

高不饱和丁基橡胶的合成与制备技术研究进展

刘莹雪¹, 韩 杨¹, 王孝海², 王嘉栋¹, 卢咏来¹, 郝福兰³, 秦 璇^{1*}, 徐宏德^{2*}, 张立群¹

(1. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 山东京博中聚新材料有限公司, 滨州 256500; 3. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 滨州 256500)

摘要:传统丁基橡胶(IIR)是由异丁烯和异戊二烯在低温下共聚而成,具有良好的化学稳定性、热稳定性和优异的气密性,主要用于轮胎内胎和无内胎轮胎的气密层。提高丁基橡胶的不饱和度有助于提高其硫化效率,并改善与其他种类弹性体的粘接性能,拓宽丁基橡胶的应用范围。本文对具有一定不饱和度的丁基橡胶的合成技术研究进展进行了综述,系统介绍了由 Lewis 酸和有机卤化物组成的引发体系、由茂金属或有机金属及衍生正离子源与弱配位负离子组成的引发体系、铝的烷基卤化物引发体系以及烷基锌氯化物引发体系引发异丁烯-不饱和烯烃的聚合,对各体系的异同进行了深入的分析 and 阐释,对高不饱和丁基橡胶的设计、开发和研究工作起到了理论指导和思路借鉴作用,并对该领域未来的发展进行了展望。

关键词:丁基橡胶; 不饱和度; 异丁烯; 异戊二烯

传统丁基橡胶(Isobutene-Isoprene Rubber, 简称 IIR)是以异丁烯(IB)和少量异戊二烯(IP)为单体首尾结合的线性高分子,异戊二烯主要以反式-1,4 结构参与聚合,含量仅占主链的 0.6%至 2.5%。除了异戊二烯,还可采用其他种类的共轭二烯烃作为丁基橡胶共聚单体。由于结构上的特点,丁基橡胶具有良好的化学稳定性和热稳定性,气密性尤为突出,主要用于内胎和无内胎轮胎的气密层^[1~3]。同时,丁基橡胶还广泛用于蒸汽软管、高温使用的输送带、化工设备衬里、电缆绝缘层和防水卷材等领域^[4~6]。但是丁基橡胶分子链中双键含量低,导致硫化速度慢,与其它不饱和二烯类橡胶(如,天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶等)粘结较差,与其它种类橡胶共混或硫化较困难,且与填料等相容性差,限制了丁基橡胶的应用^[7,8]。例如,在橡胶轮胎制品中,丁基橡胶存在明显的与其他橡胶的硫化速率不匹配,且硫化后各半部件存在界面,使用寿命和安全性都会有所降低。因此,提高丁基橡胶的不饱和度成为解决上述问题的有效手段。然而,二烯类单体(如,异戊二烯)对于异丁烯的阳离子聚合过程而言,是强效的链转移剂^[9,10]和催化剂毒物^[11,12],且随着聚合物链反应性不饱和位点的显著增加,大大增加了聚合过程中交联的可能性^[13]。此外,异丁烯阳离子聚合链增长和链转移的机理十分复杂,异丁烯链节上的碳正离子活性高,链增长过程中会出现异构化、重排等副反应^[14]。高不饱和度丁基橡胶常因聚合产物分子量低或凝胶含量高而无法推广应用。

自 20 世纪初期,研究人员尝试在以 Lewis 酸-质子源为引发体系的淤浆聚合体系中加入第三组分,如硝基化合物、叔烷基卤化物等,通过降低分子链碳正离子的活性,来提高分子链中异戊二烯含量,用以制备高不饱和丁基橡胶。由于阳离子聚合过程总是受到环境等因素的影响,传统工业上的聚合工艺常使用低温(-100℃)和有毒的氯化物作为溶剂,后逐步开发茂金属、稀土金属、烷基锌氯化物参与引发的淤浆聚合方法以及铝的烷基氯化物为引发体系的溶液聚合方法,一定程度上提高了聚合温度,减少能源消耗,并减少了有毒溶剂的使用,成为未来高不饱和丁基橡胶合成与制备的发展方向。

本文依据引发体系进行分类^[15,16],分别从由 Lewis 酸和有机卤化物组成的引发体系、由茂金属或有机金属等衍生正离子源与弱配位负离子组成的引发体系、铝的烷基卤化物引发体系以及烷基锌氯化物引发体系对高不饱和丁基橡胶的合成与制备技术进行综述。其中,由不同引发体系合成的具有代表意义的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.002

收稿:2020-00-00;修回:2020-00-00;

* 通讯联系人,

高不饱和丁基橡胶的制备方法汇总见表 1 和图 1(以表中各文献的分子量平均值为横坐标,不饱和度平均值为纵坐标)。

表 1 高不饱和丁基橡胶设计与制备综述
Table 1 The summary of synthesis and preparation technology of high unsaturated butyl rubber

Author	Initiator	polymerization method	Degree of unsaturation	Molecular weight/10 ³	Polymerization temperature
Exxon ^[25]	AlCl ₃ -HCl	Slurry	6.0~42.2mol%	157.0~295.0(<i>M_n</i>)	-120℃
Lanxess ^[28]	AlCl ₃ -H ₂ O	Slurry	7.0~8.0mol%	100.0~140.0(<i>M_w</i>)	-100℃~-95℃
Bayer ^[31]	AlCl ₃ -H ₂ O	Slurry	1.9~6.2mol%	75.0~397.0(<i>M_w</i>)	-93℃
Lanxess ^[32]	ZrCl ₄ -H ₂ O	Slurry	0.8~11.2mol%	228.5~523.8(<i>M_η</i>)	-95℃, 90℃
Lanxess ^[33]	VCl ₄ -H ₂ O	Slurry	2.5~4.7mol%	79.2~181.3(<i>M_n</i>)	-95℃, -90℃
Kaszas et al. ^[51]	CumOAc, CumOPr, DiCumOMe-TiCl ₄	Slurry	24.0~38.0mol%	1.2~1.6(<i>M_n</i>)	-40℃
Faust et al. ^[11]	CumOAc-BCl ₃	Slurry	1.2~7.8mol%	2.4~9.1(<i>M_n</i>)	-30℃
Wu et al. ^[53]	Isopropanol/FeCl ₃	Slurry	14.5mol%	16.0(<i>M_n</i>)	-80℃
Puskas et al. ^[60]	(DiCumOMe)-TiCl ₄	Slurry	4.0~24.0mol%	16.6~53.5(<i>M_n</i>)	-80℃
Carr et al. ^[69,70]	Zirconocene complexes Cp ₂ ZrMe ₂ , Cp* ₂ ZrMe ₂ or [Cp ₂ 'ZrH(μ-H)] ₂) activated with B(C ₆ F ₅) ₃ or [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	Slurry	1.3~1.7mol%	58.0~220.0(<i>M_n</i>)	-30℃, -50℃, -78℃
	[Cp ₂ 'ZrH ₂] ₂ /CPh ₃ [CN{B(C ₆ F ₅) ₃ }] ₂				
Garratt et al. ^[71]	Half-sandwich scandium and lutetium complexes activated by [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	Slurry	1.3~4.4mol%	148.0~295.0(<i>M_n</i>)	-25℃, -35℃, -50℃, -78℃
Cui et al. ^[79]	Half-sandwich scandium and lutetium complexes activated by [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	Slurry	1.1~6.6mol%	13.7~56.4(<i>M_w</i>)	-35℃, -45℃
McInenly et al. ^[81]	[n-C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₃] ₂	Slurry	2.0~22.0wt%	130.0~940.0(<i>M_w</i>)	-30℃, -70℃
Vierle et al. ^[83]	[Mn(NCCH ₃) ₆]	Slurry	2.3~7.7mol%	2.8~5.9(<i>M_n</i>)	30℃
	[B{C ₆ H ₃ (m-CF ₃) ₂ }] ₄] ₂				
Jacob et al. ^[13]	(CH ₃) ₃ Si[B(C ₆ F ₅) ₄]	Slurry	1.2~14.3mol%	45.0~170.0(<i>M_n</i>)	-35℃
Adam et al. ^[90]	Et ₂ AlCl·EtAlCl ₂ -H ₂ O	Solution	1.4~1.8mol%	290.9~339.5(<i>M_w</i>)	-80℃
PetroChina ^[93]	Et ₂ AlCl·EtAlCl ₂ -H ₂ O	Solution	1.4~3.6mol%	81.6~264.7(<i>M_n</i>)	-70℃, 80℃
Arlanxco ^[96]	Et ₂ AlCl·EtAlCl ₂ -H ₂ O	Solution	7.3~9.6mol%	121~701(<i>M_w</i>)	-65℃, -80℃, -90℃
Garratt et al. ^[99,100]	[Zn(C ₆ F ₅) ₂]·toluene-t-BuX (X=Cl, Br, I)	Slurry	1.4~14.7mol%	255.0~1223.0(<i>M_w</i>)	-78℃
Bochmann et al. ^[101]	EtZnCl-cumenyl chloride	Slurry	0.97~5.7mol%	121.5~149.0(<i>M_n</i>)	-78℃

