

综 述

亲核性调节剂在异丁烯阳离子聚合中的作用机理

朱 寒, 吴一弦^{*}, 徐 旭, 武冠英

(北京化工大学教育部“可控聚合反应科学与技术基础”重点实验室, 北京 100029)

摘要:亲核性调节剂在异丁烯活性阳离子聚合中发挥着极其重要的作用,其作用机理主要包括:(1)碳阳离子稳定化作用,即亲核性试剂或它们与 Lewis 酸生成的络合物与增长链的末端结合,来降低活性中心阳离子的“阳离子性”,抑制副反应,使聚合反应呈现活性聚合特征;(2)质子捕获作用,即亲核性试剂捕获质子,抑制质子的不可控引发和链转移反应;(3)增长链表观稳定作用,即亲核试剂降低了增长速率与引发速率之比,提高引发效率,降低增长速率,降低分子量分布;(4)抑制自由离子增长作用,即亲核试剂与质子源和 Lewis 酸反应,生成同阴离子,产生同离子效应,抑制自由离子活性中心的引发增长作用。

关键词:碳阳离子聚合;亲核试剂;活性聚合;异丁烯

1985 年 Kennedy 等^[1~3]发现异丁烯(IB)活性阳离子聚合,标志着阳离子聚合领域取得了划时代进展,并为采用阳离子聚合的大分子工程奠定了理论基础和提供了重要手段^[4~6],例如:合成预定分子量和分子量分布的聚合物,线型、多臂、星型、超支化聚合物等。在实现活性聚合及大分子工程中,阳离子聚合反应体系中一些供电性较强的亲核性试剂发挥着重要的作用。在异丁烯阳离子聚合体系中,亲核试剂包括单体、极性杂质、极性溶剂、引发剂、极性调节剂,这里主要综述外加的亲核性调节剂在异丁烯活性阳离子聚合中的作用机理。

Kennedy 研究小组^[7]探讨叔酯或叔醚/TiCl₄ 或 BCl₃ 体系引发 IB 产生活性阳离子聚合根本原因时,提出在聚合的初期由引发剂与共引发剂共同产生原位给电子体,从而对聚合活性中心起到稳定化作用,导致聚合反应呈现活性聚合特征。在此基础上,他们发现一些即使是非活性聚合体系,如枯基氯(CumCl)/BCl₃ 或 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/TiCl₄ 体系引发 IB 阳离子聚合时,表现出非活性聚合特征,但若其向中引入少量供电性较强的调节剂二甲基乙酰胺(DMA)或二甲亚砜(DMSO),聚合反应即可表现出活性聚合特征,并得到设计分子量和窄分子量分布的聚合产物。

综合文献报道,IB 阳离子聚合中,加入适当亲核性调节剂后,可产生明显的调节效果^[4~6]:(1)降低聚合反应的表现速率,提高引发剂的引发效率,使聚合反应过程更容易控制;(2)降低聚合转化率,降低聚合产物的分子量和使分子量分布变窄;(3)减少或消除向单体的链转移反应和芳环引发剂的分子内烷基化反应;(4)抑制或消除杂质产生的非控制引发聚合反应;(5)转化非活性聚合过程为活性聚合过程。如果没有外加亲核性调节剂的引入,有机叔氯化物/三氯化硼体系引发异丁烯聚合,是一个典型的引发转移聚合(inifer)体系,但向此体系中加入适当亲核性调节剂后,可以获得很好的活性聚合特征。

