

阻滞阴离子聚合的研究进展

张月媛, 李 杨*, 王艳色, 王玉荣

(精细化工国家重点实验室, 辽宁省高分子科学与工程重点实验室,
大连理工大学 化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要: 介绍了阻滞阴离子聚合引发剂体系近十年的研究现状, 详细讨论了几代阻滞引发体系各自的阻滞机理, 以及在阴离子聚合制备苯乙烯共聚物树脂中的应用。简单介绍了 BASF 公司应用阻滞阴离子聚合制备高抗冲聚苯乙烯的应用现状, 指出了阻滞阴离子聚合活性可控的优点使其具有更广泛的发展空间。

关键词: 阻滞阴离子聚合; 阻滞机理; 高抗冲聚苯乙烯; 树脂

引言

高抗冲聚苯乙烯树脂(HIPS)通常是采用自由基聚合机理制备(R-HIPS), 目前最为先进的生产方式是以 DOW 和 BASF 公司为代表的本体连续法工艺。该工艺首先将增韧橡胶(聚丁二烯橡胶或丁苯橡胶)溶解到苯乙烯中, 再通过热引发或引发剂引发聚合, 单体难以实现全部转化, 转化率一般在 80% 左右。该工艺的不足之处在于: 单体残留量较大(最高水平仅小于 150ppm), 必须进行单体回收, 聚合反应过程易于生成苯乙烯齐聚物, 头头相连的聚苯乙烯在加工过程中易于断链, 分子量分布较宽, 制备更高分子量聚苯乙烯制备难度较大。

阴离子聚合单体可以实现单体全部转化, 产品纯净, 单体残留量可以达到 10ppm 以下。与苯乙烯自由基本体连续聚合相比, 苯乙烯阴离子本体聚合存在着以下缺点: 高单体浓度下, 阴离子聚合反应速度非常快, 聚合热难以及时撤除, 聚合体系温度难以控制; 高温条件下, 阴离子聚合容易发生副反应, 增长活性中心易于分解异构化。因此, 阴离子聚合通常是在较低浓度的溶液(一般小于 20% wt.)、在较低的温度下(小于 60℃)进行的。向传统的阴离子聚合体系中加入烷基金属化合物(如 R_2Mg 或 R_3Al), 可有效地控制苯乙烯的聚合反应速率, 实现在特殊条件下(本体、高温)阴离子聚合的可行性, 这种方法即为“阻滞阴离子聚合”(RAP: Retarded Anionic Polymerization)。阻滞阴离子聚合的引发剂体系的发展先后经历了 Mg/Li 、 $B(Zn)/Li$ 、 Al/Li 、 Al/Na 几个阶段, 本文将对这几个引发体系做详细的叙述。近些年来本领域的研究者对阻滞阴离子聚合技术及应用也进行了大量的研究。

1 阻滞阴离子聚合引发体系的研究进展

1.1 Mg/Li 阻滞引发体系

Hsieh 和 Wang^[1] 首次研究了烷基锂为引发剂($0 < [Mg]/[Li] < 1$), 二烷基镁为添加剂的引发体系对苯乙烯和丁二烯聚合的影响。在 50℃ 的环己烷中, 他们研究了正、仲二丁基镁($n, s-Bu_2Mg$) 单独存在时是非活性的, 但是如果加入仲丁基锂与其形成 1:1 的络合物 $n, s-Bu_2Mg/s-BuLi$ 就能引发新的聚合物链(见图 1)。

Fetters 等^[2] 研究了苯乙烯和异戊二烯的聚合, 其引发剂体系与上面所述类似。以苯为溶剂, 正丁基

收稿: 2011-07-18; 修回: 2011-07-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21034001, 20874008);

作者简介: 张月媛(1986-), 女, 大连理工大学硕士研究生, 主要从事阻滞阴离子聚合研究;

* 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn

锂($n\text{-BuLi}$)或正丁基钠($n\text{-BuNa}$)为引发剂且都能与 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 络合, 其络合比例为 $r = [\text{Mg}] / [\text{Li}] = 1$ 。结果显示, $\text{BuLi}/n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 或 $\text{BuNa}/n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 都能引发链增长。而相同的体系中, 只有烷基金属衍生物为引发剂引发异戊二烯聚合时, 结果表明实验测得的分子量是理论计算值的三分之一, 再次表明 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 参与了链的引发, 其引发过程认为是直接引发或是通过链增长阶段可逆转化的间接引发。

在 50°C 的环己烷溶液中 Philippe 等首先研究了 ($n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$) / ($n\text{-BuLi}$) 比值不同时引发 St 聚合的反应规律^[3]。如图 2 所示, 随着 ($n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$) / ($n\text{-BuLi}$) 比值的增加, 聚合速率迅速下降。

通过紫外可见光谱研究了 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 对 PSLi 结构的影响^[4]。如图 3a 所示, 在 PSLi 活性种 ($r = 0-1$) 里添加 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 后, PSLi 物种的主峰最大值产生了 326 到 310nm 的一个瞬时性地变化, 由此表明一个很快的络合作用。在 $[\text{Mg}] / [\text{Li}] < 1$ 时, 有很少的一部分 PSLi 活性种仍然存在 (肩峰在 326nm), 与化学计量比为 1:1 (谱带 310nm) 和 1:2 ($\text{Mg}:\text{Li}$) (肩峰 350nm) 的 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}:\text{PSLi}$ 的杂相络合物形成平衡。 $r = 1$ 时, 自由的 PSLi 活性种和 1:2 的络合物的谱带基本上已经完全消失, 表明它们的数量相对于 1:1 的络合物来说太少了。 $r > 1$ 时, 位于 325nm 处的一个新谱带开始形成并且逐渐成为主趋势 (如图 3b 所示), 表明由 1:1 的络合物转化成了更高 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 含量的络合物, 很可能就是 2:1 ($\text{Mg}:\text{Li}$) 的络合物。不同比例的 $[n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}] / [\text{PSLi}]$ 络合物的形成过程简化如图 4 所示^[5]。

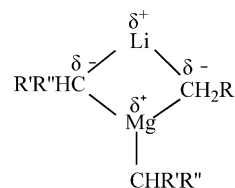


图 1 二烷基镁和烷基锂形成的“酯”络合物
Figure 1 Ate complex formation between dialkylmagnesium and alkyllithium

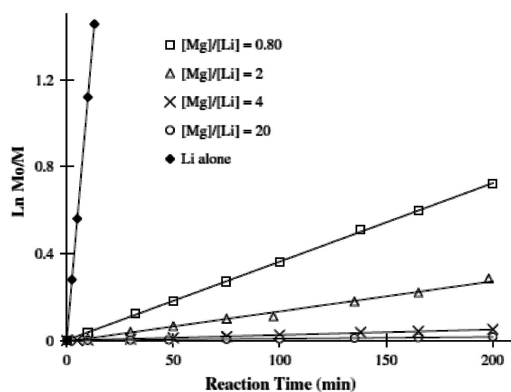


图 2 $[n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}] / [\text{PSLi}]$ 的比值对于苯乙烯聚合动力学的影响

($[\text{PSLi}] = 3 \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{苯乙烯}] = 0.3 \sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$; 环己烷, 50°C)

Figure 2 Influence of $[n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}] / [\text{PSLi}]$ ratios on styrene polymerization kinetics

