

原位 ATR-FTIR 法研究异丁烯正离子聚合反应

徐 旭, 吴一弦*, 李 艳, 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:应用原位 ATR-FTIR 法可在线检测异丁烯可控/活性碳正离子聚合反应过程, 文章综述了原位 ATR-FTIR 法的特点, 并进一步介绍其在异丁烯碳正离子聚合机理和动力学研究中的应用。

关键词:红外光谱; 正离子聚合; 原位; 异丁烯; 动力学

近二十年来, 异丁烯(IB)可控/活性碳正离子聚合及其大分子工程方面已取得长足进展, 对于其聚合机理和动力学研究^[1-6]很多, 并提出了多种聚合机理与观点。Puskas^[7]首先将原位衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)法应用于 IB 正离子聚合的研究, 近来利用原位 ATR-FTIR 法研究 IB 碳正离子聚合动力学与反应机理, 取得了一定的研究进展。下面介绍一下这种方法及其应用。

1 ATR-FTIR 技术及其原位检测方法

ATR-FTIR 装置由液相检测探头、中红外光纤检波器(0.5×0.5mm MCT 检波器)和光纤传导电缆组成^[8], 如图 1 所示。

新型 FTIR 光谱仪带多个接口, 硒化锌晶体探头通过光纤电缆联接到光谱仪上, 并用塑料封套的机械密封固定。光纤电缆灵活, 易于操作。TR 探头可检测非常稀(mmol/L)溶液中的反应, 得到高信噪比(大于 10)的强信号, 并可改变光程以适用于不同反应条件, 使其在聚合物科学研究中成为一种很有用的技术。ATR-FTIR 装置在允许误差范围内, 可以检测半衰期为 10s 的反应。Puskas 等^[8]用 ATR-FTIR 法测量已知浓度的异丁烯溶液, 证明异丁烯浓度在 0.001~0.5mol/L 之间时 1655cm⁻¹(C=C)处吸收峰及浓度在 0.3~6mol/L 之间时 1780cm⁻¹(C=O)处吸收峰的面积和高度都与单体浓度成直接比例关系, 可用来计算异丁烯的浓度。Storey 等^[9]使用一种双层(钻石复合)探头, 检测到了异丁烯中=CH₂的振动峰(887cm⁻¹)随聚合时间的变化, 可用于研究聚合反应过程和动力学计算。

ATR-FTIR 法有两种不同的数据采集模式: 标准采集模式和快速采集模式。标准模式可同时采

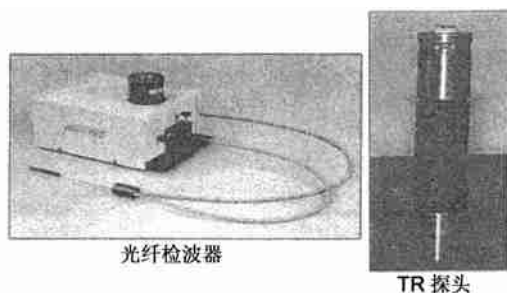


图 1 ATR-FTIR 光谱仪的主要组件

Figure 1 Liquid Transmission IR probe with detector

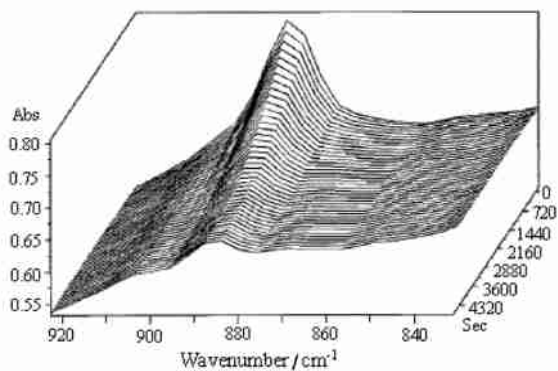


图 2 在 887cm⁻¹处=CH₂吸收峰的在线“瀑布”衰减曲线

Figure 2 Real-time FTIR waterfall plot of the =CH₂ wag at 887cm⁻¹

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20474006);