1 由 Lewis 酸和有机卤化物组成的引发体系

异丁烯的阳离子聚合是通过单体质子化产生叔丁基碳正离子引发反应,使用的 Lewis 酸通常为 AlCl₃、BF₃、FeCl₃、TiCl₄ 等,提供质子的典型引发剂为 HCl、H₂O、RCOOH、RX(其中,R 为烷基、X 为卤素)等^[17,18]。聚合过程中,异丁烯单体被碳正离子进攻后生成叔基碳正离子,由于侧甲基的影响,主链氢

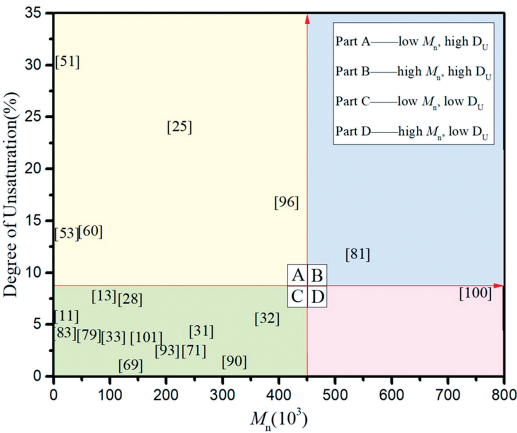


图 1 高不饱和丁基橡胶设计与制备综述

Figure 1 The summary of synthesis and preparation technology of high unsaturated butyl rubber

原子不易被夺取,因此不易发生分子链的转移、支化、重排等副反应;加入二烯烃作为共聚单体,如异戊二烯,会在链末端形成稳定的烯丙基碳正离子,且烯丙基碳正离子活性中心更容易去质子化,发生向单体的链转移,如图 2 路径①所示,也会发生路径②所示的质子脱除反应^[19]。链转移反应会降低聚合产物的分子量和产率,因此提高异丁烯-共轭二烯聚合物不饱和度的难点在于需要对诸多副反应进行有效地控制^[20]。

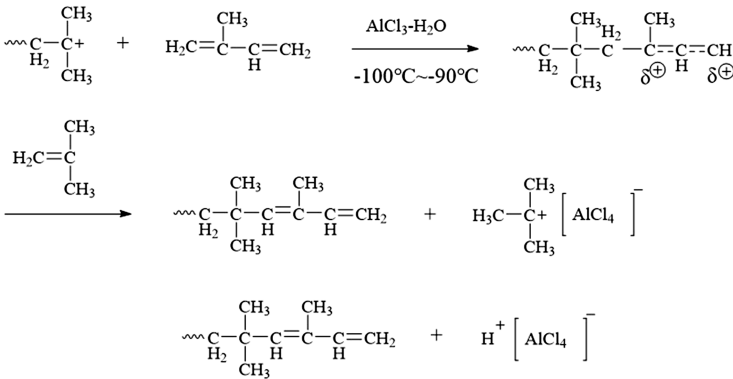


图 2 异丁烯与异戊二烯聚合过程中的链转移反应

Figure 2 The chain transfer reaction during polymerization of isobutene and isoprene

AlCl₃ 价格低廉、制备简单、反应活性高,且对空气中 O₂、H₂O 有一定适应性,因此铝系引发体系在异丁烯-共轭二烯阳离子聚合领域应用广泛^[21]。工业上一般选用氯甲烷作为溶剂,AlCl₃-H₂O 作为引发体系,于-100℃至-90℃的低温下,完成聚合反应^[22]。引发中心离子对的活性与 Lewis 酸的性质无关,并随溶剂极性的增加而略有增加^[23],因此使用氯甲烷作为溶剂可以稳定活性中心过渡态,从而降低聚合中生成离子的活化能,但不会降低产物的数均分子量^[24];此外低温可以减缓链转移和链终止过程^[25]。除 H₂O 外,HCl 作为聚合反应的典型质子源,在早期的研究中也受到广泛关注。

Exxon 公司^[12,24~26]以 AlCl₃-HCl 为引发体系,氯甲烷为溶剂,在-120℃条件下聚合异丁烯-共轭二烯,其中,共轭二烯选用异戊二烯、间戊二烯或环戊二烯。通过异丁烯与一种或两种共轭二烯共聚,在高浓度二烯含量时,可制得不饱和度 6.0~42.2mol%、数均分子量为 1.57 × 10⁵~2.95 × 10⁵、且不含凝胶的共聚产物。研究人员认为产物凝胶化和不饱和度间不存在明显的相关性,但溶剂的使用量会影响分子量,因此在聚合体系中加入适量惰性溶剂作为共溶剂,其中异戊二烯体系的常用共溶剂为正庚烷、正己烷

和甲基环己烷,环戊二烯体系的常用共溶剂为甲基环己烷和二硫化碳。异丁烯与共轭二烯二元或三元共聚物在保持传统丁基橡胶气密性和阻尼性能的同时,还具有优异的冷流性和生胶强度,并且改善了硫化特性。其中,环戊二烯共聚物在臭氧环境中的抗撕裂能力较强。根据所得的共聚产物的优异性能,研究人员提出了其在轮胎领域的一系列潜在应用,开拓了丁基橡胶的应用领域。

由于异戊二烯等共聚二烯烃是强效的链转移剂和催化剂毒物,因此在通过增加不饱和共聚单体以提高丁基橡胶不饱和度的同时,需要考虑产物分子量降低的问题。Bayer 公司^[27]于 1998 年提出在传统淤浆聚合基础上,体系中不添加对反应具有催化作用的有机过渡金属催化剂及硝基化合物,而加入二乙烯基苯(DVB),制备异丁烯-异戊二烯-DVB 三元共聚物,其中 DVB 起预交联作用。2007 年,Lanxess 公司^[28]在传统聚合反应体系中,加入极少量的多烯类交联剂,如 DVB、二异丙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯等,进行连续聚合,一定程度上可解决异戊二烯单体投入量过多时对分子量造成不利影响的问题,可制备不饱和度 7.0~8.0mol%、凝胶含量小于 15%(wt)、门尼粘度适中的高异戊二烯含量丁基橡胶,并在此基础上提出催化剂体系中的正离子源可用含有叔基碳正离子或取代甲基硅烷基鎓离子的化合物,对稳定增长链活性中心有一定作用。为改善聚物流变性能,Bayer 公司的 Kaszas^[29]则提出加入多烯类交联剂同时,加入链转移剂 2,4,4-三甲基-1-戊烯,多烯类交联剂的质量分数为单体及交联剂总量的 0.1%~0.4%,链转移剂用量与交联剂的用量相关。将异丁烯与聚环烯烃(如,降冰片烯)进行聚合,制备热塑性多嵌段共聚物也已被研究人员报道^[30],聚环烯烃具有刚性结构,其玻璃化转变温度较高,嵌段共聚物中的刚性结构使其具备耐化学性、较高的热变形温度、较好的光透明性等优异的性能。

为提高聚合效率,可在异丁烯阳离子聚合体系中加入与链端碳正离子结构相似的活性剂,如叔烷基卤化物、苄基氯化物等,通过极性作用或超共轭作用使正电荷发生离域,促进碳正离子与其休眠中间体建立平衡,稳定碳正离子,提高引发效率及单体转化率,实现对聚合反应的调控^[20]。Bayer 公司^[31]提出将异丁烯和环烯烃(如,环戊二烯)共聚,并加入烯丙基氯、叔丁基氯、4-甲基苄基氯和苄基氯化物作为活性剂,对比未加入活性剂的实验组,加入活性剂后产物产率大幅提高,引发剂效率也有一定提高。例如,以环戊二烯和甲基环戊二烯作为共聚单体,加入活性剂叔丁基氯后,产物产率从 25.8%提高至 53.1%,这说明活性剂起到了稳定碳正离子活性中心的作用。该课题组通过调节活性剂的种类和用量,制备了不饱和度 1.9~6.2mol%、重均分子量 $0.75 \times 10^5 \sim 3.97 \times 10^5$ 的聚合产物,对高含量不饱和烯烃单体在聚合物分子链中的结合起到了积极的作用。但由于在阳离子聚合中,单体环烯烃较不稳定,且提高环烯烃的投入量会对引发剂效率、分子量及凝胶含量产生不利影响,因此该方法仍不适用工业生产。Sofronova 等^[20]也研究了烷基氯化物氯化丙烯三聚体(CPT)、氯化异丁烯二聚体(CIBD)、叔丁基氯(TBC)、苄氯(BC)对聚合体系的影响,发现烷基氯化物在引发剂活化过程中可用作催化剂和链转移剂,并在适当的结构下可作为聚合物在溶剂中的分散剂。这些化合物作为链转移剂作用于单体,使异丁烯竞聚率下降,异戊二烯竞聚率上升,即,异戊二烯与类碳正离子的反应速率增大。因此,共聚物通过增加异戊二烯单元的含量,提高了聚合产物的不饱和度。