($[\text{PSLi}] = 3 \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{styrene}] = 0.3 \sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$; cyclohexane, 50°C)

注: M_0 为初始单体浓度, mol/L ; M 为单体浓度, mol/L ; R_p 为聚合速率, $\text{mol/(L} \cdot \text{s)}$ 。

A b-initio 算法认为, 形成的 1:1 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}:\text{s-BuLi}$ 络合物 (如图 5 所示), 在 r 值高于 1 时, 高比例络合物通过烷基-镁键的络合而形成, 就像二烷基镁同相络合物的形成过程^[6]。但是, 在络合物的化学计量比高于 2:1 ($\text{Mg}:\text{Li}$) 时, 稳定能量显著降低。

烷基镁中的烷基基团性质对引发体系的效率起着关键作用^[4,9], 由图 6 中不同二烷基镁复合物存在下的苯乙烯聚合来说明, 聚合条件是 100°C 环己烷溶液, r 的范围大约是 1 到 10。由 ($n\text{-Bu}, n\text{-OctMg}$) / PSLi 体系引发 PS 链的数量接近于 Li 活性种数量。与 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 相反, ($s\text{-Bu}$)₂Mg 系统中, 不论 $[\text{Mg}] / [\text{Li}]$ 比值是多少, 一个 $s\text{-BuLi}$ 引发一个 PS 链, 而另一个链由二烷基镁分子引发。而当 r 值较低时每个二烷基镁引发链的数量接近于 2, 然后在 $r = 10$ 时降低到 1。

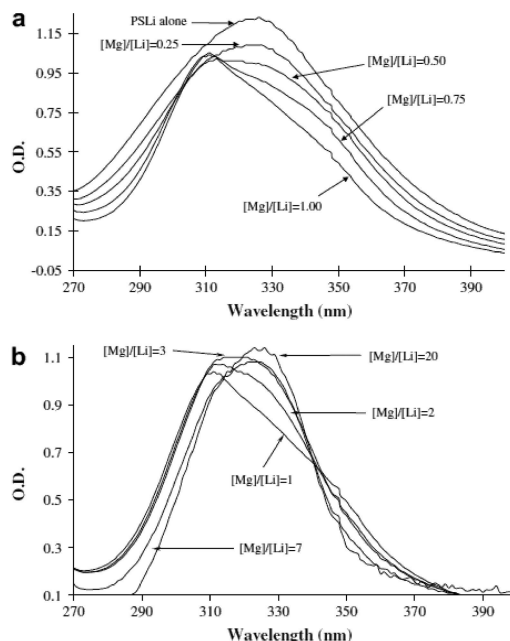


图3 随着 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ 数量的增加对 PS Li 的影响的紫外可见光谱图(环己烷, $T=25^\circ\text{C}$);

(a) $[\text{Mg}]/[\text{Li}] \leq 1$ (b) $[\text{Mg}]/[\text{Li}] \geq 1$

Figure 3 Influence of increasing amounts of $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ on the PS Li UV-visible spectrum(cyclohexane, $T=25^\circ\text{C}$); (a) $[\text{Mg}]/[\text{Li}] \leq 1$ (b) $[\text{Mg}]/[\text{Li}] \geq 1$

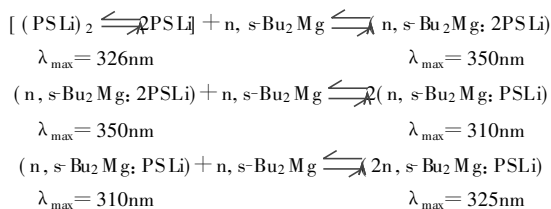


图4 不同化学计量比 $[n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}]/[\text{PSLi}]$ 络合物的形成

Figure 4 Formation of $[n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}]/[\text{PSLi}]$ complexes with different stoichiometry

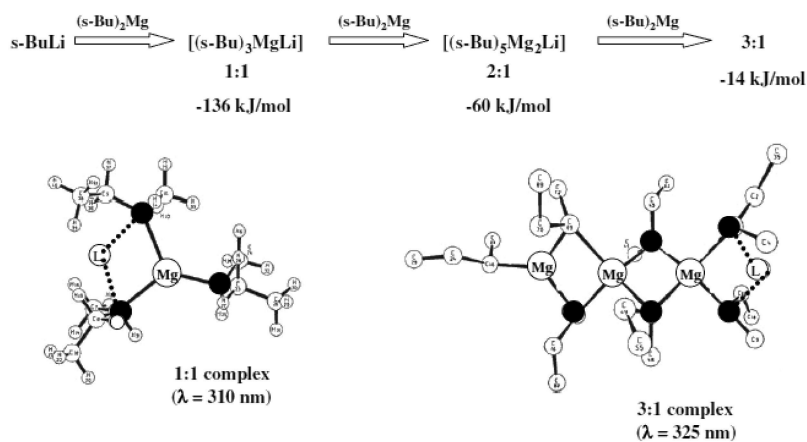


图5 仲丁基锂和烷基镁的同相络合物和杂相络合物的形成过程

Figure 5 The formation of $s\text{-BuLi}$ and $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}$ homocomplexes and heterocomplexes

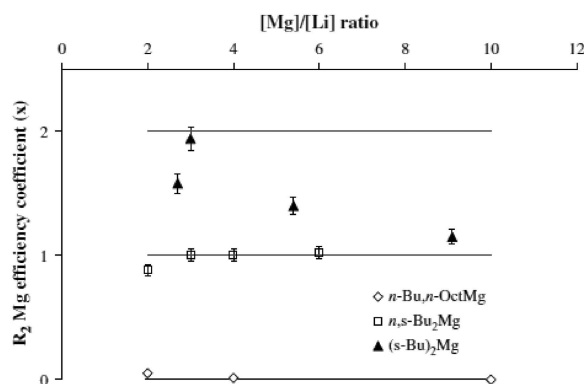


图 6 $[Mg]/[Li]$ 的比值对于二烷基镁体系的引发效率的影响 ($T = 100^\circ\text{C}$, 环己烷;

$$Mn(SEC) = [S]/([Li] + x[Mg])$$

Figure 6 Influence of $[Mg]/[Li]$ ratio on the efficiency factor of dialkylmagnesium (x)

($T = 100^\circ\text{C}$; cyclohexane; $Mn(SEC) = [S]/([Li] + x[Mg])$)

前人还研究了高温对苯乙烯聚合的影响^[6]。100 °C 环己烷溶液中, 单独使用二烷基镁仍然是非活性的, 聚苯乙烯分子量随单体的转化率呈线性增长可以证明通过 R_2Mg 和 $s\text{-BuLi}$ 的比例能够很好的控制聚合速率。这样聚合的分子量高达 150 000 g/mol 的聚苯乙烯, 如图 7 所示, 且分布也比较窄 (1.1—1.3)。[$n,s\text{-Bu}_2Mg$]:[$s\text{-PSLi}$] 的比值为 4, 温度为 100 °C 时, 表观增长速率常数是 RLi 单独引发聚合时的 1/600 倍。

