

# 阳离子聚合的进展

武冠英

(北京化工大学, 北京 100029)

**提要** 首先介绍了阳离子聚合的简史。由于阳离子高活性的特点使其发展较慢。阳离子聚合研究的突破来自对引发反应的深入理解, 而近代阳离子聚合的要点则在于使链引发、链增长和链终止成为可控。阳离子聚合的进展密切与大分子工程相关。本文对活性阳离子聚合做了较详细的讨论。并举例遥爪聚合物及嵌段聚合物的研究成就。最后, 提出了阳离子聚合发展及发展中的问题供参考。

**关键词** 阳(正)离子聚合, 活性阳(正)离子聚合, 可控聚合

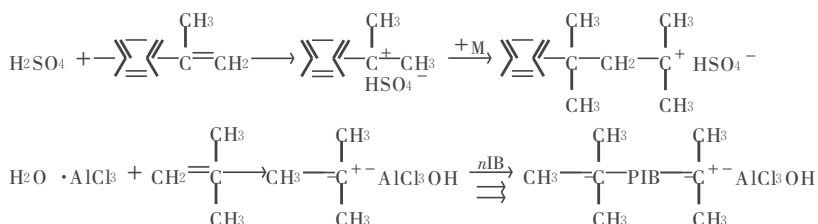
亲核性或杂环单体通过引发产生阳离子活性种, 并在其后加聚过程中反复进行阳离子活性链端加成单体的反应称之为阳离子聚合。

早在 1789 年 Watsons 报道了松节油在酸的作用下生成树脂, 1839 年 Devile 用  $\text{SnCl}_4$  使苯乙烯聚合, 1873 年 БУТЛЕРОВ А. М. 发现异丁烯在  $\text{BF}_3$  的作用下可以聚合, 并详细确定了聚合物的结构, 1934 年 Whitmore 研究了强酸作用下烯烃的聚合, 首先明确提出了碳阳离子的存在及烯烃阳离子聚合的机理, 并用以解释异丁烯在强酸作用下的聚合反应。1937~1944 年间, Thomas 等人用异丁烯与少量异戊二烯共聚合成了丁基橡胶。1940 年德国 BASF 公司建立了第一座 6000 t/a 的聚异丁烯生产装置。1943 年间美国 Exxon 公司, 加拿大 Polysar 公司的丁基橡胶先后投产。

但是从 40 年代到 70 年代 30 多年期间阳离子聚合从基础理论到工业实践与其他聚合反应相比则进展缓慢。这主要与阳离子聚合反应的特性有关: 碳阳离子活性高, 这从碳阳离子聚合的一些热力学数据可以得到信息。例如, 一般的阳离子聚合的总体活化能多为  $(-42 \sim 63) \text{ J/mol}$ , 其中活化能为负时就出现温度降低, 反应速率反而加快的现象, 这在化学反应及工业实施上都是不多见的。另外, 其引发活化能则多在  $(20 \sim 30) \text{ J/mol}$  之间。更遥远自由基引发活化能  $(80 \sim 125) \text{ J/mol}$  为低, 因此其聚合速率较快, 速率常数  $k = 10^{21} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{S}^{-1}$ , 致使动力学研究困难。长期以来, 反应机理不太明确。从工程角度看, 聚合反应太快, 放热过分集中, 传热就成为一大问题。而从工艺上说, 活性高则反应对杂质特别敏感, 易产生副反应。为此, 要合成高分子量产品, 聚合体系就要特别纯净, 且聚合往往要在很低的温度下进行。例如丁基橡胶就要在接近  $-100^\circ\text{C}$  的温度下反应, 才能得到有实用性能的产品。

七八十年代对阳离子聚合的研究来说是一个有重大突破的年代。是从传统阳离子聚合转化到现代阳离子聚合的年代。其基础是对聚合引发机理的确定。其特征是将阳离子聚合与大分子工程 (macromolecular engineering) 相结合。本文仅就阳离子聚合近期的主流方面作简要介绍。