除了传统 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ 引发体系外,Lanxess 公司^[32]于 2001 年开发使用四氯化钒(VCl_4)作为共引发剂,制备异丁烯-异戊二烯共聚物。实验证明,在体系中加入有机硝基化合物(常用硝基甲烷),由于其亲核性较强,加入后可以稳定体系中的碳正离子,有效抑制副反应,在单体摩尔比、引发剂浓度及反应条件不变条件下,可明显降低凝胶含量和分子量分布,提高数均分子量,制备了异戊二烯结合量 2.5~4.7mol%、重均分子量高于 2.4×10^5 、凝胶含量低于 1.2%(wt)的共聚产物。2004 年,该公司又设计开发以 $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 为引发剂,加入酰氯,制备了高分子量、低凝胶含量、高不饱和度的丁基橡胶。例如,加入乙酰氯后,可制得异戊二烯结合量最高为 11.2mol%的共聚产物,此时分子量为 2.50×10^5 ^[33]。

在合成丁基橡胶的阳离子聚合中,由于碳正离子中心活性太高,聚合反应速率过快,聚合产物不易控制,因此可采用活性阳离子控制链增长^[34]。活性阳离子聚合通过调整阳离子聚合引发剂体系,添加络合剂、引入亲核试剂、调整溶剂的用量或多种溶剂并用,降低正离子的活性,即提高其稳定性,抑制分子链的

链转移及链终止,使得基元反应均得到控制^[35]。在异丁烯活性阳离子聚合中,常用将有机叔酯或叔醚(如,乙酸异丙苯酯(CumOAc)等)作为主引发剂, TiCl_4 、 BCl_3 等作为共引发剂,在此基础上,通过引入电子对供体,如含氮类亲核试剂三乙胺(TEA)^[36]、苯胺类^[37]、六氢吡啶(HPD)^[38]、以及 2,6-二甲基吡啶(DMP)^[39]等,有效控制链转移和链终止反应,还可以通过降低聚合速率控制分子量和引发效率,实现可控聚合^[40~42]。此外,合适的电子对供体能有效抑制质子杂质的不可控引发,以及分子内烷基化等副反应^[43]。对于电子对供体的作用机理,Higashimura 和 Kennedy 等^[44~46]认为其可与 Lewis 酸复合,降低碳正离子的反应活性,提高碳正离子的稳定性;Faust 等^[46]认为,电子对供体可以有效的捕获体系中的杂质和质子,减少杂质和质子的不可控引发,提高碳正离子的稳定性;吴一弦等^[47]还提出电子对供体可以影响活性中心周围微环境,调节活性中心正负离子间的距离;此外,还有增长链表观稳定化机理^[48,49]、抑制自由增长机理^[50]、络合竞争平衡机理^[11]等。

1992 年,Kaszas 等^[51]对比使用乙酸异丙苯酯(CumOAc)、丙酸异丙苯酯(CumOPr)及对异丙苯基甲基醚(DiCumOMe)作为引发剂,并使用 TiCl_4 作为共引发剂,通过双向引发,在氯甲烷-正己烷($v:v=40:60$)混合溶剂中依次加入异丁烯和异戊二烯进行活性碳阳离子聚合,聚合温度为 $-80^\circ\text{C}\sim-30^\circ\text{C}$;此时单体竞聚率分别为 $r_{\text{IB}}=2.4$, $r_{\text{IP}}=0.5$,最终嵌段聚合产物的异戊二烯结合量高达 $24.0\sim38.0\text{mol}\%$ 。虽然实验结果证明,叔酯或叔醚- TiCl_4 引发共聚没有不可逆终止现象,但链转移现象仍然严重,且分子量过低。在该体系中,由于过量的 TiCl_4 提供原位电子给体,使得分子链的链端不会发生异戊二烯结合单体环化现象。将 CumOAc- TiCl_4 引发体系应用于异丁烯与 2,4-二甲基-1,3-戊二烯共聚,由于 2,4-二甲基-1,3-戊二烯带有多个侧甲基,空间位阻较大,有利于链增长并抑制链转移。Faust^[52]还设计了异丁烯与 2,4-二甲基-1,3-戊二烯(DMPD)进行共聚,由于 DMPD 三个甲基基团内部张力作用和空间位阻影响,产生了相对稳定的叔丙烯基碳正离子,抑制 H^+ 消除反应,抑制链转移,有助于链增长反应进行,可得到 DMPD 掺入量达 $3.4\sim9.1\text{mol}\%$ 的活性共聚产物。

对于以 BCl_3 作为共引发剂的活性阳离子聚合,Faust 等^[11]在 1987 年提出,使用 -30°C 的聚合温度,氯甲烷或二氯甲烷溶液中,同样以乙酸异丙苯酯(CumOAc)或乙酸三苯甲基酯(Ph_3COAc)作为引发剂,可制得异戊二烯含量 $1.2\sim7.8\text{mol}\%$ 、无明显凝胶、数均分子量为 $2.4\times10^3\sim9.1\times10^3$ 的丁基橡胶。例如,以二氯甲烷作为溶剂、以 CumOAc- BCl_3 为引发剂,当异戊二烯进料浓度为 $11.4\text{mol}\%$ 时,可制得不饱和度为 $7.8\text{mol}\%$ 的无规共聚产物。由于该引发体系会出现不可逆终止现象,研究者提出在进料单体中异戊二烯的摩尔百分含量达到 $20\%\sim50\%$ 时,分子链末端会结合异戊二烯单体发生环化,加剧 $\beta\text{-H}$ 消除反应,并向单体发生链转移,使聚合速率和分子量急剧下降,此时, $r_{\text{IB}}=2.4$, $r_{\text{IP}}=4.5$,异丁烯和异戊二烯竞聚率并非理想无规共聚,而是嵌段聚合。

除上述有机叔酯-Lewis 酸体系外,有机叔醇也可以作为活性阳离子聚合的引发剂。吴一弦等^[53]采用异丙醇/ FeCl_3 体系进行异丁烯-异戊二烯的活性阳离子聚合,随着 FeCl_3 用量的增加,单体转化率提高,可以得到分子量单峰分布的聚合产物。当异丙醇和 FeCl_3 的摩尔比为 $1.4:1$ 时,在二氯甲烷/正己烷混合溶剂中,体系先引发异丁烯聚合,然后再加入异戊二烯单体在活性聚异丁烯链端进行了异戊二烯嵌段共聚反应,成功合成了两嵌段共聚产物,可作为橡胶增容剂,提高丁基橡胶与天然橡胶的相容性^[54]。此外,该课题组还进行了 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/ FeCl_3 、对-二异丙苯基氯(DCC)/ FeCl_3 等活性阳离子聚合引发体系进行嵌段共聚的研究,发现在高 FeCl_3 用量下,异戊二烯链节会发生一定程度的环化(约 25%),但程度远低于以 TiCl_4 作为共引发剂的聚合体系(约 50%),颇有借鉴意义。此外,该课题组还开发了多种聚合体系实现异丁烯活性阳离子聚合,以 $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ /二烷基醚^[55], $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ /二烷基醚^[56], $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ /异丙醇^[57], DCC 或 TMPCl/ FeCl_3 /异丙醇^[58]等为引发体系,二烷基醚常采用二乙醚、二丁基醚或二异丙醚,制备了中低分子量、高反应性的高外烯炔末端聚异丁烯。近期,吴一弦及其课题组^[59]又开发了一种异丁烯与异戊二烯接枝共聚的制备方法,该方法以苯甲醚/二氯乙基铝为引发剂,将异丁烯与少量甲基苯乙烯共聚后进行官能化反应,制得侧基官能化的异丁烯基聚合物链段,并将其与

异戊二烯共聚,得到中间为聚异丁烯软链段、两侧为结晶聚异戊二烯支链的新型接枝聚合物,这种聚合物为热塑性弹性体,该方法有效解决了异戊二烯阳离子聚合中出现的聚合物分子量低及环化异构化严重的难题。

