

综 述

乙烯基单体正离子聚合中链增长速率常数的研究进展

邱迎昕, 吴一弦*, 徐 旭, 冉 奋, 武冠英

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

摘要:碳正离子聚合中, 聚合速率常数的测定方法通常包括电导法、绝热量热法、胺抑制法、止流光谱法及扩散计时法。在烷基乙烯基醚、苯乙烯及其衍生物和异丁烯等几种常见乙烯基单体的正离子聚合中, 本文介绍不同测定方法得到的不同结构碳正离子(包括自由离子和离子对)的链增长速率常数(k_p^+ 和 $k_p^\pm$)。

关键词:正离子聚合; 链增长速率常数; 烷基乙烯基醚; 苯乙烯; 异丁烯

链增长速率常数, 即链增长基元反应速率方程 $R_p = k_p [C^+][M]$ 中的 k_p 值。乙烯基单体正离子聚合中, 通常研究特定聚合体系的动力学特征。由于聚合体系的差别、活性种的多样性(自由离子、离子对)以及所使用的研究方法不同, 对同一种单体聚合得到的速率常数(k_p)数值差别相当大。比如, 苯乙烯正离子聚合的链增长速率常数 k_p^+ 值从 $2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[1]}$ 到 $3.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[2]}$, 甚至可达 $5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[3]}$, 因而 k_p^+ 值的差别达 10^6 倍。本文主要介绍和总结烷基乙烯基醚、苯乙烯及其衍生物和异丁烯单体的正离子聚合中链增长速率常数 k_p^+ 和 $k_p^\pm$ 。

1 烷基乙烯基醚

1.1 辐射引发

辐射引发聚合是通过“自由的碳正离子”进行链增长反应, 因此碳正离子链增长速率常数 k_p 可表示为 k_p^+ 。

1967 年, Williams 和 Hayashi^[2]将膨胀计测量聚合反应速率与用电导测定稳态阶段离子的寿命结合起来, 建立一种计算辐射引发本体聚合反应速率常数的方法(也称电导法, Conductivity), 并推导出普适动力学方程, 即 Hayashi-Williams 方程:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} = R_i \tau k_p [M], \text{ 式中 } R_i = \frac{IG_i}{100}$$

式中 R_p : 聚合反应速率; $[M]$: 本体聚合的单体浓度; k_p : 链增长速率常数; k_t : 链终止速率常数; R_i : 链引发速率; τ : 稳态阶段链增长离子的寿命, 可由电导数据直接得出。 G_i : 每 100eV 辐射产生的可引发聚合的碳正离子数目; I : 辐射剂量速率, $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由 Hayashi-Williams 方程可知, 只需要用电导法测量碳正离子的平均寿命即可计算出 k_p^+ 。在不同聚合温度下, 辐射引发异丁基乙烯基醚(IBVE)本体聚合的链增长速率常数 k_p^+ 分别为 $3.8 \times 10^4 (0^\circ\text{C})$ 、 $1.2 \times 10^5 (25^\circ\text{C})$ 、 $3.0 \times 10^5 (30^\circ\text{C})$ 和 $6.0 \times 10^5 (50^\circ\text{C}) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, k_p^+ 随聚合温度升高而增加, 得出链增长反应活化能为 $E_p = 40.3 \pm 11.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[2,5]}$ 。当聚合温度为 0°C 时, 采用辐射引发不同取代基结构的乙烯基醚

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20474006);

作者简介:邱迎昕(1971—), 女, 吉林省吉林市人, 北京化工大学高分子化学与物理专业博士研究生, 研究方向为异丁烯可控阳离子聚合;

* 通讯联系人, E-mail: yxwu@263.net

单体进行正离子聚合,其链增长速率常数 k_p^+ 与取代基结构有关。对于乙基乙烯基醚(EVE)、IBVE、叔丁基乙烯基醚(TBVE)和异丙基乙烯基醚(IPVE), k_p^+ 分别为 7.2×10^3 、 3.8×10^4 、 5.0×10^4 、 $3.9 \sim 9.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11],其表观增长活化能 E_a 分别为 43.7、31.9、20.6、7.6 kJ·mol⁻¹^[6]。

Hayashi-Williams 方程是在聚合体系极干燥的条件下推导出来的,即不存在质子杂质造成链终止,理论上聚合反应速率 R_p 与辐射的剂量速率 I 的平方根成正比,即 $R_p \propto I^{1/2}$ 。如果剂量速率的级数偏离 0.5,则证明聚合体系中含有杂质,会导致所得的链增长速率常数 k_p^+ 值产生偏差。由于聚合体系中的杂质,尤其是水,是难以绝对除尽的,不仅会造成链终止反应,而且还会影响测定电导值^[4]。此外,这种方法在确定 R_i 和 k_t 时存在不确定因素,因此所得到的链增长速率常数 k_p^+ 是一种估计值。

1.2 化学引发

化学引发一般用于研究溶液聚合,采用稳定的碳正离子盐为引发剂,这种盐在极性较高的介质中具有很高的电离度,形成稳定的碳正离子活性中心。化学引发烷基乙烯基醚类单体在溶液中进行正离子聚合,其动力学研究通常是采用绝热量热(Adiabatic Calorimetric)技术,用热敏电阻测定聚合体系温度的变化,根据聚合反应初始阶段的速率来确定链增长速率常数:

$$R_p = k_p^+ [I]_0 [M]_0$$

式中 R_p : 聚合反应速率; k_p^+ : 链增长速率常数; $[I]_0$ 和 $[M]_0$ 分别为引发剂和单体的初始浓度。

由 $\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{SbCl}_6^-$ ^[7,8] 引发甲基乙烯基醚(MVE)、EVE、环己基乙烯基醚(CHVE)、TBVE 及 2-氯乙基乙烯基醚(CEVE),或者由 $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{SbCl}_6^-$ ^[9~11,16] 引发 EVE 和 IBVE 在 CH_2Cl_2 中进行正离子聚合,不同温度下聚合的链增长速率常数 k_p^+ 见表 1。

表 1 乙烯基醚单体在 CH_2Cl_2 中正离子聚合的链增长速率常数^[7~11,16]

