

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

控制阳离子聚合及其应用

武冠英 吴一弦 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

控制阳离子聚合及其应用/武冠英, 吴一弦编著. 北京:
化学工业出版社, 2004. 9
ISBN 7-5025-6144-7

I. 控… II. ①武… ②吴… III. 阳离子型聚合-离子
聚合物 IV. 0631.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 097794 号

控制阳离子聚合及其应用

武冠英 吴一弦 编著

责任编辑: 王苏平

文字编辑: 李 □

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京永鑫印刷有限责任公司印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 379 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6144-7/TQ·2086

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

阳离子聚合是高分子化学中一个重要分支。过去由于原料单体的局限及聚合反应的不可控限制了它的发展。20 世纪 80 年代, 阳离子聚合领域有了历史性的突破, 即实现了由不可控到控制/活性阳离子聚合的大转折, 尤其是控制阳离子聚合从一开始就与大分子工程结下了不解之缘, 从而决定了它的勃勃生机与光明前景, 其重要意义可与 20 世纪 50 年代发现活性阴离子聚合媲美。基于这段技术革命的历史和近些年来突飞猛进的发展, 结合作者多年来从事的阳离子聚合研究工作, 专门介绍现代控制阳离子聚合及其应用, 这是作者编写本书的初衷。

本书将阳离子聚合的基础理论与实际应用相结合, 主要由三大部分组成: 一是控制/活性阳离子聚合的基础理论部分, 主要包括阳离子聚合控制前后的对比, 突出介绍了控制阳离子聚合体系与反应特点(第 1 章和第 2 章)、控制链引发反应(第 3 章)、控制链增长反应(第 4 章)和控制链中断反应(第 5 章), 从根本上阐明传统阳离子聚合不可控的原因与控制聚合的关键及手段, 提出络合竞争的观点以及控制阳离子聚合中溶剂化与配位化学等十分重要的化学基础; 二是控制/活性阳离子聚合的大分子工程部分, 特别强调了大分子工程与控制阳离子聚合的紧密结合, 包括设计合成侧基官能化聚合物、端基官能化聚合物、嵌段共聚物、接枝共聚物、支化和超支化(树枝)聚合物以及聚合物网络(第 6 章)等; 三是阳离子聚合的工业化产品及其应用, 包括聚异丁烯系列产品、丁基橡胶系列产品、石油树脂、聚乙烯基醚、聚醚与硅橡胶(第 7 章)。希望本书内容能给高等院校高分子学科的师生、石油化工研究院所的科研人员以及从事有关生产的工程技术人员提供借鉴和参考。本研

究室张成龙、徐旭、朱寒、叶晓林、刘迅、黄丽、邱迎昕、刘刚和郭青磊参加了本书部分章节的编写。

最后，由于我们水平有限，舛错之处在所难免，尚请读者不吝教诲、批评指正。

作者于北京化工大学

2004 年 8 月

序

打开任何一本 20 世纪出版的高分子化学教科书，都会提到自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合等，不过对阳离子聚合反应的介绍，远不如对自由基聚合反应和阴离子聚合反应那样深入。这首先是由于阳离子具有很高的活性，极易发生各种副反应，因而实验数据不易重复，而且很难获得高分子量聚合物，因此人们对阳离子聚合反应的认识还比较粗浅。

到 20 世纪 70~80 年代在阳离子聚合反应领域中有了一个重大的突破，实现了由不可控到可控阳离子聚合反应的过渡，尤其是它与聚合物工程的结合，使人们对阳离子聚合反应的认识有了一个飞跃，其重要意义可与 20 世纪 50 年代定向配位聚合反应和活性阴离子聚合反应的发现相提并论。特别是国内至今尚无一本阳离子聚合的专著，因此本书的出版是十分及时和必要的。

本书信息比较新颖，部分资料截止至 2004 年，并且资料整理得系统完整。内容包括国内外有关文献，也包括作者实验室集体近二十年来的主要工作及经验；观点比较明确，如提出传统阳离子聚合不可控问题主要在于活性种的活性太高，控制的关键在于将活性降下来；又如提出络合竞争的思想，要求对系统杂质严格控制，这些思想都对生产实践具有指导意义。