作者简介:朱寒(1977—),男,北京化工大学材料专业硕士研究生,研究方向是控制聚合与大分子设计合成。

^{*} 通讯联系人, e-mail: yxwu@263.net

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

然而,关于外加 ED 在聚合体系中是如何影响基元反应和活性种的结构状态,即 ED 对聚合反应调节作用之机理,至今尚未达到共识,下面介绍四种主要的作用机理观点。

1 碳阳离子稳定化作用机理

Kennedy 等^[7,8]研究了亲核性调节剂在不同种类叔氯/ TiCl_4 或 BCl_3 体系引发的异丁烯聚合中的作用,发现 Gutmann 电子给予数 Donor Number(DN)大于 26 的亲核性调节剂,如 DMA(DN=27.8)或 DMSO(DN=29.8),可以有效地调节聚合反应。DN,定义为亲核性试剂(Nu)与 SbCl_5 在非配位性溶剂 1,2-二氯乙烷的稀溶液中生成 1:1 加合物的摩尔反应焓的负值,即 $\text{DN} = -\Delta H_{\text{Nu-SbCl}_5}$,DN 值表示亲核性试剂的电子给予能力,DN 值越高,亲核性试剂给电子的能力越强,对碳阳离子活性中心的稳定化作用越强。

采用 $\text{CumCl}/\text{TiCl}_4$ 或 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 IB 进行碳阳离子聚合,得到的聚合物分子量分布相对较宽,而且在 -40°C 聚合时还出现不可控的质子引发^[8]。当向这样的聚合体系中加入具有较强电子给予能力的亲核性试剂 DMA 或 DMSO 后,聚合反应由不可控的非活性聚合转化为活性聚合,聚合物分子量随其产量增加呈现线性增加,线性关系与理论直线相吻合,并通过原点,如图 1 所示。

由图 1 表明: $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4/\text{DMSO}$ 、 $\text{CumCl}/\text{TiCl}_4/\text{DMSO}$ 和 $\text{CumCl}/\text{TiCl}_4/\text{DMA}$ 三种引发体系都可以使得 IB 进行活性阳离子聚合,图 2 显示聚合体系中不加入 Nu 与加入少量 DMSO 后所得聚合物的 GPC 谱图的对比。可以看到不可控的杂质引发被抑制,副反应被消除,引发效率均达到 100%,分子量分布也非常窄($M_w/M_n \approx 1.1$)。

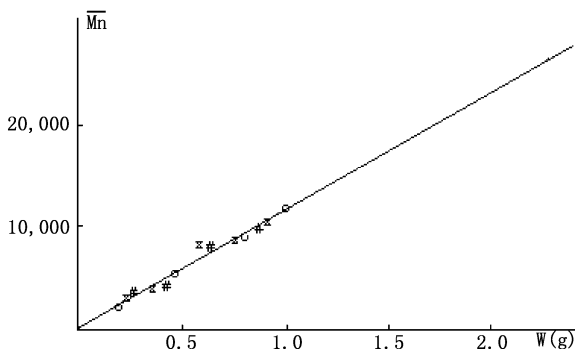


图 1 叔氯化物/ TiCl_4 /亲核试剂体系引发的 IB 活性阳离子聚合

Figure 1 Living IB polymerization by tertiary chloride/nucleophile/ TiCl_4 systems

($\times$)— $[\text{TMPCl}] = 0.094\text{mmol}$, $[\text{DMSO}] = 0.1\text{mmol}$; ($\circ$)— $[\text{CumCl}] = 0.109\text{mmol}$, $[\text{DMSO}] = 0.1\text{mmol}$; ($\#$)— $[\text{CumCl}] = 0.109\text{mmol}$, $[\text{DMA}] = 0.1\text{mmol}$; $[\text{TiCl}_4] = 1.5\text{mmol}$; $V_0 = 25\text{mL}$; $\text{CH}_3\text{Cl}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (40/60 v/v); -40°C ; IMA (逐步加入单体法)方法, $5 \times (1\text{mL IB}/30\text{min})$ 。

