

如何讲授“碳阳离子聚合的引发剂与基元反应”

潘 莉,任丽霞,李淼淼,李悦生*

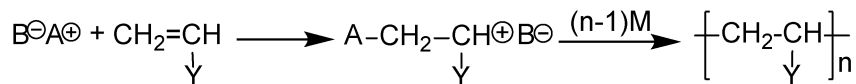
(天津大学材料科学与工程学院,天津 300350)

摘要:碳阳离子聚合的活性中心是碳阳离子,碳阳离子聚合的引发剂应该是产生阳离子活性物种的化合物,包括羧酸、醇和微量水等质子源化合物和卤代烃、羧酸酯和醚等碳阳离子源化合物。然而,由于取材过于陈旧,在多个版本的现行“高分子化学”教科书中,误将羧酸、微量水、卤代烃和羧酸酯等定义为副引发剂,而将 BF_3 等强 Lewis 酸定义为主引发剂。根据离子聚合原理,质子源化合物和碳阳离子源化合物才是真正的引发剂,而强 Lewis 酸只是活化剂、催化剂或共引发剂。基于长期的教学经验,本文力图从化学原理上,对碳阳离子聚合的基本原理和引发体系进行剖析。希望能将该领域的最新研究成果纳入本科教学中,做到“常教常新”,培养具有坚实专业论理基础的现代高分子青年人才。

关键词:阳离子聚合; 引发剂; 质子给体; 碳阳离子给体; Lewis 酸活化剂

引言

高分子合成方法主要包括逐步聚合和连锁聚合。烯类单体的聚合通常按连锁聚合方式进行。根据链增长活性中心的特点,连锁聚合可分为自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合和配位聚合等。在烯类单体聚合过程中,链增长活性中心具有阳离子特征的连锁聚合称为阳离子聚合^[1]。具有较强供电子取代基的烯类单体和共轭单体可进行阳离子聚合。例如,烷氧基等供电子取代基使双键电子云密度增加,有利于缺电子的阳离子活性种进攻;同时,供电子取代基也使碳阳离子缺少电子的情况有所改善,体系能量有所降低,碳阳离子活性种的稳定性增加。虽然同是离子型聚合反应,碳阳离子聚合的反应条件比碳阴离子聚合条件更为苛刻,并具有快引发、速增长、易转移、难终止等特点^[2]。碳阳离子聚合可用下式表示。



同是离子聚合,碳阳离子聚合与碳阴离子聚合差别较大:(a)碳阴离子的稳定性较好,不会发生 $\beta\text{-H}$ 消除反应,因为负氢离子不是稳定物种;与此相反,碳阳离子的稳定性很差,容易发生 $\beta\text{-H}$ 消除反应,生成稳定的烯烃和质子;(b)碳阴离子聚合的活化能比较高,苯乙烯等共轭单体的阴离子聚合可在室温以上进行;然而,碳阳离子聚合的活化能较低,甚至是负值,所以低温对碳阳离子聚合有利。例如,要获得高分子量的丁基橡胶,需要在 -100°C 左右进行异丁烯和异戊二烯的阳离子共聚合;(3)碳阴离子聚合既可在非极性溶剂中进行,也可在四氢呋喃等呈 Lewis 碱性的醚类溶剂中进行;碳阳离子聚合通常在弱极性溶剂中进行。

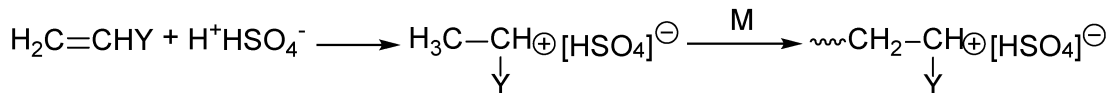
1 碳阳离子引发聚合原理

与其它连锁聚合反应相似,碳阳离子聚合的基元反应也包括链引发、链增长、链转移和链终止四个基

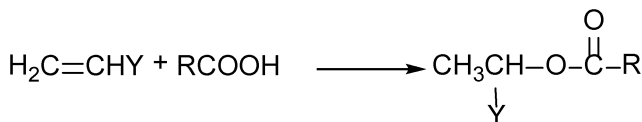
元反应。然而,由于碳阳离子聚合存在很强的单体与引发体系匹配性,即结构不同的富电子烯烃单体常需要使用不同类型的引发剂,而每类引发剂的引发原理和性质又不尽相同。依据引发剂的差异,进行分类讨论。

