

·综述·

活性阳离子聚合制备遥爪聚异丁烯的研究进展

宋国通 丁伟 金玉顺 刘若凡 伍一波*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: 遥爪聚异丁烯 (telechelic polyisobutylene, TPIB) 是一类含有反应性端基的重要高分子材料, 可作为润滑油、燃料添加剂、密封剂、涂料而直接使用, 也可作为反应性原料与带有其他活性基团的原料反应制备功能性高分子材料。正是基于含链端反应性基团的特性, TPIB 在功能性高分子材料的合成与应用中占据重要地位。本文综述了近年来国内外 TPIB 制备方法的研究进展, 重点介绍了以在活性阳离子聚合过程中引入具有特定官能的引发剂和终止剂为代表的直接法, 以及以聚合后改性为代表的间接法, 并对以上2种合成策略进行了对比分析, 总结了基于阳离子聚合制备 TPIB 所面临的关键难题, 最后对 TPIB 未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 遥爪聚合物; 聚异丁烯; 阳离子聚合; 合成方法

Research Progress on the Preparation of Telechelic Polyisobutylene by Active Cationic Polymerization

SONG Guo-tong, DING Wei, JIN Yu-shun, LIU Ruo-fan, WU Yi-bo*

(College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Special Elastic Composite Materials, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Telechelic polyisobutylene (TPIB) is a significant class of high molecular weight materials characterized by reactive terminal groups, which can be utilized directly as lubricants, fuel additives, sealants, and coatings, or serve as reactive precursors for the synthesis of functional polymers through reactions with other raw materials containing active functional groups. Owing to its unique property of possessing chain-end reactive functionalities, TPIB play a pivotal role in the synthesis and application of functional polymers. In this review, recent advancements in TPIB preparation both domestically and internationally were elucidated, with emphasis on direct methods that involve the incorporation of specific functional groups into initiators and terminators during active cationic polymerization, alongside indirect methods exemplified by post-polymerization modifications. A comparative analysis of these two synthetic strategies is presented, and the key challenges encountered in TPIB production via cationic polymerization are highlighted. Finally, prospective trends for future developments in TPIB are discussed.

Keywords: Telechelic polymer; Polyisobutylene; Cationic polymerization; Synthetic methods

引用: 宋国通, 丁伟, 金玉顺, 刘若凡, 伍一波. 活性阳离子聚合制备遥爪聚异丁烯的研究进展. 高分子通报, 2025, 38(5), 747–759.

2024-11-07 收稿, 2025-01-22 录用, 2025-03-07 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52073033), 北京市科技新星计划项目(项目号 Z211100002121085), 北京市自然科学基金重点项目(基金号 KZ20231001715)

* 通信联系人: 伍一波, E-mail: wuyibo@bipt.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.342

Citation: Song, G. T.; Ding, W.; Jin, Y. S.; Liu, R. F.; Wu, Y. B. Research progress on the preparation of telechelic polyisobutylene by active cationic polymerization. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(5), 747–759.

聚异丁烯 (polyisobutylene, PIB) 是一种通过阳离子聚合技术制备的聚合物, 具有优异的低温柔顺性、热稳定性、水解稳定性、抗化学性、气密性及生物相容性, 是各种工业应用中的关键材料^[1]。例如: 在轮胎制造工业领域, 通过异丁烯与少量异戊二烯共聚, 可制备具有卓越使用性能的丁基橡胶^[2]; 在生物医用材料领域, 基于 PIB 的嵌段共聚物及其交联产物可作为具有出色生物相容性的新型热塑性弹性体使用, 展现了巨大的应用价值^[3]。近年来, 将聚异丁烯 (PIB) 的卓越性能融入其他高分子材料以推动新产品开发的做法, 愈发受到学术界和工业界的广泛关注^[4]。然而, 由于 PIB 主链为全饱和结构, 分子结构中缺乏活性和极性基团, 难以与其他高分子材料形成有效且稳定的键合^[5], 极大地限制了相关材料的开发与应用。通过末端官能化来增加其反应性, 为 PIB 的高值应用开辟了新道路^[6]。其中, 最为重要的末端官能化技术方案就是合成遥爪聚异丁烯 (telechelic polyisobutylene, TPIB)。

活性阳离子聚合技术为 TPIB 的合成提供了一种高效且简便的方法。通过分子量及其分布的精确控制以及聚合物链段的设计, 可对 TPIB 的结构进行调控^[7]。目前, 活性阳离子聚合制备 TPIB 主要有 2 种方法: 一种是使用官能化引发剂和终止剂在聚合过程中直接合成具有特定官能团的 TPIB^[8]; 另一种是在合成 PIB 后, 针对其链末端结构进行修饰, 使其转化为具有目标端基的 TPIB^[9]。本文综述了以上 2 种 TPIB 的制备方法 (如图 1 所示), 重点介绍了不同官能团 TPIB 的研究进展, 并对 TPIB 的发展前景进行了展望, 以期为 TPIB 的进一步研究与应用提供参考。

1 阳离子聚合直接合成 TPIB

1.1 引入官能化引发剂

官能化引发剂是一类特殊的化合物, 它们在聚合反应中不仅起到引发剂的作用, 还能将特定的官能团引入到 PIB 链中, 极大地丰富了 PIB 的化学性质和功能。该类引发剂通常与共引发剂相互作用, 促使 TPIB 的生成。

在众多官能团中, 羧基因其高度的反应性及

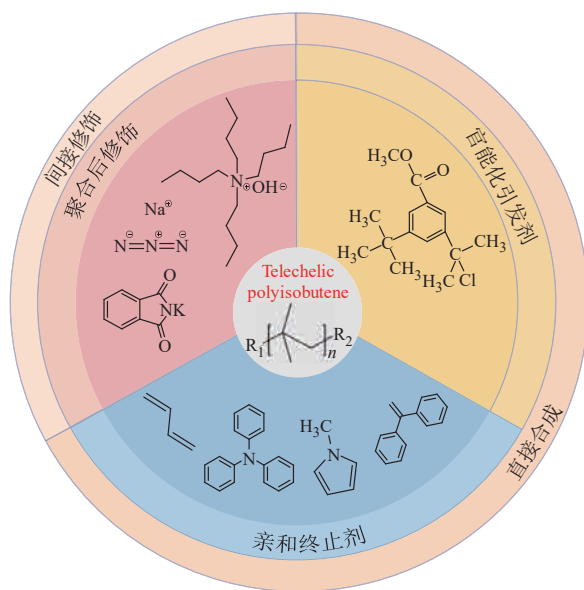


图 1 遥爪聚异丁烯的性能、分子设计与应用

Figure 1 Performance, molecular design and application of telechelic polyisobutylene

广泛的衍生化潜力, 成为最有价值的官能团之一。此外, 带有羧基链端的 PIB 可作为合成不同嵌段共聚物或网络材料的有效中间体。Kennedy 等^[10]在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (一氯甲烷/己烷 = 40/60, V/V) 条件下, 使用实验室自制的 3-叔丁基-5(α -氯丙基) 苯甲酸甲酯作为新型引发剂, 与四氯化钛 (TiCl_4) 共同作用, 合成了含有甲酸酯基的 PIB, 随后将甲酸酯基定量转化为羧基, 制备出具有羧基官能团的 PIB, 转化率几乎为 100%, 数均分子量为 50750 g/mol, 多分散系数为 1.34~1.41。

Kim 等^[11]在相同条件下使用氯硅烷基官能化引发剂合成了单、二和三氯硅烷端基官能化 PIB。这些氯硅烷末端基团能够将其多功能性和化学活性与异戊烯链段的优良性能相结合, 从而获得高性能弹性体。氯硅烷端 PIB 还可以与硅酸盐形成刷状的接枝共聚物。通过将这种接枝聚合物刷附着在固体表面, 可对聚合物进行改性, 使固体表面展现出疏水等不同的特性。

Balogh 等^[12]在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下使用 3,3,5-三甲基-5-氯-1-己基甲基丙烯酸酯作为官能引发剂, 通过与四氯化钛 TiCl_4 共同作用, 在混合溶剂体系 (正己烷/一氯甲烷 = 60/40, V/V) 中使用质子捕捉