除此之外,使用有机叔醚作为引发剂的研究也有相应的报道。Puskas 等^[60]在 -80°C 于40/60(v/v)的氯甲烷/正己烷溶剂中,使用对异丙苯基甲基醚(DiCumOMe)- TiCl_4 作为双官能度引发剂,进行异丁烯活性正离子聚合,合成了 PIB-PIP-PIB 三嵌段共聚物,以及通过烷基化/环化反应合成了 PIB-(PIP/cyPIP)多嵌段共聚物,即含有连续的高度环化反式-1,4-PIP 结构的 PIB-PIP 共聚物,其中 PIB 为窄分子量分布的聚异丁烯,PIP 为线性反式-1,4 聚异戊二烯,cyPIP 为高度环化的反式-1,4 聚异戊二烯,产物经过 UV 固化,可以制备不饱和度 4.0~24mol% 的透明柔性涂料,拓展了异丁烯-异戊二烯共聚物的应用领域。

2 由茂金属或有机金属等衍生正离子源与弱配位负离子组成的引发体系

通过茂金属或有机金属等衍生正离子源引发异丁烯和不饱和烯烃单体的聚合被研究人员认为是一种新型的引发方式,引发剂体系中的负离子可以调节休眠种和活性种的平衡及聚合反应的转化速率^[61]。因此聚合体系中可加入合适的弱配位抗衡离子,如具有较低亲核性的 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$,可以抑制碳正离子聚合过程中去质子化反应发生,可使阳离子聚合过程在较高温度下进行,节约能源,且一定程度上实现对链转移反应的控制,进而调控聚合反应^[62,63]。1995 年,Baird 等^[64]首先发现过渡金属正离子引发剂 $\text{Cp}^* \text{TiMe}_3 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Cp^* 为 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) 在温度为 -70°C 至 -20°C 的二氯甲烷/甲苯溶剂中可以引发异丁烯正离子聚合,得到高分子量、分子量分布在 1.9~3.2 范围内的聚异丁烯产物,说明 $[\text{Cp}^* \text{TiMe}_3]$ 对异丁烯聚合有很高的活性, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 与碳正离子中心的配位作用可提高其稳定性, $\text{Cp}^* \text{TiMe}_3$ 与高亲电性硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 反应,生成化合物 $\text{Cp}^* \text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,其结构式如图 3 所示。此后不久,第 IV 族的茂金属化合物应用于该聚合体系得到了广泛的开发。该聚合体系可提高聚合反应温度,且相对于金属卤化物体系,降低了聚合产物相对分子质量对聚合温度的依赖^[15],可用于制备异丁烯类弹性体;此外可以减少对氯化溶剂的使用,且异戊二烯等共轭二烯烃的加入对产率影响不大。

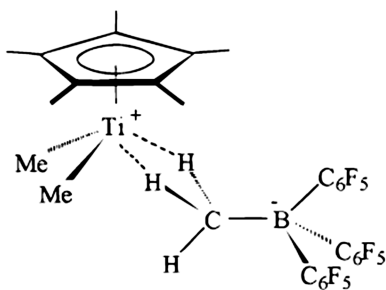


图 3 $\text{Cp}^* \text{TiMe}_2(\mu\text{-Me}) \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的结构式

Figure 3 The structural formula of $\text{Cp}^* \text{TiMe}_2(\mu\text{-Me}) \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright (1998) ACS Publications)

IV 族茂金属化合物是 1-烯烃 Ziegler-Natta 型聚合反应的均相催化剂^[65]。最活泼的茂金属烷基络合物为 $[\text{Cp}'_2\text{MR}]^+$ (其中, Cp' 为官能化环戊二烯基,M 为 Ti、Zr、Hf,R 为烷基)^[66]。除此之外,还有 $[\text{Cp}'\text{M}_2\text{R}]^+$,其包含一个空位配位体和一个烷基配体,较低电子饱和度和较小的空间位阻,使其具有高亲电性和较高的反应活性。将 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 或其衍生物与茂金属催化剂或过渡金属催化剂等配位,可达到调节活性中心电荷,抑制链转移的目的。

Baird 等^[67,68]的研究表明,将 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 配体替换成 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,虽然提高了聚合反应的转化

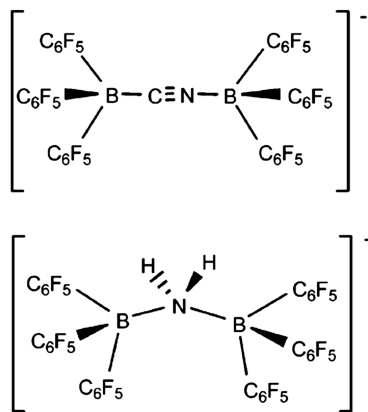


图 5 (a) $\text{CN}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2^-$; (b) $\text{H}_2\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2^-$ 的结构

Figure 5 The structural formulae of (a) $\text{CN}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2^-$, and (b) $\text{H}_2\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2^-$

(Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright (2003) ACS Publications)

构如图 6 所示。这类结构配合物被不同种类的硼酸盐化合物活化,已被证明是一种高效的催化剂体系^[75,76],在异丁烯-异戊二烯共聚反应中展现出优异的性能^[77]。有研究表明,在以半三明治稀土金属为引发剂的体系中加入有机铝试剂可以提高阳离子稀土金属半三明治结构配合物的稳定性^[78],其中,硼酸盐试剂阳离子化半三明治结构配合物的反应式如图 7 所示。此外,长春应化所的 Cui 等^[79]将半三明治结构的苄基铈或镨正离子烷基配合物(结构式如图 8 所示),与 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 结合,由于正离子中心周围的空间位阻较小,Lewis 酸酸性较强,使引发体系具有更高活性,可以在 -35°C 下制备异戊二烯结合量达 6.6mol%、数均分子量为 8.5×10^3 的丁基橡胶。在该引发体系下,异戊二烯的存在同样会加快链转移过程,抑制聚合物链的活性,导致共聚产物分子量降低。

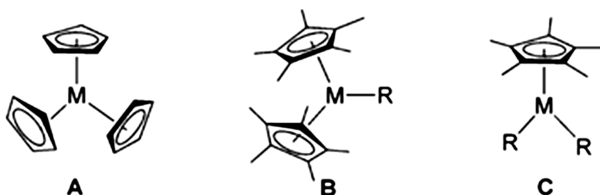


图 6 每个金属配合不同数量的环式二烯基和烷基配体的稀土聚合物(A 型)每个金属配合三个 Cp 配体的稀土配合物;(B 型)每个金属配合两个 Cp 配体的单烷基和单氢化物稀土配合物,(C 型)每个金属配合一个 Cp 配体的二烷基稀土配合物。Cp、M、R 分别代表环戊二烯基单阴离子、稀土金属、烷基配体

Figure 6 Rare-earth complexes bearing different numbers of cyclopentadienyl and alkyl ligands per metal (Rare-earth complexes bearing three Cp ligands per metal (type A), monoalkyl and monohydride rare-earth complexes with two Cp ligands per metal (type B), dialkyl rare-earth complexes bearing one Cp ligand per metal (type C)).

Cp, M, R represent cyclopentadienyl monoanion, rare-earth metal, alkyl ligands, respectively.

(Reprinted with permission from Ref. [78]; Copyright (2015) ACS Publications)

Jacob 等^[13]采用由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 和 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 原位生成的 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作为引发体系,实验结果表明,在 -35°C 甲苯溶剂(回流)条件下,异戊二烯投料量为 12mol%,可制备不饱和度约 5.0mol%、数均分子量大于 10^5 、且无凝胶的异丁烯-异戊二烯共聚物,与 AlCl_3 为共引发剂的聚合体系相比,该聚合体系产物的分子量更高。在该体系中, $r_{\text{IB}}=1.8$, $r_{\text{IP}}=1.5$,二者竞聚率相近,相对于在工业 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 $r_{\text{IB}}=2.5$, $r_{\text{IP}}=0.4$,单体更倾向于均聚。Jacob 等还认为,抗衡负离子的存在会遏制由质子脱除引发的链转移,即弱配位负离子对链转移存在抑制作用。

除过渡金属可做催化剂外,硬脂酸与高亲电性的硼烷($n:n=1:2$)也可以作为引发剂(如图 9 的(1)