单体	$k_p^+ \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$						
	-40℃	-25℃	-20℃	-10℃	0℃	11.8℃	15℃
CEVE					0.20 ^[7]	0.31 ^[7]	
MVE			0.052 ^[16]	0.12 ^[16]	0.14 ^[7] ; 0.26 ^[16]	0.40 ^[7]	
EVE	0.23 ^[16]	6.6 ^[9] ; 1.0 ^[16]			1.5 ^[7] ; 5.1 ^[9] ; 7.0 ^[16]	3.4 ^[7]	13.2 ^[9]
CHVE					3.3 ^[7]	6.7 ^[7]	
TBVE					3.5 ^[7]	3.8 ^[7]	
IBVE	0.92 ^[16]	3.4 ^[9] ; 2.8 ^[16]			6.8 ^[8,16] ; 9.2 ^[9] ; 7.0 ^[10]		24.4 ^[9]
IPVE	3.7 ^[16]	0.32 ^[11] ; 6.5 ^[16]			0.42 ^[11] ; 11.2 ^[16]		1.0 ^[11]

表 1 中所示的实验数据表明,对于稳定的碳正离子(C_7H_7^+ 或 Ph_3C^+)引发不同烷基取代的乙烯基醚类单体聚合,链增长速率常数随聚合温度升高而增加,介于 $10^2 \sim 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间。乙烯基醚类单体中氧原子上取代基的大小影响其聚合能力,对于 MVE、EVE、IBVE 和 IPVE,其反应能力随取代基团位阻增大而逐渐增加^[16]。对于 MVE、EVE、IBVE 和 IPVE 溶液聚合,其表观增长活化能 E_a 分别为 46.6^[16]、41.6~45.4^[9,16]、23.1~29.8^[9,16] 和 14.7~16.8^[11,16] kJ·mol⁻¹。

综上所述,对于乙烯基醚单体,由稳定的碳正离子(C_7H_7^+ 或 Ph_3C^+)引发进行溶液聚合与辐射法引发进行本体聚合,其链增长活化能 E_a 相近,这表明稳定的离子盐在 CH_2Cl_2 中引发乙烯基醚聚合也是通过“自由的碳正离子”进行链增长反应^[8,9]。但化学法引发溶液聚合的链增长速率常数(k_p^+)却要比辐射法引发本体聚合的 k_p^+ 低一些,这是由于这两种聚合体系中碳正离子被溶剂化作用不同造成的。在辐射引发的乙烯基醚本体聚合中,极性的聚乙烯基醚分子链本身溶剂化碳正离子,因此聚合反应速率较快。在 CH_2Cl_2 中溶液聚合时,溶剂分子 CH_2Cl_2 的极性要比聚乙烯基醚分子链的极性高,从而破坏了聚乙烯基醚分子链对碳正离子的溶剂化作用,导致聚合速率大幅度降低。当溶剂的极性或溶剂化能力低于聚乙烯基

醚分子链的极性 or 溶剂化能力时,碳正离子被聚合物链优先溶剂化,聚合物分子链像壳一样包在碳正离子周围,降低了外部介质对碳正离子的影响,因而链增长速率常数比较稳定。将辐射引发应用于溶液聚合,发现在 EVE 本体聚合体系中加入少量极性较低($\epsilon \sim 3$)的物质(如正戊烷、新戊烷、苯、异丙醚和乙醚),对 EVE 的速率常数影响很小^[12]。但是,当溶剂的极性 or 溶剂化能力大于聚乙烯基醚分子链的极性 or 溶剂化能力时,碳正离子被溶剂分子优先溶剂化,从而破坏了聚乙烯基醚分子链的溶剂化作用,导致聚合反应速率发生明显的改变^[12~15]。如在 EVE 本体聚合体系中加入 0.4%(体积)的 CH_2Cl_2 ($\epsilon \sim 6$),链增长速率常数由 $2.94 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 急剧下降至 $7.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。EVE 在硝基甲烷($\epsilon \sim 19.5$)中聚合的链增长速率常数($0.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)要比在 CH_2Cl_2 ($3.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)中更低^[15]。此外,聚乙烯基醚分子链的溶剂化能力还与聚乙烯基醚分子链上所带侧基的大小有关。如 IPVE 聚合要比 EVE 聚合对介质更敏感,这是因为聚 IPVE 分子链上异丙基侧基导致聚乙烯基醚分子链对碳正离子溶剂化能力下降,使 IPVE 的聚合更容易受到周围介质的影响^[15],导致本体聚合和溶液聚合的速率常数差别更大,如 0°C 时, $k_{\text{p, 本体}}^+ / k_{\text{p, CH}_2\text{Cl}_2}^+ \sim 10^3$ ^[11]。因此,体系中存在三种链增长中心的平衡:裸露的碳正离子、聚乙烯基醚分子溶剂化的碳正离子以及溶剂分子溶剂化的碳正离子^[16]。单体上的侧基越大,即空间位阻越大,聚乙烯基醚分子内部的溶剂化过程越困难,而溶剂分子溶剂化就表现出来,因此存在着大分子链溶剂化作用和溶剂小分子溶剂化作用的竞争。

因此,辐射引发或稳定碳正离子引发烷基乙烯基醚正离子聚合,聚合速率常数为 $10^3 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其大小主要与单体本身取代烷基结构、外加溶剂性质及聚合反应温度有关。

2 苯乙烯及其衍生物

2.1 辐射引发

2.1.1 胺抑制法 在均相聚合反应和胺是唯一有效终止剂的条件下, α -甲基苯乙烯正离子聚合反应对添加剂胺(如:三甲基胺 TMA)非常敏感^[17],即使体系中加入相当低浓度的胺($[\text{TMA}] = 7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)也会强烈抑制聚合反应,根据聚合转化率与胺浓度呈反比及其与辐射剂量呈线性关系,导出其动力学表达式为:

$$\frac{1}{G(-M)} = \frac{k_r}{G_x k_p^+} \frac{[AM]}{[M]}$$

式中: $G(-M)$ —— 100eV 辐射能导致的单体转化量;

k_p^+ —— 链增长速率常数;

G_x —— 每 100eV 辐射能产生的引发剂的数量;取经验值 $G_x = 0.1$

$[AM]$ —— 胺的浓度;

$[M]$ —— 单体的浓度;

k_r —— 遭遇终止的聚合速率常数;

k_r 可以由 Smoluchowski-Debye 理论进行计算: $k_r = \frac{8kT}{3\eta}$, kT 为离子偶极势能, k 为玻尔兹曼常数; T 温度; η 单体粘度(30°C 时 0.8cp)。因此, 30°C 时, 计算 $k_r = 8.4 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