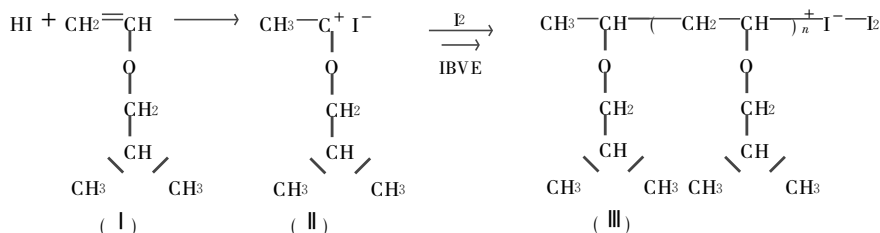
传统的阳离子聚合将质子酸、路易斯酸 (如  $\text{AlCl}_3$  等) 均看作是催化剂, 起催化作用。而到 70 年代经过较深入的研究却确定它们实际上均直接或间接起引发作用。例如:



质子酸中的  $\text{H}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  络合后生成离子对中的  $\text{H}^+$  均起引发作用, 即  $\text{H}^+$  加成到聚合物的首端基上。对这一引发作用的确定及认识非常重要, 因为是引发作用, 所以人们就可以有意识地选择或合成特定结构的引发剂, 引入聚合物链端, 这就迈开了大分子工程的第一步——可控引发。随着对阳离子引发体系的研究, 人们发现了多种引发体系, 其中颇有理论及使用意义的一类则是由引发剂与共引发剂组成。最常用的引发剂有酯、醚、醇、有机卤化

物、卤分子、卤化氢及水,这些化合物中有叔碳结构的尤其受人重视。而最常用的共引发剂则有  $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{R}_3\text{Al}$ 、 $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{SbCl}_4$ 、 $\text{WCl}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、杂多酸等,近年来还发现茂金属也是有效的引发组分。

东村敏延早在 1984 年利用  $\text{HI} + \text{I}_2$  体系实现了乙烯基异丁基醚的阳离子聚合,可得到聚合物的分子量分布很窄( $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$ )。其聚合行为接近于经典的活性聚合。



可以认为此处 II 是引发剂,而  $\text{I}_2$  是共引发剂。几乎同一期间 Kenney 用  $\text{BCl}_3$  与枯基氯配伍使异丁烯在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中聚合。不但明确了枯基氯的引发作用及  $\text{BCl}_3$  的共引发作用,而且还发现枯基氯不仅有引发作用,还兼有链转移作用,其大致反应机理如下。

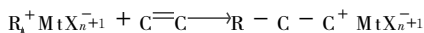
引发:

离子产生

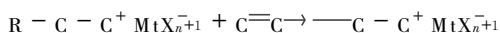


(RX -- 引发剂,  $\text{MtX}_n$  -- 共引发剂)

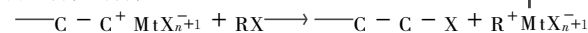
链引发



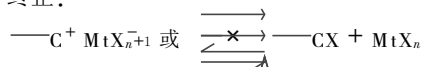
增长:



向链转移剂转移

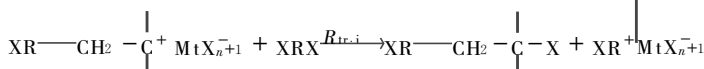
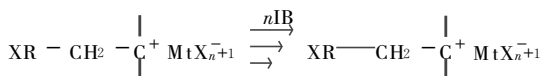
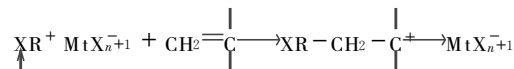
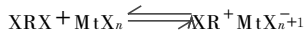


终止:



根据这个图程,聚合物的首端基为枯基,说明枯基氯是引发剂,末端基是氯,是由枯基氯分子转移去的。将引发剂 (initiator) 与链转移剂 (transfer agent) 两个英文词首尾结合就得到“INIFER”,称之为“引发转移剂”或“引发转移技术”。

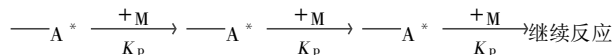
从这个反应机构中有几点值得提出:(1) 引发体系可以反复生成或再生;(2) 由于“INIFER”的链转移系数远较对单体的链转移系数大(约  $10^4$  倍),故产物分子量不会太大而末端基则基本为氯;(3) 由于存在活性离子对与产物间的平衡所以产物的分子量在合理加料顺序的前提下比较窄;(4) 如果用双或三叔丁氯取代苯为引发剂,则可得到相应的端氯基遥爪或三臂星状聚合物。



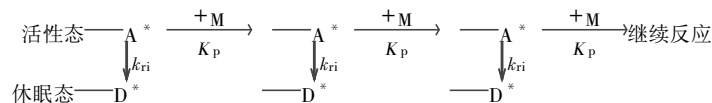


因为这个反应正是人们在阳离子聚合反应中经常遇到的情况,如果这个平衡存在,而人们能控制其可逆引发反应速率高于链增长反应速率,则阳离子聚合观上就变成活性。下式就说明‘理想活性聚合与拟活性聚合 (quasiliving) 或活性阳离子聚合的区别。

理想活性聚合:(即定义  $R_t=0, R_{tr}=0$ )

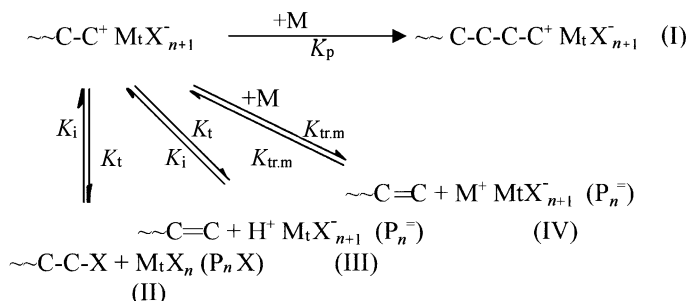


拟活性聚合:(即定义  $R_t, R_{tr}$  均为可逆,  $K_{ri} > K_p$ )



$k_{ri}$  为可逆引发速率常数,  $\text{---D}^*$  为休眠态聚合物

在聚合链增长过程中有许多反应(如下图)。在这几种反应中只有 I 与 II 是有用的,其他反应如 III, IV 等链转移、链终止则是必须抑制或排除的。



要控制上述反应,人们多在阳离子聚合体系中加入一类添加剂:亲核试剂或电子给予体或同离子盐。这是达到活性阳离子聚合的一项重要措施。因此也成为当今阳离子聚合研究中的一个热门课题。关于亲核试剂或电子给予体的作用,大致有三种看法。

(1) 认为它们起到稳定链增长中阳离子链端的作用(Kennedy, Higashimura 等),这种说法,重点在于改性或降低链端的活性,借此减少其他副反应。达到提高对链增长反应选择性的目的。

(2) 起到质子扑获剂的作用(Faust R., Storey),认为它们主要起到质子捕获剂之作用,一方面捕获聚合过程中存在或产生的  $\text{H}^+$ ,同时由于在向单体链转移过程中,同时也必然伴有  $\text{H}^+$  之转移,因此它也有间接抑制这类链转移的作用。

(3) 关于表观活性的观点(Sigawalt, Matyjaszewsky)认为亲核试剂主要起促进或加速链引发速率,使之高于链增长速率的作用,这样可保证引发过程很快完成,其后链增长过程可视为同时开始。另外当活性种与单体的浓度比足够大时,对单体的链转移反应可略而不计,这样就可以达到活性聚合状态。