1.1 质子引发阳离子聚合

在有机溶剂中,质子酸仍可发生电离生成质子和酸根阴离子,质子可与烯类单体的烯键反应生成碳阳离子,从而引发富电子烯类单体的阳离子聚合。 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 和 CF_3COOH 等强酸容易发生电离,可用作阳离子聚合的引发剂。以硫酸为例,强酸引发含有强给电子基团(Y)烯烃的化学原理如下:

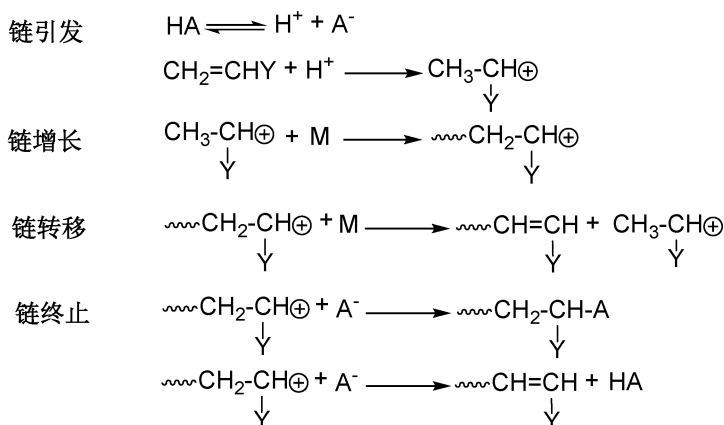


在有机介质中,乙酸、丙酸和苯甲酸等弱酸不易发生电离释放质子,而且酸根阴离子的亲核性很强。这些弱酸与富电子烯烃的亲电加成,生成极性共价化合物。在无外加强 Lewis 酸作为催化剂或活化剂的情况下,这类极性共价化合物难以解离为碳阳离子和酸根阴离子,不能用作碳阳离子聚合的引发剂。



虽然氢卤酸(HX)和磺酸(RSO_3H)也是强质子酸,但卤负离子和磺酸根负离子的亲核性都很强,通常它们与富电子烯烃进行亲电加成,生成极性共价化合物,而不是离子对化合物或自由碳阳离子与酸根阴离子。因此,在没有外加强 Lewis 酸活化剂的情况下,它们也不能用作碳阳离子聚合的引发剂。三氟甲磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)是个例外。由于三氟甲基的强拉电子效应,三氟甲磺酸根负离子的亲核性比普通磺酸根弱得多,三氟甲磺酸与富电子烯烃反应生成离子对化合物,而不是极性共价化合物。因此,三氟甲磺酸可用作碳阳离子聚合的引发剂。

H_2SO_4 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 等强质子酸在有机介质中容易发生电离生成质子和酸根负离子,也容易和富电子烯类单体进行亲电加成反应,生成自由碳阳离子与酸根负离子或二者的离子缔合物,从而引发富电子烯类单体的碳阳离子聚合。强质子酸引发碳阳离子聚合的反应过程可描述为:



式中,M 是单体 $\text{CH}_2=\text{CHY}$ 。

在碳阳离子聚合过程中,活性种通过 β -H 消除向单体转移是最主要的链转移方式,链转移常数为 0.01~0.1,比自由基聚合高 2~3 个数量级,是控制聚合物分子量的主要因素。除此之外,还可能存在向溶剂转移的链转移方式。例如,如果用氯甲烷等卤代烃作为反应介质,碳阳离子可与卤代烃中的卤负离子结合,同时生成新的碳阳离子,进一步引发阳离子聚合。这些链转移反应均随温度升高而迅速加快,所

以碳阳离子聚合需要在低温下进行。主要链终止反应有两种,一种是链端阳离子与酸根离子或反离子结合;另一种是在缺乏单体的情况下,大分子活性种的 β -H 消除反应。聚合反应结束后,向反应体系中添加水、醇和酸等质子酸化合物终止阳离子聚合,则是第三种终止反应。