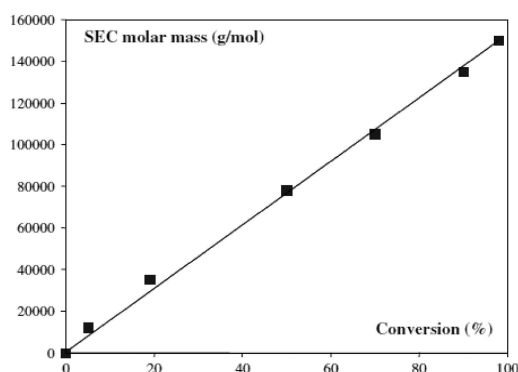


图 7 SEC 摩尔质量与 $n,s\text{-Bu}_2Mg/s\text{-PSLi}$ ($r = 5$)

引发苯乙烯聚合的转化率 (100 °C, 环己烷, [苯乙烯] = 3.6 mol/L⁻¹)

Figure 7 Evolution of SEC molar masses with conversion for styrene polymerization initiated by

$n,s\text{-Bu}_2Mg/s\text{-PSLi}$ ($r = 5$) at 100 °C in cyclohexane [styrene] = 3.6 mol/L⁻¹

反应活性降低的同时伴随着聚苯乙烯端基稳定性的降低, 发生失活反应^[6]。在 $PSLi$ 体系里, 活性端基的主要失活过程是生成了金属氢化物, 如图 8 步骤 I, 但是当 $MgR_2/PSLi$ 体系在 100 °C 时失活过程就变的非常缓慢, 并且聚苯乙烯基端基没有发生异构化, 如图 8 步骤 II。但是, 在 150 °C 的十氢化萘溶液中聚合完成的非常快, 发生了活性端基的异构化 (30 min 内), 现象就是聚合物溶液从黄色到红色最后变成棕色, 说明生成了有颜色的聚苯乙烯。由此证明高温二烷基镁/烷基锂的双金属引发体系引发苯乙烯阴离子聚合的局限性。研究丁二烯和异戊二烯的高温聚合也产生了很相似的现象和结果。 $n,s\text{-Bu}_2Mg/s\text{-PSLi}$ 体系引发丁二烯可控阻滞阴离子聚合过程中 ($r = 1 \sim 4$, 40 °C, 环己烷), 锂活性种和烷基镁各引发一个丁二烯 (PBut) 链^[7]。对 PBut 微观结构的测试结果显示, 聚丁二烯的 1,2 结构比例随着体系里镁衍生物比例的增长而增长^[7,8], 如图 9 所示。聚丁二烯的这个微观结构依赖于 r 值, 机理与单体插入到双金属络合物中的聚合机理一致, 而不是从杂相络合物中分离出“自由”PButLi 活性种的聚合机理。两种机理

能够解释随着 r 值变化微观结构的持续变化过程: (i) 烷基镁插入到由锂活性种和几个烷基镁分子络合的络合物中, 而完成异构化(见图 10); 或者是 (ii) 在两个不同金属活性种聚合物的配体交换过程中, 聚丁二烯的微观结构完成了由 1,4 结构到 1,2 结构的异构化(见图 11)。

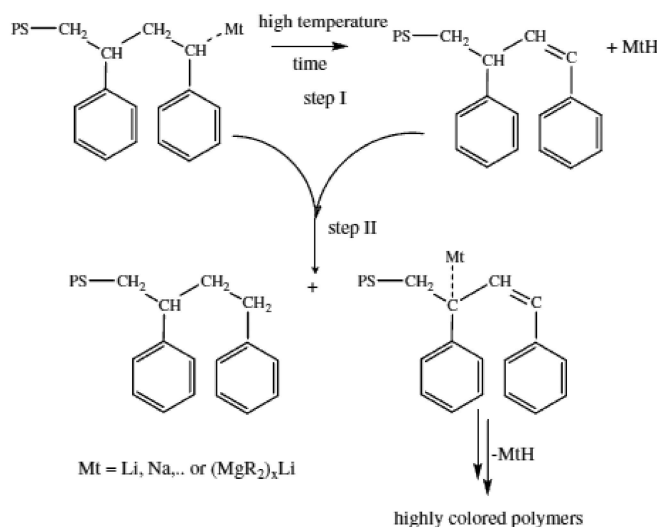


图 8 聚苯乙烯基锂体系里金属氢化物的产生是活性端基的主要失活过程(I); 100℃时失活过程非常缓慢, 并且聚苯乙烯端基没有发生异构化(II)

Figure 8 The spontaneous deactivation of living ends by metal hydride abstraction, which is the main deactivation process in PSLi systems(step I); at 100℃, the process is extremely slow, moreover, isomerization of the polystyryl terminus(step II)

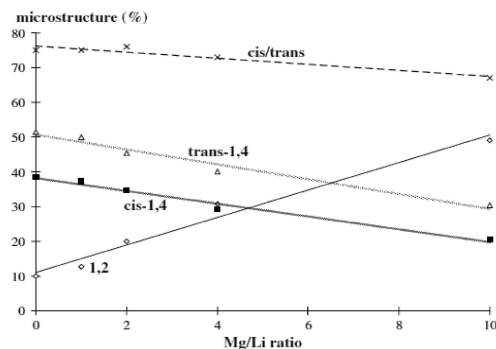


图 9 由 $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}/s\text{-PSLi}$ 引发的 $[\text{Mg}]/[\text{Li}]$ 的比值对于聚丁二烯合成的微结构的影响, $T=40^\circ\text{C}$, 甲苯

Figure 9 Influence of $[\text{Mg}]/[\text{Li}]$ ratio on the microstructure of polybutadiene synthesized by $n, s\text{-Bu}_2\text{Mg}/s\text{-butyl Li}$, $T=40^\circ\text{C}$, toluene

综上所述, 在烃介质中烷基锂为引发剂的苯乙烯或丁二烯阴离子聚合过程中, 二烷基镁为添加剂能够大大降低活性物种的反应活性, 同时提高它们的稳定性^[6]。因此, 苯乙烯和丁二烯的高温阴离子聚合得到很好的活性控制。引发系统里烷基基团的性质决定了引发的聚合物链数量, 二级烷基能够引发更多的聚合物链, 从而降低了昂贵的二烷基镁衍生物为添加剂的成本。

1.2 B(Zn)/Li 阻滞引发体系

三烷基硼 (R_3B) 和二烷基锌 (R_2Zn) 的衍生物在非极性溶剂里也易于形成聚集体^[9]。虽然在烃类溶剂中 R_3B 是以单体形式存在的, 但是其氢化物 (R_2BH) 通过分子间的硼-氢键以二聚体的形式存在, 它们与烷基金属衍生物也能形成杂相络合物^[10, 11]。硼衍生物中的配体也可以是其它的杂原子, 例如烷氧基硼

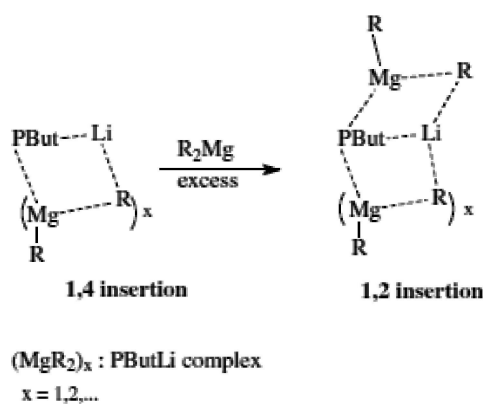


图 10 烷基镁插入到由锂活性种和几个烷基镁分子络合的物种中完成异构化

Figure 10 Insertion into different types of heterocomplexes in which lithium is complexed by several alkylmagnesium molecules