这样根据 $1/G(-M)$ 与 $[AM]$ 线性关系, 得出其斜率 $S = k_r / (G_x k_p^+ [M])$, 并进一步得出 $k_p^+ = k_r / (G_x S [M])$ 。由此求出 30°C 时辐射引发 α -甲基苯乙烯本体聚合的链增长速率常数 $k_p^+ = 3 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

当抑制剂(胺)浓度太低时,难以精确测定其浓度,而当聚合体系中抑制剂浓度较高时,还会诱发自由基聚合^[18],当 $[\text{TMA}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ 时, $G(-M) = 3830$, 因此经校正由于抑制剂浓度高造成的残余 $G(-M) = 500$, 那么净值 $G(-M) = 3330$, 重新计算得到 $k_p^+ = 4 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这个方法可用于求出 k_p^+ 的上限值。

2.1.2 电导法 用电导法^[2]测定得出辐射引发苯乙烯(St)在 15°C 时和 α -甲基苯乙烯在 0°C 时本体正离子聚合的 k_p^+ 分别为 $3.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。辐射引发 St 在 25°C 和 40°C 下进行本

体聚合的 k_p^+ 分别为 $(2.4 \pm 0.9) \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(2.9 \pm 0.9) \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4]。

2.2 化学引发

2.2.1 止流光谱法(Stopped-Flow Spectroscopy) 止流光谱法,是用紫外光谱直接测定并计算正离子聚合反应中链增长中心的浓度,但这种方法仅适用于测定单体浓度很低($0.005 \text{ mol/L} \leq [M] \leq 0.15 \text{ mol/L}$)的溶液聚合体系,而且要求活性中心碳正离子具有特定的光谱吸收峰。

1973 年,Pepper 等 [19] 用止流光谱法研究苯乙烯聚合反应时,发现在波长为 340 nm 处出现了一种存在时间很短暂的中间体吸收峰,峰形很窄,其位置不受体系组成比和离子盐(如 $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, $\text{Me}_3\text{BzI} \cdot \text{NSbF}_6$ 等)的影响,经证实为聚苯乙烯基碳正离子吸收峰,由此建立了用于测定正离子聚合反应非稳态阶段链增长速率常数的方法 [1]。在引发剂和单体混合后的 $0.1 \sim 3 \text{ s}$ 内, 340 nm 处的吸收峰强度达到最大值,之后逐渐下降,而达到最大值所需的时间与温度、单体浓度和发剂浓度无关。根据吸收峰达到最大值时的积分值可以直接计算出聚合体系中活性种(包括自由离子和离子对)的浓度 $[p^*]_{\max}$,由以下动力学方程可以计算出链增长速率常数。

$$R_p = -\frac{d[M]_t}{dt} = k_p^* \frac{\Delta OD_{340}}{\epsilon_{340}} [M]_t = k_p^* [p^*]_{\max} [M]_t$$

式中: R_p 为苯乙烯的聚合速率; k_p^* 为链增长速率常数,包括自由离子和离子对; ΔOD : 吸收峰强度达到最大值时吸光度的积分值; ϵ : 苯乙烯的消光系数, m^2/mol ;

以 HClO_4 引发 St 于 CH_2Cl_2 中在 -80°C 和 -60°C 下聚合时,链增长反应速率常数 k_p^* 分别为 $2.0 \sim 2.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4 \sim 5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [1]。为了分别得到自由离子和离子对的链增长反应速率常数(由于未知确切的离子对解离平衡常数 K_d),在聚合体系中加入不同浓度的离子盐 $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 来得到不同的 k_p^* 值,用外推法可计算出 k_p^+ 和 $k_p^\pm$ 值 [1]:

$$\begin{aligned} -80^\circ\text{C} \quad k_p^\pm &\approx 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_p^+ \approx 2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ -60^\circ\text{C} \quad k_p^\pm &\approx 3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_p^+ \approx 2.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

以 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 为引发剂,St 在 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 中进行正离子聚合的链增长速率常数 k_p^* 值随聚合反应温度升高而增加 [20]。 k_p^+ 和 $k_p^\pm$ 的值是根据方程: $k_p^* = (1-x)k_p^\pm + xk_p^+$ 计算, x 为自由离子所占的比例,由解离平衡常数 K_d 与 x 的关系推导出 k_p^* 与 $[P^*]^{-1/2}$ 成正比,其线性关系的截距为 $k_p^\pm$ 值。用离子盐 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 来改变体系中离子对的解离平衡进行计算确定 k_p^+ 值。不同温度下的 $k_p^\pm$ 和 k_p^+ 值见表 2 [21]。 k_p^+ 值的误差 $< 20\%$,但由于聚合体系中自由离子所占的分数太小,因此可能造成 k_p^+ 值的误差较大。此外,Varion 等 [38] 研究与上述相同的 St 聚合体系,得到在 $-62 \sim -10^\circ\text{C}$ 温度范围内的链增长速率常数 k_p 在 $10^3 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与上述 k_p 值相近。

表 2 不同温度下苯乙烯自由离子和离子对的链增长速率常数 k_p^+ 和 $k_p^\pm$ [20,21]

Table 2 Propagation rate constants for St at different temperatures (include free ions and ion pairs)

温度 $^\circ\text{C}$	$k_p^* \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_p^\pm \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_p^+ \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
-1	4.5~5.7	0.43 ± 0.04	2.5 ± 1.5
10	7.0~8.9	0.74 ± 0.05	5.1 ± 3.2
20	11~14	1.0 ± 0.2	12 ± 4
30	16~25	1.2 ± 0.2	29 ± 7

对于 p -甲氧基苯乙烯($p\text{-MeOSt}$)在 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 溶液中的正离子聚合,其碳正离子中心特征吸收峰在 380 nm 处。分别以 I_2 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 SnCl_4 引发 $p\text{-MeOSt}$ 在 30°C 下聚合,链增长速率常数 k_p^* 值介于 $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间 [22]。通过改变混合溶剂 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2/\text{CCl}_4$ 配比,研究溶剂极性对链增长速率常数 k_p^* 的影响,结果(见表 3)表明,对于金属卤化物引发体系(如 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4), k_p^* 值几乎不随溶剂极性变化而改变,但对非金属引发剂体系(如 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), k_p^* 值却明显随溶剂极性降低而增加 [23]。

表 3 不同引发体系溶剂极性对 *p*-MeOSt 链增长速率常数的影响^[23]

Table 3 Influence of initiator system and solvent polarity on propagation rate constants in *p*-MeOSt polymerization

