

乙烯基阳离子聚合引发剂的新进展

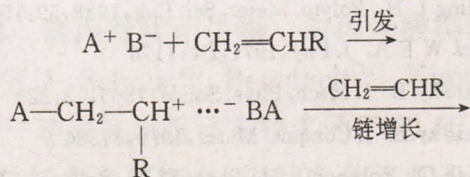
梁 晖 邓云祥

(中山大学化学系, 广州, 510275)

提要 本文围绕着乙烯基阳离子聚合这一核心, 简要地介绍了近年来在阳离子聚合引发剂方面取得的新进展, 包括活性阳离子聚合和普通阳离子聚合引发剂两个部分。

关键词 乙烯基阳离子聚合, 阳离子引发剂, 阳离子活性聚合

在分子化学发展史上, 阳离子聚合的发现和几乎与自由基和阴离子聚合始于同一时期, 但其发展速度、成熟程度和应用范围及规模, 却在长时期内比较落后, 究其原因, 可能在于阳离子聚合难以控制, 又未能掌握控制它的方法。乙烯基阳离子聚合一般是由引发种(A^+ B^-)和单体($CH_2=CHR$)反应, 生成增长链阳碳离子, 并进行加成聚合反应:



但增长链阳碳离子不稳定, 易发生异构化、脱质子终止等副反应, 特别是它为荷正电, 使 β -氢原子酸性增大, 而阳离子聚合单体又总是亲核性或碱性的, 导致单体链转移反应成为最主要且难以抑制的内在副反应(built-in side-reaction)。因而, 乙烯基阳离子聚合长期被看成是难以重复、可靠性差、无法控制的聚合反应。

显然, 要抑制乙烯基阳离子聚合的副反应, 就必须使增长链阳碳离子稳定化, 即调控活性中心的结构和电荷分布状态。为此, 虽然反应介质和温度等有一定效果, 但起决定性作用的是设计引发剂体系, 或者说是设计活性种的抗衡负离子(团)。考察历史不难发现, 阳离子聚合的每一个重要发展, 都是由重要新引发剂的发现或应用所创造的, 阳离子聚合的发展史可以说是其引发剂的发展史。目前对阳离子聚合引发

剂的研究比对自由基、阴离子聚合引发剂更受重视, 其类型多、品种亦多。本文试图围绕乙烯基阳离子聚合这一核心问题, 就引发剂的新进展作一简介, 内容分为活性和普通聚合引发剂两部分。

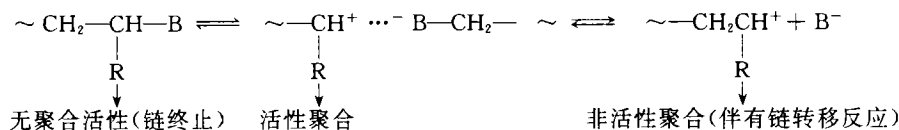
1 活性乙烯基阳离子聚合引发剂

东村和 Kennedy 研究组分别于1984年和1986年发现了乙烯基活性阳离子聚合引发体系^[1~2]。这一发现打破了人们对阳离子聚合的固有概念, 有力地推动了阳离子聚合研究, 使关于活性阳离子聚合的新引发体系、新单体、新应用迅速发展, 短短几年便初步建立了关于控制乙烯基阳离子聚合的基础理论, 并使之成了一种有明显特征的设计及合成功能高分子的新方法。

东村研究组的理论是, 活性聚合与非活性聚合没有截然界线, 能否活性聚合取决于抗衡负离子与增长链阳碳离子之间适当强的亲核作用, 或者取决于它们的匹配性, 太强, 没有引发活性; 太弱, 只能得到非活性聚合。可示意如下式。



梁 晖 1968年出生。1986年从湖南涟源考入广州中山大学化学系应用化学专业, 1990年毕业, 同年攻读高分子化学与物理专业硕士, 在邓云祥教授指导下, 从事 α -萘烯阳离子聚合引发剂及其机理研究。

