

质子捕捉技术在阳离子聚合中的应用

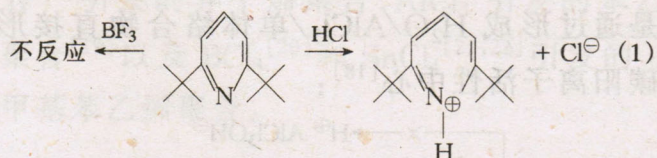
彭宇行

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 415 信箱, 610041)

提要 本文介绍了质子捕捉技术在阳离子聚合中的应用及最新研究工作进展。对质子捕捉剂在阳离子聚合反应机理研究中的应用以及质子捕捉剂在活性阳离子聚合引发体系中的作用和功能作了详尽的讨论。

关键词 质子捕捉, 碳阳离子, 阳离子聚合, 活性聚合

质子捕捉剂(proton trap)是一类由于位阻效应的存在因此只能定量与体积较小的质子反应而不与其他亲电体作用的强碱, 最具代表性的质子捕捉剂是位阻吡啶(sterically hindered pyridines), 如 2,6-二叔丁基-吡啶(DtBP)、2,6-二叔丁基-4-甲基-吡啶(DtBMP)和 2,4,6-三叔丁基-吡啶(TtBP)等。这类化合物首先由 Brown 和 Kanner 发现^[1,2], 它们显示了 DtBP 可定量吸收 HCl 的质子却不与 Lewis 酸 BF_3 反应:



位阻吡啶这一性质的发现, 对阳离子聚合化学产生了重大的影响。在阳离子聚合中质子给予体(残余水等)常常参与各个基元反应过程, 特别是引发反应和链转移反应等, 这些过去很难用其他方法加以识别的质子参与的反应历程用质子捕捉剂很容易得到证实, 而且质子捕捉剂的存在可以调节和改变聚合反应的进程, 质子捕捉技术因此迅速成为阳离子聚合机理研究重要的手段, 其相关的理论也不断地建立和完善。

质子捕捉技术在阳离子聚合中的应用方面系统化的研究始于 80 年代, 研究工作主要集中于阳离子聚合反应机理^[3,4]。从 80 年代末期到 90 年代初, 由质子捕捉剂组成的活性阳离子引发体系成为阳离子聚合科学新的研究热

点^[5~7]。本文将分别介绍这两个领域的研究状况和最新进展。

1 在阳离子聚合机理研究中的应用

1.1 引发反应机理的研究

除少数阳离子引发反应可按直接引发(direct initiation)机理进行外, 大多数阳离子聚合体系的引发反应都需要质子给予体(或阳离子给予体)的存在, 即遵循共引发(coiniciation)反应机理, 体系中极其微量的质子给予体(残余水等)对聚合反应有着极大的影响, 这给引发反应机理研究带来极大的困难, 特别是许多阳离子引发体系可同时按共引发和直接引发进行, 对这两种机理的识别和证实是很长时间里阳离子聚合化学的一个研究难点。然而, 质子捕捉技术的应用为引发反应机理研究开创了一个新时代。

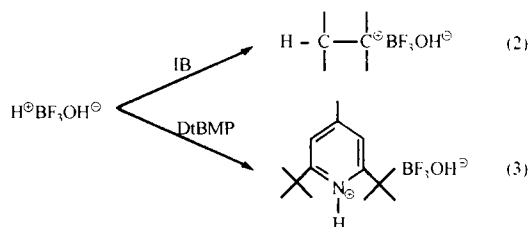
Moullis^[8]在研究 BF_3 引发的异丁烯(IB)聚



彭宇行 男, 1962 年 11 月生。1982 年在四川联合大学(四川大学)获得学士学位, 1985 年又在该校获硕士学位, 1992 年 6 月在法国居里大学(巴黎第六大学)获博士学位, 1992 年 7 月至 1993 年 10 月期

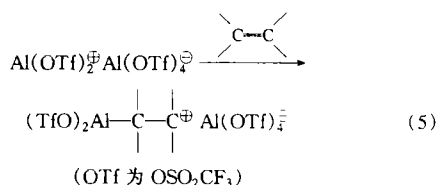
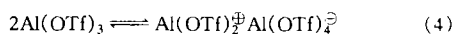
间在法国 EXXON Chemical France 公司从事博士后研究。现任中国科学院成都有机化学研究所研究员, 高分子化学研究室副主任, 《化学通报》编委会编委。主要研究领域: 阳离子聚合。