剂2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)合成具有甲基丙烯酸酯(MA)官能团的PIB大分子。具有该官能团的PIB在光和热的作用下可发生交联反应,形成交联网络。此外,具有该官能团的PIB大分子还可以通过基团转移聚合与甲基丙烯酸甲酯进行聚合。在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,通过两者间的聚合反应可生成分子量为9400~22000 g/mol的甲基丙烯酸甲酯-接枝-异丁烯共聚物,转化率达到80%至88%。

Puskas等^[13]报道了在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下,利用含有隐藏羟基的环氧官能引发剂2-甲基-2-苯基环氧乙烷(MSE)、四氯化钛 TiCl_4 以及质子捕捉剂DTBP的协同效应,通过路易斯酸诱导环氧化合物部分开环反应,成功合成了羟基端基PIB。然而,该研究中所使用引发体系的引发效率仅为35%,且产物纯化较为困难,在一定程度上限制了该环氧官能引发剂在TPIB工业生产中的应用。但值得注意的是,该引发剂具有原料易获取以及合成简便的优点,有望成为碳阳离子聚合领域具有潜力的引发剂。

Castano等^[14]在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下使用脂肪族化合物2,6-二氯-2,4,4,6-四甲基庚烷(TMHDiCl)作为官能化引发剂,结合 TiCl_4 、DTBP和DMA,在正己烷与一氯甲烷(体积比为60/40)的混合溶剂中反应40 min,成功合成了双端氯基的聚异丁烯(Cl-PIB-Cl)。该反应生成的PIB分子量为2200 g/mol,分子量分布为1.5,转化率达到60%,引发效率为34%。尽管该引发剂在分离与纯化方面较为困难,但其结构与PIB骨架相似,使其在聚合物链中能够保持“隐形”状态,不会影响PIB的整体结构或性质。

Zhu等^[15]设计了一种双官能团引发剂3-[3,5-双(1-氯-1-甲基乙基)苯基]-3-甲基丁基2-溴-2-甲基丙酸酯(DCCBMP)。该研究在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以DCCBMP为引发剂,在正己烷与一氯甲烷(体积比为60/40)的混合溶剂中成功制备了双氯端基的聚异丁烯(Cl-PIB-Cl)。此外,DCCBMP还可用于制备 A_2B 型星型共聚物,其中A部分是通过活性碳阳离子聚合合成的聚异丁烯(PIB)均聚物或嵌段共聚物,而B部分则是通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备的聚丙烯酸酯或其他聚合物嵌段。这一方法为多官能团聚合物的构建提供了创新的合成途径。

Taylor等^[16]合成了具有四官能团的3,3',5,5'-

四(2-氯异丙基)联苯(BPTCC)和1,3-双[3,5-双(2-氯-丙基)苯氧基]丙烷(DPPTCC)。在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下,研究者将这2种官能化引发剂与 TiCl_4 和2,6-二甲基苯酚共同作用,在正己烷与一氯甲烷(体积比为60/40)的混合溶剂中反应,成功合成了四臂星型遥爪聚异丁烯(TPIB)。这一方法为构建复杂的多官能团聚合物提供了新的策略。

Kwon等^[17]在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下,采用新型多官能引发剂六环氧角鲨烯(HES)与 TiCl_4 和DTBP共同作用,在不同混合溶剂体系(正己烷与一氯甲烷的体积比为60/40、70/30和80/20)中成功合成了数均分子量在 $1.17\times 10^5\sim 1.53\times 10^5\text{ g/mol}$ 范围内、分子量分布为1.17~1.28的六臂星型遥爪聚异丁烯(TPIB)。这一研究为高性能多臂聚合物的合成提供了新的途径。与芳香族引发剂相比,该类引发剂的表征存在一定的困难。

Nugay等^[18]报道了2种新型低成本双功能引发剂:双苯基环丁烯二醇(bBCB-DiOH)和二氯二苯基环丁烯(bBCB-DiCl),其中bBCB-DiCl可以通过对bBCB-DiOH进行氢化转化获得。bBCB-DiCl能够与 TiCl_4 共同作用,促进异丁烯的双向活性聚合。聚合反应完成后,使用烯丙基三甲基硅烷对活性链端进行淬灭,成功合成了数均分子量小于 $3.00\times 10^4\text{ g/mol}$ 的烯丙基遥爪聚异丁烯(TPIB)。与使用双官能引发剂5-叔丁基-1,3-双(1-氯-1-甲基)苯引发的聚合反应相比,使用bBCB-DiCl的聚合反应速率较慢,适合用于速率研究。这为探索新型聚合反应机制提供了有价值的材料。

Nugay等^[19]通过阴离子聚合合成了一种新型苯乙烯类官能化引发剂,三(α -甲基苯乙烯)-*b*-6-(3-(甲氧基异丙基)苯乙炔)($\alpha\text{MeSt}_3\text{-}b\text{-}3\text{MeOiPrSt}_6$)。在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,研究者将该引发剂与 TiCl_4 和DTBP联合使用,在正己烷与二氯甲烷(体积比为60/40)的混合溶剂体系中引发异丁烯的活性阳离子聚合。聚合链端通过烯丙基三甲基硅烷进行淬灭终止,成功获得了带有烯丙基末端的聚异丁烯(PIB)臂的星型遥爪聚合物。这一研究为制备具有特定官能团的多臂聚合物提供了新思路。然而,该引发剂也存在合成步骤较为繁琐的不足之处。

这些研究展示了不同官能化引发剂在合成具有特定官能团的聚异丁烯(PIB)及其共聚物方面的多样性和潜力(如表1所示),为开发高性能和多功能聚合物材料提供了丰富的策略和方法。

表1 不同官能化引发剂的结构式及优缺点

Table 1 Structural formulas and advantages and disadvantages of different functionalized initiators

引发剂	结构式	优点	缺点
3-叔丁基-5-(α -氯丙基)苯甲酸甲酯		引发效率高, 分子量分布窄	无法一步合成, 需要后续定量转化成羧基官能团
3-(1-氯二甲基硅基甲基)乙基-1-(1-氯-1-乙基)乙苯 (单官能团为例)		合成步骤简单, 引发效率高	多官能团引发剂引发速率缓慢
3,3,5-三甲基-5-氯-1-己基甲基丙烯酸酯		分子量分布较窄	相较于芳香族引发剂表征困难
2-甲基-2-苯基环氧乙烷		容易合成	容易异构化, 难以纯化
2,6-二氯-2,4,4,6-四甲基庚烷 (TMHDI Cl)		合成的遥爪聚异丁烯可作为大分子引发剂, 聚合物结构更为简单	引发效率比芳香族引发剂低
3-(3,5-双(1-氯-1-甲基乙基)苯基)-3-甲基丁基 2-溴-2-甲基丙酸酯 (DCCBMP)		可以用于制备 A2B 型星型聚合物, 聚合物也可作为大分子引发剂	引发剂保存困难, 需要对前驱体进行氯化才能使用
3,3',5,5'-四(2-氯异丙基)联苯 (BPTCC)		可以用于制备四臂星型聚合物, 溶解性较好	易形成咪唑基结构, 引发位点易失活
1,3-双(3,5-双(2-氯-丙基)苯氧基)丙烷 (DPPTCC)		可以用于制备四臂星型聚合物, 溶解性较好	易形成咪唑基结构, 引发位点易失活
六环氧角鲨烯 (HES)		可以用于多臂星型聚合物、嵌段共聚物	相较于芳香族引发剂表征困难
双苯基环丁烯二醇 (bBCB-DiOH)		合成成本相对较低	聚合速率低
二氯二苯基环丁烯 (bBCB-DiCl)		合成成本相对较低	聚合速率低
5-叔丁基-1,3-双(1-氯-1-甲基)苯		引发效率高, 聚合物分子量分布窄	合成成本较高, 合成步骤复杂
三(α -甲基苯乙烯)- <i>b</i> -六(3-(甲氧基异丙基)苯乙烯) (α MeSt ₃ - <i>b</i> -3MeOiPrSt ₆)		可以用于合成多臂星型聚合物, 聚合物可作为大分子引发剂	合成步骤较为繁琐

