

阴离子聚合教学中几个难点的解析

王龙德*, 佟 玲, 吴建伟, 荣介伟, 孙华银, 文桂林, 李 莉

(淮南师范学院化学与材料工程学院, 淮南 232038)

摘要:阴离子聚合是高分子化学教学中的重要内容, 正确理解阴离子聚合的有关概念, 掌握利用活性阴离子聚合的机理特征处理阴离子聚合动力学, 对阴离子聚合的学习十分有益。本文针对阴离子聚合中烯类单体结构特点、阴离子引发剂与单体匹配本质、活性阴离子聚合动力学中聚合速率、聚合度及聚合度分布等重难点内容作了较深入的分析, 其中利用单体成键概率 p 及总成键概率 P 对活性阴离子聚合的聚合度及聚合度分布作了重点推导分析。

关键词:阴离子聚合; 聚合速率; 聚合度; 聚合度分布

阴离子聚合的烯类单体结构、阴离子聚合的引发剂和引发反应、阴离子聚合单体和引发剂的匹配、活性阴离子聚合的机理特征及活性阴离子聚合动力学等是学习阴离子聚合要掌握的重要知识点, 其中, 利用活性阴离子聚合机理特征处理聚合速率、聚合度及聚合度分布等聚合动力学问题, 是阴离子聚合学习中的难点。由于是学生初次学习活性聚合, 因此学生对这些知识的正确理解和掌握面临一定的困难。为了便于学习和掌握这些重难点内容, 我们结合自己的教学理解对这些重要内容作了深入分析和讨论。

1 阴离子聚合

阴离子聚合与自由基聚合一样同属于连锁聚合机理, 但阴离子聚合具有活性聚合的特点, 活性阴离子聚合的机理特征是快引发、慢增长、无终止、无链转移。快引发指所有引发剂按化学计量在瞬间转变为阴离子活性中心, 链慢增长将单体同步加成到阴离子活性中心上。因此, 阴离子聚合有别于其它的连锁聚合反应, 主要表现在阴离子引发剂有化学计量和瞬时离解的特性, 引发剂分解速率远远大于链增长速率, 引发剂与单体匹配问题, 活性聚合无链终止、无链转移反应^[1~6]。阴离子聚合的机理特征使得阴离子聚合产物的分子量分布窄, 而且阴离子活性种不会自动消失。阴离子聚合机理特征已成为判断活性聚合的准则, 在阴离子活性聚合研究的基础上又发现了其它的活性聚合^[7,8]。基于活性阴离子聚合机理特征, 即可对阴离子聚合动力学聚合速率、聚合度及聚合度分布等进行研究。

用于阴离子聚合的引发剂种类很多, 如碱金属、碱金属和碱土金属有机化合物、碱金属及其与多环芳烃形成的复合物等。但由于存在引发剂碱性强弱和单体进行阴离子聚合反应的活性高低问题, 所以阴离子聚合中存在引发剂与单体的匹配问题。所谓活性聚合物, 即阴离子聚合当无终止剂存在时, 聚合链的长度可持续增长, 直到所有的单体耗尽, 此时聚合链端基负离子仍然具有活性, 若再加入自身单体或其它合适的单体, 仍可继续引发单体增长。但活性聚合物并非能引发任一单体。

利用活性阴离子聚合可合成分子量均一的聚合物、制备嵌段聚合物、星型聚合物、梳型聚合物、超支化聚合物及带有特殊官能团的遥爪聚合物等^[1~4]。

1.1 阴离子聚合的烯类单体

能够进行阴离子聚合的烯类单体有带吸电子基团的烯烃及带共轭取代基的烯烃。带有吸电子基团的烯类单体原则上可以进行阴离子聚合, 吸电子基团能使烯烃双键上的电子云密度减弱, 有利于阴离子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.08.009

收稿: 2020-03-02; 修回: 2021-01-06;

基金项目: 质量工程项目(2019hsjy19, 2017jyxm0398, 2019hsjy20, 2018hsjyxm31);

* 通讯联系人: 王龙德, E-mail: lingyun9909@163.com.