合反应中,证实了反应是按体系中的残余水与引发剂形成的“H₂O”/BF₃ 引发体系按共引发机理引发的,因为这个聚合反应可通过加入 DtBMP 而被完全抑制:

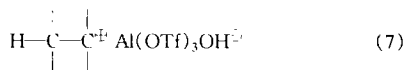
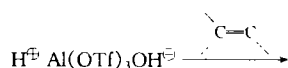


由 2,2-二氰基乙烯基碘和对甲苯磺酸-2,2-二氰基酯引发的 α -甲基苯乙烯聚合反应^[9,10]同样被证实为按质子引发机理进行。很显然,CF₃SO₃H 引发的苯乙烯聚合是典型的质子引发机理,这个反应同样被 DtBMP 抑制^[8]。

对许多聚合反应体系,质子捕捉剂产生部分的抑制作用,如 Nguyen 等人发现由 1,4-二(2-羟基-异丙基)-苯/BCl₃ 和 2,5-二甲基-2,5-己二醇/BCl₃ 引发的异丁烯聚合部分地被 DtBP 抑制^[11],表明聚合反应同时存在两种引发机理,质子捕捉剂可抑制共引发反应但不能对直接引发过程产生影响。由 TiCl₄ 引发的 α -甲基苯乙烯聚合显示出同样的结果^[8]。类似的现象在(CF₃SO₃)₃Al 引发的 1,3-戊二烯聚合反应也观测到^[12],这个反应可以通过(CF₃SO₃)₃Al 的自动电离(self-ionization)按直接引发机理进行:

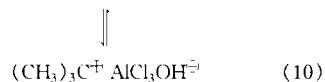
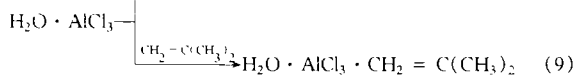
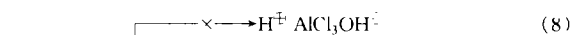


同时也通过与残余水的络合和电离按共引发机理进行:



质子捕捉剂对按直接引发机理进行的聚合反应不产生影响,如(CF₃SO₃)₃Al 引发的异丁烯聚合体系^[13,14]的引发反应遵循(4)和(5)式所示的直接引发机理。按直接引发机理进行的聚合反应体系还包括:(CF₃SO₃)₂Al⁺SbF₆⁻^[13,14]、EtAlCl₂^[8]和氯化异丙苯/BCl₃^[15]引发的异丁烯聚合,PhCH(CH₃)OCOCH₂Cl_{3-n}/BCl₃ 引发的苯乙烯聚合^[16]和(CH₃)₅PhCH₂Cl/SnCl₄ 引发的 α -甲基苯乙烯聚合^[17]。

AlCl₃ 引发的聚合反应通常是按“H₂O”/AlCl₃ 共引发机理进行,但 Kennedy 却发现 DtBP 不能抑制 AlCl₃ 引发的异丁烯聚合反应^[18],类似的结果也从 AlCl₃ 引发的苯乙烯聚合^[19]、BCl₃^[20]和 SnCl₄^[21,22]引发的 α -甲基苯乙烯聚合中得到。Kennedy 认为这是因为“H₂O”/AlCl₃ 在共引发过程中不生成能被质子捕捉剂捕捉的自由质子(trappable proton),而是通过形成 H₂O/AlCl₃/单体络合物直接形成碳阳离子活性中心^[18]:

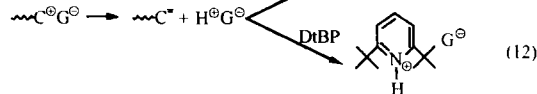


以上引发反应机理得到了由 AlCl₃ 引发的 1,1-二苯基乙烯(DPE)聚合反应结果的支持^[23]。DPE 很容易发生阳离子引发但由于位阻效应不能发生链增长,因此常作为阳离子聚合机理研究的模型单体,由 AlCl₃ 引发的 DPE 聚合按“H₂O”/AlCl₃ 共引发机理进行,但质子捕捉剂 DtBMP 不能抑制聚合反应,表明引发过程中没有发生电离生成含质子的过渡态^[23]。