1.2 引入亲核终止剂

在利用官能化引发剂合成 TPIB 的过程中, 研究人员面临着一系列挑战, 包括低反应活性与不可控性以及无法实现官能团的定量转化。这些问题限制了官能化引发剂在制备 TPIB 的广泛应用。

为了解决上述问题, 研究人员探索了通过亲核终止剂的引入来实现 PIB 的端基官能化。通过在聚合过程中加入亲核试剂合成 TPIB, 可以被分为 2 种方法: 其中一种是直接选用合适的淬灭剂进行原位淬灭活性末端实现端基官能化; 另一种是

先用含有保护基团的封端剂进行封端反应, 随后加入淬灭剂实现端基官能化。

1.2.1 淬灭剂原位淬灭合成 TPIB

目前, 含某些特定官能团(如芳胺)的 PIB 无法通过官能化引发剂合成或者合成过程比较繁琐。为解决这些问题研究人员尝试利用活性 PIB 链端直接进行末端淬灭制备 TPIB, 其中使用的亲核试剂类型包括三甲基硅烷、双烯烃、烷氧基、芳基胺、烷基硫化物、二烷基醚和受阻碱。

Mishra 等^[20]通过对过量的亲核试剂(如甲醇)淬灭生成叔氯端基 PIB, 然后通过强碱(如叔丁醇钾或 CH_3ONa)对叔氯端进行定量脱氢氯化, 得到了具有异炳基端基的 TPIB。值得注意的是, 在脱氢氯化之前, 需要将叔氯端基 PIB 在回流干燥的四氢呋喃中进行长时间(16~20 h)纯化, 过程繁琐。随后, 为了简化制备 TPIB 的过程, Ivan 等^[21]通过单官能、双官能或三官能引发剂与 TiCl_4 共引发剂结合, 实现了异丁烯的活性阳离子聚合, 聚合完成后, 直接采用烯丙基三甲基硅烷作为淬灭剂, 从而制备出烯丙基末端官能化 PIB^[21]。Nielsen 等^[22]还探索了使用异丁烯基三甲基硅烷制备具有异丁烯基末端的 PIB。通过使用烯丙基、异丁烯基三甲基硅烷进行末端淬灭可以更简单、快速和经济地制备外烯烃端基 PIB(图 2a)。这 2 种外烯烃端基可以通过硼氢化和氧化定量转化为羟

基端基的 TPIB, 为 TPIB 的合成提供了新的思路和方法。

通过使用芳香族化合物取代活性阳离子链的活性中心, 为制备端基官能化 PIB 开辟了新的途径^[23]。烷氧基苯和芳基胺衍生物是通过亲电芳香族取代反应制备 TPIB 的新型终止剂(图 2b)。这些衍生物的烷氧基基团具有显著的化学惰性, 它们不与路易斯酸反应, 从而避免了链端的消除, 烷氧基的存在保证了聚合反应的专一性和产物的端基功能化。Morgan 等^[24]报道了一种创新的方法, 通过 ω -卤代烷氧苯猝灭 IB 的准活性聚合, 合成了卤代或氨基端基功能化 PIB。该卤代末端官能化 PIB 可通过典型的有机反应进一步转化为叠氮或氨基官能化的 PIB。在合成过程中, Morgan 等特别选用了极性更大的混合溶剂(己烷/氯甲烷 = 40/60, V/V), 该选择旨在确保烷氧基苯的溶解性, 同时提高淬灭反应的速率。虽然理论上可以选择极性更强的溶剂以进一步提高溶解性和反应速率, 但这样的选择可能会对聚合物的分子量分布产生负面影响, 特别是对于分子量较低的 PIB, 可能会导致其分子量分布变宽。此外, De 等^[25]尝试了使用 $\text{C}=\text{C}$ 双键化合物(如 1,3-丁二烯)对阳离子链进行淬灭, 这一策略同样能够生成端官能化 PIB(图 2c)。例如, 通过 2-氯-2,4,4-三甲基戊(TMPCl)或 2-溴-2,4,4-三甲

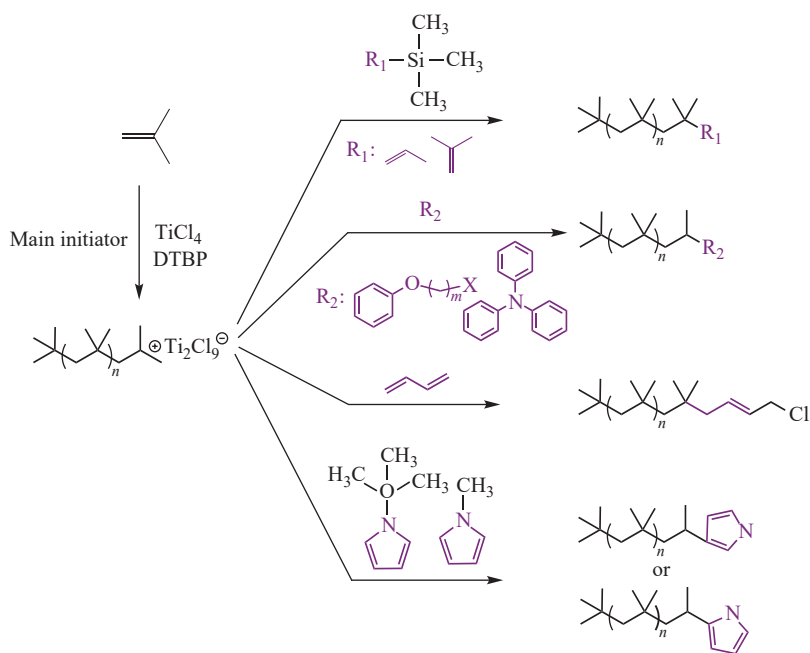


图 2 基于不同官能化淬灭剂的 TPIB 合成策略

Figure 2 Synthetic strategies of TPIB based on different functionalized quenching agents

基戊烷(TMPBr)与倍半甲基溴化铝($\text{Me}_{1.5}\text{AlBr}_{1.5}$)引发的异丁烯的活性聚合与1,3-丁二烯的终止可以促使溴烯丙基端功能聚合物的形成。这种聚合物的氯烯丙基类似物也可以通过 TiCl_4 引发的异丁烯聚合来制备。

同样, Storey等报道了含官能团的*N*-甲基吡咯^[26]、*N*-(2-叔丁氧基乙基)吡咯^[27]、*N*-(ω -卤代烷基)吡咯^[28]与阳离子PIB进行亲电芳香取代反应,成功合成了端基官能化PIB(图2d)。具体而言,在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下,使用2-氯-2,4,4-三甲基戊烷/ TiCl_4 /2,6-二甲基吡啶或者5-叔丁基-1,3-二(2-氯-2-丙基)苯/ TiCl_4 作为引发体系,在混合溶剂(正己烷/一氯甲烷=60/40, *V/V*)中进行异丁烯聚合。研究发现,该聚合反应的单体转化率超过98%,并且通过添加上述淬灭剂来淬灭反应,可形成末端含吡咯官能团的PIB。吡咯环中的氮原子含有的孤对电子可显著提高其亲电取代反应的活性,从而表现出相较于呋喃或噻吩更高的反应性。这一特性使得吡咯衍生物成为合成端基官能化PIB的理想选择,因为它们可以有效地与PIB的阳离子活性中心进行反应,生成具有预定官能团的PIB。