的进攻,并使所形成的碳负离子的电子云密度分散而稳定。带有吸电子基团并且是 π - π 共轭的烯类才能阴离子聚合^[1],是指烯类单体带有吸电子基团,并且该吸电子基团与烯烃的 $C=C$ 双键具有 π - π 共轭效应,或者说带有的吸电子基团与 $C=C$ 双键组成 π - π 共轭体系的烯烃,如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯、硝基乙烯等,这些烯烃分子中的吸电子基团与 $C=C$ 双键组成 π - π 共轭结构,因此很容易进行阴离子聚合。但吸电子基团与 $C=C$ 双键组成 p - π 共轭的烯类单体,由于 p - π 共轭效应强于吸电诱导效应,削弱了双键电子云密度降低的程度,难于阴离子聚合。

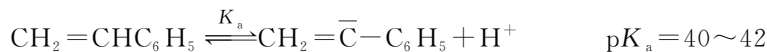
$Q-e$ 概念中的 e 值及 Hammett 方程中的基团特性常数 σ 值,都可以半定量地衡量单体阴离子聚合活性。有些单体 $+e$ 值虽不大,但 Q 值较大(共轭效应),也可阴离子聚合。随着对活性阴离子聚合研究的深入,传统观念上认为不易阴离子聚合的烯类单体也被改变,如含有羰基的丙烯酸酯类、非 π - π 共轭体系的氯乙烯、丙烯酰胺类及 N -乙烯基吡啶,这些单体却都可以通过调节控制引发体系而实现活性阴离子聚合^[2]。

1.2 单体和引发剂的匹配

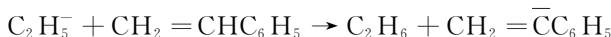
阴离子聚合引发剂与单体的匹配取决于两个方面,即取决于引发剂的引发活性强弱和单体进行阴离子聚合反应的活性高低^[1,9]。引发剂的引发活性又取决于引发剂自身的碱性或引发剂自身的给电子能力;而单体的活性决定于单体分子的亲电子能力,即决定于在引发剂作用下单体分子形成相应单体负离子这一反应的难易。引发剂给电子能力愈强或碱性愈强,则其引发性就愈强。而单体分子形成的单体负离子中若存在吸电子能力强的取代基且有 π - π 共轭效应,则利于分散单体负离子的电子云密度,即吸电子取代基使单体负离子的碱性变弱,这导致单体负离子的稳定性增大。

阴离子聚合引发剂及单体负离子都属于 Lewis 碱类,可以从比较这两种 Lewis 碱的碱性强弱来理解和判断阴离子聚合反应中的引发剂与单体的匹配问题。一种引发剂能否引发某种单体分子进行阴离子聚合,其本质就在于引发剂的碱性与单体负离子的碱性相对强弱。这两种碱的碱性强弱可通过比较引发剂和单体分子的各自的 pK_a 值的大小来判断。

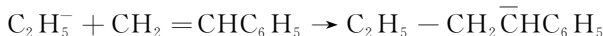
共轭“碳酸” HA 与碳阴离子 A^- 构成离解平衡: $HA \xrightleftharpoons{K_a} A^- + H^+$, $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$, $pK_a = -\lg K_a = \lg \frac{[HA]}{[A^-][H^+]}$ 。 K_a 愈小,则 pK_a 值愈大,表示碱性愈大或亲电性愈小。例如:



由 pK_a 值可知,碱性强度 $C_2H_5^- > CH_2=\bar{C}C_6H_5$, 因此,根据酸碱反应的规律,下列反应的方向是:



因此用乙基锂可以引发苯乙烯进行阴离子聚合。乙基锂引发苯乙烯进行阴离子聚合为亲核加成反应:



但是用 pK_a 表示的反应式生成的苯乙烯负离子与乙基锂引发生成的苯乙烯负离子毕竟结构不同,碱性强度是 $C_2H_5-CH_2\bar{C}HC_6H_5 > CH_2=\bar{C}C_6H_5$, 而稳定性是 $CH_2=\bar{C}C_6H_5 > C_2H_5-CH_2\bar{C}HC_6H_5$ 。所以,乙基锂引发苯乙烯生成苯乙烯负离子后,可以继续引发苯乙烯单体进行阴离子聚合的链增长反应。即 pK_a 值大的引发剂可以引发 pK_a 值较小的单体,反之则不能。

因此, pK_a 大的化合物 AH 形成的负离子(或碱)的碱性比 pK_a 小的化合物 AH 所形成的负离子(或碱)的碱性强, pK_a 大的化合物 AH 所形成的负离子(或碱)能引发 pK_a 小的单体进行阴离子聚合。这就是阴离子聚合反应中引发剂与单体匹配的本质,据此可判断阴离子引发剂能否引发单体聚合。