其实上面的链增长反应机构中,有抑制副反应,保证唯一链增长反应的试剂就应有使聚合向可控、活性方面发展的作用,即:

(1) 保证聚合体系中只有单一的引发活性种,并且能促进(加速)链引发速率使之高于链增长速率的作用。

(2) 保证在链增长阶段,链增长活性种比较稳定。其数目也恒定如:  $[\text{P}^+] = [\text{I}_0] = \text{常数}$  ( $\text{P}^+$  = 活性增长链,  $\text{I}_0$  = 引发剂)。

(3) 质子捕获作用。但须注意,据最近研究报道,典型的质子捕获剂如 2,6-叔丁基吡啶也有偶合作用,使分子量成倍增长。因此要控制条件,不使这种反应发生。

(4) 促进平衡,加快链终止与链转移之可逆反应,使平衡速率大于链增长反应的速率。

(5) 尽可能保证活性离子对不仅组成且其活性(与偶极距有关)完全一致。

综合这些要求,实际上上述三种作用均可以统一起来。目前这项研究还在继续进行,预计不久的将来,会有比

较满意的结果。

最后再例举其中有理论价值及工业前景的阳离子大分子工程及其产物。

(1) 遥爪或星型聚合物,其中最值得提到的是端烯基及端羟基遥爪聚异丁烯。前者实际上就是一类大分子单体。后者本身就可以用于火箭推进剂之粘合剂。用它来代替现用的端羟基聚丁二烯,将由于它具有完全饱和和健的优势,可与强氧化剂相容。大大改善推进剂的性能。此外,若用它代替端羟基聚丁二烯作为聚异氰酸酯的软段,则可改善新聚异氰酸酯的耐热性与耐老化性能。上述这些研究均已取得小试结果。(可参见附图 1,图 2)

(2) 序列共聚物,包括嵌段共聚物(热塑弹性体,接枝共聚物,高支化聚合物 hyperbranched polymer, 树型聚合物 Dendrimer)。其中以聚苯乙烯或苯乙烯衍生物为硬段,以聚异丁烯为软段的热塑性弹性体的小试研究已告一段落,如聚(苯乙烯-*b*-异丁烯-*b*-苯乙烯)的拉伸强度已可达(23~25)MPa,从合成技术及产品性能上说,均已接近实用阶段。其中的关键在于用偏二苯乙烯或呋喃等实现聚合链段活性转化,提高嵌段效率。

阳离子聚合发展前景已见光明。但是还应注意①扩大单体的来源,寻找量大面广或合成经济有用的单体,为阳离子聚合工业创造新局面;②从技术上说,要更密切与大分子工程的结合,尤其要完善阳离子活性聚合的研究与实践,并注意与其他活