作者简介:徐旭(1976-), 男, 山东省淄博市人, 高分子化学与物理专业博士生, 研究方向为乙烯基单体正离子聚合。http://www.cn

* 通讯联系人, e-mail: yxwu@263.net

集光谱数据和温度数据并生成多重原位显示(见图 2), 用 887cm^{-1} 处吸收峰峰高或峰面积($887\sim 894.5\text{cm}^{-1}$ 区域积分面积)可求出单体浓度。

根据图 2 所示的 $=\text{CH}_2$ 吸收峰随聚合时间“瀑布”衰减曲线, 可随时决定调整反应过程, 如用于判断聚合反应完全后可以终止, 或在第一种单体完全转化时加入第二种单体进行嵌段共聚反应。

对反应速率很快的聚合体系, 可使用快速数据采集模式。仪器系统资源完全被用于反应过程中的数据采集, 所有谱图在反应终止后产生, 在 8cm^{-1} 分辨率下, 每 1.55s 就可扫描一个谱图, 实验误差小于士 6% 。快速采集模式允许采集光谱数据或者温度数据, 但二者不能同时采集。

2 原位 ATR-FTIR 方法研究异丁烯正离子聚合反应动力学

图 3 比较了分别用 ATR-FTIR 方法与重量分析法得到的数据^[10], 采用 FTIR 方法得到表观速率常数为 $8.4\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$, 与重量分析法所得数据($8.6\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$)相差在 3% 之内。但是, FTIR 方法采集的数据点显示非线性特征, 偏离线性可归因于聚合初期的强放热效应(主要因素)、反应介质的极性变化(次要因素)和数据处理中的一些假设(次要因素)。FTIR 方法采集的数据点多, 为动力学分析和机理研究提供更多的信息。Storey^[11] 研究表明随温度上升, 单体的吸收强度可下降约 $0.42\%/^{\circ}\text{C}$, 并提出用下式校正单体相对浓度。

$$\frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{A_0 - A_t}{(A_0 - A_t)(1 + 0.0042\Delta T)}$$

这里 $[M]_0$ 、 $[M]_t$ 分别代表反应时间为 0 及 t 时单体浓度, A_0 、 A_t 分别代表反应时间为 0 及 t 时单体的吸收强度, ΔT 代表反应溶液实际温度与名义温度的差值。

反应溶剂极性^[6] 的增大通过促使活性种与休眠种的平衡向离子化活性种方向转变使反应速率增加, IB 到 PIB 的转化改变了溶剂的极性, 但是这种影响的程度现在还不确定。

2.1 共引发剂的反应级数

2.1.1 TiCl_4 级数 异丁烯碳正离子聚合中共引发剂 TiCl_4 的级数^[4] 问题, 在文献中有争议。Puskas^[7] 选用 TMPCl 为引发剂对此做了专门的研究。 TMPCl 与聚合产物 PIB 的分子链末端基相同, 引发剂 $\cdot\text{TiCl}_4$ ($\text{I}\cdot\text{LA}$) 与聚合物 $\cdot\text{TiCl}_4$ ($\text{P}_n\cdot\text{LA}$) 的平衡是相同的, 因此可以假定 $k_i = k_p$ 。

通过 1656cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ 双键) 和 1375cm^{-1} (CH_3 中 $\text{C}-\text{H}$ 键) 两处吸收峰强度变化来测定体系中异丁烯的瞬时浓度, 并通过聚异丁烯 (PIB) 上叔丁基 $\text{C}-\text{H}$ 在 1365cm^{-1} 和 1390cm^{-1} 两处吸收峰强度来测定 PIB 的瞬时浓度, 结合称重法, 得到五条基本重合的 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间的关系曲线。当 $[\text{TMPCl}]_0 > [\text{TiCl}_4]_0$ 时, IB 活性聚合反应速率对 $[\text{TiCl}_4]$ 的级数接近一级动力学关系, 级数是 1.38; 而当 $[\text{TMPCl}] \leq [\text{TiCl}_4]_0$ 时对 $[\text{TiCl}_4]$ 接近二级动力学关系, 级数为