本书理论部分介绍离子对活性种、配位化学及溶剂化等化学基础；详尽介绍了聚合反应三个步骤的具体应用控制理论。

最后本书还介绍了丁基橡胶、聚异丁烯等一些产品和新技术，可使读者对控制活性阳离子聚合有一个完整全面的认识，对读者能起到引导和启发的效果。

本书作者长期从事阳离子聚合的理论和实践工作，在理论上

较深的造诣，在实践上也有较丰富的经验，因此我愿意向有关读者推荐此书。

中国工程院院士

毛昶东

二〇〇四年九月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 阳离子聚合发展简史	2
1.2 传统与控制聚合的比较	3
1.3 控制/活性阳离子聚合及其特点	8
参考文献	11
第 2 章 阳离子聚合反应体系	14
2.1 单体	14
2.1.1 电子特性	14
2.1.2 位阻效应	15
2.2 溶剂	16
2.3 活性种与引发体系	20
2.3.1 活性种的产生	20
2.3.2 活性种的形式	21
2.3.3 活性种的转化	38
2.3.4 引发体系	43
2.4 单体与引发体系的匹配	49
2.4.1 乙烯基醚类	50
2.4.2 异丁烯	55
2.4.3 苯乙烯及其衍生物	57
2.4.4 戊二烯	60
2.4.5 蒎烯	63
参考文献	66
第 3 章 控制链引发反应	73
3.1 引发反应特点	73
3.1.1 引发反应过程	73
3.1.2 引发剂与控制引发	75

3.1.3 共引发剂与控制引发	79
3.2 络合竞争与平衡	80
3.2.1 引发剂结构	82
3.2.2 引发剂/共引发剂	85
参考文献	93
第4章 控制链增长反应	96
4.1 控制链增长反应	96
4.1.1 单体	97
4.1.2 活性中心	98
4.2 亲核试剂的化学基础	128
4.2.1 配位化学	128
4.2.2 作用机理	138
4.3 IMA 与 AMI 技术	144
4.4 控制链增长反应动力学	146
4.4.1 链增长活性种	146
4.4.2 动力学研究	149
4.5 异构化聚合	157
参考文献	159
第5章 控制活性链中断反应	166
5.1 活性链中断方式	166
5.1.1 链转移反应	166
5.1.2 链终止反应	173
5.2 控制链转移反应	175
5.2.1 Inifer 技术	175
5.2.2 质子阱技术	184
5.3 控制链终止反应	189
5.3.1 离子对碰撞终止	189
5.3.2 碳阳离子活性中心稳定化后终止	190
5.3.3 强制终止反应	196
参考文献	198
第6章 控制阳离子聚合与大分子工程	201
6.1 侧基官能化聚合物	201
6.2 端基官能化聚合物	203

6.2.1	通过控制引发反应	205
6.2.2	通过控制终止反应	210
6.2.3	通过官能基团进一步转化	225
6.3	嵌段共聚物	233
6.3.1	两嵌段共聚物	234
6.3.2	线形三嵌段共聚物	251
6.3.3	星形嵌段共聚物	276
6.4	接枝共聚物	292
6.4.1	通过接出接枝方法	293
6.4.2	通过接入接枝方法	302
6.4.3	通过大分子单体方法	304
6.5	支化和超支化聚合物	306
6.5.1	星形支化聚合物	307
6.5.2	超支化聚合物	315
6.5.3	(超)支化聚合物的性能	322
6.6	聚合物网络	325
	参考文献	330
第7章	阳离子聚合工业化产品及其应用	341
7.1	聚异丁烯	341
7.1.1	化学结构与基本性质	341
7.1.2	生产工艺与流程	356
7.1.3	不同分子量系列产品的应用	372
7.2	丁基橡胶	384
7.2.1	化学结构与基本性质	385
7.2.2	生产工艺与流程	400
7.2.3	应用	412
7.3	石油树脂	419
7.3.1	蒽-苯并呋喃树脂	420
7.3.2	石油树脂	420
7.4	聚乙烯基醚类	423
7.5	聚醚类	424
7.5.1	聚环氧氯丙烷(氯醇橡胶)	424
7.5.2	聚环氧丙烷及其共聚物	426