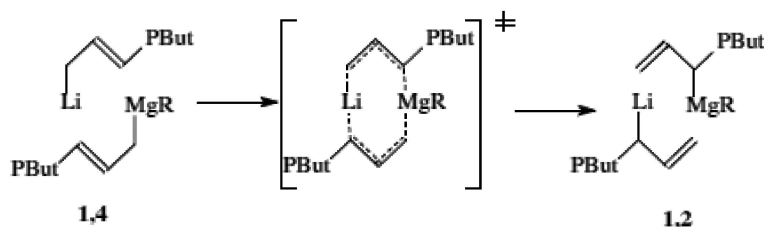


图 11 在两个不同金属活性种聚合物的配体交换过程中完成由 1, 4 结构到 1, 2 结构的异构化

Figure 11 Isomerization of 1, 4 units into 1, 2 during ligands exchange between polymer chains carried by two distinct metallic species

烷, 通过形成杂相络合物与其他的烷基金属化合物完成交换配体, 进而发生金属转移反应, 从而生成与金属醇酯络合的三烷基硼物种^[12]。

对于 $\text{Et}_3\text{B}/\text{PSLi}$ 体系, $[\text{B}]/[\text{Li}]$ 远远大于 1 时增长速率 ($k_{\text{Papp}} = 1/60 k_{\text{Papp}}(\text{PSLi})$, $r=4$, 100°C) 显著降低^[13]。烷氧基硼同样也能降低速率, 例如在 $[\text{B}]/[\text{Li}] = 0.4$ 时的二氧硼杂环类。如图 12a 所示, 在 PSLi 和硼的烷氧基基团间首先发生金属置换反应, 产生的休眠链有锂的烷氧基化合物和单一的聚苯乙烯基硼以及二聚苯乙烯基硼。“酯”络合物中的聚苯乙烯基硼和一部分 PSLi 间通过快速可逆交换实现再活化, 从而引发链增长, 如图 12b 所示。

前人研究了由烷基锂引发, 添加二烷基锌衍生物对苯乙烯聚合的影响。烷基锌衍生物对 PSLi 反应活性的影响相对于铝衍生物来说受到更大的限制, 但是增加 $[\text{Zn}]/[\text{Li}]$ 比值仍然能够降低聚合速率。30 $^\circ\text{C}$ 的苯溶液中, 在比例等于 10 时反应完全被阻止。形成 1:1 的杂相络合物也能够解释这个现象, 但其平衡常数较低。

但是, Hsieh 用 $\text{Et}_2\text{Zn}/t\text{-BuLi}$ 作为引发体系, $[\text{Zn}]/[\text{Li}]$ 比较低时证明了一个相反的影响^[14]。苯乙烯聚合速率的增加依赖于加入的少量二乙基锌, 这是由于它对于二聚锂活性种的分解作用而导致的, 这个现象也由 PSLi 溶液黏度的降低而证实。

Waack 和 Doran 研究了 THF 溶液里且存在锌衍生物的条件下, 二苯基己基锂 (DPHLi) 的紫外可见光谱和氢核磁共振谱图^[15, 16]。随 R_2Zn 量的增加观察到了 DPHLi ($\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$) 的信号降低, 比值等于 15.5 时, 在低于 400nm 处观察到了 R_2Zn : DPHLi 产生的新信号。这个蓝移转变归因于 C—Li 键共价特征的增强, 但同时也导致反应活性降低。核磁可以定量分析络合和没有络合 DPHLi 的电子密度, 从而显示出锂和锌的衍生物之间快速烷基交换。

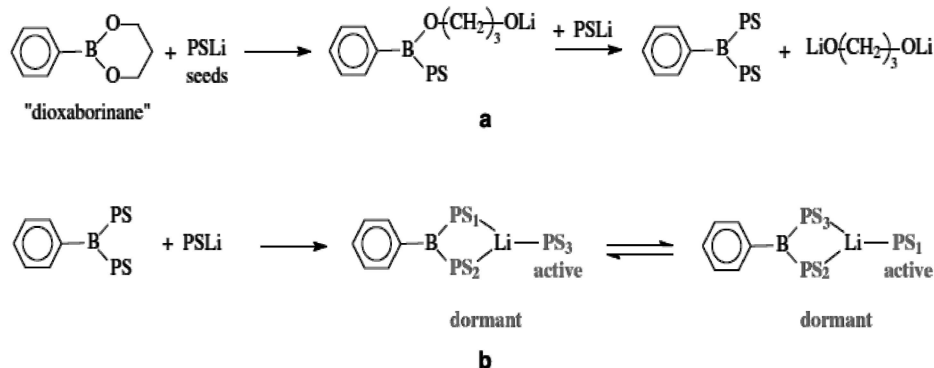


图 12 聚苯乙烯基锂与烷氧基硼的络合过程

Figure 12 The process of coordination of PSLi onto alkoxyborane derivatives

1.3 Al/Li 阻滞引发体系

由烷基锂作为引发剂的混合引发体系引发苯乙烯和双烯阴离子聚合,虽然有很明显的阻滞作用,但同时它最大的缺点是大部分金属烷基复合物(MgR_2 、 ZnR_2)要求在高温和高单体浓度条件下聚合。与镁相反的是,三烷基铝衍生物大部分作为助催化剂用于工业上的 Ziegler-Natta 烯烃聚合,它们能够与金属烷基衍生物形成类似“酯”结构的络合物,从而作为高温下可控苯乙烯和双烯阴离子聚合的优选助催化剂。

很多三烷基铝类锂衍生物的络合已经用于极性单体比如(金属)丙烯酸酯和乙烯基吡啶等的阴离子聚合。络合物的形成提高了活性链的稳定性且降低了副反应的发生^[17]。在烃类溶剂中它们缔合成二聚体,三聚体或四聚体,但是添加一种有机金属衍生物(RLi 、 RN a. . .)后形成了混合络合物,同镁衍生物中的讨论情况类似。

Welch 首先对苯乙烯阴离子聚合中使用 $\text{R}_3\text{Al-RLi}$ 混合物为引发剂体系做了研究^[18]。添加像三异丁基铝这样的路易斯酸以后能够大幅度的降低聚合速率,直到 $[\text{Al}]/[\text{Li}] = 1$ 时反应活性完全消失。非活性 1:1 络合物与没有络合的物质形成的平衡可以解释活性烷基锂浓度的降低这一现象。这也符合 AlLiR_4 (和 NaAlR_4) 络合物在烃类介质中引发苯乙烯和双烯阴离子聚合是非活性的这一事实^[18]。

Waack 和 Doran^[19] 以及后来的 Welck 通过紫外可见光谱研究了三烷基铝与二苯基己基锂 (DPH Li) 络合的系统。络合物中 DPH Li 谱带的蓝移归因于 C-Li 键中电子的参与形成了低能量的新配价键。