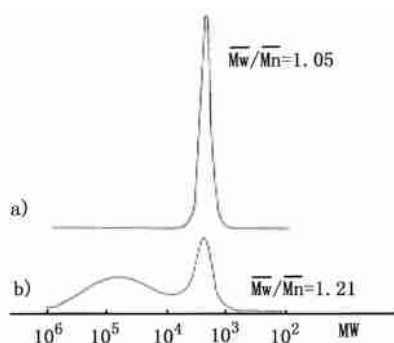


图 2 聚合体系中不加入 Nu 与加入少量 DMSO 后所得聚合物的 GPC 谱图的对比

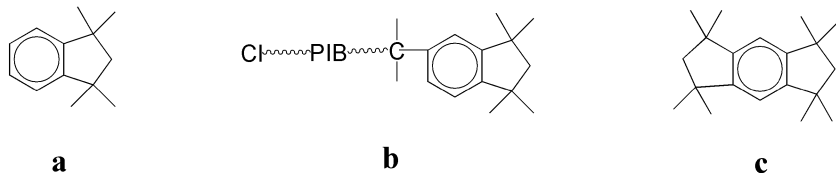
Figure 2 GPC(RI)traces of PIB prepared by the $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4$ system in the absence and in the presence of nucleophile

$[\text{TMPCl}] = 0.094\text{mmol}$; $[\text{TiCl}_4] = 1.5\text{mmol}$; IB = 1ml; $V_0 = 25\text{mL}$ $\text{CH}_3\text{Cl}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (40/60 v/v); -40°C ; 30min。

a— $[\text{DMSO}] = 1.1 \times 10^{-4}\text{mol}$; b—不加入亲核试剂; 转化率: a—29%; b—100%

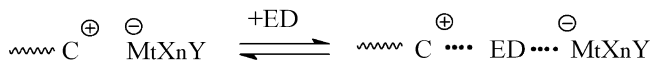
在证实了用 $\text{R}'\text{-Cl}/\text{TiCl}_4$ 体系引发 IB 聚合时,加入亲核性调节剂所引起的明显作用之后,Kennedy^[3]进一步研究了 $\text{R}'\text{-Cl}/\text{BCl}_3$ 引发 IB 阳离子聚合体系,发现在少量 DMSO 或 DMA 存在时,即

使在较高温度下,也可达到抑制或完全消除 $\text{CumCl}/\text{BCl}_3$ 和双枯基氯(Di-CumCl)/ BCl_3 体系引发聚合时由于活性链端碳阳离子的不稳定所导致的副反应,聚合产物中不存在末端基为茚环结构的副产物(见结构式 a, b, c):

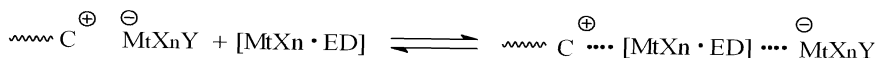


根据 DMA 或 DMSO 亲核性调节剂在碳阳离子聚合中所发挥的重要作用, Kennedy 等^[5,8~10]提出“碳阳离子稳定化”机理,即亲核性调节剂(Nu),亦称为外加给电子体(ED),对活性中心碳阳离子的稳定化作用机理,其途径有三种:

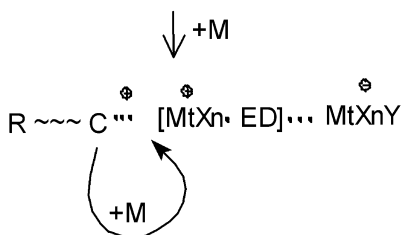
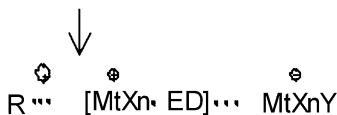
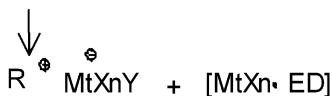
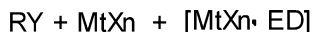
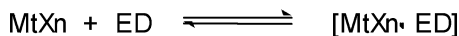
(1) Nu 或 ED 可与碳阳离子增长点直接产生络合,分散碳阳离子的正电荷:



(2) Nu 或 ED 先与 Lewis 酸(LA)反应生成 $\text{Nu} \cdot \text{LA}$ 或 $\text{ED} \cdot \text{LA}$ 络合物(I)后, (I)再调节增长链末端:



(3) Nu 或 ED 参与引发过程,产生新的活性中心。



Nu 或 ED 以不同的方式参与调节活性中心,降低活性中心的阳离子性,从而稳定活性中心,降低反应速率,降低相邻于碳阳离子的 β -氢原子的酸性,减少或抑制链转移和链终止等副反应,导致聚合产物的分子量分布变窄,甚至可以实现异丁烯阳离子聚合由传统的非活性特征转化为活性聚合特征。