7.5.3	聚 3,3-二(氯甲基) 氧杂环丁烷	426
7.5.4	聚四氢呋喃	427
7.6	硅橡胶	428
参考文献		430

第 1 章 绪 论

20 世纪 50 年代，在 高分子合成领域，有两起大事件引起了研究工作者的极大兴趣：一是活性聚合（living polymerization）；二是齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）定向配位催化剂。这是两项具有划时代意义的创新，其深远意义还将长期继续下去。

活性聚合是利用烷基锂引发剂引发共轭二烯烃阴离子聚合，合成预定分子量、窄分子量分布的聚合物。活性聚合是从高分子设计（大分子工程）的思路出发，为“赶超”天然聚合物材料的性能及产量，为高聚物的结构与性能的关联开辟了道路。2003 年，仅用 LiR 系活性阴离子聚合的合成橡胶就达到了 200 余万吨。

Ziegler-Natta 催化剂则是从高分子单元空间结构规整性排列出发，为高分子材料增加品种并极大地提高产品性能（如间规聚苯乙烯等、间规聚丙烯及高密度聚乙烯等），为扩大用途创造了条件。以熔点为例：高密度聚乙烯的熔点为 138°C ，等规聚丙烯的熔点为 174°C ，等规聚苯乙烯的熔点为 240°C ，间规聚丙烯的熔点为 144°C ，间规聚苯乙烯的熔点为 274°C 。规整度提高后，其使用温度与原来的聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯材料相比，均有大幅度的提高。2003 年，世界聚烯烃产量 PE 为 69900kt，PP 为 42100kt，跃居世界聚合物产量前列。已有实验证明，配位聚合在适当条件下也具有控制/活性聚合的能力。

由于本书将介绍的控制阳离子聚合（controlled cationic polymerization）与配位化学有密切关系，从控制聚合反应方面则与阴离子活性聚合有颇多相似之处，所以先从活性聚合开始介绍。

所谓活性聚合，首先是由 Szwarc^[1]发现的，经过大量的研究工作证明，在活性聚合中没有链转移和链终止，即 $R_{tr}=0$ ， $R_t=0$ 。其中活性种寿命颇长，往往当单体耗尽后，活性种仍保持其活性，

再次加入新单体后仍能继续聚合。由此，分子量与转化率成正比线性增加，可以按高分子设计要求设计聚合物的分子量，此外，当 $R_i/R_p \geq 1$ 时，还可以得到分子量分布很窄 (≤ 1.1) 的聚合产物，也就是说，采用活性聚合可以合成分子量与分子量分布两者均可符合设计要求的聚合物。自实现活性聚合以来，很快得到了工业化产品，品种及产量均大幅度增长，聚丁二烯、溶液丁苯橡胶及高顺式-1,4-聚异戊二烯产品以及热塑丁苯弹性体等相继问世，为弹性体、热塑性弹性体的生产注入了新的活力。

阴离子活性聚合的开发与蓬勃发展，促使人们反思探讨传统自由基聚合及阳离子聚合为何迟迟不能得以控制的问题。

20 世纪 80 年代，阳离子聚合研究才在控制聚合技术上有了突破性的进展，实现控制活性阳离子聚合^[2~4]。

1.1 阳离子聚合发展简史

阳离子聚合从 1789 年发现以来，历时 200 多年，现总结如表 1-1 所示。

表 1-1 阳离子聚合发展中的纪事

年份	重 大 纪 事
1789	将松节油在 H_2SO_4 的作用下转变为树脂 ^[5]
1839	发现苯乙烯在 $SnCl_4$ 的作用下可进行阳离子聚合 ^[6]
1854	苯甲醇转化为不规则的枝形化合物 ^[7]
1866	苯乙烯在 H_2SO_4 作用下可进行阳离子聚合 ^[8]
1873	丙烯、 β -吡喃、异丁烯在酸催化剂 (BF_3) 作用下进行聚合，得到低聚物 ^[9]
1877	将 $PhCH_2OH$ 在 $AlCl_3$ 的作用下变为树脂状低聚物 ^[10]
1933	异丁烯在 BF_3 的作用下进行阳离子聚合 ^[11]
1934	报道了 $H^+ + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{C_3H_6} \text{聚合物的简单过程}$ ^[12]