Ab-initio 算法也证实了混合络合物选择性的形成过程,如图 13 所示。在 $r = [\text{Al}]/[\text{Li}] = 0.5$ 时,形成了稳定能量大约是一 1100 kJ/mol 的 $\text{Al:Li} (1:2)$ 络合物。在 $[\text{Al}]/[\text{Li}]$ 比值比较高时, $r > 0.5$ 时选择性的形成了 1:1 络合物。只要 r 没有达到 1,从 1:2 到 1:1 络合物的转变放出较低的稳定能量(一 160 kJ/mol),表明两种物种同时存在^[20]。

PSLi 活性种里添加烷基或烷氧基的烷基铝后, $r = [\text{Al}]/[\text{Li}] < 1$ 比较低时就能大幅度降低反应活性,而在 $r = 1$ 时聚合反应活性完全消失^[21, 22]。如表 1 所示, 100 °C 环己烷中的 $\text{Et}_3\text{Al:PSLi}$ 体系,在 $r = 0.9$ 时与 PSLi 单独引发聚合相比表观聚合速率常数 k_{Papp} 降低了 100 倍。且其分子量和分子量分布与烷基锂单独引发聚合的理论计算值相吻合,这些结果都与苯乙烯聚合过程中形成的非活性 1:1 络合物相一致,然而在比值小于 1 时,可以通过 1:2 (Al:Li) 络合物的相对浓度来控制反应活性。与二烷基镁相反,烷基镁系统在 r 值较高甚至是 20 时,系统仍然为活性阻滞聚合,而三烷基铝系统必须在 r 值小于 1 时反应才具有活性。另一个重要的不同点是三烷基铝不引发新的 PS 链,PS 链的数量由锂的总量所决定以及络合在 2:1 或 1:1 络合物中的锂。其原因是铝衍生物的金属-烷基键的能量比镁衍生物的能量高。与 Arest-Yakubovich^[23] 的研究结果一致,提出 PSLi 与三烷基铝衍生物的络合方式有两种不同的模式为 s_1 和 s_2 ,如图 14 所示。1:1 络合物中 PSLi 的 s_1 位点是非活性的,而 1:2 络合物中的 s_2 位点是活性的。1:1 和 1:2 络合物中的快速交换过程表明在 s_1 和 s_2 位点内部存在着快速的内部转化过程,由此可以解释一个初始 Li 引发剂引发一个 PSLi 链这一现象。

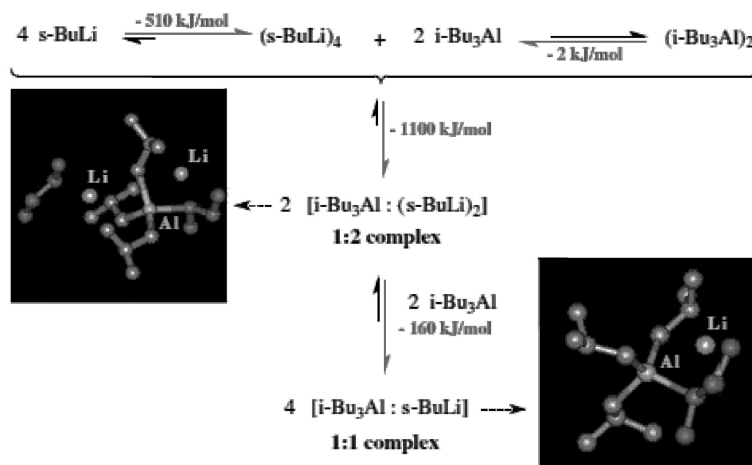


图 13 仲丁基锂和三异丁基铝的同相络合物和杂相络合物的形成过程

Figure 13 The formation of *s*-BuLi and *i*-Bu₃Al homocomplexes and heterocomplexes表 1 [Al]/[Li] 不同时环己烷溶液中 Et₃Al/PSLi 体系引发苯乙烯聚合Table 1 Styrene polymerization initiated by Et₃Al/PSLi system in cyclohexane at various [Al]/[Li] ratios

[Et ₃ Al]/[PSLi]	<i>T</i> /°C	[PSLi] (mol · L ⁻¹ × 10 ³)	Rp/[S] (min ⁻¹ × 10 ³)	<i>k</i> _{p,app} (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	<i>M</i> _n (th) [Li] b (g mol ⁻¹)	<i>M</i> _n SEC (g mol ⁻¹)	I _p
0	25	3.1	20	6.5	24000	23100	1.09
	50	6.2	130	21	10200	10900	1.05
	100	—	—	370 ^c	—	—	—
0.85	100	4.9	100	20.5	14000	17000	1.16
0.90	100	6.2	24	3.87	7500	7300	1.09
1	100	7.4	0	0	—	—	—

注: $K_{p,app} = (R_p/[S])/[PSLi]$; M_n 是由每个 Li 引发一个 PS 链计算的, ($M_n(th) = M_nPS_{seeds} + ([S]_0/[Li]_0) \times M_0 \times \text{屈服强度}$); $K_{p,app}$ 由阿伦尼乌斯定律推导 ($E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 1.83 \times 10^8$).

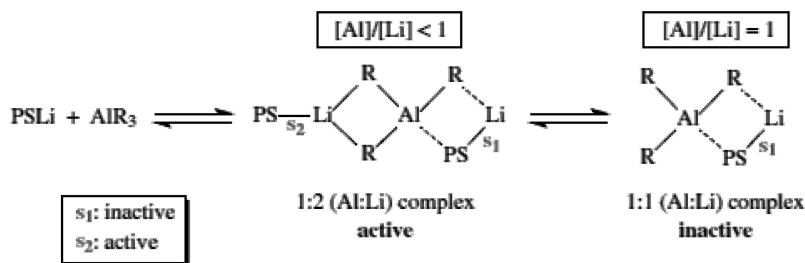


图 14 聚苯乙烯基锂与三烷基铝衍生物的两种不同络合方式

Figure 14 Two different modes of coordination of PSLi onto trialkylaluminum derivatives

少量有机铝作为阻滞苯乙烯聚合中的添加剂,从成本方面考虑有很多优点,三烷基铝复合物比镁衍生物便宜很多。然而,合适的反应活性范围很窄为 $0.75 < r < 0.95$, 并且对于工业上的聚合再生性是不确定的。由于二烷基铝的醇酯类在 r 值高于 1 的很大范围内有相似的阻滞作用^[23], 因此研究了其作为 Li 添加剂的情况。聚苯乙烯基锂和二乙基铝的叔丁氧基之间形成一种杂相络合物,伴随着 PSLi 吸收谱带从 326nm 到 260nm 的转变过程,如图 15 所示。 r 值大于 3 时,PSLi 谱带基本上消失,然而在 100 °C 环己烷中 r 从 1.1 到 5 有一个显著的阻滞作用常数,如表 2 所示。

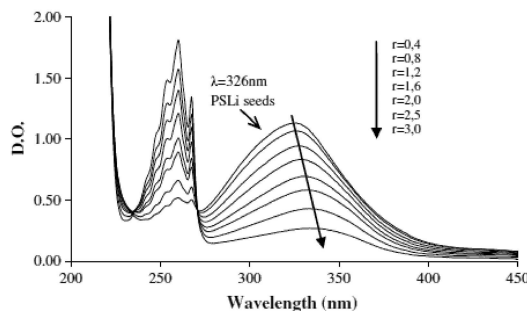


图 15 随着 PSLi 中添加的 $\text{Et}_2\text{AlOEt-Bu}$ 的量的增加, PSLi 紫外可见光谱的变化 (20°C , 环己烷, $r = [\text{Al}]/[\text{Li}]$)