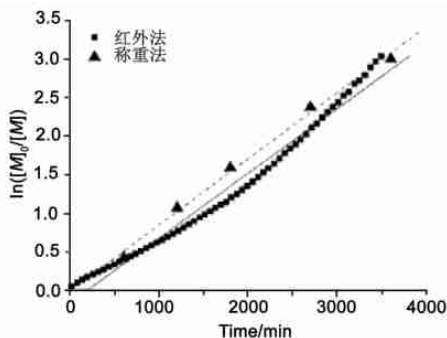


图 3 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 与聚合时间的关系
(实线: ATR-FTIR 法原位检测; 虚线: 传统重量分析法)

Figure 3 $\ln([M]_0/[M])$ vs time for in situ monitored polymerization and conventional gravimetric monitoring;
(dashed line) linear regression of gravimetric data;
(solid line) linear regression of IR data

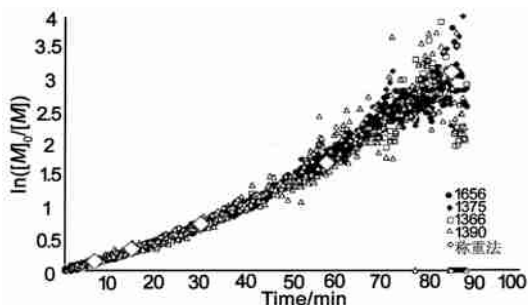


图 4 $\text{TMPCl}/\text{TiCl}_4/\text{DtBP}$ 体系引发异丁烯正离子聚合的 $\ln([M]_0/[M])$ 与时间的关系

Figure 4 $\ln([M]_0/[M])$ vs time plot for IB

polymerization at -80°C ; comparison between gravimetric and FTIR measurement

1.79。

为了进一步证实当 $[I]_0 \geq [LA]_0$ 时聚合反应速率与 $TiCl_4$ 的浓度呈一级动力学关系,Puskas^[12] 仍然以引 $TMPCl/TiCl_4/DtBP$ 为引发体系,在 $-80^{\circ}C$ 下分别对 $MeCHx/MeCl$ (60/40, v/v)和 $Hx/MeCl$ (60/40, v/v)的两种溶剂体系进行了研究,得出 $TiCl_4$ 的反应级数分别为 1.05 和 1.13。

Storey^[13]应用原位 ATR-FTIR 法研究了 $[TiCl_4] \leq [CE]$ 时, $-80^{\circ}C$ 下不同类别引发剂(芳香族和脂肪族)和不同溶剂体系(正己烷和甲基环己烷为非极性稀释剂)的反应动力学。由于 $TiCl_4$ 与 2,4-二甲基吡啶(DMP)的络合作用,聚合动力学中使用有效 $TiCl_4$ 浓度表示在聚合过程中参与共引发的自由 $TiCl_4$ 量,即 $[TiCl_4]_{eff} = [TiCl_4] - [DMP]$ ^[7]。 $[TiCl_4]_{eff}$ 的动力学级数为 2.01,证明即使在低 $[TiCl_4]_{eff}$ 时 $TiCl_4$ 双分子离子平衡机理也是增长的主要机理。

2.1.2 BCl_3 级数 Storey 等^[14~16]应用 ATR-FTIR 法对 $t-Bu-m-DCC/DMP/BCl_3/MeCl/-80^{\circ}C$ 体系的 IB 碳正离子聚合反应进行了详细的研究。

BCl_3 动力学级数为 0.83(见图 5),与文献报道^[17]中相似体系下所得 BCl_3 的反应级数为 0.848 接近。实际上,图 5 中在 $[BCl_3]_{eff} = 0.22M$ 处线性关系发生转折,即 BCl_3 的级数发生了改变。这种级数的改变是 BCl_3 体积用量的变化造成溶剂极性变化的结果。 $-80^{\circ}C$ 时, BCl_3 的介电常数 ϵ 约为 3,而 $MeCl$ 的介电常数 ϵ 为 17.5。当 $[BCl_3]_{eff} = 0.22M$ 时, BCl_3 体积仅是反应体积的约 2%,而当 $[BCl_3]_{eff} = 1.8M$ 时, BCl_3 体积大约是反应体积的 14%,因此当 BCl_3 的体积用量较大时,会使反应体系的极性下降,而溶剂极性的下降会影响活性种与休眠种的离子化平衡,使平衡向休眠方向移动。 $[BCl_3]_{eff} \leq 0.22M$ (即 $[BCl_3]_{eff} < 2vol\%$)范围内 $\ln(K_{app})$ 对 $\ln([BCl_3]_{eff})$ 曲线可近似看作是直线, BCl_3 的反应级数为 1.1($r^2 = 0.992$)。