除了上述方法之外,还可以在碱的作用下合成PIB,特别是含有外端烯烃末端基团的PIB。这类PIB的合成是通过使用较大空间位阻的碱,如叔丁醇钾、2,5-二甲基吡咯、1,2,2,6,6-五甲基哌啶或2-叔丁基吡啶,来淬灭 TiCl_4 催化活性阳离子来实现的^[29](图3)。这种淬灭机制的原理是利用大位阻碱的空间位阻效应,阻挡路易斯酸与活性链端的反应。然而,这种方法存在一定的局限性,首先,当活性链端的浓度较高时,这些淬灭剂的效果可能会降低,因为PIB的碳正离子可能会与外烯烃产物发生反应,导致偶联PIB的形成。此外,这些大位阻碱还倾向于与 TiCl_4 形成不溶性络合物,这可能会在反应过程中引起产物不均等问题,从而影响聚合反应的效率和产物的质量。

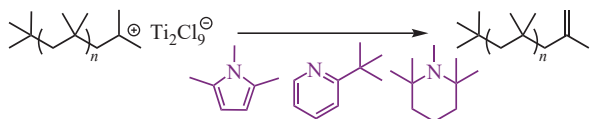


图3 基于空间位阻碱的外烯烃聚异丁烯合成策略

Figure 3 Synthetic strategy of external olefin PIB based on steric hindrance alkali

Yang等^[30]还提出了一种烯丙氧基苯官能化PIB的合成方法。具体而言,在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下,在混合溶剂(正己烷/一氯甲烷=40/60, *V/V*)中,通过使用4-(4-烯丙氧基苯基)-2-甲基-1-丁烯作为淬灭剂淬灭PIB的活性链端。该淬灭过程最终通过芳环邻位上的碳正离子对烯丙氧基的回咬,形成五元环茛并环结构得以实现,最终获得烯丙氧基苯官能化的PIB。此法的优势在于它能够通过共聚合的方式获得长链端的PIB预聚物,这与通常需要高浓度路易斯酸(尤其是烷氧基苯的烷基化)的其他链端官能化方法相比,具有明显的优势。这种低温和特定溶剂的选择有助于控制聚合反应的速率和选择性,从而避免了高路易斯酸浓度可能引起的副反应和分子量分布的不均匀性。

Li等^[31]通过格氏反应和羟基保护反应合成了低活性阳离子单体叔丁基-二甲基-(4-甲基-戊-4-烯氧基)-硅烷。在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下,研究者采用5-叔丁基-1,3-双(1-甲氧基-1-甲基-乙基)-苯(*t*-Bu-*m*-DiCuOMe)/ TiCl_4 /DTBP引发体系,在正己烷和一氯甲烷(体积比为60/40)的混合溶剂中进行活性阳离子聚合反应。聚合完成后,使用叔丁基-二甲基-(4-甲基-戊-4-烯氧基)-硅烷对活性链端进行淬灭。随后,通过对该硅烷末端的聚异丁烯进行水解,成功制备了羟基末端的遥爪聚异丁烯。这一方法为制备带有羟基官能团的TPIB提供了新的途径。

尽管在合成具有特定官能团的聚异丁烯(PIB)方面,多种淬灭剂的使用已取得了一定的进展,但仍存在一些局限性和不足。例如:淬灭效率有待提高,产物纯化过程复杂,分子量控制不够精确,以及应用范围有限等问题。这些挑战需要通过进一步的研究和优化来克服,以实现更高效、更经济、更广泛的工业应用。

1.2.2 利用带保护基团的封端剂末端封端合成TPIB

在合成TPIB的过程中,采用带有保护基团的封端剂相较于传统的淬灭剂,可显著提升TPIB的稳定性。这种改进的封端剂设计,通过其保护基团的介入,实现了对TPIB分子量更精确的调控。保护基团的作用机制在于它们能够防止终止剂与聚合物链的过早反应,从而确保反应的可控性。此外,保护基团的引入还可增强反应的选择性,

确保终止剂仅与预定的反应位点发生作用。这种选择性的提高,有效减少了副反应的发生,降低了杂质的生成,从而提高了最终产品的质量。更为重要的是,封端剂中的保护基团能够在 PIB 链的末端引入特定的官能团。这些官能团在后续的化学反应中可以被激活或转化,以适应特定的应用需求。这种策略不仅提高了 PIB 的功能性,也为 PIB 的进一步加工和应用提供了更大的灵活性。

Hadjikyriacou^[32] 和 Schlaad 等^[33] 通过研究揭示了 1,1-二苯乙烯与活性 PIB 阳离子之间的封端反应机制(图 4a)。通过该反应, PIB 分子链末端可以转化为二苯基烷基阳离子末端。随后,通过使用不同亲核试剂进行淬灭反应,成功合成了多种端基官能化 PIB。例如,使用甲醇作为亲核试剂进行淬灭,可以生成甲氧基官能化的 PIB; 而使用 1-环己烯氧基-三甲基硅烷作为亲核试剂,则可以产生环己烯氧基官能化的 PIB。这种二苯基端基基团的引入显著提高了利用亲核试剂合成端基官能化 PIB 的可行性。Faust 团队的这一发现不仅扩展了 PIB 合成的方法,而且为开发具有特定性能的 PIB 材料提供了新的途径。通过这种方法,研究人员能够精确控制 PIB 的化学结构和物理性质,

从而满足特定的应用需求。

Feng 等^[34-37] 探讨了 1,4-双(1-苯乙烯基)苯作为一种有效的封端剂,用于活性 PIB 的端基官能化(如图 4b 所示)。由于 1,4-双(1-苯乙烯基)苯含有 C=C 键,它可以与活性 PIB 的链端发生反应,形成二苯基碳正离子。随后,通过与过量的二甲基锌($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$)进行甲基化反应,可以合成单官能团或双官能团的聚二苯基聚异丁烯(PDDPE)。然而,过量使用二甲基锌会导致无机盐的大量产生,这不仅增加了产品纯化过程的复杂性,也可能影响最终产品的质量。为了解决这一问题,Feng 等^[35] 提出了一种改进的方法,即利用三聚硅烷与二苯基碳正离子进行氢化转移反应,从而避免甲基化过程,减少无机盐的产生。这一改进不仅简化了产品的纯化步骤,还提高了合成过程的效率和产物的纯度。

Morgan 等^[38] 首次把硫化物应用于链端官能化的反应中,探究了 TiCl_4 作为催化剂时,单硫化物(图 4c)和二硫化物(图 4d)与异丁烯的封端反应的机理。研究发现,通过利用硫化物对活性 PIB 链端进行封端,随后加入更高活性的亲核试剂(如醇或胺),可以有效地促使硫化物与 PIB 加合物之

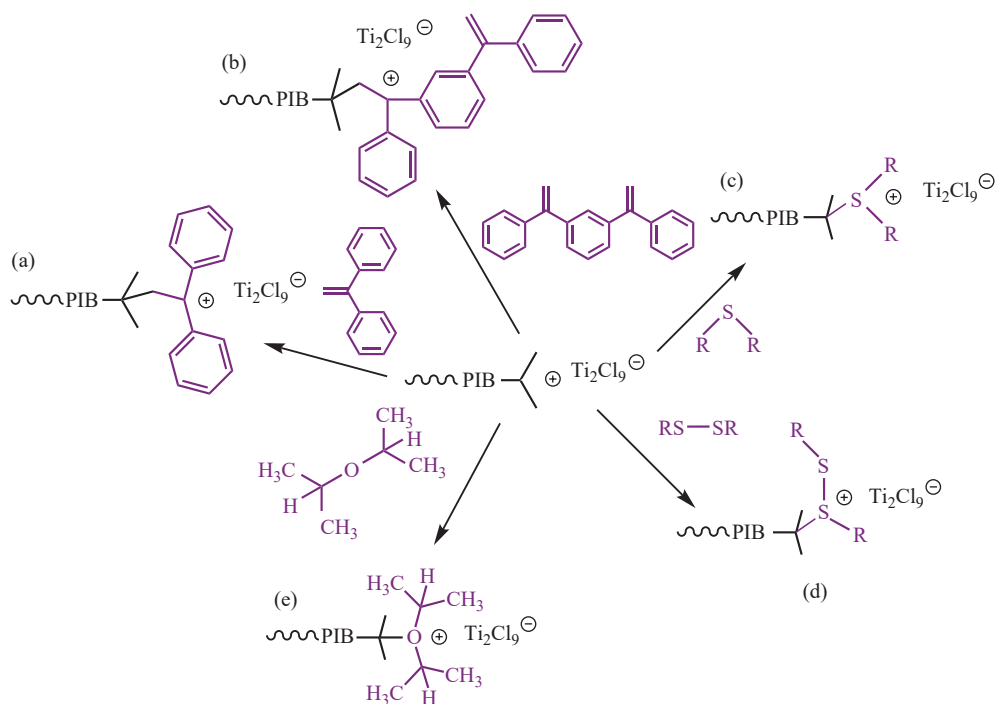


图 4 具有保护基团的封端剂对 PIB 的封端保护作用:(a) 1,1-二苯乙烯封端;(b) 1,4-双(1-苯乙烯基)苯封端;(c) 单硫化物封端;(d) 二硫化物封端;(e) 二烷基醚封端