关于亲核性试剂对碳阳离子活性中心的稳定化作用方式, Ivan^[11]强调亲核性试剂在参与形成活性中心时,不是以亲核性试剂本身,而是以其与 Lewis 酸的络合物 $\text{Nu} \cdot \text{LA}$ 或 $\text{ED} \cdot \text{LA}$, 形成一种具

有较低反应活性、较高稳定性的链增长中心。

近年来,吴一弦等^[12]在研究亲核性试剂调节 TiCl_4 共引发的异丁烯阳离子聚合反应的聚合产物分子量分布的作用时发现:不同 DN 值的亲核性试剂,如:乙酸甲酯(MA, $\text{DN}_{(\text{MAC})} = 16.5$)、环丁砜(HDF, $\text{DN}_{(\text{HDF})} = 14.8$), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA, $\text{DN}_{(\text{DMA})} = 27$)、DMSO ($\text{DN}_{(\text{DMSO})} = 29.8$)、吡啶(Py, $\text{DN}_{(\text{Py})} = 33.1$)或三乙胺(TEA, $\text{DN}_{(\text{TEA})} = 61.0$),均可实现有效地使聚合产物的分子量分布明显变窄,分布指数达到 1.11~1.28,如图 3 所示,并进一步提出亲核性试剂在异丁烯阳离子聚合中具有双重作用^[12,13]:(1)稳定活性中心碳阳离子;(2)影响活性中心周围的微环境,即增加亲核性,从而阻碍亲核性单体异丁烯的插入增长,也可降低反应速率和使聚合物的分子量分布变窄。

Plesch^[14]依据假阳离子聚合机理解释了亲核性添加剂的作用,提出 Lewis 酸是“正调节剂”,与末端基团-Cl 配位,而亲核性添加剂是“负调节剂”,与增长链末端具有酸性的 $\beta\text{-H}$ 配位,两者通过与活性链端的正、负调节作用来平衡链端的反应性,有助于单体插入增长。空间位阻效应也是导致降低聚合速率和使分子量分布变窄的原因。

2 质子捕捉作用机理

质子捕捉剂,也称质子阱(proton trap),是一类由于位阻效应的存在导致只能定量与体积很小的质子反应的一种强 Lewis 碱或亲核性试剂。通常,质子捕捉剂只能迅速地与质子反应,显示对质子的专一性。作为质子捕获剂,最具代表性的物质是位阻吡啶,如 2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)、2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶(DTBMP)、2,4,6-三叔丁基吡啶(TTBP)等。DTBP 不能与 Lewis 酸发生络合反应,即不存在 $\text{DTBP} \cdot \text{TiCl}_4$ 络合物^[15],因此它不能参与任何与碳阳离子稳定化的相互作用。如果在 IB 活性阳离子聚合中 DTBP 的碳阳离子稳定作用存在,则聚合速率应随着 DTBP 浓度的增加而降低,而实验结果表明聚合速率基本保持不变,因此,说明 DTBP 对碳阳离子的稳定作用并没有发生。

DTBP 是亲核性试剂中特殊的一种。为了对比 DTBP 与 DMSO 对聚合反应的调节效果,Faust 研究小组^[15]在 TMPCl 或 $\text{CumCl}/\text{BCl}_3$ 体系引发 IB 阳离子聚合中加入 DTBP 和/或 DMSO,研究表明在 DTBP 或 DMSO 作用下,聚合反应速率、聚合物的分子量与分子量分布基本相似,从而推断 DMSO 也只起到质子捕获的作用。

因此,Faust 等^[16,17]将 IB 活性阳离子聚合特征归因于亲核性试剂对质子杂质的捕捉作用,从而抑制质子杂质的不可控引发,消除“诱导”的链转移反应,而只保持可逆链终止反应。“质子捕捉”理论是对“碳阳离子稳定化”理论的反驳。