2.2 单体浓度对聚合反应速率的影响

Storey 等^[15,16]应用 ATR-FTIR 法对 $t-Bu-m-DCC/DMP/BCl_3/MeCl/-80^{\circ}C$ 体系引发的 IB 碳正离子聚合体系进行了详细的研究。通过检测 $[IB]_0 = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 2.0$ 和 $3.0M$ 时动力学数据,研究了单体浓度对体系的影响,对应每一个 $[IB]_0$ 时聚合的 k_{app} 列于表 1。

表 1 不同单体浓度下的表现增长速率常数 k_{app} 和聚合反应速率常数 k'_p

Table 1 Apparent rate constants for propagation (k_{app}) and rate constants for propagation (k'_p) at various $[IB]$

$t-Bu-m-DCC/DMP/BCl_3/MeCl/-80^{\circ}C$ ^[15,16]		$TMPCl/TiCl_4/DtBP/MeCHx/MeCl/-80^{\circ}C$ ^[12]	
$[IB]_0/(mol \cdot L^{-1})$	$k_{app} \times 10^4/s^{-1}$	$[IB]_0/(mol \cdot L^{-1})$	聚合反应速率常数 $k'_p/(L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1})$
0.25	1.13	1.5	1.80
0.50	1.13	2.0	1.47
0.75	1.02	2.5	1.10
1.00	1.05	3.0	0.86
1.25	0.85	3.5	0.70
2.00	0.51	4.0	0.55
		4.5	0.45

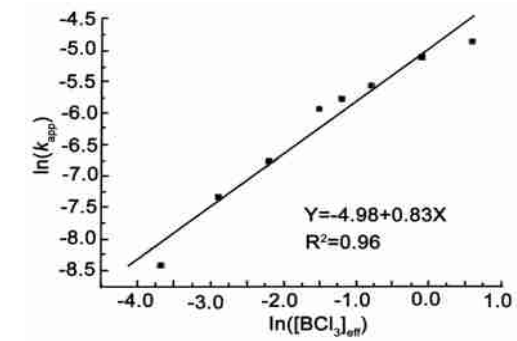


图 5 $\ln(k_{app})$ 与 $\ln([BCl_3]_{eff})$ 的关系

Figure 5 Polt of $\ln(k_{app})$ vs $\ln([BCl_3]_{eff})$ to determine order of the reaction with respect to $[BCl_3]_{eff}$

一致^[18]。[IB]₀ 的增加降低了溶液极性,如在[IB]₀=0.5M 时,单体体积大约占反应体系体积的 4%,而[IB]₀=2.0 时,单体体积约占到了反应体系体积的 16%,从而降低了反应介质的极性。这样,非极性 IB 引起的离子化程度降低导致聚合速率下降,Ivan^[19]也证明 BCl₃ 共引发体系的聚合反应速率常数明显依赖于反应介质的极性。当[IB]₀=3.0M 时,因为这一系列实验中引发剂浓度不变,聚合物分子量随[IB]₀ 而增加,导致聚合物在氯甲烷中的溶解度下降,这将影响动力学数据。

Puskas 等^[12]研究在[I]₀/[TiCl₄]₀>1 时单体浓度对聚合反应速率的影响,表 1 所示的结果表明聚合反应速率常数随单体浓度的升高而下降, $k'_p \propto [IB]_0^{-0.46}$,证明单体浓度的升高会导致聚合溶液极性的下降,从而影响休眠种与活性种的平衡。