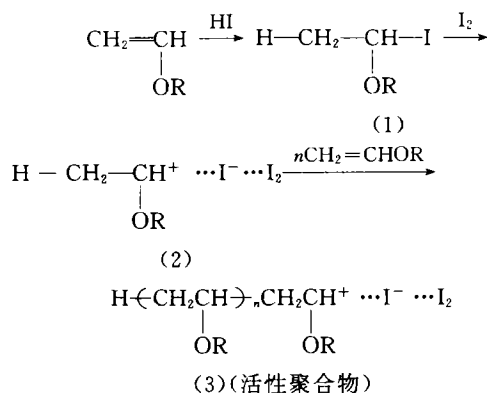


例如亲核性很强的碘阴离子(I^-)与亲电性弱的 N -乙烯基吡唑阳碳离子可以偶联,如同东村、邓云祥等报道^[3],甚至可实现活性聚合,即达到匹配;但对于乙烯基醚阳碳离子, I^- 的亲核性太强,不但不能活性聚合,连聚合也不能发生,而生成无活性的加成产物 $[\text{CH}_2\text{CHI}(\text{OR})]$ 。

人们对实现活性聚合的条件、途径进行了大量研究,已取得了丰硕成果。总的说来,主要有两条途径:(1)设计匹配性亲核抗衡阴离子(团);(2)使用外加 Lewis 碱。

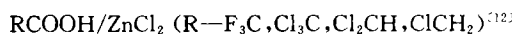
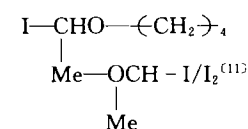
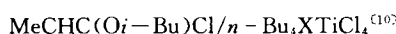
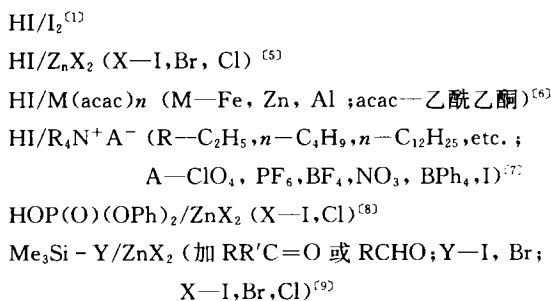
1.1 带匹配性亲核抗衡阴离子(团)的引发体系

1984年,东村研究组报道了首例乙烯基醚的阳离子活性聚合,引发体系为 HI/I_2 ^[1]。它具有诸如数均分子量($\bar{M}_n$)与单体转化率成正比, $\bar{M}_n = \text{已聚合单体质量}/[\text{HI}]$,分子量分布(MWD)非常窄($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.1$)等各项活性聚合的典型特征,他们提出的机理可描述如下^[4]:

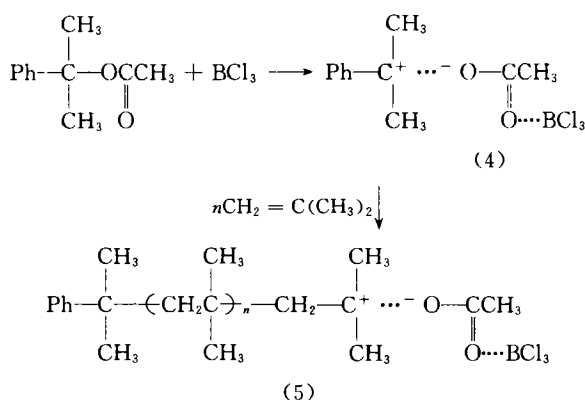


HI 和乙烯基醚(VE)快速定量地生成很稳定的加成产物(1),但其 $\text{C}-\text{I}$ 键随即被 I_2 活化,形成适当亲核强度的二元抗衡阴离子 $\text{I}^- \cdots \text{I}_2$,与原本不稳定的 VE 阳碳离子偶联,变成活性态。 HI 为引发剂, I_2 为活化剂, I_2 起调节 I^- 的亲核性质作用。后来发现其他 Lewis 酸如锌和锡的卤

化物等同样是 HI 的有效活化剂,作为引发剂的也可以是适当的有机碘化物、磷酸酯及质子酸等,主要引发剂/活化剂体系有:



1986年, Kennedy 等首次报道了异丁烯(IB)的活性聚合^[2],引发剂由乙酸叔基酯和过量的三氯化硼组成。这对于重要的工业单体 IB 是突破性的进展,其机理可描述为:

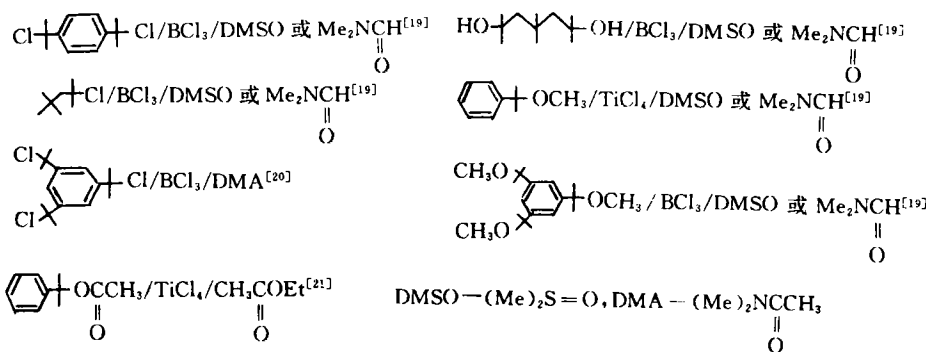


酯和 BCl_3 先形成络合物(4),再由(4)引发 IB 聚合,使异丁烯阳碳离子稳定化的抗衡阴离子 $\text{O} \cdots \text{CCH}_3$ 与前述的 $\text{I}^- \cdots \text{I}_2$ 很相似。所报道

的引发体系主要有(代表性的):

唑的活性聚合^[3]和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}/\text{TiCl}_4/n - \text{Bu}_4\text{NCl}^{[22]}$ 、 $\text{Cl}+\text{C}_6\text{H}_6+\text{Cl}/\text{BCl}_3/n -$

$\text{Bu}_4\text{NCl}^{[23]}$ 、 $\text{X}^-\text{Cl}/\text{TiCl}_4/\text{KCl}(\text{18-冠-6醚})^{[24]}$ 的 IB 聚合。



2 阳离子聚合新引发剂

前面在活性聚合引发剂的讨论中,主要着眼于引发种(A^+B^-)中 B^- 的设计。这一节介绍的新引发剂则注重于 A^+ 的设计,开拓新的引发方式。现归纳为7类作简要介绍。

2.1 隐性热引发剂

这类引发剂在一定温度下呈惰性,但高于某一起动温度即表现出高活性,因此可作为一种能长期储存自身活性的硫化剂等。已报道的主要有吡啶鎓盐($\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHR}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{SbF}_6^-$)和苄基硫鎓盐($\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}^+\text{R}_2\text{SbF}_6^-$)。

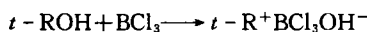
如 $\text{PhCH}_2-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{CNSbF}_6^-$ 在 100℃ 以下对苯乙烯几乎无活性,但 120℃ 以上则定量聚合^[25]。研究表明,活性种是热分解产生的苄基阳碳离子 $\text{PhCH}_2^+\text{SbF}_6^-$ 。在吡啶鎓盐的苯环或苄基 α -碳上引入不同电子效应的取代基,可以降低或提高聚合起动温度,满足不同的工艺要求^[26]。

苄基硫鎓盐很稳定,不吸湿,易储存,引发机理与吡啶鎓盐相似^[27],不同的是,由于和苄基阳碳离子同时生成的硫化物参与了对增长链活性种的相互作用,因而有更大的可调控性^[28]。人们预言苄基硫鎓盐将是一类可适应不同温度、不同应用领域的大有发展前途的引发剂。

有趣的是光引发剂二芳基碘鎓盐加入微量催化剂(如苯甲酸铜)后,亦具有隐性热引发剂的引发特性^[29]。重氮盐($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{X}^-$, R 为 NO_2 , Cl , X 为 BF_4 , PF_6)的引发特性也值得注意^[30]。

2.2 阳碳离子源/Lewis 酸引发体系和烷基硅酯引发剂

阳碳离子源是指受 Lewis 酸作用,在聚合条件下能产生活性阳碳离子的有机物,已报道的醇和相应的酯有多种: Me_3COH , MePhCHOH , HPh_2COH , $\text{HOCMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{CMe}_2\text{OH}$, $\text{HOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OH}$ 等。其中最引人注目的是醇/ BCl_3 引发体系,不但能用于均聚,还能用于阳离子嵌段和接枝聚合。其正碳离子的产生可示意如下^[31]:

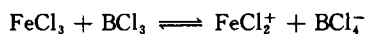


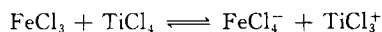
酯/Lewis 酸体系总体上与醇/ BCl_3 类似,但可控性更高^[32]。

新近发现三烷基硅酯如 $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ 等能有效地引发富电子烯烃的聚合,并且比利用一般强质子酸引发剂获得的聚合物分子量更高、分散性更小^[33]。

2.3 二元复合引发剂和固载引发剂

Marek 发现, FeCl_3 对 IB 虽无聚合活性,但只要微量便能大大提高 TiCl_4 、 BCl_3 、 VOCl_3 等对 IB 的聚合活性^[34], FeCl_3 在其中起电子给体或受体作用:





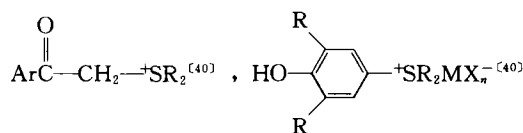
TiCl_4 对 AlBr_3 也有类似 FeCl_3 的上述作用^[35]。

最近邓云祥等发现了对难聚单体 α -蒎烯具有很高的活性、能获得迄今报道最高分子量的聚合物的复合引发体系 AlCl_3 /活化剂(A)/电子给体(D)^[36]。活化剂 SbCl_3 本身无聚合活性,但它与 AlCl_3 作用形成新型活性种 (A^+B^-) ,既改变了通常的 H^+ 引发机理,又伴生了匹配的抗衡负离子团 B^- ,表现出特殊的聚合活性。这些结果提示我们,研究设计二元或多元金属化合物复合引发体系对实现阳离子聚合的控制,将是一条广阔的重要途径。

高聚物由于种类繁多、结构可预先设计、功能化方便等优点,已被广泛用作引发剂载体^[37],如聚苯乙烯固载的Lewis酸引发剂 $\text{PS}-\text{TiCl}_4$ 等。固载引发剂防潮性能提高,可重复使用,产物易于分离,可减少“三废”。

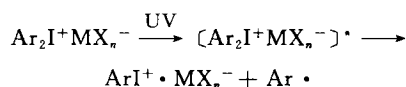
2.4 光引发剂

在引发剂这个大家族中,光引发剂是备受关注的成员之一。已报道的有: $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{MX}_n^-$ ^[29], $(\text{RCOO})_2\text{I}^+\text{Ph}$ ^[38], $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{MX}_n^-$ ^[39],



等。其中二芳基碘鎓盐($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{MX}_n^-$)和三芳基硫鎓盐($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{MX}_n^-$)最引人注目。

$\text{Ar}_2\text{I}^+\text{MX}_n^-$ 对热很稳定,可在150~200℃使用,受UV照射生成芳基碘鎓自由基阳离子:



$\text{ArI}^+\cdot$ 虽可直接引发聚合,但更多是与反应体系中的溶剂反应,生成强质子酸(HMX_n)进行引发,其性能可通过苯环上的取代基作调节^[41]。

$\text{Ar}_3\text{S}^+\text{MX}_n^-$ 有很多品种,可在300℃使用,有效光波长为190~360 nm。已应用于乙烯基甲醚/异丙烯基甲醚的气-固界面聚合^[42],成为

一种聚合物表面改性方法。

2.5 炭黑、碳纤维引发剂

引发剂包括槽法炭黑^[43]、炉法炭黑^[44]、经 $\text{SOCl}_2/\text{AgClO}_4$ 处理的槽法和炉法炭黑^[45]、碳纤维、碳须晶^[46]等。它们和固载引发剂一样,属非均相引发剂,但载体是炭黑或碳纤维,阳离子源是载体表面的酸性功能基($-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)或经化学处理产生的功能基($-\text{C}^+\text{ClO}_4^-$)。这种非均相引发剂可用于某些特殊条件,已被用于对炭黑、碳纤维进行接枝改性。

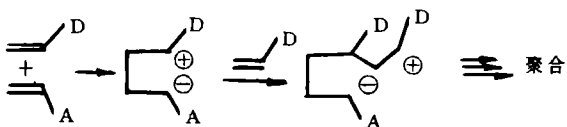
2.6 亲电过渡金属盐和铜系金属盐引发剂

这类引发剂已报道的有: $[\text{Fe}(\text{NO}_2)]^{2+}$ ^[47], $\text{Pd}(\text{MeCN})_4^{2+}$, $\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4^{2+}$, $\text{W}(\text{NO})_2(\text{MeCN})_4^{2+}$, $\text{Co}(\text{MeCN})_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{MeCN})_4^{2+}$, $\text{Eu}(\text{MeCN})_3^{3+}$ ^[48], $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9(\text{AlCl}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ^[49]等。沈琪等用 $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CN})_9(\text{AlCl}_4)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 对苯乙烯聚合作了系统研究,发现由轻稀土到重稀土,其引发活性先下降继而上升。