裴少平等^[18]证实了 *N,N*-二甲基苯胺、三正丁胺、TEA 和 Py 在异丁烯阳离子聚合体系中主要起质子捕获剂作用,抑制了非受控的水的引发,其质子捕获作用是通过与水分子的络合作用实现的。

郭文莉等^[19]研究了亲核试剂在 IB/1,3-二(2-氯异丙基)苯/ TiCl_4 体系阳离子聚合反应中的作

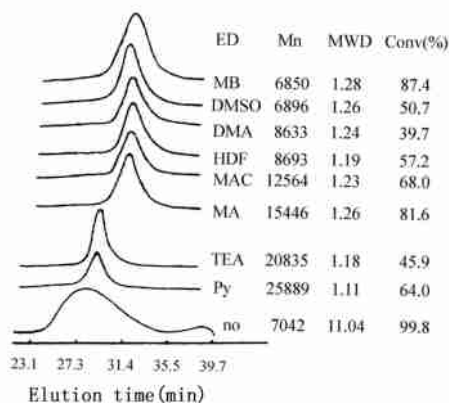


图 3 不同亲核性试剂调节聚合产物分子量分布的 GPC 谱图

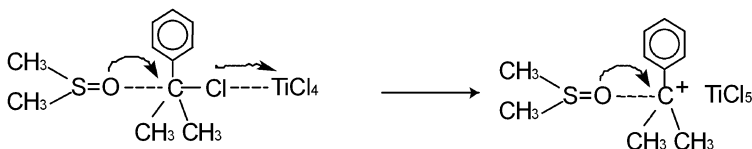
Figure 3 GPC traces demonstrating the obvious effects of nucleophiles on MWDs of polymers

用,得出含氮类亲核试剂,如二苯胺、哌啶、TEA,既能起到质子捕获剂的作用,还能够起到稳定碳正离子的作用。

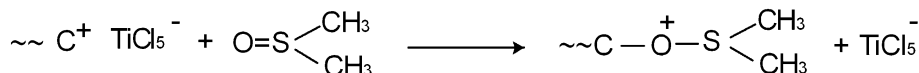
3 增长链表观稳定作用机理

Sigwalt 等^[20~24]认为,亲核性调节剂的作用不是改性活性中心本身的结构和反应性,而是通过降低瞬时的碳阳离子浓度来实现增长链端的“表观”稳定。活性阳离子聚合不是通过新的机理进行,而是对反应动力学有效控制的结果。当引发速率(R_i)与增长速率(R_p)之比值 R_i/R_p 足够大时,才能确保引发过程快速完成,并进行同步增长反应,此时,活性种浓度/单体浓度之比值达到一定值后,引发反应就可以定量进行,即使存在链转移反应,但与增长反应相比可以忽略,于是得到了“活性”聚合体系。通过加入适当的亲核性试剂可以调整 R_i/R_p 比值。

以 CumCl/TiCl₄ 引发体系为例,加入少量 DMSO 参与引发反应,通过“推一拉”效应,使引发剂的 C—Cl 共价键更趋离子化,又降低了形成的碳阳离子活性中心的正电性,因而促进引发反应的进行,增大 R_i 值:



另一方面,DMSO 与自由离子中心反应,生成稳定的氧鎓离子,从而降低瞬时的活性中心碳阳离子浓度:

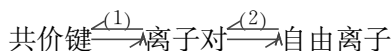


因此,通过加 DMSO,可以提高引发速率和引发剂效率,同时降低增长速率,从而增大 R_i/R_p 值,降低聚合产物的分子量分布,有效地改善聚合反应。

4 抑制自由离子增长作用机理

Storey 等^[25]提出亲核性试剂(Nu)或 Lewis 碱(B)通过抑制自由离子增长作用实现活性阳离子聚合反应的机理。

同离子盐效应主要是抑制自由离子的贡献。同离子效应,是基于质量定律,所加入的带有同离子的盐能抑制存在于反应混合物中离子对的解离。

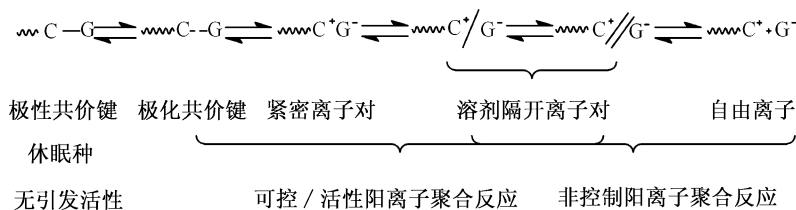


同离子盐的加入,对平衡(1)的影响很小,但对平衡(2)的影响大,可有效地减少自由离子的浓度和寿命。因离子对以及共价键的碰撞在分子内进行,故同离子盐的加入不影响离子对的寿命。

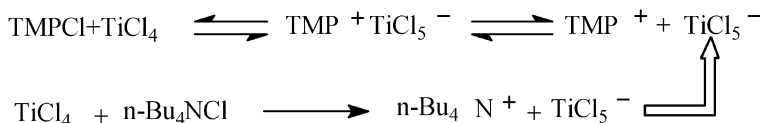
根据活性种离子性大小的 Winstein 平衡关系式(Scheme 1),向传统的非活性阳离子聚合体系中加入同阴离子 G^- ,则平衡向左移动,较低反应性和较高稳定性的离子对活性种的浓度增加,得到可控或活性聚合反应过程。

Kennedy 等^[26~29]发现氯化正丁基铵($n\text{-Bu}$)₄NCl 能够降低 $R^+Cl^-/TiCl_4$ 体系引发的异丁烯聚合反应速率,提出通过同离子效应,抑制了自由离子活性中心的生长,降低聚合速率,获得窄分子量分布

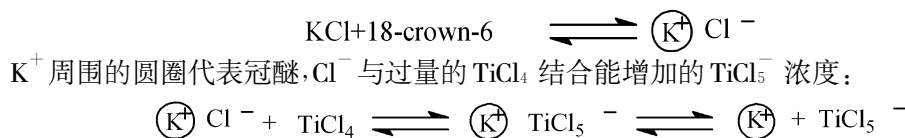
的聚合产物。



Scheme 1 Winstein 平衡关系式



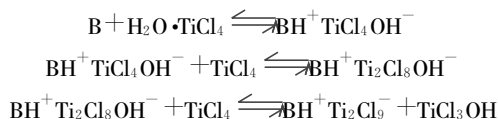
Kennedy 研究小组在发现同离子盐效应的基础上扩展了研究的范围,在 -80°C 的 CH_2Cl_2 /正己烷溶剂中,使用 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4$ 引发体系,加入 KCl 和18-冠-6^[30]发生如下反应:



得到与使用季铵盐相似的调节效果,实现 IB 活性阳离子聚合。

由上述同离子盐效应可见,四价的铵离子是非亲核性试剂,不能与 Lewis 酸反应形成络合物,此外,铵盐也不能消除质子杂质的不可控引发反应。

Storey 等^[25]提出 IB 活性聚合体系中亲核性调节剂和季铵盐的作用方式一样,都是通过抑制自由离子增长反应来调节聚合反应。外加亲核性试剂能够捕捉质子杂质,并生成 TiCl_5^- 盐,在过量的 TiCl_4 存在下,形成反阴离子 Ti_2Cl_9^- 。在水存在的条件下,同阴离子的形成如下式表示:



其中: B =Lewis 碱,亲核性试剂

为了验证同阴离子的生成是通过质子源与 TiCl_4 和 Lewis 碱反应,使用吡啶盐酸盐(Pyr-HCl)作为添加剂进行了研究。由 $t\text{-Bu-}m\text{-DCC}$ [5-三丁基-1,3-双(2-氯-2-丙基)苯]/ TiCl_4 / Pyr-HCl 引发 IB 在正己烷(Hex)/ MeCl (60/40 v/v)混合溶剂中于 -70°C 下进行聚合反应,因为在反应介质中 Pyr-HCl 的溶解度有限,故采用两种实验方法来研究其对聚合速率的影响。