2.3 活化能

Storey^[16]应用 ATR-FTIR 法在-80℃ 到-30℃ 范围内研究了温度对 *t*-Bu-*m*-DCC/DMP/BCl₃/MeCl/-80℃ 引发 IB 碳正离子聚合体系动力学的影响,ln([M]₀/[M]_t)对 *t* 作图曲线如图 6 所示。

聚合温度从两个方面影响碳正离子聚合表观增长速率常数。一方面,异丁烯碳正离子聚合的 *k*_i 很小,链端主要处于休眠种状态,反应温度增高和反应介质极性降低都可促使离子平衡向休眠种方向移动,从而降低反应速率,这样,活性异丁烯碳正离子聚合的离子平衡焓 ΔH_i^0 是负值^[20];另一方面,反应介质极性的降低却使真正的增长速率常数增大^[21],大分子增长反应活化焓 ΔH_p^+ 是正值^[20]。表观活化能表现为 ΔH_i^0 与 ΔH_p^+ 的加合^[20]。

由 $\ln k_{app}$ 与 $1/T$ 的关系得出聚合反应的表现活化能 E_a 为 1.7kcal/mol。这与 TiCl₄ 共引发的 IB 碳正聚合时相反,TiCl₄ 体系的表现活化能为负值^[10]。TiCl₄ 共引发的异丁烯聚合体系一般在相对极性较低的 60/40 正己烷/氯甲烷混合溶剂中进行。两个相互独立的实验得出在 60/40 正己烷/氯甲烷中 TiCl₄ 共引发 IB 聚合的表现活化能^[10,20]值为-8.5kcal/mol。Fodor 等^[20]另外报道了在稍高溶剂极性的 40/60 正己烷/氯甲烷混合溶剂中, E_a 值为-6.9kcal/mol。Puskas^[12]研究了 TMPCl/TiCl₄/DtBP/MeCHx/MeCl 中在[I]₀/[TiCl₄]₀>1 时温度对聚合反应速率的影响,求出了聚合反应的表现反应焓为-26.4 kJ/mol。

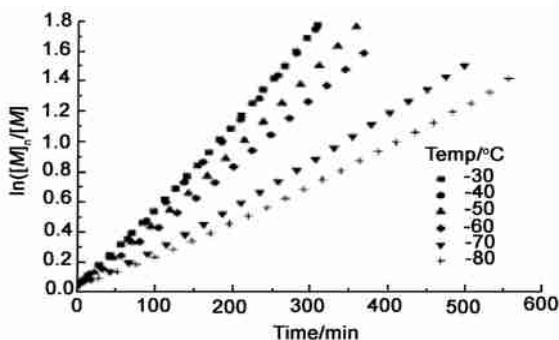


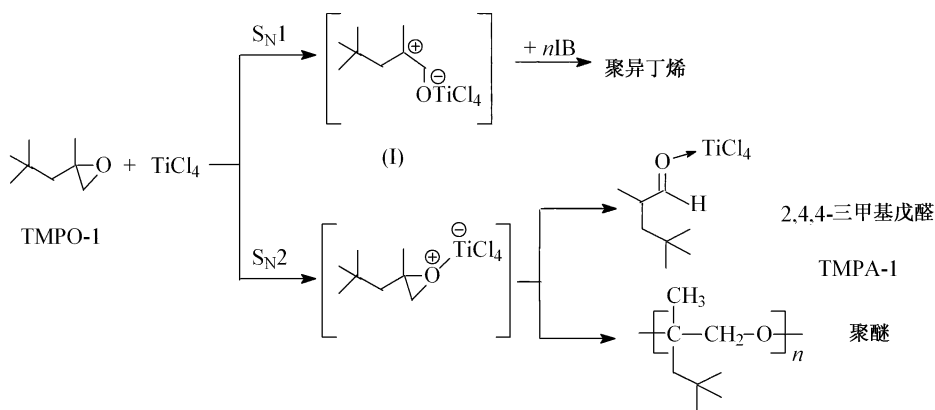
图 6 不同聚合温度下聚合的一级动力学曲线
Figure 6 First-order kinetic plots for temperatures of -30, -40, -50, -60, -70, and -80°C