与阴离子聚合的情况相似,自由碳阳离子和松散离子对的活性极高,引发阳离子聚合速率极快,同时它们的稳定性很差,极易发生 β -H 消除反应生成稳定的烯烃和质子酸,后者可再次引发阳离子聚合。因此,质子酸单独用作阳离子聚合引发剂的效果不佳,只能用于合成分子量小于 1 万的润滑油。



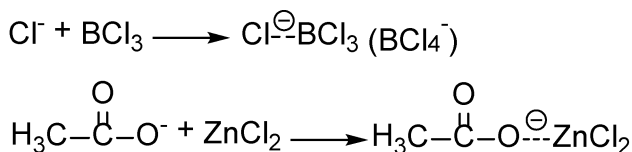
通过以上讨论可知,富电子烯烃与质子酸加成产物的结构主要决定于烯烃单体和酸根阴离子的结构与性质。如果酸根离子的亲核性很弱,在溶剂化的作用下则主要形成松散离子对和少量自由阳离子,可快速引发碳阳离子聚合,同时存在严重的向单体链转移副反应。在这种传统阳离子聚合过程中,活性碳阳离子非常活泼,极易失去一个 β -H,形成稳定的烯烃和一个质子,质子再与富电子烯烃单体反应,形成一个新的碳阳离子而再次引发聚合。如果酸根离子的亲核性很强,将主要形成极性共价化合物,不能引发碳阳离子聚合。如果能适当降低酸根离子的亲核性,极性共价化合物在溶剂化作用可能发生缓慢解离,引发阳离子聚合,但大分子阳离子仍可与酸根反离子结合,形成极性共价键,即发生链终止反应。如果酸根离子的亲核性适中,将主要形成紧密离子对,在合适条件下可引发没有链转移和链终止的活性阳离子聚合反应。

1.2 强 Lewis 酸催化的阳离子聚合

(1) 质子给体/强 Lewis 酸引发体系

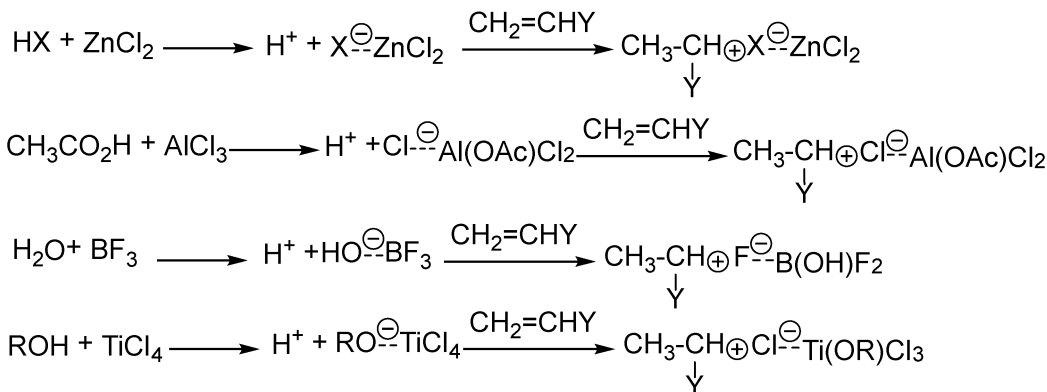
强质子酸可以快速引发碳阳离子聚合,但由于链转移反应严重很难获得高分子量聚合物^[3~5]。如何才能提高碳阳离子活性中心的稳定性,抑制 β -H 消除反应导致的链转移反应呢?一种思路是降低溶剂的极性,减少溶剂化作用,从而消除自由碳阳离子并适当提高碳阳离子和反离子之间的相互作用力,可在一定程度上抑制链转移副反应。另一种思路是通过配位作用,将酸根负离子与金属卤化物结合,形成大体积的配位反离子,不仅可降低反离子的亲核性,还可调节碳阳离子与反离子之间的相互作用力,从而提高碳阳离子的稳定性,消除或抑制各种链转移副反应。