Figure 15 Influence of increasing amounts of $\text{Et}_2\text{AlOEt-Bu}$ addition on the PSLi UV-visible spectrum (20°C , cyclohexane, $r = [\text{Al}]/[\text{Li}]$)

表 2 $[\text{Al}]/[\text{Li}]$ 不同时 $\text{Et}_2\text{AlOEt/PSLi}$ 体系引发苯乙烯聚合 (环己烷, $T = 100^\circ\text{C}$)

Table 2 Styrene polymerization initiated by $\text{Et}_2\text{AlOEt/PSLi}$ systems for various $[\text{Al}]/[\text{Li}]$ ratios (cyclohexane, $T = 100^\circ\text{C}$)

$[\text{Et}_2\text{AlOEt}]/[\text{PSLi}]$	$[\text{PSLi}]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^3$)	$R_p/[\text{S}]$ ($\text{min}^{-1} \times 10^3$)	$k_{p,app}^a$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$M_n(\text{th})$ [$\text{Li}]_0/[\text{Li}]_0 \times M_0 \times$ 屈服强度]	$M_n\text{SEC}$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	I_p
0	—	—	370 ^c	—	—	—
0.9	6.5	0.21	33	8000	9300	1.16
1.1	6.4	0.009	1.4	6700	7500	1.09
2.0	5.9	0.005	0.9	5500	5900	1.07
3.0	3.7	0.003	0.7	5400	5600	1.03
5.0	5.4	0.0025	0.5	3600	2600	1.03

注: $K_{p,app} = (R_p/[\text{S}])/[\text{PSLi}]$; M_n 是由每个 Li 引发一个 PS 链计算的, ($M_n(\text{th}) = M_n\text{PSseeds} + ([\text{S}]_0/[\text{Li}]_0) \times M_0 \times$ 屈服强度; $K_{p,app}$ 由阿伦尼乌斯定律推导 ($E_a = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1.83 \times 10^8$)

PSLi 的阻滞阴离子聚合中, 二异丁基氢化铝 ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$) 作为添加剂, 理论计算的聚合物分子量是实验所得的 2 倍, 表明 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 引发了新的 PS 增长链^[22]。MALDI-TOF 分析也清楚的表明有两种系列的 PS 增长链, 一种由 $s\text{-BuLi}$ 的丁基基团所终止, 第二个是由 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 的 $\alpha\text{-H}$ 终止, 如图 16 所示。

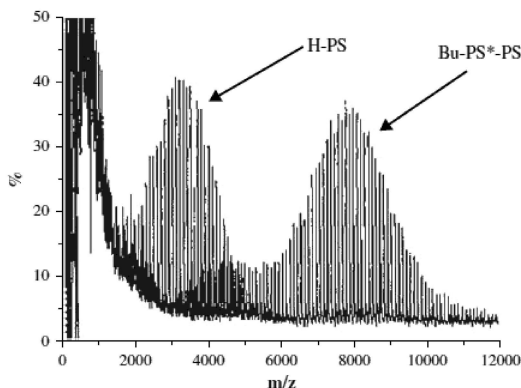


图 16 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}; \text{PS}^*\text{Li}$ 引发的聚苯乙烯 MALDI-TOF 光谱 ($r = 0.75$) ($^*\text{Bu-PSLi}$ 活性种)

Figure 16 MALDI-TOF spectrum of polystyrene initiated by $i\text{-Bu}_2\text{AlH}; \text{PS}^*\text{Li}$ ($r = 0.75$) ($^*\text{Bu-PSLi}$ seeds)

双烯单体可以使用类似于 $i\text{-Bu}_3\text{Al}; \text{P}(\text{Bu})_2\text{Li}$ 的引发系统来聚合, 表观增长速率常数与 $[\text{Al}]/[\text{Li}]$ 比值直接相关。聚二烯烃的微观结构与非极性溶剂中锂引发的聚丁二烯 1,4 结构含量非常接近, 为

90%^[8,24]。这个与以镁衍生物为添加剂不同的现象,可以由形成的络合物结构来解释,尤其是在双烯阻滞聚合中 $[M_t]/[Li]$ 比值($M_t=M_g$ 或 Al)不同时。 $[M_g]/[Li]<1$ 时,与典型的 $R_3Al/PBuLi$ 引发系统一致,丁二烯中的 1,4 单元的结构含量与 $PBuLi$ 系统保持接近。这很可能是由于在 R_3Al 与 $PBuLi$ 之间没有链交换,然而在锂和镁衍生物这一引发系统中增长链转移过程中可能发生 1,4 结构向 1,2 结构的异构化,如图 8 所示。

1.4 Al/Na 阻滞引发体系

Arest-Yakubovich 等研究了烷基钠和有机铝复合物作为引发剂在烃类介质中聚合丁二烯过程,最后达到了完全转化。这主要是由于高分子量聚丁二烯转移反应的明显降低^[25-28]。聚丁二烯的聚合速率随 $[Al]/[Na]$ 比值的增加而增加,当达到一个最大值后紧接着下降直至完全消失。这是由于随三烷基铝浓度的增加一种非活性混合络合物的定量形成而导致^[23]。Kessler 认为是 NaR 和 AlR_3 的络合生成非活性的 $Na^+[AlR_4]^-$ 络合物,从而使所有的 R 基团都连到了具有负电性的四配体上,铝原子和钠阳离子孤立开来^[27,29]。为了得到活性钠系统,就必须保持络合物中的一个 R 基团和钠为键合状态,例如通过络合有机钠中的三烷基铝来控制一个芳香取代基,使其产生一个离域负碳离子^[26,27]。

由于 $Bu_2AlH/s-BuLi$ 引发系统可以得到类似的数据甚至是更高的引发效率,因此让我们想到使用烷基金属氢化物(Li, Na, K)来代替烷基锂^[6]。这些烷基金属氢化物不仅适合这个引发系统,而且价格比烷基锂更便宜,经常在有机合成中作为还原剂使用。但是,由于它们在大部分有机溶剂中不稳定,所以至今为止在聚合中的应用非常有限。因此金属氢化物引发乙烯基单体的阴离子聚合的文献报道较少。Williams 简略地研究了 25 °C 环己烷溶液中由氢化钠(NaH)引发的苯乙烯聚合,得出了很低的引发效率^[31],并且即使延长聚合时间,单体也不能完全转化。Needles 报道了在二甲基亚砷中 NaH 引发苯乙烯的聚合,生成了分子量很低的油类物质^[32]。这个现象解释为在聚合过程中, NaH 进攻 DMSO 导致在苯乙烯中产生二甲亚砷阴离子,进而发生了快速的链转移和链终止。

向烃类介质中添加三烷基铝(Et_3Al 或 $i-Bu_3Al$),可以显著改善 LiH, NaH, KH 的溶解性。例如, $[R_3Al]/[MtH]=1$ 时, NaH 在甲苯中(2h, 50 °C)有很好的溶解性, KH 在环己烷中(2h, 20 °C)有很好的溶解性,这是因为形成了 $R_3Al:MtH(1:1)$ 双金属络合物的原因。相反,相似条件下,在 80 °C 溶剂中不添加三烷基铝时即使经过很长时间 LiH 仍然有一部分不溶解^[9]。