3 原位 ATR-FTIR 方法研究正离子聚合反应机理

3.1 环氧化合物/TiCl₄ 引发体系

Puskas 等^[8]用 ATR-FTIR 法分别对环氧化合物 2,4,4-三甲基戊基环氧乙烷-1,2(TMPO-1)、2,4,4-三甲基戊基环氧乙烷-2,3(TMPO-2)、 α -甲基苯乙烯环氧化物(MSE)及六环氧化三十碳六烯(HES)配合共引发剂 TiCl₄ 所形成的引发体系进行了研究^[22],并提出关于引发和增长的 S_N1 和 S_N2 机理,如式 1 所示,分别包括生成叔碳正离子中间体的过程和氧鎓离子形成的过程。

在无 IB 存在情况下,环氧化合物 TMPO-1 与等量 TiCl₄ 混合,TMPO-1 与 TiCl₄ 反应前(a)及反应后(b,c)的 ATR-FTIR 谱图如图 7 所示。图 7 中 1260cm⁻¹ (I) 处吸收峰代表 TMPO-1 环中 C-O-C 键的伸缩振动,峰强度随时间延长而下降,证明在 TiCl₄ 存在下 TMPO-1 发生了部分开环反应。TMPO-1 与 TiCl₄ 反应后,谱图(c)中明显出现 1665cm⁻¹ (II) 和 1635cm⁻¹ (III) 两处吸收峰,分别对应于 2,4,4-三甲基戊醛(TMPA-1) 和 TMPA-1 与 TiCl₄ 的络合物(TMPA-1→TiCl₄) 的吸收峰,TMPA-1 与 TiCl₄ 的络合使醛上的羰基(1765~1645cm⁻¹) 向低波数方向移动^[23]。谱图(c)中出现的 1100cm⁻¹ (IV) 的宽吸收峰表明还有聚醚生成,是 TMPO-1 以式 1 中反应机理自聚的副产物。因为 TiCl₄ 量不足,这些反应同时发生但都没有能进行完全。这时引发体系基本无活性,加入异丁烯单体后不能引发聚合。



式 1 TMPO-1 与 TiCl_4 可能发生的反应
Scheme 1 Possible Reactions between TMPO-1 and TiCl_4

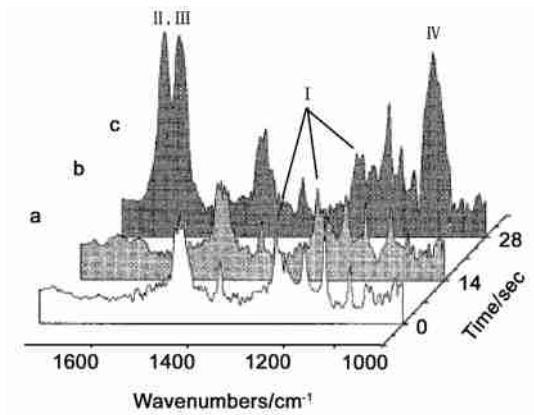


图 7 TMPO-1 及其与 TiCl_4 反应后的 IR 谱图
a: 与 TiCl_4 反应前; b 和 c: 反应后
Figure 7 IR spectra of TMPO-1 before (a) and after (b, c) reaction with TiCl_4 in 1:1 molar ratio

但是,加入过量 TiCl_4 后可使[I]离子化或环氧环遵循 $\text{S}_{\text{N}}1$ 路线破裂生成叔碳正离子对来引发异丁烯聚合,通过检测 1655cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 键(V)和 1780cm^{-1} 处 $=\text{CH}_2$ 基团的 C-H 键的振动(VI)吸收峰的强度,可以研究聚合反应进程。