根据 Lewis 酸碱理论,卤负离子和质子酸的酸根均是 Lewis 碱,这类带负电荷的 Lewis 碱可与缺电子的金属卤化物(强 Lewis 酸)反应,形成体积较大、电荷比较分散的配位负离子。例如,卤负离子可与三卤化硼或四卤化锡等反应,乙酸根可与二卤化锌和二卤化锡等反应,生成相应的配位负离子。这类配位负离子的亲核性明显小于通常的酸根负离子,容易和碳阳离子形成阴阳离子对。两种离子之间的结合力受酸根离子和所用 Lewis 酸的结构与性质相关,通过结构优化可以消除和抑制碳阳离子聚合过程中的链转移副反应。

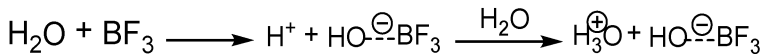


BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 ZnCl_2 等 Lewis 酸均可与卤化氢、羧酸、水和醇等质子给体进行酸碱反应,生成质子和金属配位阴离子,二者之间通常形成离子对。这种离子对很容易和富电子烯类单体反应,生成碳阳离子-Lewis 碱离子对,引发碳阳离子聚合。配位阴离子的亲核性与酸根负离子及金属卤化物的种类和结构密切相关。亲核性较强的卤负离子与 ZnX_2 或 SnX_2 等中等强度的 Lewis 酸匹配性较

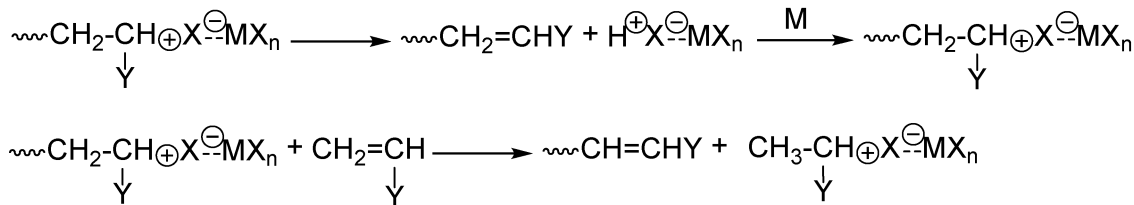
好;亲核性更强的乙酸根和苯甲酸根等与 AlCl_3 和 TiCl_4 等强 Lewis 酸的匹配性较好;烷氧负离子和羟基的亲核性更强,也需要 BF_3 和 TiCl_4 等强 Lewis 酸与之相匹配。酸根负离子与 Lewis 酸之间的匹配性,对控制碳阳离子聚合极为重要。



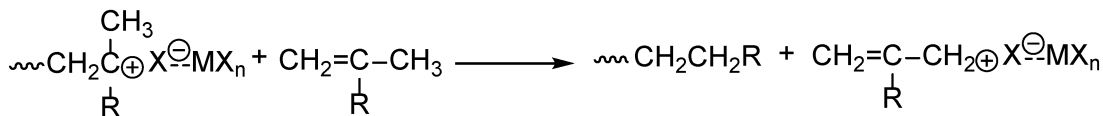
通常质子给体化合物的用量要明显低于 Lewis 酸,如果过量将引发诸多副反应,甚至会失去引发活性。例如,过量水与 BF_3 反应会生成水合质子或氧翁离子,其活性很低,不能引发碳阳离子聚合。



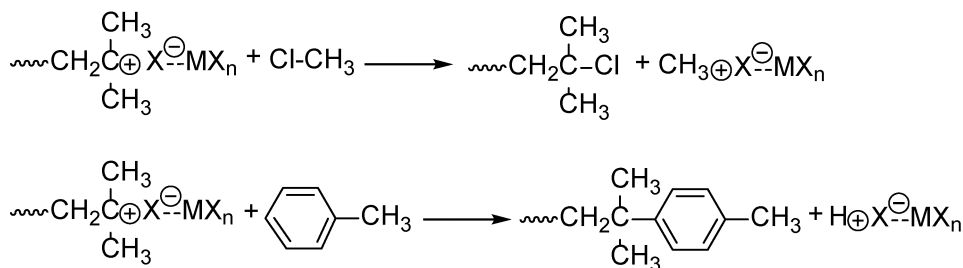
质子酸给体/Lewis 酸引发体系广泛应用于实验室研究和工业生产,包括烷基乙烯基醚、异丁烯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的碳阳离子聚合。在碳阳离子聚合过程中,碳阳离子只含有部分正电荷,其它正电荷分配在邻近原子上。 β -H 含有 7%~12% 的正电荷,易受到 Lewis 碱的攻击,从而发生 β -H 消去反应。酸根、配位阴离子和单体都是 Lewis 碱,它们均可促进 β -H 消去反应。配位阴离子与 β -H 发生分子内相互作用,生成端烯聚合物和质子/配位阴离子对(引发活性种);单体与 β -H 作用,通过双分子机理,生成端烯聚合物和碳阳离子/配位阴离子对,继续引发阳离子聚合反应。表面上看,两个反应的结果没有差别,但前者对单体是零级动力学,而后者对单体是一级动力学。