在第一种方法中把 IB, $t\text{-Bu-}m\text{-DCC}$, Pyr-HCl , Hex, MeCl 在 -70°C 下预先混合,但 Pyr-HCl 的溶解性在极性较小的混合溶液中很差,然后加入 TiCl_4 引发聚合反应,使用纯净的 TiCl_4 时的聚合速率非常高,50s 内转化率已达到 100%,聚合产物的 GPC 谱图显示出双峰分子量分布曲线。极高的聚合速率以及双峰分子量分布的实验结果,得出在单体存在时, Pyr-HCl 在加入 TiCl_4 后的溶解是个缓慢过程,不能足够快地向体系提供同阴离子,说明由于 Pyr-HCl 的溶解性导致其调节作用相对较差,而且 IB 的链增长反应是通过分离的、性质不同的活性链端进行的。

为了考察实验观察到的动力学性质,设计了第二种实验方法,即在 -70°C 下预先配制 MeCl , TiCl_4 与 Pyr-HCl 的混合溶液,然后加入到 $(\text{IB} + t\text{-Bu-}m\text{-DCC} + \text{Hex} + \text{MeCl})$ 的混合溶液中,开始聚合

反应。当把 Pyr-HCl 加入到 $\text{TiCl}_4/\text{MeCl}$ 混合液中时产生了大量的浅黄色沉淀,当 $(\text{Pyr-HCl} + \text{TiCl}_4 + \text{MeCl})$ 混合液加入到含有单体和引发剂的反应体系中,这种沉淀依然存在,实验现象与典型的吡啶调节的 IB 聚合反应相似,得到活性聚合特征,并且聚合产物 PIB 的 GPC 谱图也显示出目标分子量与窄分子量分布。Pyr-HCl 缺乏再捕捉质子杂质的能力,因此,生成同离子盐 $\text{PyrH}^+ \text{TiCl}_6^-$ 以及相继的同离子盐效应是导致活性聚合特征的原因,从而进一步证明了亲核性调节剂和 $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 以同样的方式实现活性聚合,即通过同阴离子的形成抑制自由离子的增长作用。这种假设与 Storey^[31] 提出的解释在 CH_3Cl 中由 BCl_3 共引发 IB 聚合反应中不存在自由碳阳离子的原因的假设是相同的。亲核性试剂吡啶类化合物如 2,6-二甲基吡啶(DMP)和质子阱(DTBP),可以捕捉质子并抑制质子引发,此外,按照上述反应机理,捕捉质子后生成盐,即相同的反阴离子 Ti_2Cl_9^- ,因而导致 DMP 和 DTBP 产生同样活性聚合特征。

参考文献:

- [1] Kennedy J P, Faust R. EP 0206756.
- [2] Kennedy J P, Faust R. Polym Bull, 1986, 15, 317.
- [3] Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci. Part A: Polym Chem, 1987, 25, 1847.
- [4] 武冠英. 高分子通报, 1999, 3, 88.
- [5] Kennedy J P, Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering. Theory and Practice. Hanser Publisher, 1992.
- [6] 武冠英, 吴一弦. 现代碳阳离子聚合, 周其凤, 胡汉杰主编《高分子化学》, 化学工业出版社, 2001, 244.
- [7] Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 20, 413.
- [8] Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1989, A26, 1099.
- [9] Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. Macromolecules, 1990, 23, 3909.
- [10] Zsuga M, Kennedy J P. Polym Bull, 1989, 21, 5.
- [11] Ivan B. Macromol Symp, 1998, 132, 65.
- [12] Wu Y X, Tan Y X, Wu G Y. Macromolecules, 2002, 35, 3801.
- [13] Wu Y X, Wu G Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40, 2209.
- [14] Plesch P. Makromol Chem, Macromol Symp. 1992, 60, 11.
- [15] Balogh L, Faust R. Polym Bull, 1992, 28, 367.
- [16] Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1992, A29, 639.
- [17] Fodor Z, Gyor M, Wang H C, Faust R. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1993, A30, 349.
- [18] 裴少平, 贺雁, 徐瑞清, 曹宪一. 北京化工大学学报, 1998, 25(3), 26.
- [19] 郭文莉, 周涵, 李树新, 金玉顺, 武冠英. 高分子学报, 2003, (1), 44.
- [20] Thomas L, Polton A, Tardi M. Macromolecules, 1992, 25, 5886.
- [21] Thomas L, Tardi M. Macromolecules, 1993, 26, 4075.
- [22] Thomas L, Polton A. Macromolecules, 1995, 28, 2105.
- [23] Matyjaszewski K, Sigwalt P. Polym Int, 1994, 35, 1.
- [24] Matyjaszewski K, Sawamoto M. Controlled/Living Carbocationic Polymerization, 1996, 346.
- [25] Storey R F, Curry C L, Hendry L K. Macromolecules, 2001, 34, 5416.
- [26] Pernecker T, Kennedy J P. Polym Bull, 1991, 26, 305.
- [27] Pernecker T, Kennedy J P, Ivan B. Macromolecules, 1992, 25, 1642.
- [28] Pernecker T, Kennedy J P. Polym Bull, 1992, 29, 27.
- [29] Pernecker T, Kelen T, Kennedy J P. J Macromol Sci, Pure Appl Chem. 1993, A30, 399.
- [30] Pernecker T, Kennedy J P. Polym Bull, 1992, 29, 15.
- [31] Storey R F, Maggio T L. Macromolecules, 2000, 33, 681.