(CH ₂ Cl) ₂ /CCl ₄ (v/v)	介电常数 ε	$k_p^* \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
		CH ₃ SO ₃ H	I ₂	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	SnCl ₄
100/0	10.36	2.3	0.47	0.60	1.2
95/5	9.95	2.9	0.56		
90/10	9.55	3.5	0.64	0.68	1.4
80/20	8.74	6.4		0.78	1.3
60/40	7.11	23		0.85	
40/60	5.49	36~50		0.83	

2.2.2 扩散计时法(Diffusion Clock Method) 扩散计时法(详见 3.2.1 节), 又称竞争实验(Competition Experiment)。Faust^[3, 24]在研究溴化的苯乙烯二聚体(diSt•HBr)与位阻亲核试剂 1, 1-二对甲苯基乙烯(DTE)进行模型化合物 diSt⁺的带帽反应研究基础上, 得出-75℃下 TiCl₄ 共引发 St 在 CH₃Cl/CH₂Cl₂ (70/30, v/v)混合溶剂中聚合时离子对链增长速率常数 $k_p^{\pm} = 5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

综上所述, 对于辐射引发苯乙烯和 α-甲基苯乙烯正离子聚合, 胺抑制法和电导法得到的链增长速率常数比较接近, 约为 $10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。对于化学引发苯乙烯类单体的溶液聚合, 止流光谱法得到的链增长速率常数 k_p 为 $10^3 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散计时法得到的链增长速率常数则高达 $10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 两者差别很大。当然, 这种差别也与聚合体系中引发剂/共引发剂种类、聚合温度等因素有关。

3 异丁烯

3.1 辐射引发

辐射引发异丁烯(IB)在 0℃下进行本体正离子聚合^[26], 采用电导法测出链增长速率常数 k_p^+ 为 $1.5 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.2 化学引发

以 AlCl₃ 或 TiCl₄ 共引发 IB 在庚烷中正离子聚合的链增长速率常数为 $6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[25]。以 (C₂H₅)₂AlCl 共引发 IB 在 CH₃Cl 中-45℃下正离子聚合, 根据电导与时间的关系曲线推导出引发速率常数 k_i 值, 并引用摩尔电导率 Δ 估算值, 推算出链增长速率常数为 $9 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[27]。但由于电导与时间关系曲线形状略有变化, 造成进一步计算的偏差, 因此所得到的 k_p^+ 数据也只是粗略的估计值。

3.2.1 扩散计时法(Diffusion Clock Method) 扩散计时法是一种基于增长链端(~M^{*})对单体(M)和受扩散控制的捕捉剂(T)的选择性测定聚合反应链增长速率常数的新方法, 由 Mayr^[28]首先提出以扩散控制反应, 后来又由 Faust 等^[3, 24, 29]继续发展建立的一种来测定正离子聚合反应速率常数的方法, 又被称为竞争实验(Competition Experiment)。只要研究活性中心对链增长和链终止的竞争反应选择性, 就可以得出链增长反应的绝对速率常数。这种方法的优点是既不需要用特殊的方式产生碳正离子, 也不需要特殊的仪器来监测反应过程, 即使分子链末端的不完全离子化也不会影响实验结果。这种方法适合于研究聚合反应速率极快、活性中心浓度很低的正离子聚合体系, 尤其是对异丁烯正离子聚合反应动力学研究。

不同碳正离子与不同捕捉剂的反应能力见图 1^[28], 低反应活性碳正离子(左区)遵从所谓稳定的选择关系, 且与 2-甲基烯丙基三甲基硅烷(符号 1a 表示)的反应速率要比与烯丙基三甲基硅烷(符号 1b 表示)的反应速率快 10³ 倍; 而高反应活性的碳正离子(右区, 如 2⁺)与二者反应的选择性较低, 即 2⁺与 1a 的反应速率快, k_a 值($k_a \sim 3 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)受扩散控制^[30, 31]。为了求出 2⁺与 1b 的反应速率常数 k_b , 需要测出竞聚率 k_a/k_b 。为此利用分子链的活性末端~M^{*}对单体(M, 如 IB)和捕捉剂烯丙基硅烷(T)的选择性测出链增长反应的绝对速率常数, 反应机理见图 2。

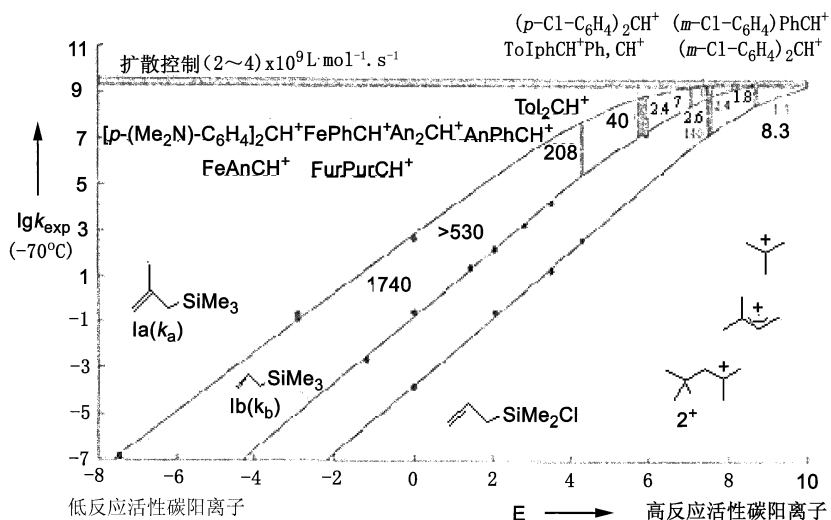


图 1 稳定选择关系向反应选择关系的转变(圆点是直接测量的值)

Figure 1 Changeover from constant selectivity relationships to the reactivity selectivity principle

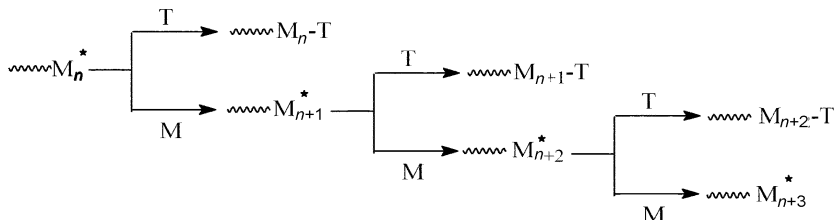


图 2 活性链 $\sim M^*$ 对单体(M)和终止剂(T)的选择反应机理

Figure 2 Selective reaction of living chain end between monomer and trapping agent