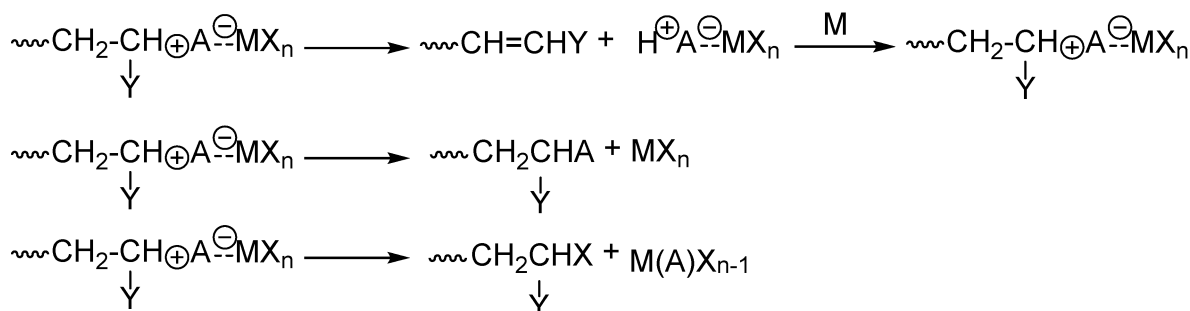
在引发异丁烯和 α -甲基苯乙烯等单体进行阳离子聚合时,除通过 β -H 消除的正常方式向单体转移外,还可能通过夺取单体 α -H 的“非正常”途径向单体链转移反应。正常向单体链转移反应生成烯端基聚合物和正常的活性种,而非正常的向单体链转移反应则生成饱和聚合物和烯丙基类活性种。



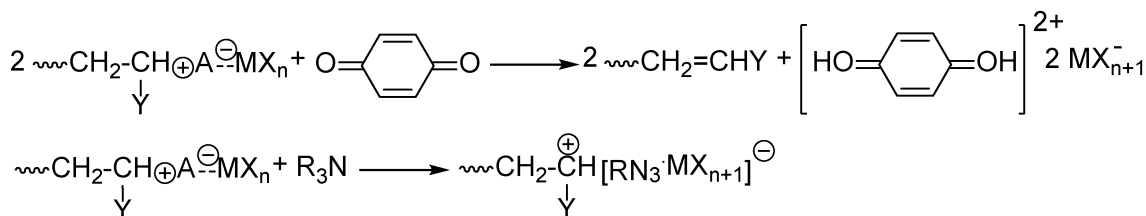
用氯甲烷和芳烃作为碳阳离子聚合溶剂,还会发生向溶剂的链转移反应。在丁基橡胶的工业生产中,常使用氯甲烷作溶剂。此时存在严重的向溶剂链转移反应,生成氯端基聚合物和活泼甲基阳离子,后者快速引发阳离子聚合。降低温度至 -100°C ,这种链转移反应会得到明显抑制。工业上在甲苯中合成低分子量聚异丁烯,此时傅氏烷基化是主要链转移反应,生成芳基链末端聚合物。相关链转移反应如下:



类似于强质子酸引发体系,质子酸给体/Lewis 酸引发碳阳离子聚合,也存在三种终止反应:(1)碳阳离子活性中心向反离子转移一个质子,自身终止为一个含有不饱和和端基的大分子,同时再生成一个质子配合物,后者可以继续引发单体聚合,所以动力学没有终止;(2)碳阳离子活性中心与亲核性的酸根负离子形成共价键而终止;(3)活性中心与反离子中的一个亲核性卤负离子形成共价键而终止。后两种反应导致动力学终止,是真实的链终止反应。