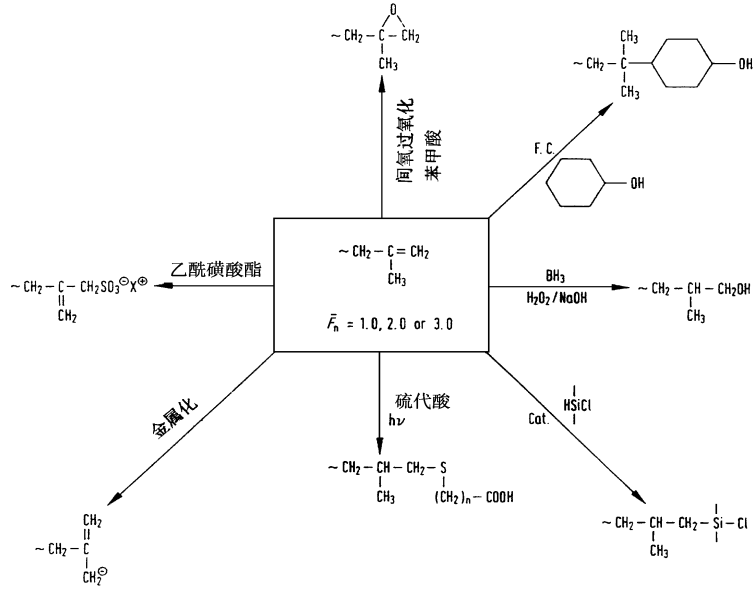


图 1 端异丙烯基遥爪聚异丁烯的端基定量衍生物

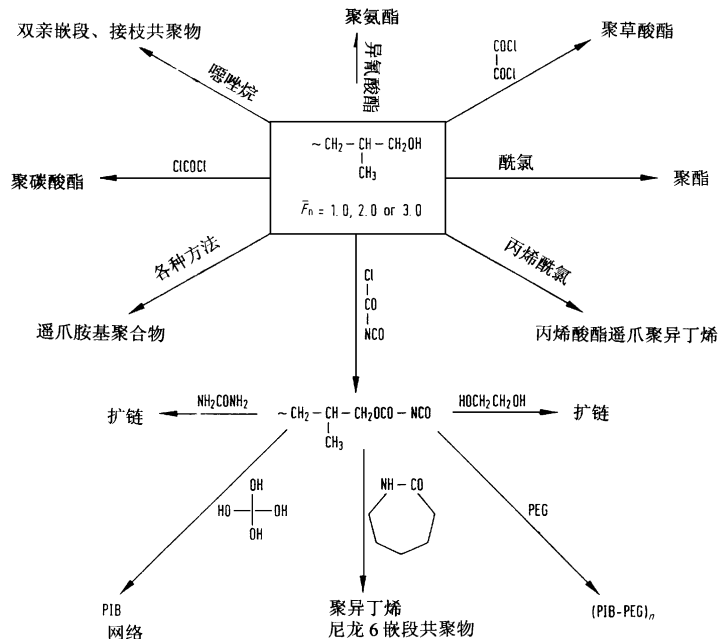


图 2 端羟基聚异丁烯的衍生物及其产物

性聚合(如阳离子与自由基活性聚合)的结合,开拓大分子工程的新途径,更好地为国家经济服务,为人类造福。

## 参考文献

- 1 Kennedy J P, Ivan B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering Theory and Practice*: Hanser, New York, 1992
- 2 Kennedy J P, Marechal E. *Carbocationic Polymerization*. Wiley-Interscience, New York, 1982
- 3 Faust R, Shaffer T D. *Cationic polymerization. Fundamental and Applications*. Copyright © 1997 American Chemical Society, USA
- 4 Matyjaszewski K. *Cationic Polymerization Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcal Decker, New York, 1996

## Recent Progresses in The Cationic Polymerization

Wu Guanying

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

**Summary** In this paper at first a very brief introduction of the history of carbocationic polymerization was given. The slow development in a period of the past 30~40 years was attributed to its high reactivity. The breakthrough began with the clear understanding of the nature of initiation reaction and the essence of modern carbocationic polymerization was to bring the initiation, propagation and termination under control. The recent progress of carbocationic polymerization is in close connection with macromolecular engineering, especially by living carbocationic polymerization(LCCP). A few examples of macromolecular engineering by "INIFER" and LCCP were presented. Finally, the trend and problem met in this field are advanced.

**Key words** Cationic polymerization, Living cationic Polymerization, Controlled cationic polymerization

(上接第 72 页)

## Association and Complexation Behavior of Ionomers

Zhang Guangzhao, Jiang Ming

(*Department of Macromolecular Science and Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433*)

**Summary** This review deals with two basic topics related to the research and development of ionomer materials, i.e., association and complexation of ionomers. The discussion focuses on the effect of ionomer structure on the association and complexation. Besides, a comparison between the complexation caused by ionic interaction and that by hydrogen bonding has also been made and discussed.

**Key words** Ionomer, Association, Complexation, Molecular assembly