与 $R_3Al:RLi$ 引发系统相似,在 $0.8<[Al]/[Na]<1$ 时, $R_3Al:NaH$ 系统对于苯乙烯阴离子聚合是一个很活泼的引发体系,如表 3 所示,但是 $[Al]/[Na]$ 大于或等于 1 时引发剂也是非活性的^[33,34]。但是如果加入四氢呋喃(THF)作为第二添加剂比值上限就会变化。在这种情况下,可以通过调节 r 以及 THF 量控制反应活性。MALDI-TOF 分析表明,生成的所有聚苯乙烯链中都有与起始氢化物相一致的 H 端基,而没有与起始金属-烷基键相一致的聚苯乙烯链^[35]。

表 3 100 °C 的甲苯溶液中 $i-Bu_3Al/NaH$ 系统引发苯乙烯聚合($[S]=0.5M$, 转化率=100%, 时间=8h)

Table 3 Polymerization of styrene at 100 °C in toluene with $i-Bu_3Al/NaH$ system ($[S]=0.5M$, conversion=100%, time=8 h)

$[i-Bu_3Al]/[NaH]$	$10^3[NaH]$ (mol · L ⁻¹)	$k_{p,app}^a$ (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	$M_n(th)$ [Na] b (gmol ⁻¹)	M_nSEC (gmol ⁻¹)	I_p
0	5.1	—	9600	c	—
0.5	5.2	nd	2600	8900	2.6
0.8	5.2	0.8	8600	9300	1.2
0.9	5.4	0.4	2800	3000	1.2
0.95	2.2	0.2	80000	104000	1.2
1.0	5.7	0	—	—	—
1.2	5.6	0	—	—	—

注: $K_{p,app}=(R_p/[S])/[NaH]$; M_n 是有每个 Na 引发一个 PS 链计算的; 转化率低并且呈多峰分布。

在 100 °C 条件下苯乙烯的大批量生产中,聚苯乙烯分子量随转化率几乎是线性增长,且具有窄分布,

但同时存在一小部分($< 10\%$)较高分子量聚合物由自由基聚合产生^[33]。

一些铝衍生物引发系统也能引发丁二烯和异戊二烯聚合,只是聚合速率非常缓慢。但是加入金属烷氧基化合物作为第三组分后,在高温时显著地提高了聚合速率^[35]。与异戊二烯聚合相反的是,丁二烯单体有更大的优势,80℃环己烷溶液中由 $\text{KH}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 系统引发,且有 0.2~1 的 4-氟苯基三氟硼酸钾时可以制备可控分子量和相对较高的 1,4 结构含量(70%)的聚丁二烯。

以上情况都表明,合适的铝衍生物和烷基金属氢化物可以很好地控制高温条件下苯乙烯和丁二烯阴离子聚合。苯乙烯聚合过程中, Al/Na 比值不同时形成的不同络合物的性质和比例的作用如图 17 所示,最佳反应范围是 $0.8 < r < 1$, 此时 1:2 和 1:1 $[\text{R}_3\text{Al}]/[\text{NaH}]$ 络合物都存在。此时在两种络合物之间通过配体的快速交换形成动态平衡,此时 1:1 络合物是非活性的,但也可以解释在这样的条件下聚合物链是由 NaH 分子引发的^[6]。其阻滞机理已经在图 14 中说明,在 $[\text{Al}]/[\text{Na}]$ 为 1:2 的络合物中存在两种结构的钠原子 s_1 和 s_2 , 而 $[\text{Al}]/[\text{Na}]$ 为 1:1 的络合物中只存在 s_1 一种结构^[6], 如图 18 所示。结果表明,苯乙烯的增长点只发生在 1:2 络合物中的 s_2 位置,而 1:1 和 1:2 络合物中的 s_1 位置是非活性点。但是通过 1:2 络合物分子内配体重排或者是 1:1 和 1:2 络合物内的互换反应, s_1 结构能够转变为 s_2 结构,从而成为活性增长点,这样就能使所有的 NaH 引发 PS 链增长。

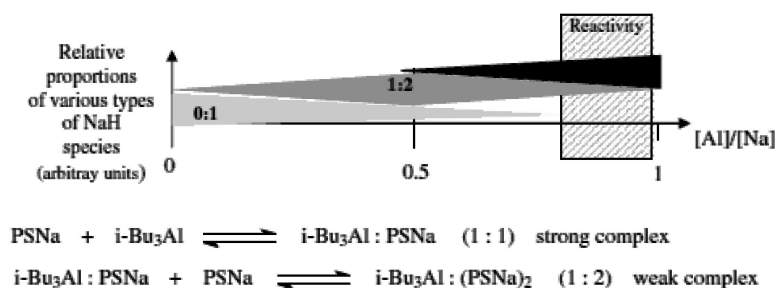


图 17 Al/Na 比值不同时形成的不同络合物的性质和比例的作用

Figure 17 The nature and proportion of the different complexes formed as a function of the Al/Na ratio

2 结束语

BASF 公司使用活性阴离子聚合技术生产苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物已经 20 多年了, 产品有 Styrolux[®] 以及最新的 Styroflex[®]。但是由于阴离子聚合的反应速率很高, 反应条件限制很多, 与商业上应用的自由基过程的条件不同, 因此不能用于通用聚苯乙烯(GPPS)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)产品生产。商业上应用阴离子聚合成功生产聚苯乙烯(A-PS)的关键问题是降低活性种的反应活性, 进而能够大批量生产。为了达到这个目的, 在与自由基聚合相似的条件使苯乙烯聚合的转化率达到 100%, 出现了阻滞阴离子聚合(RAP)。在阴离子引发系统(BuLi)的基础上, 为了降低引发剂的成本, 研究发现了 NaH 和 R_3Al 复合引发系统能够在较大温度和浓度范围内甚至是在批量生产条件下, 控制反应活性。现在, BASF 公司已经成功研制出连续阻滞阴离子聚合生产 HIPS 产品(A-HIPS: Anionic High Impact Polystyrene)工艺, 已建成中试装置(200t/年), 并且已研制出性能与自由基聚合的产品相似的 A-HIPS 注塑和挤塑级别, 产品中无残留苯乙烯和很低含量的低聚物苯乙烯。

目前, 阻滞阴离子聚合主要应用于高抗冲聚苯乙烯的生产, 但仅限于以丁基锂为引发剂、烷基金属化合物为阻滞剂合成线形高抗冲聚苯乙烯树脂, 而星形聚合物因其具有更佳的物理机械性能、优异的流变加工性能等特质越来越受到人们的重视, 但星形高抗冲聚苯乙烯树脂的合成始终是高分子科学的一个难题, 其合成方法尚有诸多科学问题有待进一步深入系统的研究。阻滞阴离子聚合活性可控的优势也可应用于生产高分子量及窄分布的其它苯乙烯系增韧树脂, 例如苯乙烯-丁二烯共聚物-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物以及苯乙烯-丁二烯-异戊二烯三元共聚物等。阻滞阴离子聚合打开了生产更具创新性产