1.2 链转移和终止反应

链转移反应(特别是向单体转移)是阳离子聚合过程中十分活跃的基元反应。由于链转移

反应通常会产生质子并由此重新引发聚合反应,因此可应用质子捕捉技术研究转移反应机理或是对链转移进行抑制从而改变聚合反应进程和聚合物性能等。使用 DtBP 捕捉链转移过程产生的质子反应可表示为:



M 为单体; $\text{G}^{\ominus}$ 为反离子

质子捕捉剂对链转移反应的影响的最直接的结果就是聚合物分子量的增加和分子量分布变窄,因为链转移反应一般引起分子量减小并使分子量分布加宽。图 1 是 DtBP 对 2-乙酰氧基-2,4,4-三甲基戊烷(TMPOAc)/ BCl_3 引发的异丁烯聚合的聚合物分子量分布(MWD)的影响^[24],我们可以观测到极为明显的 MWD 的变化情况。已报道的通过加入质子捕捉剂使聚合物 MWD 变窄的聚合体系还包括 AlCl_3 ^[18]、 EtAlCl_2 ^[25] 和氯化异丙苯/ BCl_3 ^[15] 引发的异丁烯聚合, AlCl_3 引发的苯乙烯聚合^[19] 以及 BCl_3 ^[20] 和 SnCl_4 ^[21,22] 引发的 α -甲基苯乙烯聚合。

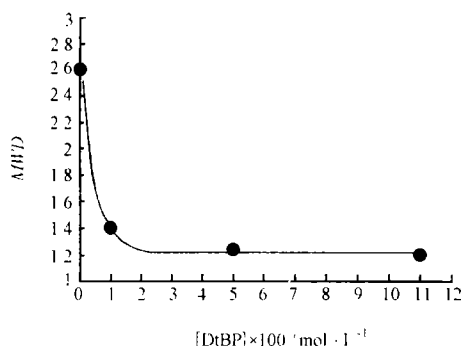
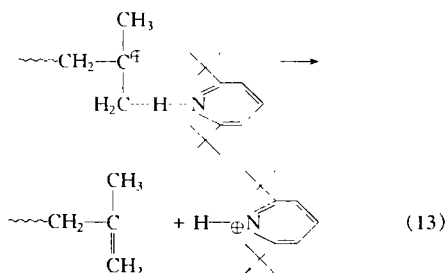


图 1 DtBP 对 TMPOAc/ BCl_3 引发的异丁烯聚合的聚合物分子量分布(MWD)的影响^[24]

质子捕捉剂在阳离子聚合中还能发生终止性质子捕获反应(terminative proton entrapment),即在链增长过程中捕获具有亲电性的碳阳离子 α -位上的质子,如在氯化异丙苯/

BCl_3 ^[15] 引发的异丁烯聚合中发生以下终止性质子捕捉反应:



反应(13)和(12)的差别在于,后者只是捕捉链转移反应产生的质子,而前者则是在增长链上捕捉质子,这实际上已成为链终止反应。反应(13)导致不饱和分子链端基的生成,因此,从发生终止性质子捕捉反应的聚合体系可以观测到明显的不饱和端基结构^[26,27]。

2 质子捕捉技术在活性阳离子聚合中的应用

早期的研究认为质子捕捉剂只捕获质子而与其他的亲电体不发生反应,然而近年来,一种新理论逐渐被阳离子聚合领域的科学家广泛接受:质子捕捉剂同其他亲电体(如 Lewis 酸和碳阳离子等)也发生一定程度的作用或反应。显然,与同质子的反应相比,质子捕捉剂同这些亲电体的作用是十分微弱的,然而正是由于质子捕捉剂同不同亲电体反应性的差别,使得它在阳离子聚合中的应用领域又被极大拓宽,并作为引发体系的组成部分应用在活性阳离子聚合反应中。

2.1 质子捕捉剂与其他亲电体的作用

我们在前一节讨论终止性质子捕捉中已显示了质子捕捉剂与碳阳离子是有作用的(从碳阳离子 α -位捕捉质子),这种链终止现象在许多聚合体系中都被观测到^[15,18,20-22,26,27],对模型单体 DPE 的研究也同样表明质子捕捉剂 DtBMP 是 AlCl_3 引发的聚合反应终止剂^[23]。最近,Dembinski 等^[28]制备了 1,2,2-三(对甲氧苯基)乙烯基碳阳离子(TMVC)并测定了不同吡啉衍生物与 TMVC 反应的速率常