如果环氧化合物与 TiCl_4 作用以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理发生环氧键断裂,那么异丁烯正离子聚合由 $\text{S}_{\text{N}}1$ 断裂生成的叔碳正离子[I]引发。第一步引发后,叔碳正离子末端戴上一个叔氯端基,这样 PIB 叔氯端基休眠种和少量活性离子对间的平衡建立^[7]。在这种情况下,若 $[\text{TiCl}_4]$ 等于 $[\text{TMPO-1}]$, 则 TiCl_4 将消耗于生成叔氯结构化合物,无法进一步来离子化[I]。因此需要过量 TiCl_4 存在,在引发后增长将遵循传统的叔氯链端和活性离子对间活性/休眠种平衡的经典模式^[7]。TMPO-2、MSE 或 HES 与 TiCl_4 形成的引发体系引发异丁烯活性碳正离子聚合时,生成的 PIB 被证明带叔氯末端基,与上述提出的增长机理一致。

3.2 TMPCl/ TiCl_4 体系

Puskas^[7]应用 ATR-FTIR 法在相同引发体系引发的 IB 碳正离子聚合反应动力学的基础上提出了异丁烯活性正离子聚合反应的综合机理,如式 2 所示。

当 $[\text{LA}]_0 \leq [\text{I}]_0$ 时,由于缺少 TiCl_4 而使左边的聚合反应路线占主导方式,则:

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

这里 $k_p' = K_0 k_p K_1 = K_0 k_p k_1 / k_{-1}$

当 $[LA]_0 > [I]_0$ 时,右边的聚合反应路线占主导方式,则:

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = K_0 k_2 [LA]_0^2 t \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p'' [I]_0 [LA]_0^2 t$$

这里 $k_p'' = K_0 k_p K_2 = K_0 k_p k_2 / k_{-2}$

3.3 聚合初期引发增长机理

Storey 等^[11]用 ATR-FTIR 法研究由 5-叔丁基-1,3-双(2-氯-2-异丙基)苯(*t*-Bu-*m*-DCC)/TiCl₄ 在甲基环己烷/氯甲烷混合溶剂中引发异丁烯和苯乙烯聚合时,发现碳正离子聚合引发后立即出现一个短暂的高增长速率期,定义为快速单体消耗期,即 RMC 现象^[24,25],如图 8 所示。

RMC 的存在反应了活性正离子聚合增长反应的本质,是 *t*-Bu-*m*-DCC 的枯基氯基团离子化速率比分别在增长 PS 或 PIB 链上的次苯甲基或脂肪烃叔氯基团的离子化速率常数大引起的,在引发剂正离子耗尽时,聚合速率有一个明显的转折点。因为引发剂的离子化速率与休眠 PIB 链端相近,所以在脂肪族引发剂如 TMPCl 引发 IB 聚合体系中不存在 RMC 现象。

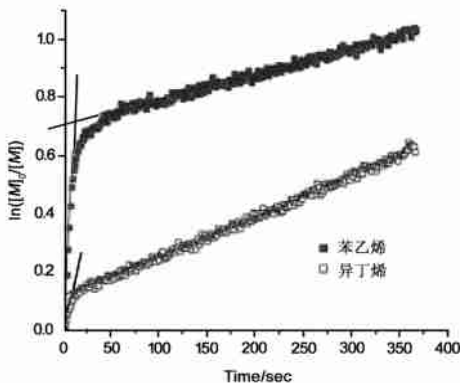
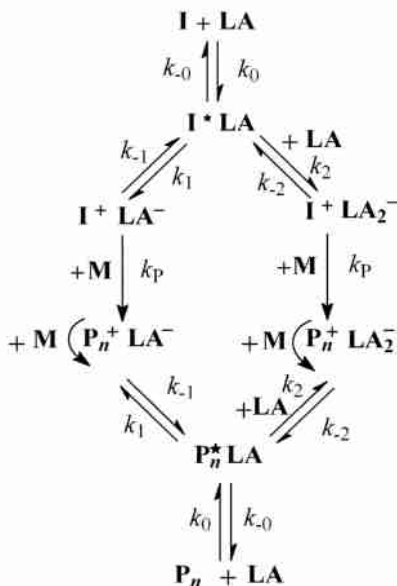


图 8 *t*-Bu-*m*-DCC/TiCl₄/D*t*BP/*n*-Bu₄NCl 引发异丁烯或苯乙烯正离子聚合的一级动力学曲线

Figure 1 First-order plots for styrene and isobutylene polymerization initiated by bDCC



式 2 异丁烯活性正离子聚合反应机理图

Scheme 2 comprehensive Scheme for living IB Polymerizations

4 结束语

采用原位 ATR-FTIR 方法,可以得到很短时间间隔的单体转化的一系列数据,特别适用于异丁烯活性/可控正离子聚合这样反应速率特别快的聚合体系,是一种在线研究反应动力学与反应机理的直接而有效的方法。

参考文献:

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
 [1] Kennedy J P, Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic; Macromolecular Engineering, Hanser Publishers; New York, 1992.

