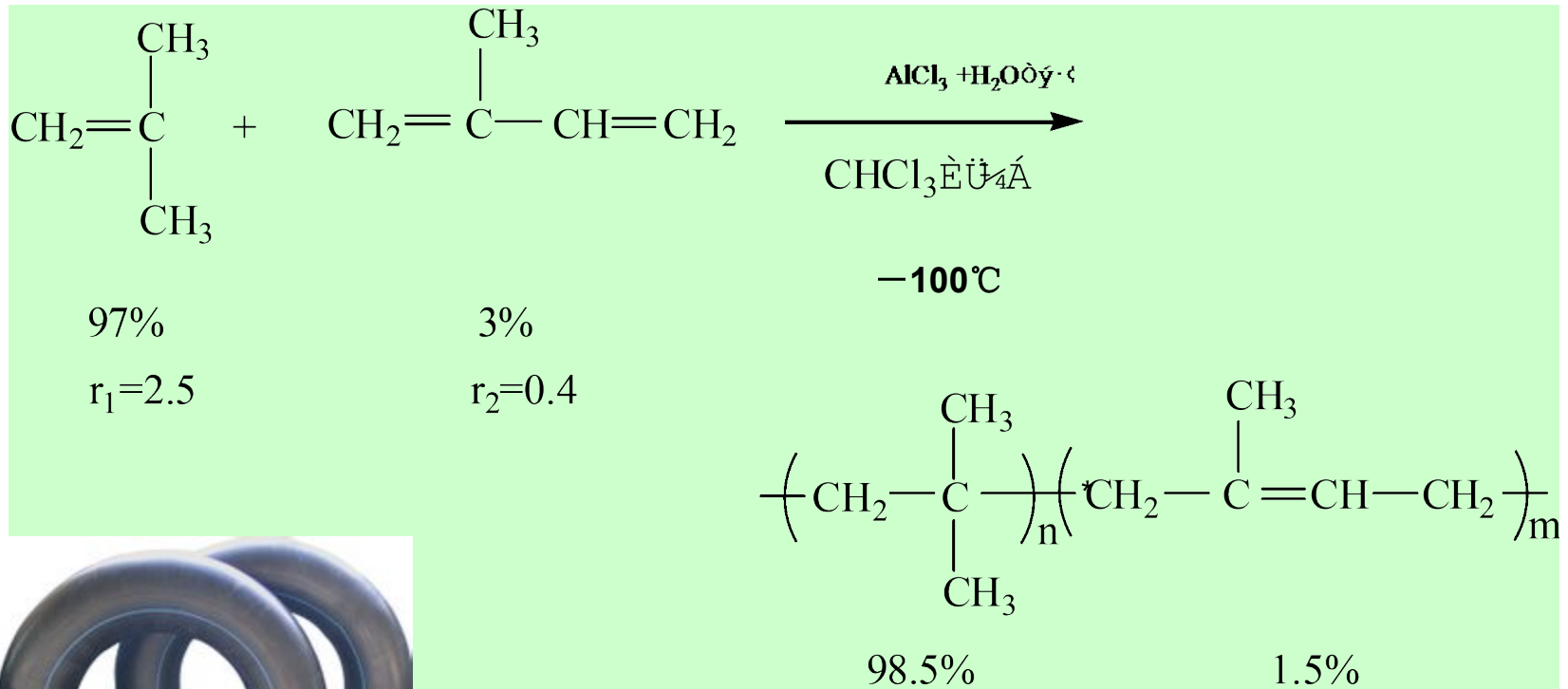
一、阳离子聚合研究现况

1、对阳离子聚合的认识还不很深入，原因：

- ①阳离子活性很高，极易发生各种副反应，很难获得高分子量的聚合物
- ②碳阳离子易发生和碱性物质的结合、转移、异构化等副反应——构成了阳离子聚合的特点
- ③引发过程十分复杂，至今未能完全确定