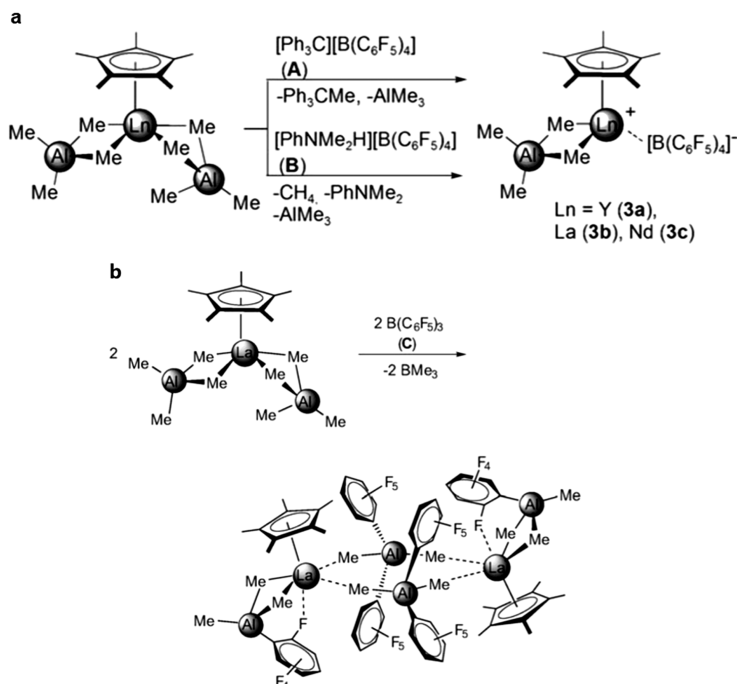


图 7 (a) $[(C_5Me_5)Ln(AlMe_4)_2]$ ($Ln=Y(2a), La(2b), Nd(2c)$) 与 (A) $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 的阴离子化;

(b) $[(C_5Me_5)Ln\{(m-Me)_2AlMe(C_6F_5)\}][Me_2Al(C_6F_5)_2]_2$ 的聚合

Figure 7 (a) Cationization of $[(C_5Me_5)Ln(AlMe_4)_2]$ ($Ln=Y(2a), La(2b), Nd(2c)$) with borate reagents (A)

$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ and (B) $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$. (b) Synthesis of $[(C_5Me_5)Ln\{(m-Me)_2AlMe(C_6F_5)\}][Me_2Al(C_6F_5)_2]_2$

(Reprinted with permission from Ref. [78]; Copyright (2008) Wiley-VCH)

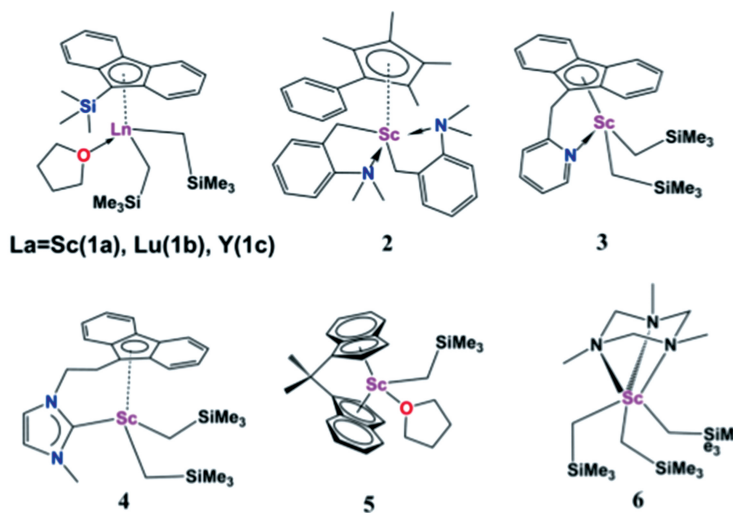
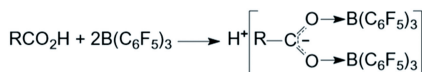


图 8 烷基稀土金属配合物

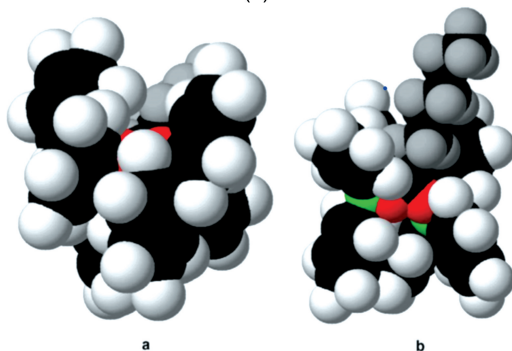
Figure 8 Alkyl rare-earth metal complexes (Reprinted with permission from Ref. [79]; Copyright (2019) Elsevier)

式所示),生成弱亲核性离子 $[n-C_{17}H_{35}CO_2H][B(C_6F_5)_3]_2^-$ 引发聚合反应^[80],其 Corey-Pauling-Koltun (CPK)精确分子模型图如图 9(2)所示。McInenly 等^[81]在 -70°C 和 -30°C 条件下的一氯甲烷中引发聚合,生成异戊二烯含量 2.0~22.0%(wt)、数均分子量 $1.3 \times 10^5 \sim 9.4 \times 10^5$ 、且无凝胶的聚合产物,此时异丁烯转化率可接近 100%,说明 $[n-C_{17}H_{35}CO_2H][B(C_6F_5)_3]_2^-$ 作为一种很弱的配位型负离子,对聚合

有稳定作用。同时,采用该引发体系,在 -85°C 至 -30°C 条件下的氯甲烷/甲苯溶液中制备异丁烯与2,3-二甲基-1,3-丁二烯共聚物,也可得到不饱和度较高的聚合产物^[82]。



(1)



(2)

图9 图1描述了高亲电性硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 与正十八(烷)酸 $(\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$,图2是(a)沿着 $\text{R-CO}_2\text{C}_2$ 轴,从 $[\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ 右侧和(b)沿着 R-CO_2 面垂直的轴;O原子完全隐藏在相反的一面得到的 $[\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ CRK分子模型。(H原子灰色,C原子黑色,F原子白色,O原子红色,B原子绿色)

Figure 9 Formula (1) describes the highly electrophilic borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reacts with $\text{n-octadecanoic acid}$ ($\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$, stearic acid) to form 2 : 1 adducts $[\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$. Figure 2 is the CPK molecular model of $[\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2^-$ looking (a) along the $\text{R-CO}_2\text{C}_2$ axis, from the right of $[\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$, and (b) along an axis perpendicular to the R-CO_2 plane; the O atom are completely hidden from the opposite side. (H atom grey, C atom black, F atom white, O atom red, B atom green). (Reprinted with permission from Ref. [80]; Copyright (2006) Elsevier)

Vierle 等^[83]用配位能力更弱的反离子替换 $(\text{BF}_4)^-$ 中的一个氟原子,提高异丁烯与其他单体的共聚的活性。实验对比研究了 $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{32}]_2$ 、 $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ 、以及 $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{m-CF}_3)_2\}_4]_2$ 三种引发剂活性较高的锰(II)配合物对聚合反应的影响。图9为锰(II)配合物引发剂通式。以 $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{m-CF}_3)_2\}_4]_2$ (如图10中(3)所示)作为引发剂,在 30°C 二氯甲烷溶剂中引发聚合时,调控异丁烯与异戊二烯的投入比,可得异戊二烯最高含量为7.7mol%的共聚产物,实现了室温或稍高温度下制备高不饱和丁基橡胶。

3 由铝的烷基卤化物组成的引发体系

与以 $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 作为引发体系的传统淤浆聚合法相比,使用烷基铝的卤化物在烃类溶剂进行溶液聚合可在较高温下(-75°C 左右)合成丁基橡胶,该过程可提高反应温度,降低能耗;且使用烃类溶剂,可以减少有毒溶剂氯甲烷的使用,并能降低产物粘度,减少凝胶生成,克服采用淤浆聚合体系存在的反应速度较快且反应不易控制的不足^[84,85]。以 H_2O 作为引发剂,铝的烷基卤化物作为共引发剂、分子链转移剂,有助于协调 α -烯烃和共轭二烯烃的聚合反应,有利于聚合反应的进行^[86,87]。但作为共引发剂的二烷基卤化铝只能防止活性组分分解,单独使用不能引发聚合,而单烷基二卤化铝虽可单独引发聚合,但聚合活性不高^[88]。因此20世纪60~70年代,前苏联 Scherbakova^[89]提出使用乙基铝的倍半氯化物与 H_2O (或 H_2S)组成引发剂,以异戊烷为溶剂,在 -75°C 下进行反应,倍半乙基氯化铝同时含有 Et_2AlCl 和