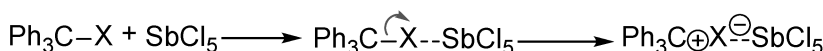
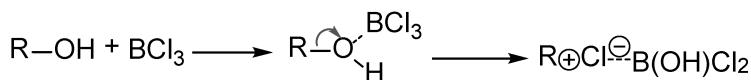
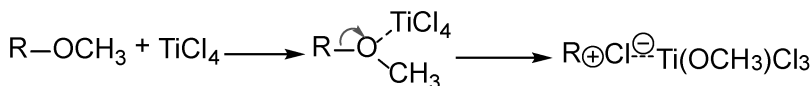
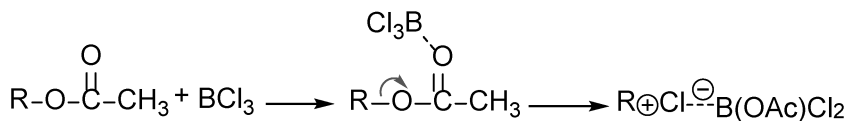
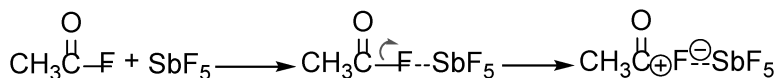
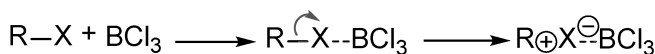


在碳阳离子聚合中,添加某些链转移剂或阻聚剂,往往是链终止的主要方式。例如,加入阻聚剂苯醌。虽然机理不同,但苯醌既是自由基聚合的阻聚剂,又是阳离子聚合的阻聚剂。因此,不能用苯醌的阻聚作用判断聚合反应机理是自由基聚合还是阳离子聚合。添加叔胺则生成稳定的无引发活性的季胺盐,且不发生链转移。

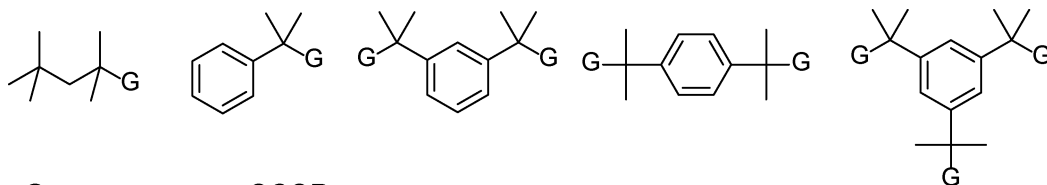


(2) 碳阳离子给体/强 Lewis 酸引发体系

卤代烃、酰卤、酸酐、羧酸酯、次磷酸酯、磺酸酯、醚和醇等“碳阳离子给体”可与强 Lewis 酸反应,生成碳阳离子活性中心,包括自由阳离子、松散离子对或紧密离子对。卤代烃、酰卤、酸酐、羧酸酯、次磷酸酯、磺酸酯、醚和醇均含有杂原子,这些杂原子的孤对电子可与 BCl_3 、 TiCl_4 和 SnCl_4 等强 Lewis 酸发生酸碱反应,生成杂原子与 Lewis 酸的配合物,随后分解成碳阳离子和金属配位阴离子组成的离子对,引发烷基乙烯基醚、异丁烯和 α -甲基苯乙烯等富电子烯烃的阳离子聚合^[6~8]。除引发反应稍有差别外,这种体系的基元反应与质子给体化合物/Lewis 酸体系的相似。碳阳离子给体化合物的活化与引发活性种的形成过程如下:

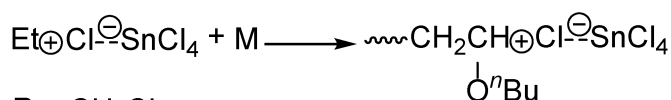
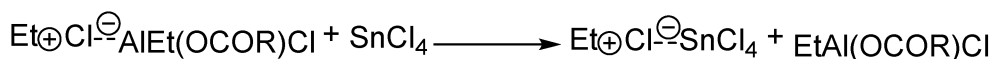
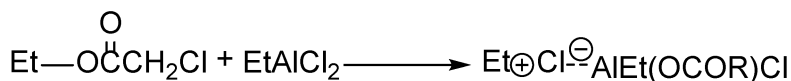