(下转 13 页)

- [30] Hubbell J, Massia S, Desai P N. *USP* 5, 330, 911, 1994, 7, 19.
- [31] Jeong J H, Park T G. *Bioconjugate Chem*, 2001, 12, 917~923.
- [32] Klok H A, Hwang J J. *Macromolecules*, 2002, 35, 6101~6111.
- [33] 王俊, 杨锦宗. *日用化学工业*. 2002, 32, 35~37.
- [34] Tomalia D A, Naylor A M, Godard W A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29, 138~175.
- [35] Malik Y, Wiwattanapatapee R, Klopsch R, et al. *J Controlled Release*, 2000, 65, 133~148.
- [36] Hitoshi Sashiwa, Yoshihiro Shigemasa, Rene Roy. *Macromolecules*, 2001, 34, 3211~3214.
- [37] Hitoshi Sashiwa, Yoshihiro Shigemasa, Rene Roy. *Macromolecules*, 2001, 34, 3905~3909.

The Application of the Natural-Synthetic Polymeric Biological Hybrid Material in the Biomedical Field

YAO Fang-lian¹, ZHOU Yu-tao¹, CHEN Wei¹, AN Xiao-yan¹, MENG Ji-hong¹, YAO Kang-de²

(¹ School of Chemical Technology and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

² Research Institute of Polymeric Materials, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: This paper reviewed the application of the natural-synthetic polymeric biological hybrid material in the biomedical field, its unique properties as the matrix of the tissue engineering and the medicament carrier were analyzed, and pointed out that biological hybrid material is the tendency of the development of the biomedical material.

Key words: Natural polymer; Synthetic polymer; Hybrid; Biomedical

(上接7页)

Mechanistic Roles of Nucleophiles in the Carbocationic Polymerization of Isobutylene

ZHU Han WU Yi-xian* XU Xu WU Guan-ying

(Beijing University of Chemical Technology, Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing 100029, China)

Abstract: The mechanistic roles of nucleophiles in living carbocationic polymerization of isobutylene were reviewed. There are 4 mechanisms; A. The “carbocation stabilization”—nucleophiles and/or their complexes with Lewis acid interact with the growing chain end to reduce its “cationicity” and the reduction in cationicity to decrease the polymerization rate, suppress chain transfer and termination reactions; B. The “proton-scavenging”—the removal of protic impurities by externally added nucleophiles and the elimination of “induced” chain transfer; C. The “apparent stabilization of the growing chain ends”—the reduction in the instantaneous carbocation concentration; D. The “suppression of free ions”—the common ions in situ production via the scavenging of protic impurities.

Key words: Cationic polymerization; Nucleophiles; Living polymerization; Isobutylene