通过碳正离子活性中心 2^+ 与 $1a$ 和 $1b$ 在同一体系中进行竞争反应(见图 3),就可以生成含有不同比例产物的 $3a$ 和 $3b$ 溶液。
则相对反应能力 k_a/k_b 的比值既可以通过如下方程式来确定:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{\log \left(\frac{1 - \frac{[2c]_0 R}{[1a]_0 (R+1)}}{1 - \frac{[2c]_0}{[1b]_0 (R+1)}} \right)}{\log \left(\frac{1 - \frac{[2c]_0 R}{[1a]_0 (R+1)}}{1 - \frac{[2c]_0}{[1b]_0 (R+1)}} \right)} \quad \text{其中 } R = \frac{[3a]}{[3b]}$$

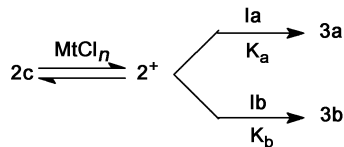


图 3 活性中心与 $1a$ 和 $1b$ 的选择反应

Figure 3 Selective reaction of living chain end between $1a$ and $1b$

式中 $[2c]_0$ 、 $[1a]_0$ 和 $[1b]_0$ 分别为反应体系中 $2c$ 、 $1a$ 和 $1b$ 的初始浓度, $[3a]$ 和 $[3b]$ 反应结束时 $3a$ 和 $3b$ 的浓度。对于不同配比的溶液 $[1a]/[1b]/[TiCl_4]$ 和 $[1a]/[1b]/[AlCl_3]$ 得出的竞争常数比 k_a/k_b 的值是基本相同的($TiCl_4$ 体系 $k_a/k_b=2.42\pm0.26$, $AlCl_3$ 体系 $k_a/k_b=2.39\pm0.26$),这表明 2^+ 和烯丙基硅的反应与 Lewis 酸的性质无关。

图 4 显示碳正离子与单体 $1b$ ($1c$)和烯丙基硅($1b$)之间增长和终止选择竞争反应,生成产物 $3b$ 和同系物碳正离子 3^+ , 3^+ 再次进行链终止和链增长得到产物 $4b$ 或碳正离子 4^+ 等等。

如果 $1c$ 和 $1b$ 的浓度保持不变($[1c]=[1c]_0$, $[1b]=[1b]_0$),最终导出如下方程式:

$$\frac{k_b}{k_c} = \left(\frac{[3b]}{[4b]} - 1 \right) \frac{[1c]_0}{[1b]_0}$$

对于不同 Lewis 酸 $TiCl_4$ 、 $GaCl_3$ 和 $AlCl_3$ 共引发 $1b$ 正离子聚合体系,得出 $k_b/k_c=2.18\pm0.21$,这个比值与 Lewis 酸的性质无关。

在确定活性中心 2^+ 与 $1b(T)$ 和 $1c(IB)$ 的竞争反应常数比 k_b/k_c 后, 结合 k_a/k_b 值, 直接引用扩散控制速率常数 $k_a=(3\pm1)\times10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[32], 即可进一步求出链增长速率常数 k_c 。Mayr 认为由于直接引用 k_a 而引入的误差是可以忽略不计的^[28]。

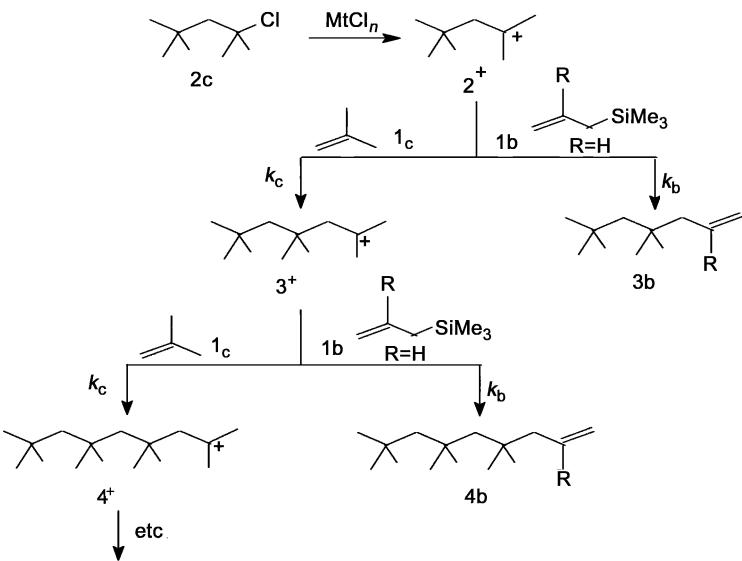


图 4 碳正离子与单体和捕捉剂的竞争反应
Figure 4 The competitive experiment between carbocation and monomer or terminators

用 $TMPCl$ 为引发剂, 以 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 或 $GaCl_3$ 为共引发剂, -78°C 下 IB 在 CH_2Cl_2 溶剂中聚合的研究结果见图 5。

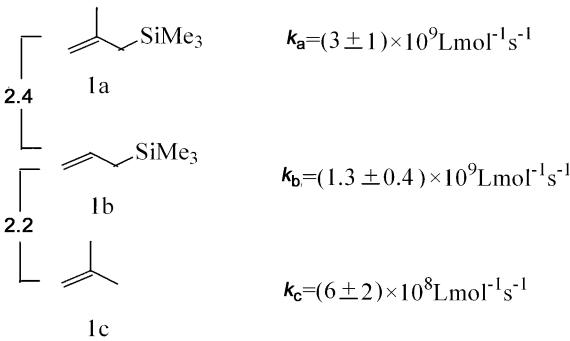


图 5 活性中心与 $1a$ 、 $1b$ 、 $1c$ 反应的速率常数
Figure 5 Rate constants for the reaction of active centers with $1a$, $1b$ or $1c$