年份	重 大 纪 事
1937~1944	发现丁基橡胶, 申请发明专利及推广产品商业化 ^[13]
1946	“共催化剂”的发现, 即只有在 Lewis 酸存在下, 加少量水才能使异丁烯聚合 ^[14,15]
1964	发现苯乙烯/ $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{Cl}$ 聚合体系电导为零, 并提出假阳离子的概念 ^[16]
1966	对催化-共催化体系提出较明确的概念 ^[17]
1970	控制引发及终止, 整齐链结构的嵌段与接枝共聚物, 大分子单体等 ^[18]
1976	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{I}^+-\text{C}_6\text{H}_5$, 阳离子型光引发剂, UV 固化 ^[19]
1978~1980	控制链引发与链转移。用“Inifer”技术控制分子量及端基结构, 合成遥爪聚合物、嵌段共聚物等 ^[20~23]
1982	拟活性阳离子聚合
1984~1986	发现异丁烯和乙烯基醚控制/活性阳离子聚合, 控制链增长、活性聚合、相对分子质量与分子量分布的控制、遥爪聚合物、嵌段共聚物、两亲共聚物等的合成。开始了控制/活性阳离子聚合及将其与大分子工程结合的新纪元 ^[3,24,25]
1986~2004	在阳离子聚合控制的理论与实际上有了更深入的研究与理解, 尤其是控制阳离子聚合与大分子工程的结合, 使通过控制阳离子聚合方法合成遥爪聚合物、嵌段共聚物、热塑性弹性体、支化与超支化树枝形聚合物等一些新型聚合物的研制更逐步向纵深发展, 显示了控制阳离子聚合与大分子工程相结合的勃勃生机

1.2 传统与控制聚合的比较

为了找出传统阳离子聚合不易控制的原因, 我们比较阳离子聚合与自由基聚合中的某些不易控制的情况, 以便找出症结所在。

首先, 比较传统的自由基聚合与阳离子聚合在反应方面的差别(见表 1-2)。

表 1-2 传统的自由基聚合与阳离子聚合反应比较

项 目	阳离子聚合	自由基聚合
链引发与链增长机理	单体多采取插入方式,每次加成均与“催化剂”直接接触,故聚合反应及聚合物结构受“催化剂”结构(极性、空间)影响较大	聚合采取加成于聚合链末端的形式,随着链增长,活性中心离原引发剂距离越来越远,故反应及产物受引发剂结构与性质影响较小
反离子与自由基的影响	影响较大,如对反应速率、微观结构、链的规整排列等	对链终止影响十分明显,但对其他聚合反应步骤影响很小
活性种的均一性	多活性种处于平衡共存的状态(如自由离子、离子对、缔合体、对三离子等)	活性种比较单一
反应过程的链转移反应	聚合链前末端 C 原子上的 β -H 被抽取转移到单体上去,本身断链,生成聚合产物,但动力链不断	链转移方式不一样,常用专门的链转移剂,如 RSH 、 CCl_4 或微量杂质进行链转移
从大分子设计的角度考察	离子型聚合体系比较复杂,变数多,但因此控制手段也较多,较易与大分子工程结合	原体系中添加剂、助剂等品种很多,实现大分子设计问题较多一些
由总活化能不同引出的问题	阳离子聚合的总活化能多在 $-41.84 \sim 62.76 \text{ kJ/mol}$,引发活化能则多在 $20.92 \sim 29.29 \text{ kJ/mol}$ 之间。当总活化能为负值时,聚合速率随温度降低反而加快,这在一般聚合中是罕见的现象	对大部分烯烃单体, $\Delta H = 54.39 \sim 96.23 \text{ kJ/mol}$,而引发活化能则 $> 83.68 \text{ kJ/mol}$ 或 $83.68 \sim 104.6 \text{ kJ/mol}$,相当于聚合温度升高 10°C 则反应速率增高两倍

表 1-3 列出自由基与离子型聚合体系工艺参数与存在的问题。

表 1-3 自由基与离子型聚合体系工艺的一些参考数据^[26,27]

项目参数	阳离子聚合		自由基聚合		活性阴离子聚合
	不可控	控制/活性	不可控	控制/活性	
链增长速率常数 $k_p/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	约 $10^{5\pm 1}$	约 $10^{3\pm 1}$	约 $10^{3\pm 1}$	约 $10^{4\pm 1}$	$1 \sim 10^4$
R_i/R_p	约 10^{-3}	约 1	约 10^{-3}	约 1	