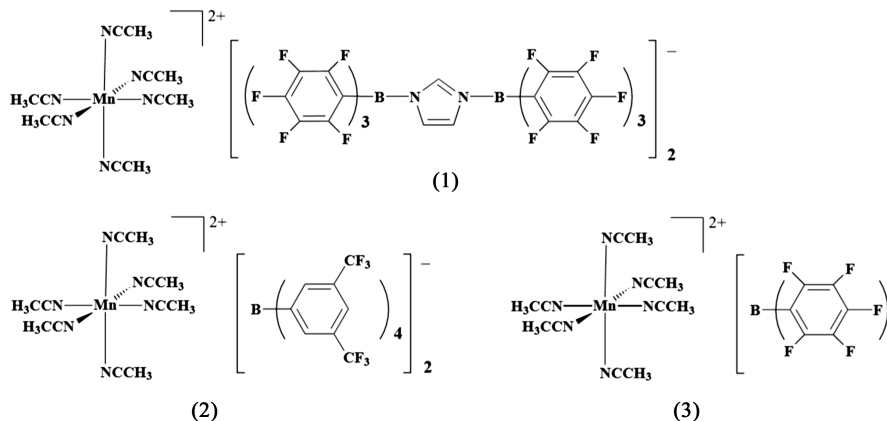


图 10 Mn(II) 配合物引发剂的通式 (1) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]_2^+$;

(2) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2^+$; (3) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{m}-\text{CF}_3)_2\}_4]_2^+$

Figure 10 The general formulae of Mn(II) complex initiators. (1) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]_2^+$,

(2) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2^+$, and (3) $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{m}-\text{CF}_3)_2\}_4]_2^+$.

(Reprinted with permission from Ref. [83]; Copyright (2003) Wiley-VCH)

EtAlCl_2 , 提高了反应温度, 且反应过程易于控制; 美国 Parker 和 James^[88] 提出通过二烷基卤化铝 (如, 二烷基氯化铝), 与少量单烷基卤化铝混合组成混合引发剂 (二者摩尔比 $> 90 : 10$), 相比传统铝系引发剂, 提高了反应温度 ($-79 \sim -68^\circ\text{C}$), 开拓溶液法制备丁基橡胶的新工艺。

为提高二烷基卤化铝-单烷基卤化铝引发剂的活性及聚合物的产率, 德国 Bayer 公司的 Adam 等^[90] 通过在 $\text{Et}_2\text{AlCl} \cdot \text{EtAlCl}_2$ 引发体系中加入铝氧烷 $[(\text{R}^2-\text{Al}-\text{O})_n]$ 作为活性剂, 通常为甲基铝氧烷 (MAO), 不仅可得到相对分子质量较高的产物, 且能提高反应温度, 实现对聚合的良好控制。例如, 在 -60°C 的正己烷溶剂中, 通过加入 MAO 作为活性剂, 可得到异戊二烯含量 1.8 mol%、重均分子量 2.9×10^5 的聚合产物, 聚合物收率 26.9% (wt), 此时测得异丁烯竞聚率为 0.94, 即在以异丁烯为链端的活性中心上聚合异丁烯的速率常数与聚合异戊二烯的速率常数相近, 有利于聚合物分子链中异戊二烯含量的提高^[91]。

乙基铝的倍半氯化物 $-\text{H}_2\text{O}$ (或 H_2S) 引发体系中由于水的存在, 引发剂活性难以控制。一方面水作为主引发剂, 决定活性中心数目, 极大影响产物分子量及其分布; 另一方面, 过量的水会使反应中心失活, 使产率降低^[92]。在烷基铝卤化物引发体系基础上, 加入硝基烷烃、酰胺等亲核性较强的试剂, 有助于稳定体系活性中心, 提高产物不饱和度。近年来, 中国石油天然气股份有限公司的研究人员^[93] 在 $\text{Et}_2\text{AlCl} \cdot \text{EtAlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 引发体系基础上, 加入三乙基铝和硝基烷烃 (如, 硝基甲烷、硝基丙烷和 2-硝基丙烷) 作为催化剂, 有效控制引发体系的活性, 并抑制分子链的链转移现象, 可制得数均分子量 $0.8 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^5$ 、分子量分布约为 2.0、异戊二烯含量为 1.4~3.6 mol% 的聚合产物, 对解决放热带来的产物凝胶含量增加、粘度增大等一系列问题也具有指导意义。郭文莉、李新树^[85, 94, 95] 等人在 $\text{EtAlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 同样有效控制了碳正离子稳定性, 此外, 在通过溶液聚合工艺制备丁基橡胶方面进行了一系列研究, 如溶剂配比、聚合温度、聚合时间、引发体系对聚合反应的影响。

新加坡的 Arlanxco 公司^[96] 也采用 $\text{Et}_2\text{AlCl} \cdot \text{EtAlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 为引发剂, 在不使用 DVB 等支化剂或多功能树脂等功能试剂的情况下, 在不同温度下的己烷溶剂中, 制备了不饱和度 7.36~9.62 mol%、分子量双峰分布的异丁烯-异戊二烯或异丁烯-β-蒎烯/多烯烃共聚物, 成本较低, 且对凝胶含量有良好的控制。制备的分子量成双峰分布的异丁烯-β-蒎烯/多烯烃共聚物, 两个峰的分子量相差至少 3 倍, 因此产物的加工性能良好, 门尼粘度较低, 需要较少的固化剂、且固化时间更快, 抗渗性良好, 且产物是无规支化长链结构, 对改善流变性能具有重要意义。加拿大一家公司也报道了分子量双峰或多峰分布的丁基橡胶制备方

法,在上述引发剂基础上加入支化剂如 DVB 等和强链转移剂 3,4,4-三甲基-戊烯等,虽然该文献的重心不在提高不饱和度,但对于制备丁基橡胶提供了一种新思路^[97]。

4 由烷基锌氯化物组成的引发体系

虽然 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化的茂锆复合物引发异丁烯-异戊二烯共聚效率极高,但价格昂贵,而与甲苯络合的锌化合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot(\text{甲苯})$ 无毒且价廉,与叔丁基氯或异丙苯基氯混合后做为引发剂,可合成无凝胶含量的高分子量共聚产物^[98,99]。Garratt 等^[99,100]将 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot(\text{甲苯})$ 与叔丁基氯(t-BuCl)、异丙苯基氯化物或三苯基氯甲烷(Ph_3CCl)作为引发剂,在 -78°C 下进行异丁烯-异戊二烯阳离子共聚制备丁基橡胶。例如,摩尔比为 $1:1$ 的 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot(\text{甲苯})$ 和叔丁基氯作为引发剂,在 -78°C 的二氯甲烷中,在不降低产量的情况下,可制备异戊二烯含量 $14.7\text{mol}\%$ 、数均分子量 2.55×10^5 、无明显凝胶的聚合产物。锌络合物与甲苯的 π 体系形成较弱的键合作用,由于锌基阴离子具有足够的亲核性,可以稳定碳正离子。加入异戊二烯后, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ 作为引发剂形成的分子链端的反应活性比 AlCl_3 作为引发剂形成链端的活性高,因此可在不降低分子量和产量的情况下,得到异戊二烯结合量高、且无凝胶产生的共聚物,是一种新的异丁烯-异戊二烯共聚的思路。此外,采用叔丁基溴或叔丁基碘作为引发剂代替叔丁基氯同样可获得异戊二烯结合量约为 $5\text{mol}\%$ 、数均分子量为 $1.8 \times 10^5 \sim 3.8 \times 10^5$ 的高分子量聚合产物。

Lanxess 公司的 Boehmann 等^[101]开发了烷基锌氯化物-氯代烷引发体系,由于 ZnCl_2 在反应条件下不溶且没有活性,因此选用在异丁烯/卤代烷烃混合物中溶解性好的 EtZnCl ^[102],氯代烷烃的烷基通常为叔丁基或异丙苯基。Guerrero^[103]采用 EtZnCl -叔丁基氯作为引发剂,在二氯甲烷中引发聚合,实现室温下制备分子量 $1 \times 10^4 \sim 2.9 \times 10^4$ 、分子量分布 $1.9 \sim 2.5$ 的活性聚异丁烯;向体系中加入一定量异戊二烯后,可制备不饱和度为 $3.9\text{mol}\%$ 、数均分子量 1.61×10^4 、分子量分布为 2.0 的共聚产物。但由于 EtZnCl -叔丁基氯在 -35°C 以下反应活性不高,因此采用异丙苯基氯作为助引发剂。在二氯甲烷溶剂中, EtZnCl -异丙苯基氯可在 -78°C 或 -90°C 实施聚合反应,可制备不饱和度 $5.7\text{mol}\%$ 、数均分子量 1.21×10^5 、分子量分布 1.6 的聚合产物^[62]。相较于传统铝系引发剂($\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 等)体系,在异戊二烯掺入量较高时,产物的产率及分子量不会显著降低,但凝胶含量依然值得关注。值得注意的是,由于二氯甲烷不是 EtZnCl 的良溶剂,因此引发剂的加入方式大大影响引发效率,需将固体 EtZnCl 加至含异丙苯基氯的单体和二氯甲烷混合物中,否则引发剂没有活性。