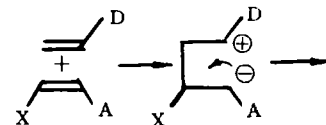
2.7 成键引发

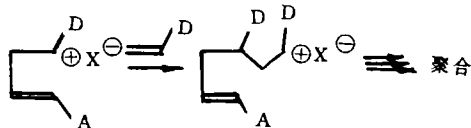
某些富电子烯烃($=\text{C}^{\text{D}}$, D为电子体,如乙烯基醚、对甲氧基苯乙烯等)和贫电子烯烃($=\text{C}^{\text{A}}$, A为电子受体,如 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{XCH}=\text{C}(\text{CN})_2$, X为I, Cl)相混后,不需外加引发剂便能自发聚合。1983年, Hall等首次对这种聚合现象提出了成键引发理论,即它们相互加成成键生成一种亚丁基中间体阳碳离子引发富电子烯烃的阳离子聚合。根据贫电子烯烃是否带离去基团(X)可分为两种引发模式:

(1)不带离去基团



(2)带离去基团





带离去基团的引发活性较高,且只单纯引发阳离子聚合,因而引发效率更高^[50]。

3 参考文献

- Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17: 265
- Faust R, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1986, 15: 317
- Higashimura T, Deng Y-X, Sawamoto M. *Polymer J.*, 1983, 15: 385
- Higashimura T, Miyamoto M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1985, 18: 611
- Kojima K, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1989, 22: 1552
- Higashimura T, et al. *Makromol. Chem.*, 1991, 192: 2479
- Nuken O, Kroner H. *Makromol. Chem.*, 1990, 191: 1
- Sawamoto M, Kamigaito M, Higashimura T. *Polym. Bull.*, 1988, 20: 407
- Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, 29: 1909
- Lubnin A v, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1992, 29: 9
- Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1985, 18: 123
- Sawamoto M, Higashimura T.
 - Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, 47: 67
 - Macromolecules*, 1991, 24: 3988
- Kennedy J P, et al. *J. Macromol. Sci. - Chem.*, 1990, A27: 1571
- Wang B, Mishra M K, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1987, 17: 7, 205, 213, 357
- Kennedy J P, et al. *Polym. Bull.*, 1984, 22: 455, 463
- Kaszas G, Puskas J, Kennedy J P. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1988, 13/14: 473
- Aoshima S, Higashimura T. *Polym. Bull.*, 1986, 15: 417
- Aoshima S, Shachi K, Kohayashi E. *Makromol. Chem.*, 1991, 192: 1749
- Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1988, 20: 413
- Storey R F, Lee Y. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1989, 30(2): 162
- Kaszas G, Puskas J, Kennedy J P. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1988, 13/14: 473
- Pemecker T, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1991, 26: 305
- Deak Cry., Zsuga M, Kelen T. *Polym. Bull.*, 1992, 29: 239
- Pemecker T, Kennedy J P. *Polym. Bull.*, 1992, 29: 15
- Endo T, et al. *Chem. Lett.*, 1988, 198(6): 935
- Endo T, et al. *Macromolecules*, 1990, 23: 431
- Endo T, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1989, 27: 73
- Endo T, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, 29: 1089, 1675
- Crivell J V, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, 1983, 21: 97, 1097
- (a) Roudet J, Gandini A. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989, 10: 277
(b) Hall H K, Howey M A. *Polym. Bull.*, 1984, 12: 427
- Kennedy J P, et al. *J. Polym. Bull.*, 1983, 9: 507
- Matyjaszewski K, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, 29: 1439
- (a) Hall H K, et al. *Macromolecules*, 1990, 23: 678
(b) Lin C H, Matyjaszewski K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1990, 28: 1771
- Marek M, Packa J, Halaska V. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1988, 13/14: 443
- Masure M, Hung N A, Sauver G, et al. *Makromol. Chem.*, 1981, 182: 2695
- (a) 邓云祥等. *高等学校化学学报*, 1991, 12(10): 1414; (11): 1558; 1993, 14(1): 130
(b) 东村, 卢江, 邓云祥等. *Makromol. Chem.*, 1992, 193: 2311
- (a) 冉瑞成等. *Macromol. Sci. - Chem.*, 1988, A25: 907
(b) Chung T C, Kumar A. *Polym. Bull.*, 1992, 28: 123
- Georgiew G, et al. *Polym. Bull.*, 1985, 14: 523
- Crivell J V, et al. *Polym. Bull.*, 1985, 14: 270
- Crivell J V. *Cationic Polym. and Related Proc. Goethals EJ*, 1984, 289
- Crivell J V, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27: 3951
- Tanizaki A, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24: 87
- Tsubokawa N, et al. *Polym. J.*, 1981, 13: 1093
- Bidwas M, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23: 2567
- Tsubokawa N, et al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22: 1515
- Tsubokawa N, et al. *Polym. J.*, 1991, 23: 177
- Ballivet - Tkatchenko D, Billard C. *J. Polym. Sci. Polym.*