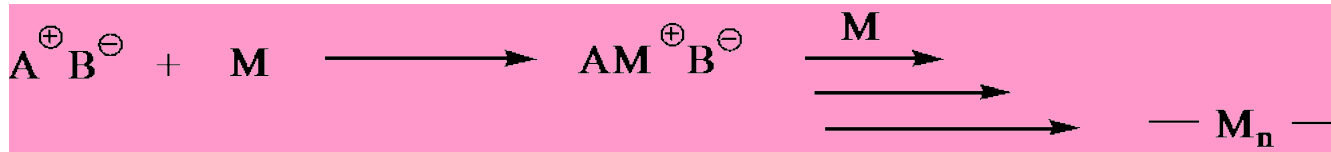


2、目前唯一采用阳离子聚合并大规模工业化的产品——丁基橡胶、聚异丁烯。





3、 反应通式:



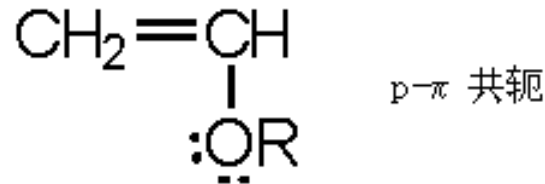
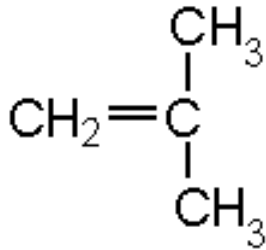
$A^{\oplus} B^{\ominus}$ 是阳离子聚合的引发剂，其中 A^{\oplus} 为引发剂的活性中心

紧靠活性中心的引发剂碎片，与活性中心所带电荷相反，称**反离子或抗衡离子**。

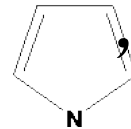
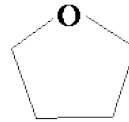


二、阳离子聚合的单体一般有三类：

①取代基有足够供电性的烯类单体：

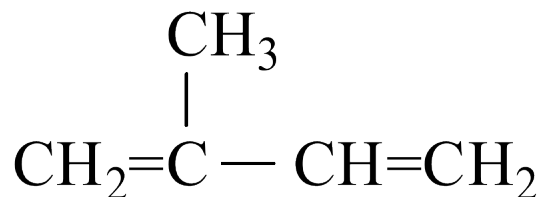


②含有有孤对电子的杂原子的不饱和化合物与环状化合物，如：



CH₂O 等

③共轭烯炔



π 电子的活动性强，易诱导极化，既能阳离子聚合，又能阴离子聚合。但聚合活性远不如前两类。

三. 阳离子聚合引发体系及引发作用

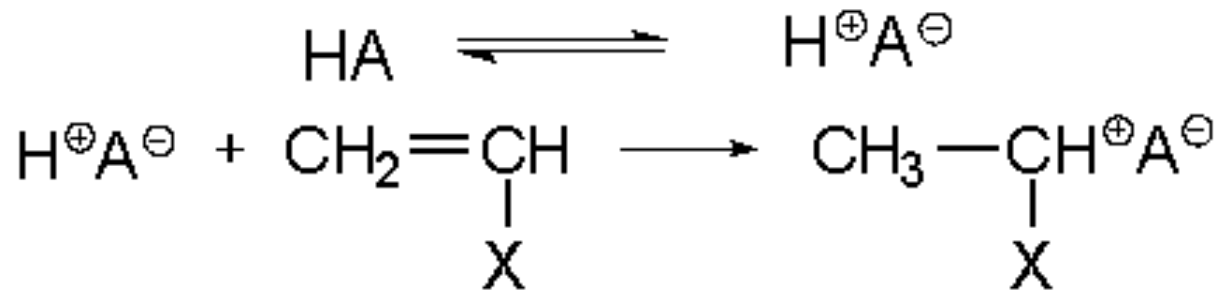
- 引发方式:

- 由引发剂生成阳离子，再与单体加成，生成碳阳离子实现引发；

- (1) 质子酸（在溶液中解离出 H^+ ）



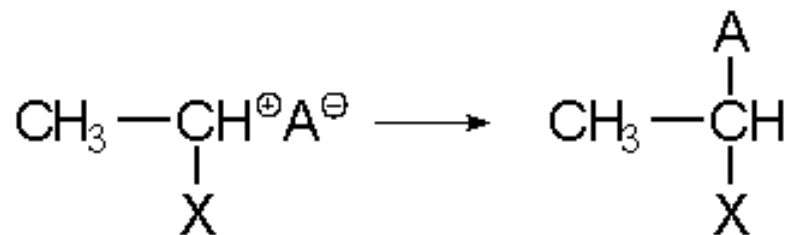
引发过程: 质子酸先电离产生 H^+ ，然后与单体加形成成引发活性中心—活性单体离子对



• 成功引发聚合反应的条件:

①酸要有足够的强度产生质子 H^+ ，故弱酸不行

②酸根的亲核性不能太强，否则会与活性中心结合成共价键而终止



氢卤酸 (e.g: HCl 、 HBr) 的酸根亲核性太强，一般不作为阳离子聚合引发剂;

HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 的亲核性稍差，可得到低聚体;

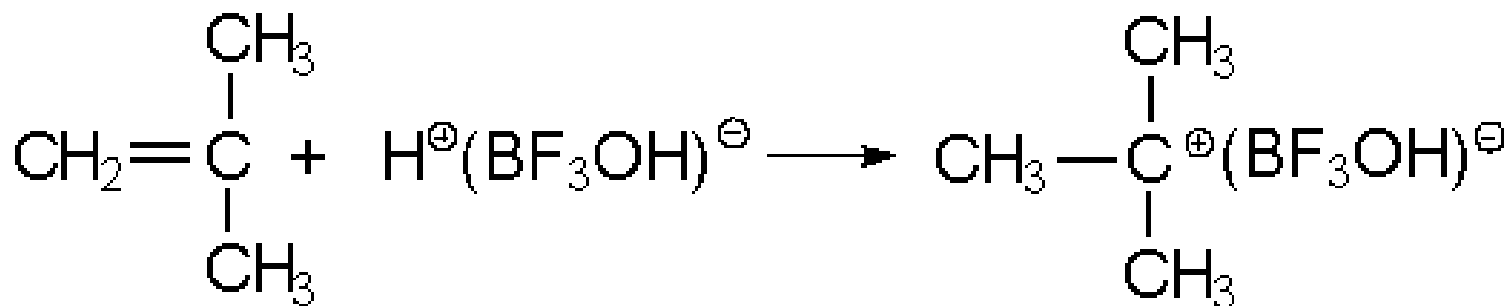
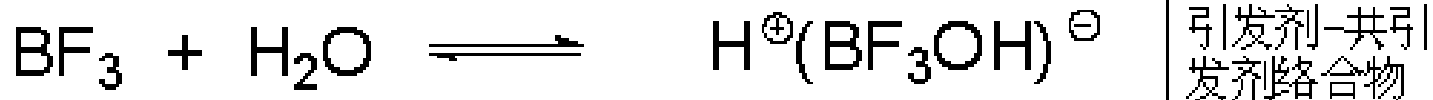
HClO_4 ， CF_3COOH ， CCl_3COOH 的酸根亲核性较弱，可生成高聚物

(2) Lewis酸

常见的Lewis酸有 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlEtCl_2 、 AlEt_2Cl 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 SbCl_5 、 BF_3 等。