Figure 4 End capping protection effect of end capping agents with protective groups on PIB: (a) 1,1-diethylbenzene; (b) 1,4-bis(1-styrene) benzene; (c) monosulfide; (d) disulfide; (e) dialkyl ether

间的化学键断裂。这一策略可促使多种官能化 PIB 的合成,包括含有外烯烃、醚和硫醚官能团的 PIB。值得注意的是,使用具有空间位阻的胺作为亲核试剂,可以定量地生成外烯烃 PIB。这一发现表明,单硫化物在合成外烯烃 PIB 方面具有明显的优势。

Martinez-Castro 等^[39]在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,通过 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/ TiCl_4 /DTBP 引发体系,在正己烷与二氯甲烷(体积比 60/40)的混合溶剂中进行 1 h 的活性阳离子聚合,随后以噻吩对活性链端进行封端反应,再用甲醇进行淬灭,制得噻吩末端的遥爪聚异丁烯(TPIB)。此外,研究者还通过 SiCl_4 偶联和锂化的噻吩封端反应,进一步合成了四臂星型聚合物。这种方法为含噻吩末端的多臂星型结构的制备提供了有效的途径。

Ummadisetty 等^[40]在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下,采用了 TMPCl 和 1,3-(1-氯-1-甲基乙基)-5-叔丁基苯作为单官能团和双官能团引发剂,通过过量的二烷基醚(图 4e),如二异丙醚(DIPE)或二叔丁基醚(DSBE),对 PIB 的活性链端进行了有效的封端处理。随后,使用过量甲醇进行淬灭,成功合成了具有外烯烃末端的 PIB^[41]。研究表明,外烯烃的转化率与所使用的醚的立体体积密切相关。具体而言,随着氧上取代基的体积增加,外烯烃的含量也随之增加,其顺序为:仲丁基 $\approx$ 异丙基 $>$ 正烷基。此外,通过与其他合成方法比较分析,研究团队发现,使用醚和硫化物作为封端剂时,所获得 PIB 的外烯烃端基含量显著高于使用受阻碱和甲基三甲基硅烷法制得的 PIB 的外烯烃端基含量。

封端剂的使用能够显著提升聚异丁烯(PIB)的功能性和稳定性。通过采用带有保护基团的封端剂,不仅实现了对 PIB 分子量的精确调控,还增强了反应的选择性,减少了副反应的发生,从而提高了最终产品的质量。此外,这些方法为 PIB 的进一步加工和应用提供了更大的灵活性,使其能够更好地适应多样化的应用需求。

通常,通过终止剂的甄选,研究人员能够制备出具有特定端官能团的 TPIB,这一策略极大地丰富了 TPIB 的多样性,并提高了合成效率,进而为合成具有特定功能和精确结构的 TPIB 开辟了新途径。然而,每种策略都有其固有的优缺点,需要在实际应用中仔细权衡。例如,烯烃类淬灭剂以其对催化剂需求低而受到青睐,但它们通常受

限于链端官能团的选择,缺乏模块化。具体来说,丁二烯只能产生烯丙基卤化物,而烯丙基三甲基硅烷则只能产生烯丙基官能团。

与烯烃淬灭剂相反,杂环芳烃和烷氧基苯淬灭剂与活化的 PIB 进行定量 Friedel-Crafts 烷基化,它们具有模块化的优点,芳烃环通常是通过将官能团与环分开的键为各种有用的官能团的附着提供结合位点。然而,这些 Friedel-Crafts 烷基化反应,特别是涉及烷氧基苯的反应,需要大量的共引发剂。例如:烷氧基苯需要高浓度的 TiCl_4 , (TiCl_4 /链端) >2 才能达到适宜的烷基化速率,这样就造成了大量共引发剂浪费,且大量金属卤化物会增加后处理难度,进而带来环境污染风险^[30]。

综上所述,在选择合适的终止剂时,需要综合考虑合成效率、官能团多样性、成本效益以及环境影响等因素,以确定最佳的合成策略。

2 聚合后修饰合成 TPIB

如前所述, TPIB 的合成有多种直接聚合的方法,但这些方法往往步骤繁琐,增加了生产过程的复杂性。尽管可以通过使用亲核官能淬灭剂来终止活性链端,从而轻松制备 TPIB,但淬灭剂的选择范围有限,且具有所需功能的淬灭剂较为昂贵,使得生产低分子量 TPIB 的经济成本较高。此外,如果使用带有保护基团的封端剂,可能会因为保护基团的空间位阻效应而降低 PIB 的反应活性。并且,两者苛刻的低温反应条件也限制了其在工业规模上的应用。

为了克服这些问题,聚合后修饰提供了一种有效的解决方案。这是一种在聚合反应完成后对聚合物进行化学结构修饰的方法,允许引入新的官能团或改变聚合物的物理化学性质,以满足特定应用的需求。在聚合后修饰过程中,亲核取代反应是一种有效的手段,它能够将 PIB 的端基成功转化为目标官能团。这种转化不仅提高了 PIB 的功能性,还拓宽了其在各种工业领域的应用范围。

聚合后修饰的优势在于它提供了一种灵活的途径来调整 PIB 的特性,而无需在聚合过程中引入复杂的官能团。这种方法不仅可以降低生产成本,还可以提高 PIB 的性能,使其更适合特定的应用场景。此外,聚合后修饰还可以减少对环境的影响,因为它允许使用更环保的合成路线和条件。

Ivan 等^[21]通过聚合后修饰方法将烯丙基端功能化的 PIB 转化为羟基末端聚异丁烯。这一转化是通过选择性硼氢化反应实现的, 其中 9-硼双环(3,3,1)-壬烷(9-BBN)与烯丙基端的双键区域发生反应。这种转化不仅为 PIB 的官能化提供了新的可能性, 而且产生的端基羟基化 PIB 可以用于进一步的酯化或醚化反应。随后, 该研究中还报道了利用间氯过苯甲酸(m-CPBA)将端基烯丙基化的 PIB 定量转化为端基环氧化 PIB。环氧端基是一种非常有用的官能团, 因为它可以与多种化合物发生开环反应, 形成新的化学键。这种特性使得端基环氧化 PIB 成为形成固化网络的理想候选物, 在涂料、胶黏剂和复合材料等领域具有广泛的应用。

Ojha 等^[41]报道了一种用 1,3-丁二烯和不同亲核试剂相结合进行亲核取代的方法, 成功实现了对 PIB 活性链端的定量转化。在 PIB 与 1,3-丁二烯的反应中, 仅形成 1,4-顺式加成产物, 这种高选择性确保了反应的专一性和产物的一致性。利用简单的亲核取代反应即可实现端基功能化, 简化了合成过程, 降低了操作的复杂性。PIB-Allyl-X(其中, X=Cl 或 Br)上的 S_N2 反应可以得到相应的 PIB-Allyl-OH、PIB-Allyl-OMe、PIB-Allyl-NH₂、