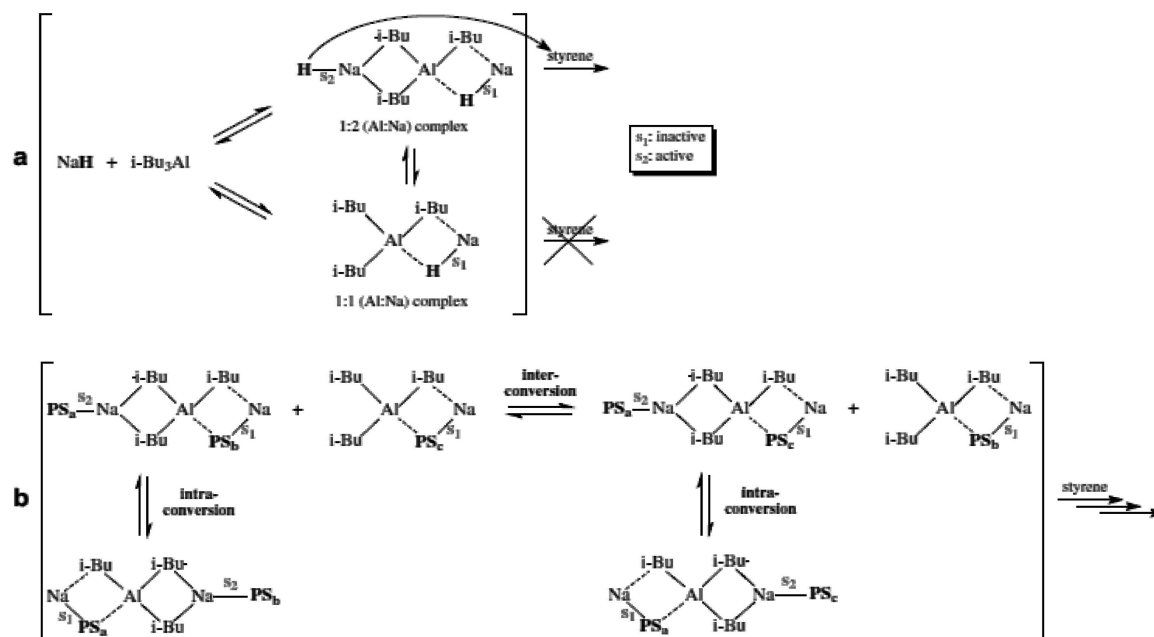


图 18 氢化钠与三烷基铝衍生物的不同络合方式

Figure 18 Two different modes of coordination of NaH onto trialkylaluminum derivatives

品的大门,使其具有更广泛的发展空间。

参考文献:

- [1] Hsieh H L, Wang I W. *Macromolecules*, 1986, 19: 299.
- [2] Liu M, Kamiensky C, Morton M, Fetters L J. *J Macromol Sci Chem*, 1986, A23: 1387.
- [3] Desbois P, Fontanille M, Deffieux A, Warzelhan V. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 621.
- [4] Menoret S, Carlotti S, Fontanille M, Deffieux A, Desbois P, Schade C. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3219.
- [5] Menoret S, Carlotti S, Desbois P, Schade C, Fontanille M, Deffieux A. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)*, 2000, 41: 1386.
- [6] Stephane C, Philippe D, Volker W, Alain D. *Polymer*, 2009, 50: 3057.
- [7] Carlotti S, Menoret S, Babanova A, Desbois P, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 656.
- [8] Deffieux A, Shcheglova L, Babanova A, Marechal J M, Carlotti S. *Macromol Symp*, 2004, 215: 17.
- [9] Elschenbroich C, Salzer A. *Organometallics, a concise introduction*. 2nd revised ed. Weinheim: VCH; 1992, 362~369.
- [10] Toppet S, Slinckx G, Smets G. *J Organomet Chem*, 1967, 9: 205.
- [11] Mehrotra RC, Arora M. *Indian J Chem*, 1969, 7: 399.
- [12] Smith K. *Chem Soc Rev*, 1974, 4: 443.
- [13] Deffieux A, Menoret S, Carlotti S, Fontanille M, Desbois P, Schade C. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 862.
- [14] Liu M, Kamiensky C, Morton M, Fetters LJ. *J Macromol Sci Chem*, 1986, A23: 1387.
- [15] Waack R, Doran MA. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 4042.
- [16] Waack R, Doran MA. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 2861.
- [17] Tabuchi M, Kawachi T, Kitayama T, Hatada K. *Polymer*, 2002, 43: 7185.
- [18] Welch FJ. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 6000.
- [19] Waack R, Doran MA. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 4462.
- [20] Desbois P, Warzelhan V, Niessner N, Deffieux A, Carlotti S. *Macromol Symp*, 2006, 240: 194.
- [21] Menoret S, Fontanille M, Desbois P, Deffieux A. *Polymer*, 2002, 43: 7077.
- [22] Carlotti S, Menoret S, Babanova A, Desbois P, Deffieux A. *Polymer*, 2005, 46: 6836.
- [23] Arest-Yakubovich AA. *Chem Rev*, 1994, 19(4): 1.
- [24] Carlotti S, Menoret S, Babanova A, Desbois P, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 656.

- [25] Basova R V, Nakhmanovich B I, Kristal'nyi E V, Arest-Yakubovich A A. Dokl Akad Nauk USSR, 1981, 258: 884.
- [26] Basova R V, Nakhmanovich B I, Kristal'nyi E V, Arest-Yakubovich A A. Polym Sci USSR, 1982, 24(7): 1742.
- [27] Basova R V, Gravilenko B V, Kristal'nyi E V, Arest-Yakubovich A A. Polym Sci U S S R, 1986, 28: 42.
- [28] Basova R V, Anosov V I, Arest-Yakubovich A A. Vysokomol Soedin Ser A, 1985, 27: 2428.
- [29] Alpatova N M, Gavrilenko V V, Kessler Y M. Kompleksy Metalloorganicheskikh, Gidridnykh I Galoidnykh Soedinenii Aluminia. Moscow: Nauka, 1970, 14: 95.
- [30] Baidakova Z M, Moskalenko L N, Arest-Yakubovich A A. Vysokomol Soedin Ser A, 1974, 16: 2267.
- [31] Williams J L R, Laakso T M, Dulmage W J. J Organomet Chem, 1957, 23: 638.
- [32] Needles H L. J Polym Sci Part A-1 Polym Chem, 1969, 7: 1437.
- [33] Carlotti S, Menoret S, Desbois P, Niessner N, Warzelhan V, Deffieux A. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 905.
- [34] Labbe A, Carlotti S, Shcheglova L, Desbois P, Deffieux A. Polymer, 2007, 48: 4322.
- [35] Carlotti S, Menoret S, Babanova A, Desbois P, Deffieux A. Polymer, 2006, 47: 3734.

Progress in Research of Retarded Anionic Polymerization

ZHANG Yue-yuan, LI Yang^{*}, WANG Yan-shai, WANG Yu-rong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Science and Engineering,
Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological
Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: This paper reviewed the development of retarded anionic polymerization in the last decade, discussing the several generations of retarded anionic initiating systems of retarded mechanism, as well as in the anionic polymerization of styrene copolymer productions in the application. In addition, the application of retarded anionic polymerization technique for manufacturing high impact polystyrene of Germany BASF Company was also described briefly, the advantages of retarded anionic polymerization of reactivity controlled lead it to a broader space for development.

Key words: Retarded anionic polymerization; Retarded mechanism; High impact polystyrene; Resin