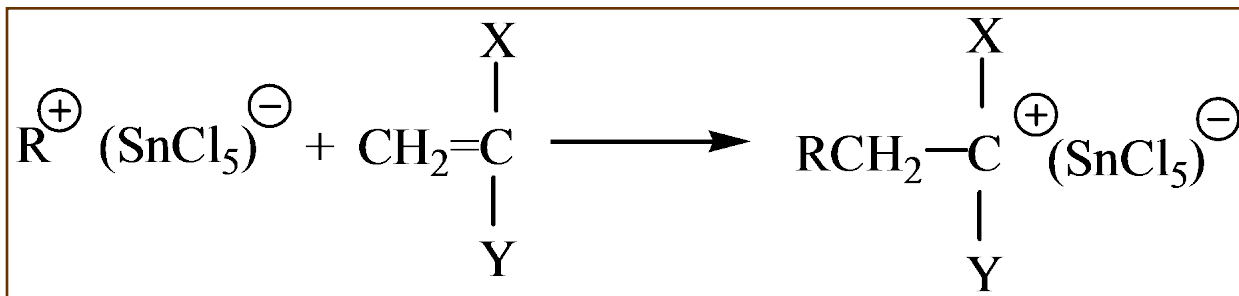
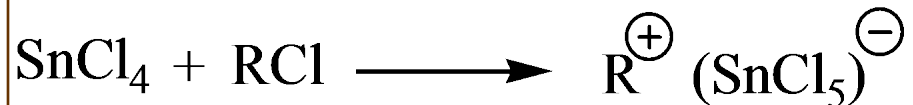
1) “Lewis酸-质子酸”引发体系

常见的助引发剂(质子酸)有: H_2O , HCl , HF 及 CCl_3COOH





★ 引发过程:



★ 引发活性取决于向单体提供质子或R⁺的能力。

➤ 主引发剂：与其接受电子的能力和酸性强弱有关。

活性次序：**BF₃ > AlCl₃ > TiCl₄ > SnCl₄**

AlCl₃ > AlRCl₂ > AlR₂Cl > AlR₃

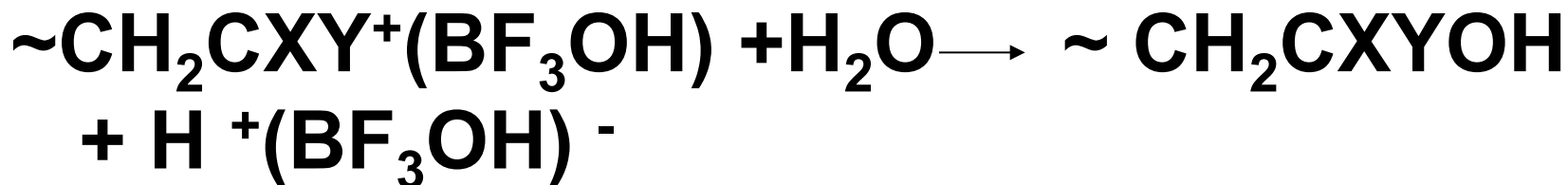
➤ 共引发剂：活性次序一般也即酸根强弱次序。

水的作用:

- 微量水属共引发剂
- 过量水存在时, 将使阳离子聚合活性降低;
;



- 可以发生向水分子的终止反应, 形成没有活性的配合物





★引发剂与共引发剂用量最佳比

——聚合速率最快、分子量最高。

- 共引发剂过少，活性不足，
- 共引发剂过多将终止反应。

如 **$\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$** 引发苯乙烯聚合，以 **$\text{CCl}_4$** 为溶剂时，最大速率在 **$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SnCl}_4] \approx 0.002$** ，

以**30%硝基苯~70% CCl_4** 为溶剂时，则 **$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SnCl}_4] \approx 1.0$** ，聚合速率最大。