PIB-Allyl-N₃ 等功能化 PIB(图 5)。

本文作者研究团队^[42-44]长期致力于开发高性能聚异丁烯, 并针对聚异丁烯基弹性体进行了广泛的研究, 成功合成了多种官能团的聚异丁烯, 包括异位、氯基、异氰酸酯基、炔基、甲氧基以及外烯烃的遥爪聚异丁烯。近年来, 通过可控活性阳离子聚合反应与水解反应相结合的方法制备出了双端羟基的聚异丁烯(HO-Allyl-PIB-Allyl-OH)。使用 1,3-丁二烯封端制备具有烯丙基氯末端结构的聚异丁烯, 然后使用质量分数为 25% 的四丁基氢氧化铵水溶液对其水解, 使末端烯丙基氯结构转化为羟基, 其产率为 98%。在此基础上, 使其作为二醇与 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)反应, 生成的 PIB 基聚氨酯表现出比商业聚氨酯 Pellethane5863 更强的耐酸性、水解稳定性和热氧化稳定性。

在探讨聚异丁烯(TPIB)合成方法时, 我们注意到, 传统方法多在有机溶剂中进行, 这些溶剂不仅易于挥发, 而且对环境构成潜在威胁。鉴于此, 本研究团队致力于开发一种更为环保的合成策略。我们采用了[Bmim][PF₆]离子液体作为反应介质, 并结合 H₂O/TiCl₄ 引发体系, 在 -10 °C 的温和条件下, 成功合成了高外烯烃端基含量(超过

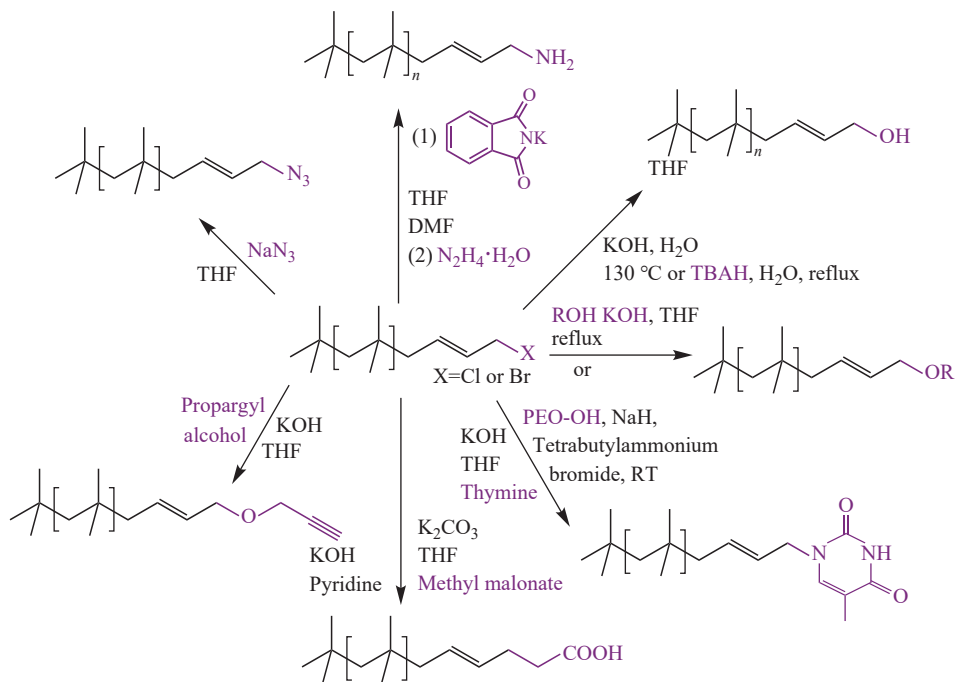


图 5 PIB 端基官能化的亲核取代方法^[41] (2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Nucleophilic substitution methods for functionalizing the end groups of PIB (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2014 American Chemical Society)

80%) 和分子量分布较窄 ($M_w/M_n \leq 2.7$) 的高活性聚异丁烯 (HRPIB)。在这一过程中, PF_6 阴离子扮演了多重角色: 它不仅活化了引发剂, 还作为 Lewis 酸参与反应, 同时抑制了对碳正离子的电子给体或亲核试剂的影响。这种策略显著提升了聚异丁烯的功能选择性, 并实现了分子量分布的精准控制。离子液体在 TPIB 合成中的应用展现出了显著的优势和巨大的发展潜力, 为环保型高分子合成提供了新的视角。离子液体虽有诸多优势, 但也面临着一些挑战, 例如反应速率相对较低, 溶剂的选择性有待提高, 以及产物纯度不够理想等问题。

氢键作为一种非共价键相互作用, 在聚合物科学中扮演着至关重要的角色。通过巧妙地利用氢键, 可以在聚合物的三维结构中引入有序性和组织性, 从而构建出具有超分子特性的聚合物网络。当氢键被精确地锚定在特定的小分子或聚合物链上时, 它们能够诱导出新的有序结构, 进而导致材料展现出新颖的物理化学特性。Binder 等^[45]成功合成了具有氢键模式的新型端基 PIB。通过利用氢键诱导的相分离效应, 研究者能够制备出类似嵌段共聚物的结构。在这一过程中, 可将胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶等核苷酸以及螯合型氢键供体-受体基团接枝到 PIB 的端基上。首先, 将端基羟基化 PIB 转化为端基氯甲基醚化 PIB, 随后与硅烷化的核苷酸进行反应, 以 89% 的产率成功合成了端基核苷酸化的 PIB。尽管该合成方法实现了定量转化, 但由于聚合产物在极性溶剂中的溶解度有限, 该方法仅适用于分子量 $M_n < 3000$ g/mol 的 PIB。Ojha 等^[42]采用上述的亲核取代反应, 将溴代烯丙基官能化的 PIB (PIB-Allyl-Br) 与胸腺嘧啶反应, 合成了 PIB-TS。在该合成过程中, 胸腺嘧啶的取代率可达 94%。

Kwon 等^[46]成功合成了末端带有甲氧基羰基的遥爪聚异丁烯 (TPIB)。在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 他们使用 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷 (TMPCl)/ TiCl_4 /DTBP 体系, 在正己烷与一氯甲烷的混合溶剂 (体积比 60/40) 中进行了活性阳离子聚合反应, 从而生成活性链端。随后, 研究者利用 1,1-二苯乙烯封端活性聚异丁烯 (PIB) 链端, 再用 1-甲氧基-1-三甲基硅氧基丙烯淬灭, 最终制备出末端含有甲氧基羰基的 TPIB。

Pásztói 等^[47]通过磺酰化反应成功合成了末

端带有磺酰基的遥爪聚异丁烯 (TPIB)。研究者在 4-二甲氨基吡啶 (DMAP)、吡啶、1-甲基咪唑 (1-MI) 和三乙胺 (TEA) 催化下对羟基末端的遥爪 PIB 进行磺酰化处理, 最终制得磺酰基末端的遥爪 PIB。这些磺酰基末端 PIB 为在各种领域利用 PIB 和合成含 PIB 的新型大分子结构开辟了新途径。

Cakir 等^[48]在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下, 使用 $\text{DiC}_{10}\text{mCl}$ (二异丙苯氯)/ $\text{FeCl}_3 \times i\text{PrOH}$ 引发体系在二氯甲烷和正己烷的混合溶剂中进行活性阳离子聚合, 成功制备出末端带有氯基团的 TPIB。随后, 通过将温度升至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 并加入 AlCl_3 与苯酚的络合物, 将氯末端的 TPIB 转化为苯酚末端。在室温下进一步加入 2-溴-2-甲基丙酰溴以实现酰化反应, 最终合成出双端大分子引发剂 (BiBB-PIB-BiBB), 从而为多嵌段共聚物的制备提供了基础。