数,这些结果显示在表 1 中。我们看到,DtBP 和 DtBMP(质子捕捉剂)的速率常数比吡啶低 3 个数量级,表明这两种质子捕捉剂对碳阳离子的反应性与吡啶相比是非常微弱的。

表 1 吡啶衍生物与 TMVC 反应的速率常数^[28]

吡啶衍生物	反应常数/ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
吡啶	2.8×10^7
4-叔丁基吡啶	3.2×10^7
2-甲基吡啶	1.3×10^7
2,6-二甲基吡啶(DMP)	7.7×10^5
2,6-二叔丁基吡啶(DtBP)	3.4×10^4
2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶(DtBMP)	8.7×10^4

除与碳阳离子的反应外,质子捕捉剂与 Lewis 酸也有一定程度的相互作用。Masure^[23]发现 DtBMP 可以同 AlCl_3 反应生成络合物:



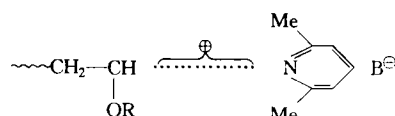
由以上反应生成的络合物 $\text{DtBMP} \cdot \text{AlCl}_3$ 参与链终止过程的反应性比 DtBMP 大大降低。Ivan 等^[24]还发现 DtBP 和 DtBMP 同 BCl_3 和 TiCl_4 也能发生反应生成络合物沉淀。

3 质子捕捉剂在活性阳离子聚合中的应用

自 80 年代中期发现活性阳离子聚合以来^[29,30],这方面的研究工作成为阳离子聚合研究最为活跃的领域^[31]。活性阳离子聚合的关键是建立对碳阳离子具有稳定化作用(carbocation stabilization)的多组分引发体系并抑制由活泼的碳阳离子引发的链转移和终止反应^[32]。例如,被广泛用作引发体系组分的电子对给体(ED)被认为对碳阳离子具有显著的稳定化作用^[5,33,34]。

Higashimura^[35]于 1989 年发现包括质子捕捉剂在内的吡啶衍生物对碳阳离子具有稳定作用,并使用 2,6-二甲基吡啶(DMP)实现了 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})\text{OCOCH}_3/\text{EtAlCl}_2$ 在正己烷中引发的异丁基乙烯基醚(IBVE)的活性聚合。作者认为这种对碳阳离子的稳定化作用是由

DMP 上亲核的 N 原子与碳阳离子之间的作用引起的:



(B^+ 为 AcO^+ 、 AlEtCl_2 , R 为 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

显然,N 原子邻位上取代基的位阻效应成为决定吡啶与活性中心作用大小的重要因素,碳活性中心的稳定程度也可以采用不同大小的取代基加以调节和控制。

稍后,由含质子捕捉剂的引发体系引发的异丁烯^[36,37]和苯乙烯^[38]活性阳离子聚合相继被发现,质子捕捉剂成为这些活性阳离子引发体系的重要组成部分。

对引发反应机理的研究表明,质子捕捉剂在异丁烯等聚合体系中的功能是抑制由残余质子给予体引发的聚合反应^[36,37],这与它们在乙烯基醚聚合中的稳定碳阳离子的作用^[35]不同。这些作者甚至认为由电子对给予体调节的异丁烯活性聚合也是由于它们与 Lewis 酸形成的络合物具有质子捕捉功能而不是过去常认为的碳阳离子稳定作用^[39]。最近报道的研究结果^[40]也表明 DMSO(活性阳离子聚合常用的电子对给体)在异丁烯阳离子活性聚合中具有与 DtBP 极为相似的质子捕捉功能而不是长期被认为的碳阳离子稳定化作用。显然,质子捕捉剂在不同的活性阳离子聚合体系中的作用和功能还有待进一步的深入研究。

4 结束语

质子捕捉技术在阳离子聚合中的应用,极大推动了对聚合反应机理的研究和认识过程,特别是在引发反应和链转移反应机理研究中,成功地识别和区分了质子和非质子反应过程,这些结果是很难通过别的技术和方法得到的。另一方面,质子捕捉剂对质子参与的反应过程(通常是希望避免的副反应)的抑制功能使得它对聚合反应能进行有效的调节和控制,它在活性阳离子聚合中的应用就是这一功能得到成功