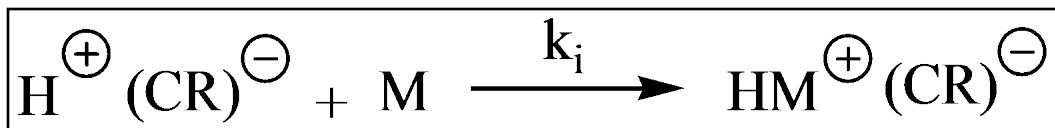
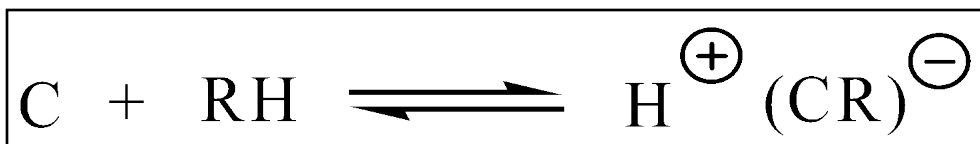


四. 阳离子聚合机理

链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应。

1. 链引发：由连续两步反应组成：

- 引发体系反应，产生活性中心；
- 与单体双键加形成成单体碳阳离子。



C: 引发剂

RH: 共引发剂

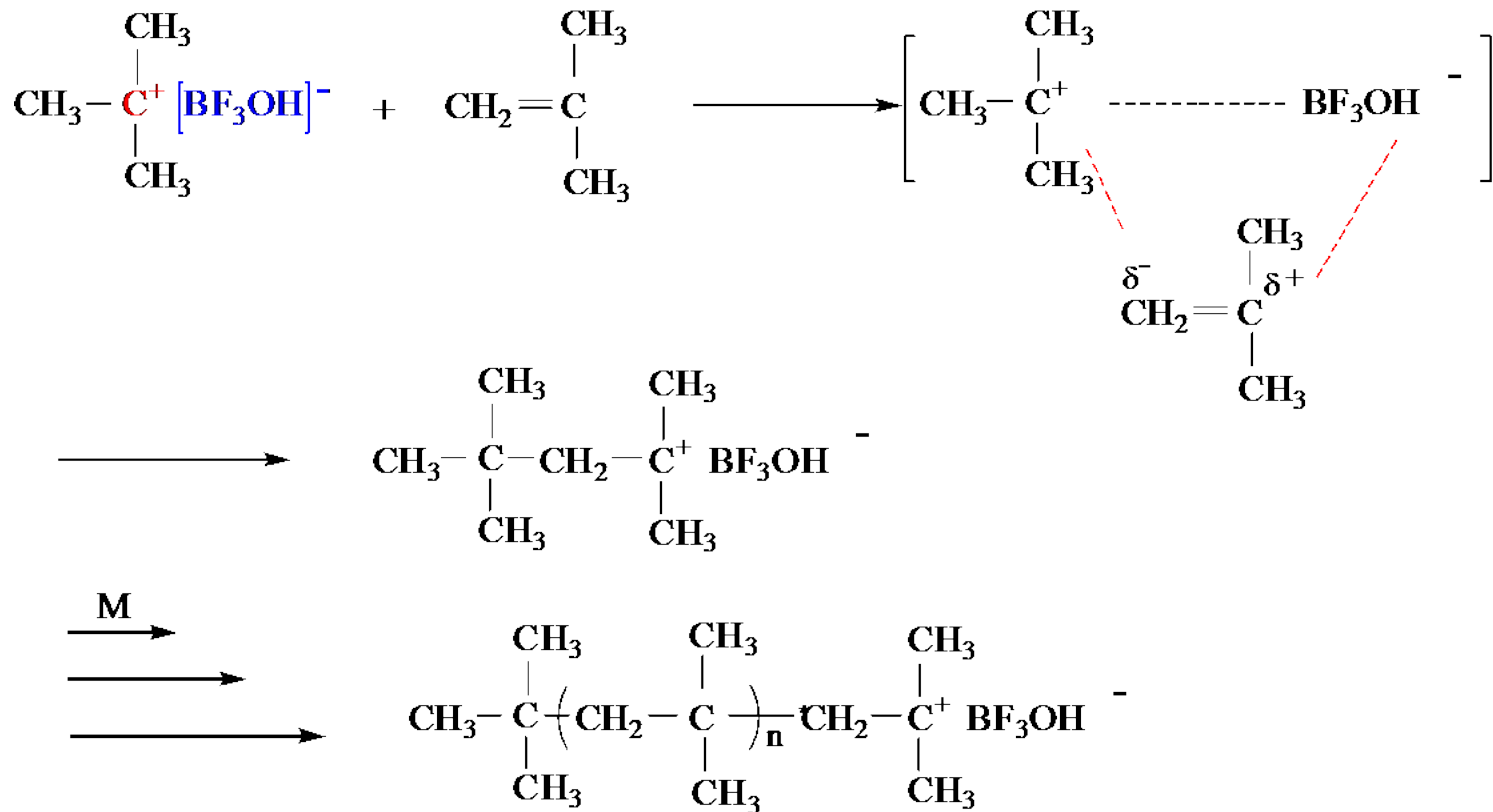
M: 单体。

特点：

引发速率快，引发活化能低 ($E_i = 8.4 \sim 21 \text{KJ/mol}$)