环氧化合物在工业领域中扮演着关键角色, 尤其是在网络形成过程中。它们能够通过阳离子开环聚合反应或与胺类化合物发生反应, 形成稳定的环氧-胺交联网络。并且, 阳离子开环聚合过程对氧气的存在不敏感, 这一特性使其相较于依赖自由基聚合的 (甲基) 丙烯酸酯端基预聚物, 展现出显著的工艺优势。这种不敏感性减少了对惰性气氛的需求, 从而降低了生产成本并提高了操作的灵活性。Yang 等^[49]报道了多种新型遥爪聚异丁烯的合成方法, 这些聚异丁烯包含不同类型的环氧化合物活性端基, 包括脂肪族缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、非缩水甘油脂肪族环氧化合物和环脂肪族环氧化合物。研究者通过分别使羟基端基和苯酚端基聚异丁烯与环氧氯丙烷反应, 成功合成了脂肪族和苯基缩水甘油醚端基的聚异丁烯。此外, 外烯烃环氧化物端基的聚异丁烯是通过强氧化剂直接氧化外烯烃端基聚异丁烯而得。环烷基环氧化物端基的聚异丁烯则是利用环己-3-烯基羧酸钾盐对末端为溴基的聚异丁烯进行亲核取代反应, 随后经间氯过氧苯甲酸环氧化处理制备而成。

Michael 加成反应因其优良的官能团耐受性、温和的反应条件、高转化率以及丰富的起始材料来源, 在有机和聚合物化学中被视为理想的“点击”反应方法。该方法能够对遥爪聚异丁烯 (TPIB) 进行后修饰, 从而引入多种不同类型的官能团。Kulai 等^[50]使用丙烯酸酯末端的 TPIB 进行硫醇-烯烃和醇胺-烯烃的 Michael 加成反应, 通过引入

不同的硫醇和醇胺单体, 成功制备出多种官能团末端的 TPIB。在室温下通过亲核加成反应进行顺序加料的多次“点击”反应, 能够合成更复杂的 TPIB 结构。

聚合后修饰提供了极大的灵活性, 因为它允许在聚合物的合成过程中使用相对简单的单体, 而在聚合完成后通过各种化学反应引入复杂的官能团。这对于制备具有特定性能的聚合物材料至关重要。

3 结论与展望

随着市场对高性能橡胶材料需求的增长, PIB 因其耐化学腐蚀性、气密性和生物相容性等优异性能而受到关注。设计合成末端带有特定官能团的 TPIB, 对于将 PIB 的优势与其他材料相结合, 定制功能性更为丰富的 PIB 基高分子材料至关重要。例如, TPIB 可作为合成接枝共聚物、梳状聚合物、嵌段共聚物、交联网络聚合物的关键中间体, 从而实现不同化学结构和功能的偶联。TPIB 的结构可被精心设计并实现合成, 以获得特定功能, 满足特定应用需求。

目前, TPIB 的制备技术主要包括以在活性阳离子聚合过程中引入具有特定官能的引发剂和终止剂为代表的直接法, 以及以聚合后改性为代表的间接法。每一种合成方法都展现出其独特的优势与局限性。为了推进 TPIB 的商业化应用, 未来的研究可从以下方面入手。

(1) 合成方法优化: 尽管已有多种合成 TPIB 的方法, 但合成效率、反应活性与可控性等方面仍存在挑战; 通过实验研究, 可对现有合成方法进行优化, 以提高官能团的转化率和聚合物的分子量控制。

(2) 绿色化学: 当前的合成过程中使用的重金属催化剂难以去除, 且产生大量废物和副产物; 未来的研究可以开发更环保、可持续的合成方法, 减少有害化学物质的使用, 提高原子经济性。

(3) 与其他聚合方法结合: 阳离子聚合尽管在制备特定结构的聚合物方面有独特优势, 但它在单体选择上有一些明显的局限性。阳离子聚合与其他方法结合, 能引入不同的单体类型和官能团, 有利于制备具有特定功能的聚合物。例如: 与开环聚合结合时可以制备环状结构或螺旋结构的高分子; 与自由基聚合结合可制备具有嵌段或接枝

结构的功能化共聚物。阳离子聚合与其他聚合方法的结合有助于开发高性能、功能多样的材料, 能够满足工业和科研中多样化的需求。

(4) 工业应用: 将 TPIB 的研究从实验室规模扩展到工业规模生产面临诸多挑战, 如产物提纯繁琐、大量溶剂消耗、合成温度低、能耗大; 为了提高溶剂和能源利用率, 研究设计连续性反应装置是实现 TPIB 工业化生产的关键。

参考文献

- 1 程斌, 武冠英. 端氯基遥爪聚异丁烯的合成(I). 北京化工学院学报(自然科学版), **1987**, 14(3), 130–135.
- 2 牟晓娟, 高耸, 范广坤, 郑红兵, 郝福兰. 氯化丁基橡胶/溴化丁基橡胶共混胶的硫化特性及动态力学性能. 弹性体, **2023**, 33(1), 45–49.
- 3 任纪文, 燕鹏华, 张华强. 聚异丁烯基弹性体的研究进展. 合成橡胶工业, **2021**, 44(5), 400–406.
- 4 任佳, 朱彦春, 乔楠. 聚异丁烯的应用及市场分析. 弹性体, **2017**, 27(4), 76–80.
- 5 蔡平, 孙旭晖, 郭双龙. 高活性聚异丁烯的生产技术概况及其市场前景. 弹性体, **2004**, 14(3), 72–76.
- 6 Goethals, E. J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, **2018**.
- 7 吴一弦, 张文芝, 武冠英, 李立新. 遥爪聚异丁烯的合成. 化工学报, **1992**, 43(3), 367–371.
- 8 Jerome, R.; Henriouille-Granville, M.; Boutevin, B.; Robin, J. J. Telechelic polymers: synthesis, characterization and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **1991**, 16(5), 837–906.
- 9 Yagci, Y., Nuyken, O., Graubner, V. M. Telechelic polymers. *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **2002**, 12(3), 57130.
- 10 Si, J. S.; Kennedy, J. P. Living carbocationic polymerization. LIX. The synthesis of novel asymmetric telechelic polyisobutylenes. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1993**, 30(12), 863–876.
- 11 Kim, I. J.; Faust, R. Synthesis and characterization of novel silicon-functional polyisobutylenes and their applications: polyisobutylene brushes on silicate substrates via living cationic polymerization. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2003**, 40(10), 991–1008.
- 12 Balogh, L., Takacs, A., Faust, R. Synthesis of methacrylate and isobutyrate functional pib by living polymerization using functional initiators. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1992**, 33(1): 958–959.
- 13 Puskas, J. E.; Brister, L. B.; Michel, A. J.; Lanzendörfer, M. G.; Jamieson, D.; Pattern, W. G. Novel substituted epoxide initiators for the carbocationic polymerization