IB 正离子聚合反应中往往是分子量比较高的 PIB^+ 进行链增长, 而扩散计时法中所用的模型为 IB 二聚体和三聚体, 为此 Mayr 等^[33] 采用长链正离子对上述实验结果进行了论证。采用二(对-甲基苯)碳正离子 $1b^+$ 及其大分子同系物 $1a^+$ 与亲核试剂烯丙基硅烷分别研究慢速反应和快速反应, 考察连接不同长度 PIB 链的二甲苯基碳正离子的反应能力。其中, $1b-Cl$: 二(对-甲苯基)甲基氯; $1a-Cl$: 与 $PIB(M_n=2540, MWD=1.07)$ 相连接的二(对-甲苯基)甲基氯。对于慢速反应, 将 $1b-Cl$ 于 CH_2Cl_2 溶剂中在 $TiCl_4$ 或 $GaCl_3$ 的存在下进行离子化, 得到含有 $1b^+$ 溶液, 而 $1a-Cl$ 用 $GaCl_3$ 部分离子化。实验证明 $1a^+$ 和 $1b^+$ 的 CH_2Cl_2 溶液分别与烯丙基三苯基硅烷及烯丙基二甲基氯硅烷的反应速率常数相近, 说明 $1b^+$ 上长链取代并没有影响二甲苯基碳正离子的反应能力。由于在扩散过程控制的快反应中, 大分子主链阻碍聚合反应的效应才

会变得明显,因此又分别考察 $1a^+$ 和 $1b^+$ 的快速反应。对于快速反应,采用激光照射使二苯基氯进行光分解得到 $1a^+$ 和 $1b^+$,进而分别与不同浓度的强亲核试剂 1-三甲基硅氧环戊烯(TMSOCP)和 1-三甲基硅氧环己烯(TMSOCH)进行扩散控制快速反应,结果表明 $1a^+$ 和 $1b^+$ 分别与 TMSOCP 和 TMSOCH 反应速率常数均介于 $1.2 \times 10^8 \sim 4.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,从而进一步证明大分子碳正离子与低分子同系物碳正离子的反应能力差别较小。

Faust^[3]创建了一种简单的扩散控制反应速率的竞争实验方法,并测定出正离子聚合反应中离子对链增长反应速率常数。其原理如下:选用不能聚合的单体如 1,1-二苯基乙烯(DPE)、1,1-二(4-甲基苯)乙烯(DTE)、1,1-二(4-叔丁基苯基)乙烯(DBE)和 2-苯呋喃(2-PhFu),在 $\text{TiCl}_4/\text{Hex}/\text{CH}_3\text{Cl}$ (60/40, v/v)/ -80°C 条件下与带有叔氯末端基的聚异丁烯 $\text{H}[\text{IB}]_n\text{-Cl}$ 进行戴帽反应。由于这些含有 π 键试剂(πNu)的亲核能力很强,非常容易与碳正离子活性中心进行加成戴帽反应。其反应机理如下图所示:

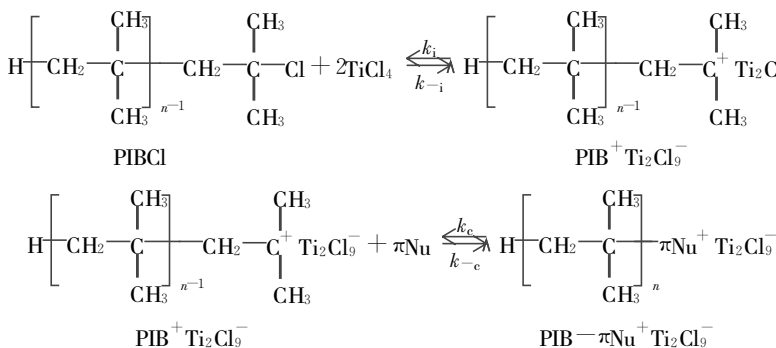


图 6 PIBCl 及其与 πNu 进行戴帽/解帽的离子平衡机理

Figure 6 Ionization equilibrium of PIBCl and capping/decapping equilibrium

k_i 和 k_{-i} 为 $\text{H}[\text{IB}]_n\text{-Cl}$ 在 TiCl_4 作用下的离子化速率常数及其逆反应的速率常数; k_e 和 k_{-e} 为碳正离子活性中心与 πNu 进行戴帽反应的速率常数和解帽反应的速率常数。

如果 πNu 加成到聚合物链上的戴帽速率常数 k_e 已知,又没有解帽反应发生($k_{-e} \sim 0$),而戴帽后的碳正离子不能再继续引发单体聚合。而且实验已经证明,IB 在 $\text{TiCl}_4/\text{Hex}/\text{CH}_3\text{Cl}$ (60/40) (v/v)/ -80°C 条件下进行活性聚合反应,活性分子链末端为离子对^[34]。这样用很简单的竞争反应实验就可以确定链增长的绝对速率常数 $k_p^\pm$ 。在合适的 πNu 浓度范围内,当所有的分子链末端均被戴帽以后,聚合反应就停止了,从而得到极限转化率 x_∞^{IB} 和极限聚合度 $DP_{n,\infty} (t=\infty)$ 。

在聚合过程中,IB 的消耗速率为: $-\frac{d[\text{IB}]}{dt} = k_p^\pm [\text{PIB}^+ \text{Ti}_2\text{Cl}_9^-][\text{IB}]$

πNu 的消耗速率为: $-\frac{d[\pi\text{Nu}]}{dt} = k_e^\pm [\text{PIB}^+ \text{Ti}_2\text{Cl}_9^-][\pi\text{Nu}]$

将上两式积分并整理后得出链增长速率常数与戴帽反应速率常数之比:

$$\frac{k_p^\pm}{k_e^\pm} = \frac{\ln([\text{IB}]_0/[\text{IB}]_t)}{\ln([\pi\text{Nu}]_0/[\pi\text{Nu}]_t)}$$

由于 $x_\infty^{\text{IB}} = 1 - [\text{IB}]_\infty/[\text{IB}]_0$, 因而

$$\frac{k_p^\pm}{k_e^\pm} = \frac{\ln(1 - x_\infty^{\text{IB}})}{\ln(1 - [\text{PIBCl}]_0/[\pi\text{Nu}]_0)}$$

由于 $DP_{n,\infty} = x_\infty^{\text{IB}}([\text{IB}]_0/[\text{PIBCl}]_0)$, 因而 $k_p^\pm/k_e^\pm$ 又可表示为:

$$\frac{k_p^\pm}{k_e^\pm} = \frac{\ln(1 - DP_{n,\infty}[\text{PIBCl}]_0/[\text{IB}]_0)}{\ln(1 - [\text{PIBCl}]_0/[\pi\text{Nu}]_0)}$$