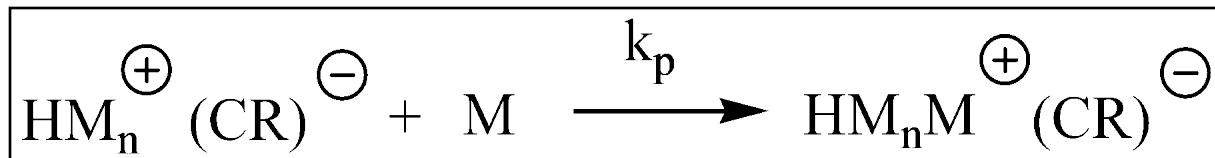
2、 链增长:

链增长反应是单体分子不断插入到C⁺与反离子形成的离子对中间, 进行增长反应。





链增长通式

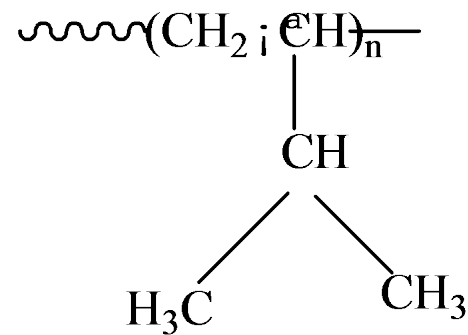
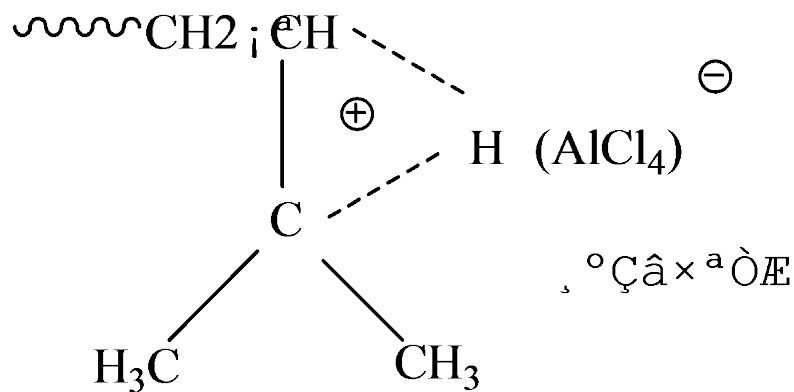
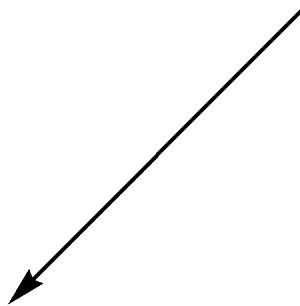
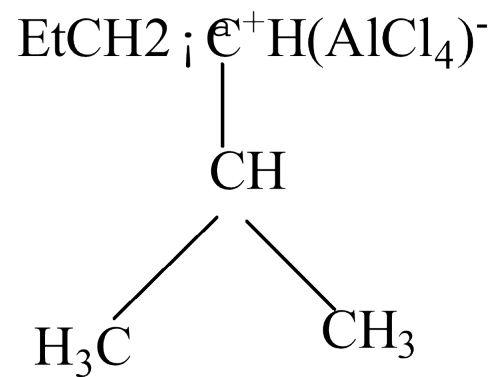
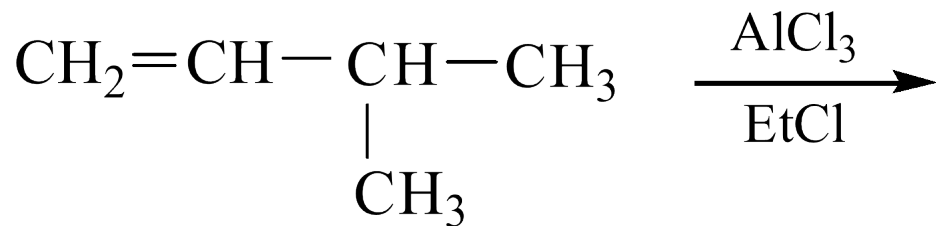