- of isobutylene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, 38(3), 444–452.
- 14 Castano, M.; Becker, M. L.; Puskas, J. E. New method for the synthesis of fully aliphatic telechelic α,ω -dihydroxy-polyisobutylene. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(18), 5436–5442.
- 15 Zhu, Y. L.; Storey, R. F. Synthesis of polyisobutylene-based miktoarm star polymers from a dicationic monoradical dual initiator. *Macromolecules*, **2012**, 45(13), 5347–5357.
- 16 Taylor, S. J.; Storey, R. F. Tetrafunctional initiators for cationic polymerization of olefins. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, 42(23), 5942–5953.
- 17 Kwon, Y.; Puskas, J. E. Investigation of the effect of reaction conditions on the synthesis of multiarm-star polyisobutylene-polystyrene block copolymers. *Eur. Polym. J.*, **2004**, 40(1), 119–127.
- 18 Nugay, T.; Keszler, B. L.; Deodhar, T.; Nugay, N.; Kennedy, J. P. Low cost bifunctional initiators for bidirectional living cationic polymerization of olefins. I. Isobutylene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, 55(22), 3716–3724.
- 19 Nugay, T.; Nugay, N.; Kennedy, J. P. Synthesis, characterization and end-functionalization of a novel telechelic star: styrene hexamer core carrying polyisobutylene arms fitted with allyl termini. *Polym. Bull.*, **2020**, 77(11), 5697–5710.
- 20 Mishra, M. K.; Chen C. C.; Kennedy, J. P. Living carbocationic polymerization: XXXII. Living polymerization of isobutylene by tertiary alcohol/boron trichloride systems. *Polym. Bull.*, **1989**, 22, 455–462.
- 21 Iván, B.; Kennedy, J. P. Living carbocationic polymerization. XXX. One-pot synthesis of allyl-terminated linear and tri-arm star polyisobutylenes, and epoxy- and hydroxy-telechelics therefrom. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1990**, 28(1), 89–104.
- 22 Nielsen, L. V.; Nielsen, R. R.; Gao, B.; Kops, J.; Iván, B. Synthesis of isobutenyl-telechelic polyisobutylene by functionalization with isobutenyltrimethylsilane. *Polymer*, **1997**, 38(10), 2529–2534.
- 23 Zhang, C. L.; Wu, Y. X.; Xu, X.; Li, Y.; Feng, L.; Wu, G. Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, 46(3), 936–946.
- 24 Morgan, D. L.; Storey, R. F. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds. *Macromolecules*, **2009**, 42(18), 6844–6847.
- 25 De, P.; Faust, R. Carbocationic polymerization of isobutylene using methylaluminum bromide coinitiators: synthesis of bromoallyl functional polyisobutylene. *Macromolecules*, **2006**, 39(22), 7527–7533.
- 26 Storey, R. F.; Stokes, C. D.; Harrison, J. J. *N*-methylpyrrole-terminated polyisobutylene through end-quenching of quasiliving carbocationic polymerization. *Macromolecules*, **2005**, 38(11), 4618–4624.
- 27 Morgan, D. L.; Storey, R. F. Primary hydroxy-terminated polyisobutylene via end-quenching with a protected *N*-(ω -hydroxyalkyl)pyrrole. *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1329–1340.
- 28 Martinez-Castro, N.; Morgan, D. L.; Storey, R. F. Primary halide-terminated polyisobutylene: end-quenching of quasiliving carbocationic polymerization with *N*-(ω -haloalkyl)pyrrole. *Macromolecules*, **2009**, 42(14), 4963–4971.
- 29 Simison, K. L.; Stokes, C. D.; Harrison, J. J.; Storey, R. F. End-quenching of quasiliving carbocationic isobutylene polymerization with hindered bases: quantitative formation of *exo*-olefin-terminated polyisobutylene. *Macromolecules*, **2006**, 39(7), 2481–2487.
- 30 Yang, B.; Storey, R. Chain-end functionalization of living polyisobutylene via an end-quenching comonomer that terminates by indanyl ring formation. *Macromolecules*, **2014**
- 31 Li, J.; Wu, K. D.; Shan, H.; Zhang, J. H.; Zhao, M.; Gong, G. B.; Guo, W. L.; Wu, Y. B. Synthesis and properties of hydroxytelechelic polyisobutylenes by end capping with tert-butyl-dimethyl-(4-methyl-pent-4-enyloxy)-silane. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(9), 936–942.
- 32 Hadjikyriacou, S.; Fodor, Z.; Faust, R. Synthetic applications of nonpolymerizable monomers in living cationic polymerization: functional polyisobutylenes by end-quenching. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1995**, 32(6), 1137–1153.
- 33 Schlaad, H.; Erentova, K.; Faust, R.; Charleux, B.; Moreau, M.; Vairon, J. P.; Mayr, H. Kinetic study on the capping reaction of living polyisobutylene with 1, 1-diphenylethylene. 1. Effect of temperature and comparison to the model compound 2-chloro-2,4,4-trimethylpentane. *Macromolecules*, **1998**, 31(23), 8058–8062.
- 34 Cho, J. C.; Cheng, G.; Feng, D.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M.; Chan, K.; Boden, M. Synthesis, characterization, properties, and drug release of poly (alkyl methacrylate-*b*-isobutylene-*b*-alkyl methacrylate). *Biomacromolecules*, **2006**, 7(11), 2997–3007.
- 35 Feng, D. S.; Higashihara, T.; Faust, R. Facile synthesis of diphenylethylene end-functional polyisobutylene and its applications for the synthesis of block copolymers

- containing poly(methacrylate)s. *Polymer*, **2008**, 49(2), 386–393.
- 36 Feng, D. S.; Chandekar, A.; Whitten, J. E.; Faust, R. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-*co*-hydroxyethyl methacrylate)-*b*-polyisobutylene-*b*-poly(methyl methacrylate-*co*-hydroxyethyl methacrylate) triblock copolymers. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2007**, 44(11), 1141–1150.
- 37 Feng, D. S.; Higashihara, T.; Cheng, G. L.; Cho, J. C.; Faust, R. Block copolymers by the combination of cationic and anionic polymerizations for biomedical applications. *Macromol. Symp.*, **2006**, 245-246(1), 14–21.
- 38 Morgan, D. L.; Stokes, C. D.; Meierhoefer, M. A.; Storey, R. F. Sulfonium ion adducts from quasiliving polyisobutylene and mono- or disulfides. *Macromolecules*, **2009**, 42(7), 2344–2352.
- 39 Martinez-Castro, N.; Lanzendörfer, M. G.; Müller, A. H. E.; Cho, J. C.; Acar, M. H.; Faust, R. Polyisobutylene stars and polyisobutylene-*block*-poly(*tert*-butyl methacrylate) block copolymers by site transformation of thiophene end-capped polyisobutylene chain ends. *Macromolecules*, **2003**, 36(19), 6985–6994.
- 40 Ummadisetty, S.; Storey, R. Quantitative synthesis of exo-olefin-terminated polyisobutylene: ether quenching and evaluation of various quenching methods. *Macromolecules*, **2013**, 46, 2049–2059.
- 41 Ojha, U.; Rajkhowa, R.; Agnihotra, S. R.; Faust, R. A new general methodology for the syntheses of end-functional polyisobutylenes by nucleophilic substitution reactions. *Macromolecules*, **2008**, 41(11), 3832–3841.
- 42 于兆鹏, 赵朕, 魏绪玲, 张昊, 刘若凡, 龚光碧, 伍一波. 端羟基遥爪聚异丁烯的制备与表征. *合成橡胶工业*, **2022**, 45(3), 182–187.
- 43 Wu, K. D.; Wu, Y. B.; Huang, S.; Chen, Z. F.; Wang, H.; Shang, Y. W.; Li, S. X. Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated butadiene-end-capped polyisobutylene and its use as a diol for polyurethane preparation. *RSC Adv.*, **2020**, 10(16), 9601–9609.
- 44 Li, X. N.; Wu, Y. B.; Zhang, J. H.; Li, S. X.; Zhang, M.; Yang, D.; Wang, H.; Shang, Y. W.; Guo, W. L.; Yan, P. H. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization in ionic liquids: characteristics and mechanism. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(2), 201–208.
- 45 HBinder, W.; JKunz, M.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R. Synthesis and analysis of telechelic polyisobutylenes for hydrogen-bonded supramolecular pseudo-block copolymers. *Macromolecules*, **2004**, 37(5), 1749–1759.
- 46 Kwon, Y.; Faust, R.; Chen, C. X.; Thomas, E. L. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*, **2002**, 35(9), 3348–3357.
- 47 Pásztói, B.; Trötschler, T. M.; Szabó, Á.; Szarka, G.; Kersch, B.; Mülhaupt, R.; Iván, B. Synthesis of tosyl- and nosyl-ended polyisobutylenes with high extent of functionalities: the effect of reaction conditions. *Polymers*, **2020**, 12(11), 2504.
- 48 Cakir, Y. B.; Makarevich, M.; Bohdan, M.; Celiker, T.; Hulnik, M.; Vasilenko, I. V.; Kiskan, B.; Kostjuk, S. V. Functionalized polyisobutylene and polyisobutylene-based block copolymers by mechanistic transformation from cationic to radical process. *Macromol. Chem. Phys.*, **2024**, 2400261.
- 49 Yang, B.; Storey, R. F. Synthesis and characterization of polyisobutylene telechelic prepolymers with epoxide functionality. *React. Funct. Polym.*, **2020**, 150, 104563.
- 50 Kulai, I.; Karpus, A.; Bergbreiter, D. E.; Al-Hashimi, M.; Bazzi, H. S. Organocatalytic Michael addition as a method for polyisobutylene chain-end functionalization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, 41(17), 2000382.