运用的例子。预计在今后的阳离子聚合研究中,对质子捕捉技术及与它相关的化学问题的研究还将是一个极为活跃的领域。

5 参考文献

- Brown H C, Kanner B V. J Am Chem Soc, 1953, 75: 3865
- Brown H C, Kanner B V. J Am Chem Soc, 1966, 88: 986
- Kennedy J P, Marechal E. Carbocationic Polymerization, New York: Wiley - Interscience, 1982, 81
- Gandini A, Martinez A. Makromol Chem, Macromol Symp, 1988, 13/14: 211
- Kennedy J P, Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice. New York: Hanser, 1994, 128
- Sawamoto M. Prog Polym Sc, 1991, 16: 111
- Matyjaszewski K, Sigwalt P. Polym Int, 1994, 35: 1
- Moulis J M, Collomb J, Gandini A, Cheradame H. Polym Bull, 1980, 3: 197
- Hall H K, Howey M A. Polym Bull, 1984, 12: 427
- Padias A B, Hall H K. Polym Bull, 1985, 13: 329
- Nguyen H A, Marechal E. Polym Bull, 1984, 11: 99
- Peng Y X, Nguyen H A, Macedo A, Cheradame H. Eur Polym J, 1994, 30: 69
- Collomb J, Morin B, Gandini A, Cheradame H. Eur Polym J, 1980, 16: 1135
- Collomb J, Gandini A, Cheradame H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1980, 1: 489
- Guhannyogi S C, Kennedy J P, Ferry W M. J Macromol Sci, Chem, 1982, A18: 25
- Matyjaszewski K. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1987, 25: 765
- Guhannyogi S C, Kennedy J P. J Macromol Sci, Chem, 1982, A18: 87
- Kennedy J P, Chou R T, Chang V S C. J Macromol Sci, Chem, 1982, A18: 39
- Hunter B K, Redler E, Russel K E, Schnarr W G, Thompson S L. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21: 435
- Kennedy J P, Chou R T. J Macromol Sci, Chem, 1982, A18: 87
- Guhannyogi S C, Kennedy J P, Kelen K. J Macromol Sci, Chem, 1982, A18: 77
- Guhannyogi S C, Kennedy J P. Polym Bull, 1983, 4: 267
- Masure M, Sigwalt P. Makromol Chem, Rapid Commun, 1983, 4: 269
- Faust R, Ivan B, Kennedy J P. J Macromol Sci, Chem, 1990, A28: 1
- Khalafov F R, Nasirov F M, Melnikova N E, Krentsel B A, Shakhtalkhtinsky T N. Makromol Chem, Rapid Commun, 1985, 6: 29
- Nuyken O, Pask S D, Walter M. Polym Bull, 1982, 8: 451
- Pask S D, Nuyken O. Polym Bull, 1982, 8: 457
- Dembinski A, Yagci Y, Schnabel W. Polymer, 1993, 34: 3738
- Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1984, 17: 265
- Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15: 317
- Sawamoto M, Higashimura T. Encycl Polym Sci Eng, 2nd Ed, 1989, Suppl: 399
- Matyjaszewski K, Sigwalt P. Polym Int, 1994, 35: 1
- 曹宪一, 张传柏, 武冠英. 高等学校化学学报, 1993, 14: 1476
- 邓云祥, 林华玉, Higashimura T. 高等学校化学学报, 1991, 12: 1414
- Higashimura T, Okamoto S, Kishimoto Y, Aoshima S. Polym J, 1989, 21: 725
- Faust R, Ivan B, Kennedy J P. J Macromol Sci, Chem, 1991, A28: 1
- Kennedy J P, Hayashi A. J Macromol Sci, Chem, 1991, A28: 197
- Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P, Hager W G. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1991, 29: 421
- Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci, Chem, 1992, A29: 639
- Balogh L, Faust R. Polym Bull, 1992, 28: 367

Applications of Proton Trap in the Cationic Polymerization

Peng Yuxing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences P. O. Box 415, Chengdu, 610041)

Summary This review with 40 references describes recent advances concerning applications of proton trap in the cationic polymerization. The applications both in investigations on polymerization mechanism, in particular, initiation and chain transfer processes, and in living cationic polymerizations, are discussed in detail.

Key words Proton trap, Carbocation, Cationic polymerization, Living polymerization