通过利用 pK_a 值即酸碱反应的规律来解释单体和引发剂匹配的本质,有助于更好的理解教材中单

体和引发剂匹配这部分内容,也有助于解答阴离子聚合为何会有单体与引发剂匹配问题而自由基聚合就不存在该问题的疑问。

阴离子聚合得到的活性聚合物只能引发某些合适的单体继续进行链增长反应,活性聚合物 $\sim\sim M_1^-$ 能否引发第二种单体 M_2 进行阴离子聚合,仍可归结为比较活性聚合物链端基负离子的碱性与 M_2 单体所形成的 M_2^- 负离子的碱性大小,即比较相应的单体 M_1 和单体 M_2 的 pK_a 值的大小。仍可得出 pK_a 值大的单体所形成的活性聚合物能继续引发 pK_a 值小的单体进行阴离子聚合。利用活性阴离子聚合物的引发,可制备嵌段聚合物,单体的加料次序为 pK_a 值大的单体先加, pK_a 值小的单体后加^[1]。

如苯乙烯单体在丁基锂引发下发生阴离子聚合,形成聚苯乙烯活性聚合物 PS^- ,然后若在体系中加入单体甲基丙烯酸甲酯(MMA),则 PS^- 可引发MMA继续进行阴离子聚合。

2 活性阴离子聚合动力学

活性阴离子聚合的机理特征是快引发、慢增长、无终止、无链转移,成为最简单的聚合机理^[1]。一般情况下,可按此机理处理阴离子聚合动力学问题。下面讨论的是阴离子引发剂瞬间完全离解的活性聚合体系的动力学。

2.1 聚合速率

阴离子活性聚合的引发剂,按化学计量瞬时离解成阴离子活性种,所有引发剂活性种以同一引发速率引发单体增长,在链增长过程中,由于再无新的引发,活性种数不变,每一活性种所连接的单体数基本相等,聚合度就等于单体的物质的量除以引发剂物质的量。如无杂质,则不终止,聚合将一直进行到单体耗尽^[1]。据此机理,可写出阴离子聚合链引发、链增长为:



聚合速率方程

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [B^-][M] \quad (1)$$

在聚合过程中,阴离子活性增长种的总浓度 $[B^-]$ 始终保持不变,且等于引发剂浓度 $[C]$,即 $[B^-] = [C]$ 。对式(1)积分得

$$[M] = [M]_0 e^{-k_p [C] t} \quad (2)$$

式中, $[M]_0$ 为单体起始浓度。

2.2 聚合度和聚合度分布

(1) 聚合度

根据阴离子聚合机理,所消耗的单体平均分配链接在每个活性端基上,活性聚合物的平均聚合度就等于消耗单体数(或起始和 t 时的单体浓度差 $[M]_0 - [M]$)与活性端基浓度 $[M^-]$ 之比,即

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^-]/a} = \frac{a([M]_0 - [M])}{[C]} \quad (3)$$

式中, $[C]$ 为阴离子引发剂浓度,也为生成的阴离子聚合物浓度; a 为每一大分子所带有的活性端基数。从式(3)可知,阴离子聚合,数均聚合度跟单体浓度与引发剂浓度的比有关,也与阴离子活性种带有的活性端基数有关。如采用萘钠时,活性种为双阴离子, $a=2$;丁基锂活性种为单阴离子, $a=1$ 。如果聚合至结束,单体全部耗尽,则 $[M]=0$ 。动力学链长 ν 是每个引发剂分子所反应的单体分子数,即 $\nu = \frac{[M]_0 - [M]}{[C]}$ 。高分子的平均聚合度,即动力学链长在阴离子聚合中实际上与反应速率无关,而决定于高分子化学计量关系。对于 $a=1$,因为阴离子链引发反应包含了一个单体分子,所以数均聚合度为 $\bar{X}_n =$

$\nu + 1$ 。对于 $a=2$, 数均聚合度 $\overline{X}_n = 2\nu + 2$ 。为方便计, 下面公式的推导都是基于 $a=1$ 的假定。