采用烷基锌氯化物组成的引发体系聚合高不饱和丁基橡胶的研究较少,但由于其优异的特性,如引发剂无毒且价廉、对温度依赖较小等,具有一定开发潜能和应用前景。

5 结论与展望

经过数十年的努力,研究人员已经开发了四大类(由 Lewis 酸和有机卤化物组成的引发体系、由茂金属或有机金属等衍生正离子源与弱配位负离子组成的引发体系、由铝的烷基氯化物引发体系、以及由烷基锌氯化物组成的引发体系)可用于制备具有一定不饱和度丁基橡胶的聚合体系。各体系瑕瑜并存,其中,由 Lewis 酸和有机卤化物组成的引发体系组成多样, Lewis 酸反应活性较高,但反应温度低,副反应难以控制;由茂金属或有机金属等衍生正离子源与弱配位负离子组成的引发体系及由铝的烷基氯化物引发体系反应温度较高、节约能源,前者可通过调节配体实现控制聚合,后者使用烃类溶剂,克服采用淤浆聚合体系存在的反应速度较快且反应不易控制的不足;由烷基锌氯化物组成的引发体系引发剂无毒且价廉、对温度依赖较小,但研究较少。在本文中,有关聚合物体系的很多重要概念和理论框架已经提出,很多基本现象和客观规律已经被逐步解释。尽管如此,高不饱和丁基橡胶的设计与制备仍存在许多亟待解决的问题与挑战,如控制活性中心向分子链转移,进一步提高不饱和度和转化率,分子量与不饱和度的平

衡,价格昂贵不适合商业生产等等。

京博控股集团与北京化工大学联合研发,提出在 $\text{EtAlCl}_2\text{-HCl}$ 引发体系中加入苯乙烯-丁二烯树脂支化剂,通过与丁基橡胶相形成微相分离结构稳定聚合反应,有望制备高分子量、低凝胶含量、较高异戊二烯结合量的高不饱和丁基橡胶,计划于 2022 年底实现高不饱和丁基橡胶万吨级规模化生产,并全面推向市场。未来对于高不饱和丁基橡胶的研发重点是发展新的聚合体系、方法和工艺,通过开发相较于传统聚合工艺具有更高聚合温度的引发剂体系,并降低氯甲烷等的使用量,发展绿色高效、节能减排的聚合技术,同时实现高不饱和丁基橡胶的高性能化,并拓展其应用领域。

参考文献:

- [1] Flory P J. Ind Eng Chem, 1946, 38(4): 417~436.
- [2] Fusco J V, Hous P. Rubber Technology. Dordrecht: Springer, 1999, 284~321.
- [3] Shiman D I, Berezianko I A, Vasilenko I V, Kostjuk S V. Chinese J Polym Sci, 2019, 9(37): 891~897.
- [4] 钱伯章. 上海化工, 2012, 37(5): 30~35.
- [5] 庄婷婷. 塑料工业, 2018, 46(9): 22~25.
- [6] 何显儒, 张俊, 黄光速, 李强. 合成橡胶工业, 2003, 26(3): 181~184.
- [7] Nuyken O, Pask S D. Comprehensive Polymer Science. New York: Pergamon, 1989, 619~637.
- [8] Kennedy J P. Comprehensive Polymer Science. New York: Pergamon, 1989, 705~710.
- [9] Kennedy J P, Squires R G. J Macromol Sci: Part A-Chem, 1967, 1(5): 831~843.
- [10] Kennedy J P, Squires R G. Polym, 1965, 6(11): 579~587.
- [11] Faust R, Fehérvári A, Kennedy J P. Brit Polym J, 1987, 19(3~4): 379~386.
- [12] Thaler W A, Buckley D J. Rubber Chem Technol, 1976, 49(4): 960~966.
- [13] Jacob S, Pi Z J, Kennedy J P. Polym Bull, 1998, 41(5): 503~510.
- [14] 黄锐. 塑料工程手册. 北京: 机械工业出版社, 2000, 316~332.
- [15] 刘大华. 合成橡胶工业, 2013, 36(2): 81~85.
- [16] 刘大华. 合成橡胶工业, 2013, 36(3): 167~171.
- [17] Ouardad S, Deffieux A, Peruch F. Pure App Chem, 2012, 84(10): 2065~2080.
- [18] Kostjuk S V. RSC Adv, 2015, 46(18): 13125~13144.
- [19] Ouardad S, Wirotius A L, Kostjuk S V, Ganachaud F. RSC Adv, 2015, 5(73): 59218~59225.
- [20] Sofronova O V, Markina E A, Chelnokova S M. Russ J Appl Chem, 2011, 84(8): 1430~1433.
- [21] Priola A, Cesca S, Ferraris G. United States, US 4107417. 1978-08-15.
- [22] Zhu S, Wang K, Lu Y C. ACS Omega, 2018, 3(2): 2033~2039.
- [23] Sipos L, De P, Faust R. Macromolecules, 2003, 36(22): 8282~8290.
- [24] Thaler W A, Buckley D J, Rae J A. Rubber Chem Technol, 1976, 49(4): 960~977.
- [25] Thaler W A, Buckley D J, Kennedy J P. United States, US 4229325. 1980-10-21.
- [26] Cohen H, Rea J A, Buckley D J. Rubber Chem Technol, 1976, 49(4): 967~977.
- [27] Pazur R J, Greve H H. Cationic Polymerization: Industial Process and Application. Dordrecht: Springer, 1999. 13~29.
- [28] Resendes R, Kaszas G, Drewitt M J, Glander S, Langstein G, Bohnenpoll M. United States, US 2418884C. 2008-11-04.
- [29] Kaszas G. United States, US 6841642. 2005-01-11.
- [30] Kennedy J P, Peetz R M. World Intellectual Property Organization, WO 003195 A1. 2005-01-13.
- [31] Ismeier J, Kreuder C, Nuyken O. United States, US 6699950 B1. 2004-03-02.
- [32] Langstein G, Bohnenpoll M. United States, US 6562916. 2003-05-13.
- [33] Langstein G, Bohnenpoll M, Commander R. United States, US 0014726. 2001-08-16.
- [34] Murachev V B, Evtushenko A M, Nesmelov A I, Ezhova E A, Orlinkov A V, Akhrem I S. Russ Chem Bull, 1997, 46(4): 714~718.
- [35] 凌新龙, 邹黎明, 徐速, 魏益哲. 天津工业大学学报, 2013, 32(2): 23~30, 38.
- [36] 郭文莉, 李树新, 孙晓民, 武冠英. 石油化工高等学校学报. 2001, 14(2): 1~4.
- [37] 郭文莉, 武冠英, 李树新, 孙晓民. 石油化工高等学校学报. 2001, 14(3): 1~4.
- [38] 郭文莉, 武冠英, 李树新, 孙晓民. 石油化工高等学校学报. 2002, 15(1): 7~10, 24.