特点:

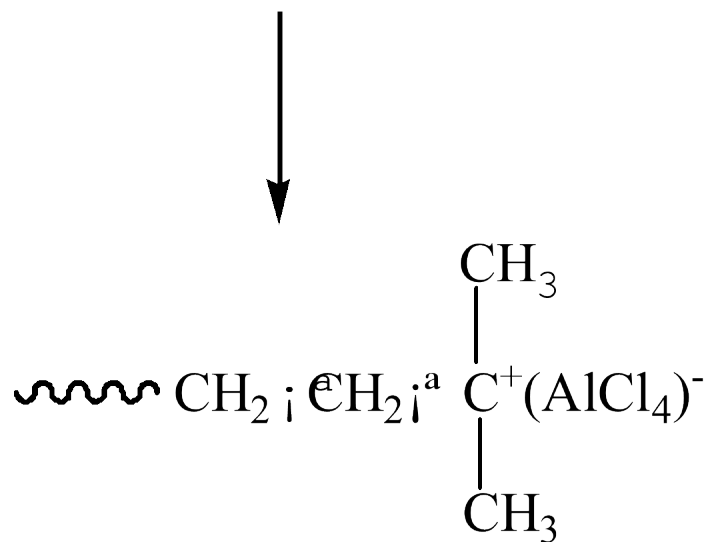
- 增长反应是插入反应，单体插入碳阳离子与反离子，之间进行增长。
- 增长反应是离子与分子间的反应，速度快，活化能低；
- 中心阳离子与反离子形成离子对。其紧密程度与溶剂、反离子性质、温度等有关，并影响聚合速率与分子量；
- 增长过程中伴有分子内重排反应。---这是阳离子最大特点。

异构化聚合：增长离子的重复单元发生碳阳离子的重排反应，引起聚合物分子的异构化，这种聚合称异构化聚合（氢转移聚合）

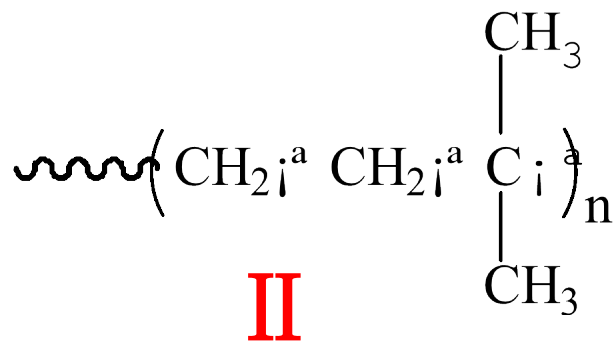
e. g: 3-甲基-1-丁烯的阳离子聚合产物有两种结构单元



I



1,3^{3/4}Uÿ



温度下降，kp降低，
重排机会增加，II成
份也增加。

温度/°C	II %
0	83
-80	86
-130	100

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/226120051103011013>