(2) 聚合度分布

设任意时刻体系中有 $[C]$ 个离子活性种, 每个单体与任意的活性种反应, 进入到这个大分子链上, 单体进入任意大分子的概率是相等的。由于阴离子活性聚合, 高分子链无终止, 高分子的个数等于引发剂分子的个数。聚合至结束时, 单体全部耗尽, 即 $[M]=0$, 则数均聚合度 $\overline{X}_n = [M]_0/[C]$ 。设阴离子聚合

总成键概率为 P , 单体数 n 与不成键概率 $1-P$ 的乘积 $n(1-P)$ 等于生成的大分子数 N ; 由 $\overline{X}_n = \frac{n}{N} =$

$\frac{1}{1-P} = \frac{[M]_0}{[C]}$ 可推得, 不成键概率为 $1-P = \frac{[C]}{[M]_0}$ 。则总成键概率 P 为

$$P = 1 - \frac{[C]}{[M]_0} = \frac{[M]_0 N_A - [C] N_A}{[M]_0 N_A} = \frac{n - N}{n} \quad (4)$$

式中大分子个数 $N = [C] N_A$, 单体个数 $n = [M]_0 N_A$, N_A 是阿伏伽德罗常数。此式定义与线形缩聚反应中成键概率(反应程度)相类似, $(n-N)$ 的解释是 n 个单体与 N 个引发剂分子反应生成 N 个大分子, 相当于有 N 个单体没有成键, 故参与成键的单体数为 $(n-N)$ 个。在较高转化率下, 阴离子引发剂浓度很小, 总成键概率 P 接近于 1。

阴离子活性聚合没有链终止反应, 因此任何一个没有进入高分子链的单体都有两种选择, 要么进入这个高分子链, 相应的概率为 p ; 要么不进入这个高分子链, 相应的概率为 $1-p$ 。从而得到在 n 个单体中有 $x-1$ 个单体被这一个引发剂分子引发成键进入这个高分子生成 x -聚体, 而 $n-x+1$ 个单体不进入这个高分子的概率为: $p^{x-1}(1-p)^{n-x+1}$ 。从 n 个单体中选出 $x-1$ 个单体进入这个阴离子活性种的方法数为:

$$C_n^{x-1} = \frac{P_n^{x-1}}{(x-1)!} = \frac{n!}{(x-1)! (n-x+1)!} \quad (5)$$

从而, 在 n 个单体参加的阴离子活性聚合反应中, 形成 x -聚体的总概率为 $C_n^{x-1} p^{x-1} (1-p)^{n-(x-1)}$ 。设体系中 x -聚体的分子数为 N_x , 大分子总数 $N = \sum N_x$, 则 x -聚体的摩尔分数 N_x/N 就是形成 x -聚体的概率, 因此 x -聚体的摩尔分数为

$$\frac{N_x}{N} = C_n^{x-1} p^{x-1} (1-p)^{n-x+1} \quad (6)$$

式中 p 是每个阴离子引发剂(活性种)的成键概率, 也是任意一个单体进入一个高分子链的成键概率, 不是总成键概率 P 。总成键概率 P 的含义是指所有阴离子引发剂引发反应成聚合物的总概率, 也是所有单体聚合成聚合物的反应概率, 因此, 总成键概率 P 是对所有单体 n 成键而言的, 而成键概率 p 是对一个单体参与成键而言的。与自由基聚合不同, 之所以引入 p 与 P 两个概念不同的成键概率, 是因为阴离子聚合机理与自由基聚合机理不同, 主要是阴离子聚合无链终止, 且为化学计量聚合。 p 与 P 的关系为

$$p = \frac{P}{N} = \frac{P}{[C] N_A} = \frac{1 - \frac{[C]}{[M]_0}}{[C] N_A} = \frac{[M]_0 - [C]}{[M]_0 [C] N_A} \approx 0 \quad (7)$$

可看出单个引发剂分子成键概率 p 很小。

由 $\overline{X}_n = \nu + 1 = \frac{[M]_0}{[C]}$ 得动力学链长 $\nu = \frac{[M]_0}{[C]} - 1 = \frac{[M]_0 - [C]}{[C]}$, 因此

$$np = n \frac{P}{N} = [M]_0 N_A \frac{[M]_0 - [C]}{[M]_0 [C] N_A} = \frac{[M]_0 - [C]}{[C]} = \nu \quad (8)$$