- [39] Nesmelov A I, Murachev V B, Ezhova E A, Tregubenko S I, Byrikhin V S, Orlinkov A V, Akhrem I S. Russ Chem Bull, 1996, 45(5): 1120~1123.
- [40] 武冠英. 高分子通报, 1999, (3): 88~93.
- [41] 武冠英. 控制阳离子聚合及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [42] 张荣福, 卢江. 高分子通报, 2000, (1): 46~52.
- [43] Kaszas G, Puskas J, Chen C C, Kennedy J P. Macromolecules, 1990, 23(17): 3909~3915.
- [44] Kaszas G, Puskas J, Kennedy J P, Chen C C. J Macromol Sci A, 1989, 26(8): 1099~1114.
- [45] Higashimura T, Sawamoto M. Adv Polym Sci, 1894, 6: 50~92.
- [46] Fodor Z, Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci A, 1993, 30(5): 349~363.
- [47] 朱寒, 吴一弦, 徐旭, 武冠英. 高分子通报, 2004, (3): 1~7, 13.
- [48] Thomas L, Polton A, Tardi M, Sigwalt P. Macromolecules, 1992, 25(22): 5886~5892.
- [49] Thomas L, Tardi M, Polton A, Sigwalt P. Macromolecules, 1993, 26(16): 4075~4082.
- [50] Storey R F, Curry C L, Hendry L K. Macromolecules, 2001, 4: 5416~5432.
- [51] Kaszas G, Puskas J, Kennedy J P. Macromolecules, 1992, 25(6): 1775~1779.
- [52] Bae Y C, Faust R. Macromol Symp, 1998, 132(1): 11~23.
- [53] 姜建功, 刘强, 吴一弦. 聚异丁烯与聚异戊二烯嵌段共聚物的设计合成与表征. 2015 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题 A-高分子化学. 中国化学会高分子委员会: 中国化学会, 2015: 103.
- [54] Liu Q, Wu Y X, Zhang Y, Yan P F, Xu R W. Polymer, 2010, 51: 5960~5969.
- [55] Liu Q, Wu Y X, Yan P F, Zhang Y, Xu R W. Macromolecules, 2011, 44: 1866~1875.
- [56] Guo A R, Yang X J, Yan P F, Wu Y X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2013, 51(19): 4200~4212.
- [57] Yan P F, Guo A R, Liu Q, Wu Y X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2012, 50(16): 3383~3392.
- [58] 吴一弦, 周琦, 王楠, 杜杰. 中国, 109134765 A. 2019-01-04.
- [59] Li J C, Zhang H S, Zhao X Y, Jiang J G, Wu Y X, Lu Y L, Zhang L Q, Nishi T. Express Polym Lett, 2019, 13(8): 686~696.
- [60] Puskas J, Kaszas G, Kennedy J P. J Macromol Sci A, 1991, 28(1): 65~80.
- [61] Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1987, 34(17): 1847~1869.
- [62] Bochmann M. Acc Chem Res, 2010, 43(9): 1267~1278.
- [63] Li Y, Cokoja M, Kühn F E. Coord Chem Rev, 2011, 255(13): 1541~1557.
- [64] Barsan F, Baird M C. J Chem Soc, Chem Commun, 1995(10): 1065~1066.
- [65] Chen E Y X, Marks T J. Chem Rev, 2000, 100: 1391~1434.
- [66] Bochmann M. J Chem Soc, 1996, 21(3): 255~270.
- [67] Kumar K R, Hall C, Penciu A, Drewitt M J, McInenly P J, Baird M C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40(19): 3302~3311.
- [68] Barsan F, Karam A R, Parent M A, Baird M C. Macromolecules, 1998, 31(24): 8439~8447.
- [69] Carr A G, Dawson D M, Bochmann M. Macromolecules, 1998, 31(7): 2035~2040.
- [70] Carr A G, Dawson D M, Thornton M P, Bochmann M. Organometallics, 1999, 18(16): 2933~2935.
- [71] Garratt S, Carr A G, Langstein G, Bochmann M. Macromolecules, 2003, 36(12): 4276~4287.
- [72] Diebl B E, Li Y, Cokoja M, Kühn F E. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2010, 48(17): 3775~3786.
- [73] Kumar K R, Penciu A, Drewitt M J, Baird M C. J Organomet Chem, 2004, 689: 2900~2904.
- [74] Dettenrieder N, Hollfelder C O, Jende L, Mössmer C M. Organometallics, 2014, 33(7): 1528~1531.
- [75] Nishiura M, Guo F, Hou Z. Acc Chem Res, 2015, 48(8): 2209~2220.
- [76] Yang K, Li T T, Tan R, Shen K H, Li Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2017, 56(5): 1~4.
- [77] 王子川, 刘东涛, 崔冬梅. 高分子学报, 2015, (9): 989~1009.
- [78] Zimmermann M, Törnroos K W, Anwander R. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(4): 775~778.
- [79] Jiang Y, Zhang Z, Li S H, Cui D M. Polymer, 2020, 187(20): 122105.
- [80] Baird M C. Eur Polym J, 2006, 42: 2039~2044.
- [81] McInenly P J, Drewitt M J, Baird M C. Macromol Chem Phys, 2004, 205(13): 1707~1712.
- [82] Cordoneanu A, Baird M C. Macromolecules, 2004, 37(18): 6744~6747.
- [83] Vierle M, Zhang Y M, Herdtweck E, Bohnenpoll M, Nuyken O, Kühn F E. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(11): 1307~1310.
- [84] Kennedy J P, Baldwin F P. United States, US 3560458. 1971-02-02.
- [85] 陈杉, 李树新, 郭文莉, 杨珂, 张兰. 辽宁石油化工大学学报, 2014, 34: 1~4.

- [86] Kennedy J P, Trivedi P D. *Adv Polym Sci*, 1978, 28(28): 88~111.
- [87] Georges S, Touré A O, Visseaux M, Zinck P. *Macromolecules*, 2014, 47(14): 4538~4547.
- [88] Parker T P, James H A. United States, US 3361725. 1968-01-02.
- [89] Sherbakova N V, Petrova V D, Prokofiev Y N. Canada, CA 1019095A. 1977-10-11.
- [90] Adam G. *European*, EU 1217016 A. 2002-06-26.
- [91] Ulitin N V, Tereshchenko K A, Shiyan D A, Zaikov G E. *Rubber Chem Technol*, 2015, 88(4): 547~583.
- [92] 李立新, 董辅隆, 李瑞良. *合成橡胶工业*, 1980, 116(2): 90~95.
- [93] 潘广勤, 焦宏宇, 刘秀兰, 刘志琴, 胡开放, 王兴刚, 王春磊, 徐海燕, 彭仁苹, 王福善, 张耀亨, 李彤霞, 徐惠俭, 齐永新, 柏海见, 王彤, 宋阳, 张春梅. *中国*, CN 105754024A. 2016-07-13.
- [94] 刘克龙, 伍一波, 郭文莉, 李树新, 连慧琴, 任苹, 肖菲, 王洪亮. *合成橡胶工业*, 2011, 34(6): 436~439.
- [95] 郑宇, 李树新, 郭文莉, 王颖珊, 高敏, 许良瑞. *石油化工高等学校学报*, 2012, 25(5): 25~28, 34.
- [96] Ferrari L, Chadder S, Crewdson P. United States, US 9982075. 2018-05-29.
- [97] Guo S, Davidson G, Binder B. United States, US 0048447 A1. 2020-2-13.
- [98] Sauriol F, Wong E, Leung A M H, Donaghue I E, Baird M C, Wondimagegn T, Ziegler T. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(18): 3342~3345.
- [99] Garratt S, Guerrero A, Hughes D, Bochman M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(16): 2166~2169.
- [100] Bochman M, Garratt S. *European*, EU 1516883 A. 2005-03-23.
- [101] Guerrero A, Kulbaba K, Bochman M. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(16): 1714~1720.
- [102] Guerrero A, Hughes D L, Bochmann M. *Organometallics*, 2006, 25(6): 1525~1527.
- [103] Guerrero A, Kulbaba K, Bochman M. *Macromolecules*, 2007, 40(12): 4124~4126.

Research Progress and Perspectives of in Synthesis and Preparation Technology of High Unsaturated Butyl Rubber

LIU Ying-xue¹, HAN Yang¹, WANG Xiao-hai², WANG Jia-dong¹, LU Yong-lai¹, HAO Fu-lan³,
QIN Xuan^{1*}, XU Hong-de^{2*}, ZHANG Li-qun¹

(1. *State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 2. *Shandong Chambroad Sinopoly New Materials Co., Ltd, Binzhou 256500, China*;
3. *Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd, Binzhou 256500, China*)

Abstract: Butyl rubber, also known as isobutylene-isoprene rubber (IIR), is a synthetic elastomer produced by cationic copolymerization of isobutylene with around 0.6 to 2.5 percent isoprene in chlorocarbon solvents at low temperature. Butyl rubber has unique elastomeric properties that makes it a good choice for a wide variety of rubber goods. Its excellent impermeability to gas diffusion together with its flexibility makes it the ideal material for inner tubes of tires and other high-pressure tubes. The isoprene provides the necessary unsaturation sites for crosslinking. Thus, improving the degree of unsaturation ($D_u\%$) of butyl rubber can enhance the vulcanization efficiency, and the bonding property between the butyl rubber and other kinds of rubber is improved, which will broaden the application of butyl rubber. In this review, we provide an overview of the research progress of the synthesis and preparation of high unsaturated butyl rubber. Four kinds of initiators, for instance, Lewis acids and organic halides, coordination complex consisting of cationic source derived from metallocene or organometallics and weak coordinate anions, alkyl halides of aluminum and chlorides of zinc alkyls, are summarized and elaborated in this review. Moreover, we prospect the development of high unsaturated butyl rubber. This review will undoubtedly act as a great reference and theoretical guidance for researchers engaged in synthesizing and preparing high unsaturated butyl rubber.

Key words: Butyl rubber; Degree of unsaturation; Isobutene; Isoprene