(下转第102页)

- 12 Adolf Echte, Ernst Tetzlaff, US 3954722, 1976
13 John Charles, Goossens, DE 2755845, 1978
14 Louis A, Robert E, US 4145375, 1979
15 Schalk W, Weinhold P, Gudel D. DE 1919722, 1970
16 Allen Wambach. Modern Plastics, 1990, 67(11):104
17 Malcolm W. Riley, Plastics, Technology, Manufacturing Handbook, 1990~1991
18 高梨玲二. プラスチックス, 1984, 35(9):58~60
19 Eiichi Asayama, Japan Plastics Age, 1979, 17(169):17
20 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合, 北京: 化学工业出版社, 1983
21 Cowie J M G. Alternating copolymers, New York: Plenum, 1985
22 Seymour R B, Garner D P. J. Cont. Technol, 1976, 48(612): 41~45
23 阿部充雄, 马渡政明, 神谷明. JP 58-11514, 1983
24 Mayo F R, Lewis F M. J. Am. Chem. Soc, 1944, 66:1594
25 Merz E, Alfrey T, Goldfinger G. J. Polym. Sci, 1946, 1:75
26 Barb W G. J. polym. Sci, 1953, 11:117
27 Dodgson K, Ebdon J R. Eur. Polym. J, 1977, 13:791
28 Hill D J T, O'Donnell J H, O'Sullivan P W. Macromolecules, 1985, 18:9
29 CHEN S-A, CHANG G-Y. Makromol. Chem, 1986, 187: 1597
30 尾见信三. 化学装置, 1988, 12:63
31 中村史朗, 加藤正辛. JP 55-50961, 1980
32 Tanaks Atsushi, Chiba Toshiyubi, Miysta Hirotaka. EP 0027274, 1980
33 伊熊贞男, 坂本晃. JP 56-41214, 1981
34 Seymour R B. Polymer Preprints, 1986, 27(1):484

Recent Advance of Styrene - Maleic Anhydride Random Copolymerization

Cao Kun, Yu Zaizhang, Li Bogeng

(Dept. of Polymer Sci. & Eng, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Summary Recent advance of random styrene-maleic anhydride(R-SMA)copolymerization made a systematic review. The relationships between the kinetic, polymerization technology and recipes, the structures and perporties of copolymers were discussed. It is considered that a series of R-SMA copolymers may be a good type of heat-resistant matericals and mixtures.

Key words Styrene and maleic anhydride copolymer, Random copolymer, Bulk copolymerization

(上接第85页)

Chem. Ed, 1981, 19:1697

48 Sen A, et al. J. Am. Chem. Soc, 1986, 108:4096

49 沈琪等. 催化学报, 1990, 11:458

50 Hall H K, et al. Macromolecules, 1987, 20:1464

Recent Progress in the Initiators of the Vinyl Cationic Polymerization

Liang Hui, Deng Yunxiang

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Gnanzhou, 510275)

Summary In this article, we reviewed the recent progress in the initiators of the vinyl cationic polymerization including living and common cationic polymerization. We briefly described the main kinds of the new initiators and the mechanism of initiating.

Key words Vinyl cationic polymerization, Cationic initiators, Living cationic polymerization