Design and Making Multimedia Courseware of Polymer Physics

XIA Ru, ZHANG Yu-chuan, WU Wen-liang

(*Department of Materials, College of Chemistry Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China*)

Abstract: According to the characteristics of polymer physics, the author created the multimedia courseware with Authorware 6.5, Powerpoint 2000 and Flash MX, and got perfect teaching result.

Key words: Multimedia courseware; Polymer physics; Authorware; Powerpoint; Flash

(上接第 64 页)

- [2] Faust R, Fehervari F, Kennedy J P. *J Macromol Sci Chem*, 1982-83, A18, 1209.
- [3] Kaszas G, Puskas J E, Chen C C, Kennedy J P. *Macromolecules*, 1990, 23, 3909.
- [4] Gyor M, Wang H C, Faust R. *J Macromol Sci Chem*, 1992, A29, 639.
- [5] Storey R F, Lee Y. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1992, A29, 1017.
- [6] Stoery R F, Chisholm B J, Brister L B. *Macromolecules*, 1995, 28, 4055.
- [7] Puskas J E, Lanzendorfer M G. *Macromolecules*, 1998, 31, 8684.
- [8] Michel A J, Puskas J E, Brister L B. *Macromolecules*, 2000, 33, 3518.
- [9] Storey R F, Donmaley A B, Maggio T L. *Macromolecules*, 1998, 31, 1523.
- [10] Storey R F, Choate K R Jr. *Macromolecules*, 1997, 30, 4799.
- [11] Storey R F, Thomas Q A. *Macromolecules*, 2003, 36, 5065.
- [12] Paulo C, Puskas J E, Angepat S. *Macromolecules*, 2000, 33, 4634.
- [13] Storey R F, Donmaley A B. *Polym Prepr*, 1998, 39, 329.
- [14] Storey R F, Maggio T L. *Polym Prepr*, 1998, 39, 778.
- [15] Maggio T L, Storey R F. *Polym Prepr*, 1999, 40, 958.
- [16] Storey R F, Donmaley A B, Maggi T L. *Macromolecules*, 2000, 33, 681.
- [17] Kennedy J P, Smith R A. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18, 1523.
- [18] Balogh L, Faust R. *Polym Bull*, 1992, 28, 367.
- [19] Ivan B, Kennedy J P. *Macromolecules*, 1990, 23, 2880.
- [20] Fodor Z, Bae Y C, Faust R. *Macromolecules*, 1998, 31, 4439.
- [21] Kennedy J P, Marechal E. *Carbocationic Polymerization*, Wiley-Interscience; New York, 1982, p 274.
- [22] Puskas J E, Brister L B, Michel A J, Lanzendorfer M G, Jamieson D, Pattern W G. *J Polym Sci*, 2000, 38, 444.
- [23] Dabrowski J, Katcka M. *J Mol Struct*, 1972, 12, 179.
- [24] Storey R F, Donmalley A B. *Macomolecules*, 1999, 32, 7003.
- [25] Thomas Q A, Dillenkoffer M J, Storey R F. *Polym Prepr*, 2002, 43, 645.

Real-time Monitoring of Carbocationic Polymerization of Isobutylene via ATR-FTIR Spectroscopy

XU Xu, WU Yi-xian^{*}, LI Yan, 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 progresses in the kinetic and mechanistic study on living / controlled carbocationic polymerization of isobutylene by in-situ attenuated total reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR) were reviewed with 26 references.

Key words: IR; Carbocationic polymerization; In-situ; Isobutylene; Kinetics