式中单体个数 $n = [M]_0 N_A$, 因此体系中单体个数是很大的, 可以认为 $n \rightarrow \infty$ 。因此, 由概率论中的泊松定理知, 对于 $np = \nu$, 有

$$\lim_{n \rightarrow \infty} C_n^{x-1} p^{x-1} (1-p)^{n-(x-1)} = \frac{\nu^{x-1} e^{-\nu}}{(x-1)!} \quad (9)$$

因此,阴离子活性聚合的聚合度分布服从泊松(poisson)分布,即 x -聚体的摩尔分数或数量分布函数为

$$\frac{N_x}{N} = \frac{\nu^{x-1} e^{-\nu}}{(x-1)!} \quad (10)$$

x -聚体的质量分率或质量分布函数为

$$\frac{W_x}{W} = \frac{x N_x}{n} = \frac{x N_x}{N \bar{X}_n} = \frac{x e^{-\nu} \nu^{x-1}}{(1+\nu)(x-1)!} \quad (11)$$

数均聚合度为

$$\bar{X}_n = \sum \frac{x N_x}{N} = \sum_{x=1}^{+\infty} \frac{x e^{-\nu} \nu^{x-1}}{(x-1)!} = 1 + \nu \quad (12)$$

重均聚合度为

$$\bar{X}_w = \sum \frac{x W_x}{W} = \frac{1}{1+\nu} \sum_{x=1}^{+\infty} \frac{x^2 e^{-\nu} \nu^{x-1}}{(x-1)!} = \frac{\nu^2 + 3\nu + 1}{1+\nu} \quad (13)$$

公式(10)在潘祖仁编《高分子化学》(第五版)教材中是直接给出的,在这里,利用活性阴离子聚合机理特征及据此引入两个意义不同但又相关的成键概率 p 和总成键概率 P ,对公式(10)作了推导分析,这样就好理解教材中活性阴离子聚合度分布的内容了。

以上关于阴离子聚合的聚合速率、聚合度及其分布的方程是建立在阴离子引发剂完全转变成活性种以及无终止和无链转移的条件下推导出来的^[1]。该推导过程不但有助于加深对阴离子活性聚合的机理特征的理解和掌握,也有助于进一步加深对成键概率及聚合度分布函数的理解,加深由聚合度分布函数推导平均聚合度问题的理解。

3 总结

对活性阴离子聚合的学习,应明确阴离子聚合反应无链转移、无链终止反应及化学计量聚合特点。通过单体和引发剂匹配本质的分析,以及通过活性阴离子聚合机理特征推导出聚合度及聚合度分布公式,有助于学生对活性阴离子聚合的更深入理解和掌握。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京: 化学工业出版社, 2011, 168~174.
- [2] 朱李继, 李杨, 王玉荣, 张春庆. 高分子通报, 2009, 8: 14~23.
- [3] 杨京伟, 鲍浪. 北京石油化工学院学报. 1998, 6: 38~42.
- [4] 闫振龙, 刘伟区, 王红蕾, 苏奎. 高分子通报. 2014, 4: 35~43.
- [5] 薛联宝, 金关泰. 北京: 中国友谊出版公司, 1990, 17~46.
- [6] 王国建. 高分子通报. 2008, 11: 66~72.
- [7] 王兴亚. 兰化科技. 1989, 7: 119~123.
- [8] 李磊. 中国纺织大学学报. 1999, 25(1): 114~118.
- [9] 单军. 安徽教育学院学报(自然科学版). 1995, 1: 48~50.

Analysis of Several Difficulties in the Teaching of Anionic Polymerization

WANG Long-de^{*}, TONG Ling, WU Jian-wei, RONG Jie-wei, SUN Hua-yin, WEN Gui-lin, LI Li
(School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

Abstract: The anionic polymerization is very important in studying the course of polymer chemistry. The correct understanding the involved concepts of anionic polymerization, mastering living anionic polymerization mechanism dealing with anionic polymerization kinetics is of very importance for leaning anionic polymerization. In this presentation, the structural features of vinyl monomers, the essence of initiator initiating vinyl monomer, the polymerization rate, polymerization degree and distribution of polymerization degree were discussed carefully. According to the characteristics of the anionic polymerization mechanism, the monomer bond probability p and the total bond probability P are used to derive and analyze the polymerization degree and polymerization degree distribution of living anionic polymerization.

Key words: Anionic polymerization; Rate of polymerization; Degree of polymerization; Distribution of polymerization degree