IB/DTE、IB/DBE、IB/2-PhFu 的竞争实验均在 25min 内达到极限转化率,且在不同的单体浓度下($[\text{IB}] = 1.0 \sim 2.5 \text{ mol/L}$),极限转化率相近(12%~15%)。表 4 列出根据 x_∞^{IB} 和 $DP_{n,\infty}$ 两种方法计算得到的 $k_p^\pm$ 。

在此基础上,Faust 等^[29]以 DTE 和 2-PhFu 为戴帽剂研究不同强度的 Lewis 酸(TiCl₄, EtAlCl₂, Me₂AlCl, BCl₃)对 IB 正离子聚合绝对速率常数 $k_p^\pm$ 的影响。Lewis 酸会影响活性种浓度,因此不同 Lewis 酸共引发体系达到极限转化率 x_∞^{IB} 所需要的时间不同。如图 6 所示,对于 EtAlCl₂ 和 TiCl₄, $t(x_\infty^{\text{IB}})$ 分别为 5min 和 25min,而对于 Me₂AlCl, $t(x_\infty^{\text{IB}})$ 为 5h。由 ¹H-NMR 测定的分子量与由 GPC 测定的分子量相近,表明戴帽反应完全。不同 Lewis 酸体系用 DTE 和 2-PhFu 为戴帽剂与单体进行竞争反应得出的绝对速率常数见表 5。

表 5 不同的共引发剂对链增长绝对速率常数的影响(−80℃)

Table 5 Absolute propagation rate constants in the competition reactions with different coinitiators at −80℃

Lewis 酸	π -亲核试剂	$k_p^\pm/k_c^\pm$		$k_p^\pm/k_c^\pm$	
		x_∞^{IB}	DP_{n^∞}	(平均值)	$k_p^\pm$ (L·mol ^{−1} ·s ^{−1})
TiCl ₄	2-PhFu	0.12	0.14	0.13	3.9×10 ⁸
	DTE	0.17	0.15	0.16	4.8×10 ⁸
Me ₂ AlCl	2-PhFu	0.12	0.13	0.12	3.6×10 ⁸
	DTE	0.18	0.19	0.18	5.4×10 ⁸
EtAlCl ₂	2-PhFu	0.15	0.17	0.16	4.8×10 ⁸
	DTE	0.21	0.18	0.19	5.7×10 ⁸

以 2-PhFu 为戴帽,−40℃下 TMPCl/BCl₃ 体系引发 IB 在 CH₃Cl 中正离子聚合,达到极限转化率 x_∞^{IB} 为 16.8% 时所需时间为 5hr,由此计算出 $k_p^\pm/k_c^\pm=0.167$ 和 $k_p^\pm=1.3\times10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[29]。

Mayr 和 Faust 用竞争试验的方法得到的化学引发溶液聚合离子对链增长速率常数与前人对传统聚合测得的相应速率常数值相比差别很大,比 Plesch^[35] 认为合理可信的结果($10^4\sim10^5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)高出 10^4 倍。对此,Plesch^[36] 认为前人测定传统聚合速率时,体系中单体浓度较高,导致动力学研究中单体与碳正离子(或离子对)的络合物 P_n^+ , M (或 P_n^+ , M)之间是一级动力学关系。但 Sigwalt^[37] 认为这种解释不能令人信服,因为 Pepper 和 Vairon 研究小组测定 k_p 值时单体浓度(0.005~0.15mol/L)要比 Mayr 和 Faust 研究小组测定 k_p 时的单体浓度(1~2.5mol/L)低得多。

结束语

本文概述了不同结构的乙烯基单体,包括烷基乙烯基醚、苯乙烯及其衍生物和异丁烯等常见正离子聚合单体链增长速率常数的测定方法及测定结果。对于烷基乙烯基醚类单体的正离子聚合,由于聚合速率相对较慢,碳正离子相对也比较稳定,其动力学研究比较透彻,不论是化学引发还是辐射引发,链增长速率常数的大小主要与单体本身取代烷基结构、外加溶剂性质以及聚合反应温度有关,而与引发方式和引发剂种类无关,其数值基本介于 $10^3\sim10^5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间。但对于苯乙烯及其衍生物和异丁烯聚合,

表 4 用极限转化率和极限聚合度方法计算的 $k_p^\pm$ 值(L·mol^{−1}·s^{−1})

Table 4 Absolute propagation rate constants calculated by limiting conversion and limiting degree of polymerization in the competition reactions with different π Nu

π Nu	$k_p^\pm$ (L·mol ^{−1} ·s ^{−1})	
	x_∞^{IB}	DP_{n^∞}
DTE	4.4×10 ⁸	4.6×10 ⁸
DBE	5.5×10 ⁸	5.2×10 ⁸
2-PhFu	3.5×10 ⁸	4.2×10 ⁸

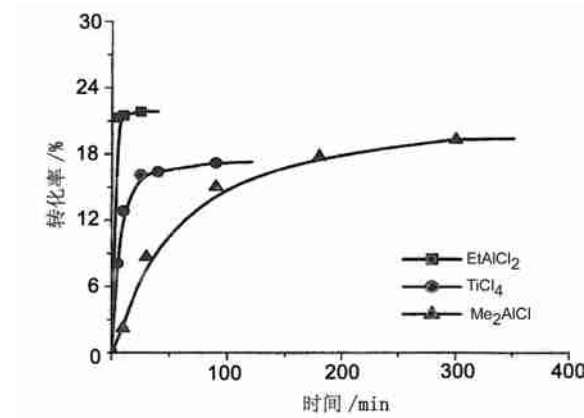


图 6 不同的 Lewis 酸体系竞争实验的聚合转化率与时间关系

Figure 6 Time vs conversion plots in the competition experiment with different Lewis acid

尤其是异丁烯聚合,由于碳正离子极不稳定,聚合速率很快,不同测定方法得到的链增长速率常数结果差别很大,其数量级差别达 $10^4 \sim 10^5$ 。因此,有关异丁烯正离子聚合的链增长速率常数有待更多的研究。

参考文献:

- [1] Lorimer J P, Pepper D C. *Proc R Soc Lond*, 1976, A351; 551.
- [2] Williams F, Hayashi K, Ueno K, et al. *Trans Farad Soc*, 1967, 63; 1501.
- [3] Schlaad H, Kwon Y, Sipos L, et al. *Macromolecules*, 2000, 33; 8225.
- [4] Hayashi Ko, Hayashi Ka, Okamura S. *Polym J*, 1973, 4(3); 426.
- [5] Hayashi Ka, Hayashi Ko, Okamura S. *J Polym Sci, Part A*, 1971, 9; 2305.
- [6] Goineau A M, Kohler J, Stannett V. *J Macromol Sci-Chem*, 1977, A11(1); 99.
- [7] Ledwith A, Lockett E, Sherrington D C. *Polymer*, 1975, 16; 31.
- [8] Bawn C E H, Fitzsimmons C, Ledwith A, et al. *Polymer*, 1971, 12; 119.
- [9] Chung Y J, Rooney J M, Squire D R, et al. *Polymer*, 1975, 16; 527.
- [10] Subira F, Sauvet G, Vairon J P, et al. *J Polym Sci Symp*, 1976, 56; 221.
- [11] Ma C C, Kubota H, Rooney J M, et al. *Polymer*, 1979, 20; 317.
- [12] Deffieux A, Hsieh W C, Squire D R, et al. *Polymer*, 1981, 22; 1575.
- [13] Deffieux A, Hsieh W C, Squire D R, et al. *Polymer*, 1982, 23; 65.
- [14] Hsieh W C, Deffieux A, Squire D R, et al. *Polymer*, 1982, 23; 427.
- [15] Deffieux A, Young J A, Hsieh W C, et al. *Polymer*, 1983, 24; 573.
- [16] Suvira F, Vairon J P, Sigwalt P. *Macromolecules*, 1988, 21; 2339.
- [17] Hubmann E, Taylor R B, Williams F. *Trans Farad Soc*, 1966, 62; 88.
- [18] Ueno K, Williams F, Hayashi Ko, et al. *Trans Farad Soc*, 1967, 63; 1478.
- [19] De Sorgo M, Pepper D C, Szwarc M. *Chem Commun*, 1973, 419.
- [20] Kunitake T, Takarabe K. *Macromolecules*, 1979, 12(6); 1061.
- [21] Kunitake T, Takarabe K. *Macromolecules*, 1979, 12(6); 1067.
- [22] Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1978, 11; 328.
- [23] Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1978, 11; 501.
- [24] Canale P, Faust R. *Macromolecules*, 1999, 32; 2883.
- [25] Marek M, Chmelir M. *J Polym Sci*, 1968, C22, 177; 183.
- [26] Taylor R B, Williams F. *J Am Chem Soc*, 1969, 91; 3728.
- [27] Magagnini P L, Cesca S, Giusti P, et al. *Makromol Chem*, 1977, 178; 2235.
- [28] Roth M and Mayr H. *Macromolecules*, 1996, 29; 6104.
- [29] Sipos L, De P, Faust R. *Macromolecules*, 2003, 36; 8282.
- [30] Roth M, Mayr H. *Angew Chem*, 1995, 107; 2428.
- [31] Roth M, Mayr H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34; 2250.
- [32] Bartl J, Steenken S, Mayr H. *J Am Chem Soc*, 1991, 113; 7710.
- [33] Kotani M, Prabakaran T R, Sipos L, et al. *Macromolecules*, 2002, 35; 4611.
- [34] Puskas J E, Kaszas G and Litt M. *Macromolecules*, 1991, 24; 5278.
- [35] Plesch P H. *Prog React Kinet*, 1993, 18; 1.
- [36] Plesch P H. *Macromolecules*, 2001, 34; 1143.
- [37] Sigwalt P, Moreau M, Polton A. *Makromol Chem Macromol Symp*, 2002, 183; 35.
- [38] Varion J P, Rives A, Bunel C. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1992, 60; 97.

- [31] Nakamura T, Kawagoe Y. *Blood Purif*, 2003, 21(4-5); 282~286.
- [32] Nakamura T, Matsuda. *Dial Transplant*, 2003, 32(10); 602~611.
- [33] Shoji H. *Ther Apher Dial*, 2003, 7(1); 108~114.
- [34] Shimizu T, Hanasawa K. *Blood Purif*, 2003, 21(3); 237~243.
- [35] Imaiizumi, Hitoshi. *Anesthesiology Abstracts of Scientific Papers Annual Meeting*, 2002. Abstract No. A-368.
- [36] Kohro, Shinji. *Anesthesiology Abstracts of Scientific Papers Annual Meeting*, 2002. Abstract No. A-357.
- [37] Suzuki K, Shimazaki M. *Ther Apher Dial*, 2003, 7(1); 104~107.
- [38] Fu C X, Yu Y T, Chen C Z. *Artif Cells Blood Substit Immobil Biotechnol*, 2000, 28(5); 409~414.
- [39] 褚佳强, 俞耀庭, 等. 离子交换与吸附, 2002, 18(4); 369~373.
- [40] 颜伟荣, 俞耀庭, 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(10); 1887~1890.
- [41] Cheng Y, Wang S Q, Yu Y T. *Biomaterials*, 2003, 24(13); 2189~2194.
- [42] Fang H, Wei H, Yu Y T. *Biomaterials*, 2004, 25(23); 5433~5440.
- [43] 郭贤权, 陈政, 等. 离子交换与吸附, 1997, 13(2); 203~206.
- [44] Zeng Q B, Wu L D. *J Chromatogr B*, 2003, 789(2); 265~272.
- [45] Xia B L, Zhang G L. *J Membr Sci*, 2003, 226; 9~20.
- [46] 何炳林. 中国化学会第二届离子交换与吸附科学讨论会论文予印集. 1983. 1~6.

Progress in Hemoperfusion Material

ZHANG Jian-da, YUAN Zhi

(*The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: With remarkable curative effect and novel treatment method, hemoperfusion develop rapidly, and its application is extensive day by day at present. Now hemoperfusion is already used from drug poisoning, liver and kidney disease to many autoimmune diseases. This review survey development and study progress of hemoperfusion sorbents, and discusses the character and application of different sorbents.

Key words: Hemoperfusion; Material; Adsorbent

(上接第 10 页)

Propagation Rate Constants for the Cationic Polymerization of Vinyl Monomer

QIU Ying-xin, WU Yi-xian*, XU Xu, RAN Fen, 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 methods including conductivity, adiabatic calorimetry, amine retardation, stopped-flow spectroscopy and diffusion clock method were used to determine the propagation rate constants in cationic polymerization of vinyl monomers. The propagation rate constants (k_p^+ and $k_p^\pm$) for carbocations including free ion and ion pairs with different chemical structure in the cationic polymerization of alkyl vinyl ether, isobutylene, styrene and its derivatives are introduced.

Key words: Cationic polymerization; Rate constant for propagation; Alkyl vinyl ether; Styrene; Isobutylene