为了保证阳离子引发活性种与单体的匹配性,常将叔碳阳离子给体与强 Lewis 酸组合使用。常用的叔碳阳离子给体化合物包括 2,4,4-三甲基-2-戊基化合物、1-苯基-2-丙基(枯烯基)化合物、1,3-和 1,4-二枯烯基化合物、1,3,5-三枯烯基化合物等。所形成的阳离子与异丁烯和 α -甲基苯乙烯形成的阳离子结构相同或相似,所以它们主要用于引发异丁烯和 α -甲基苯乙烯的阳离子聚合。



G = Cl, OH, OMe, OCOR

在碳阳离子给体/Lewis 酸引发体系中,Lewis 酸(MX_n)的酸性越强,形成碳阳离子活性种的速度越快,引发与聚合速度也越快。然而,此时配位反离子($M(A)X_n$)的亲核性很弱,阴阳离子之间的相互作用力较小,致使碳阳离子活性种的稳定性较差,链转移副反应比较严重。与此相反,如果使用中等强度的 Lewis 酸,虽然碳阳离子活性种稳定性较好,但其形成速度过慢,很难获得活性阳离子聚合。如何才能获得高引发活性的稳定碳阳离子活性种呢?最近的研究表明,可以使用酸性差别较大的混合 Lewis 酸,强 Lewis 酸优先与弱碱性的碳阳离子给体反应,生成碳阳离子引发富电子烯类单体聚合;弱 Lewis 酸与酸根负离子配位并形成弱亲核性的配位反离子,与碳阳离子形成离子对。例如,用氯乙酸乙酯作为碳阳离子给体,用强 Lewis 酸 $EtAlCl_2$ 或 $EtAlCl_2/SnCl_4$ (4/5) 混合物作为活化剂,引发异丁基乙烯基醚的活性阳离子聚合,后者引发的聚合速率比前者的快 5 个数量级,而且在保持数均分子量大于 2 万的条件下,聚合物的分子量分布指数仍可控制在 1.2 以下。



R = CH_2Cl

从本质来讲,碳阳离子给体/Lewis 酸引发原理与前述的质子给体/Lewis 酸引发体系相同,前者多于

- [2] Aoshima S, Kanaoka S. *Chem Rev*, 2009, 109 (11): 5245~5287.
- [3] Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1992, 25 (10): 2587~2591.
- [4] Storey R F, Chisholm B J, Brister L B. *Macromolecules*, 1995, 28 (12): 4055~4061.
- [5] Kanazawa A, Kanaoka S, Aoshima S. *Macromolecules*, 2009, 42 (12): 3965~3972.
- [6] Kamigaito M, Maeda Y, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1993, 26 (7): 1643~1649.
- [7] Hasebe T, Masami K, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1996, 29 (19): 6100~6103.
- [8] Kennedy J P. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 1999, 37(14): 2285~2293.

How to Teach “Initiators and Elementary Reactions of Carbon Cation Polymerization”

PAN Li, REN Li-xia, LI Miao-miao, LI Yue-sheng*

(*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)

Abstract: The active center of carbon cationic polymerization is usually carbon cation, and the initiator of carbon cationic polymerization must be the compound producing cationic active species, including proton source compounds such as carboxylic acid, alcohol and trace water, and carbon cation source compounds such as halohydrocarbon, carboxylic acid ester and ether. However, because of the outdated materials used, carboxylic acid, trace water, halogenated hydrocarbon and carboxylic acid ester etc. were mistakenly defined as secondary initiators in several versions of current “polymer chemistry” textbooks, while strong Lewis acids such as BF_3 were defined as the main initiators. According to the principle of ionic polymerization, proton source compounds and carbon cation source compounds are the true initiators, while strong Lewis acids are only activators, catalysts or co-initiators. Based on the long-term teaching experience, this paper tries to analyze the basic principle and initiation system of cationic polymerization from the chemical principle. It is hoped that the latest research results in this field can be incorporated into undergraduate teaching, so as to achieve “teaching alone with innovation” and to cultivate modern polymer young talents with solid professional theoretical foundation.

Key words: Cationic polymerization; Initiator; Proton donor; Carbon cation donor; Lewis acid activator