项目参数	阳离子聚合		自由基聚合		活性阴离子聚合
	不可控	控制/活性	不可控	控制/活性	
活性种浓度 [P*]/(mol/L)	约 $10^{-6\pm 2}$	约 $10^{-6\pm 1}$	约 $10^{-7\pm 1}$	约 $10^{-6\pm 1}$	约 10^{-4}
链中断的主要机理	链转移		偶合终止		活性无终止
反应温度	低温 (如 -100°C)	低温	(80 ± 20) $^{\circ}\text{C}$ (热聚合), $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$ (冷聚合)	(80 ± 20) $^{\circ}\text{C}$	常温
杂质	要求 $\text{H}_2\text{O} < 10\mu\text{L/L}$	水约 $10\mu\text{L/L}$	要求 $\text{O}_2 < 10\mu\text{L/L}$, 对 H_2O 不敏感		对 O_2 、 H_2O 敏感
链终止速率常数 $k_t/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	约 10^4		约 $10^5 \sim 10^8$		
反应时间	$< 1\text{s}$		约 1h		
反应介质	存在溶剂化, 极性溶剂的影响很大		介质以水为主, 影响较小		存在溶剂化, 极性溶剂的影响较小

注：此表按文献略有增改。

比较上述传统与控制阳离子聚合，可以得到如下特点。

① 自由阳离子活性太高，其总反应活化能一般在 $-42 \sim 60\text{kJ/mol}$ 。由于阳离子的活性种活性高，在链增长反应中还有一种较特殊的反应，就是异构化聚合，其结果得到的聚合链与原来单体的结构迥异，最经典的例子是单体 3-甲基-1-丁烯的聚合。当聚合温度低于 -100°C 时，得到的中间聚合链有负氢离子迁移异构化的现象，得到结构规整的结晶聚合物。但若在 -100°C 以上聚合时，则生成重排与非重排结构共存的橡胶状聚合产物^[28]。

② 由于活性太高，导致反应速率太快， $k_p \approx 10^{5\pm 1} \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ，给化学工艺、工程上带来难于控制的问题。以丁基橡胶生产为例，由于反应速率太快，聚合放热过于集中，在化学工程上会带来一个传热问题，使得聚合反应器的设计从宏观和微观上要求聚合系统的温度均能保持尽可能的均匀。由于聚合反应速率太快，放热过

于集中，还带来一个微观局部温度例如聚合物颗粒表面温度不易均匀控制的问题，结果导致聚合产物质量不均匀，并给工艺上带来严重的结块、堵塞等后果。

③ 由于阳离子活性中心活性太高，对杂质特别敏感，以至于对体系中所用试剂的规格要求特别严格。举单体异丁烯的规格为例，见表 1-4。

表 1-4 用于阳离子聚合的原料异丁烯的规格

异丁烯规格	生产方法	
	离子交换法	甲基叔丁基醚(MTBE)
异丁烯/%(体积分数)	>99.9	≥99.5
1-丁烯/(μ L/L)	≤200	≤200
2-丁烯/(μ L/L)	>500	<300
丁二烯/(μ L/L)	≤200	≤50
C ₃ 、C ₄ 烃类/(μ L/L)	≤100	丙烯≤50
水分/(μ L/L)	≤20	≤30
醇类/(μ L/L)	≤10	≤5
羰基化合物(以丙酮计)/(μ L/L)	≤2	
二甲醚/(μ L/L)	<3	≤5
二聚物/(μ L/L)	<3	
MTBE/(μ L/L)	≤5	

对所用试剂规格要求这样严格，不但给生产工艺带来麻烦，且生产成本也不易降下来。由于活性种活性很高，故对杂质特别敏感，很易引起副反应，故必须采取精制原料、低温聚合等措施，以减少副反应的影响，否则得不到高分子量产物。

④ 链转移现象严重，链转移的活化能仅略高于链增长活化能 8.37~12.55kJ/mol，尤其是有些阳离子聚合所用的单体本身（如异丁烯）也有链转移的能力，能起链转移剂的作用。这是一般聚合反应中所罕见的。

⑤ 阳离子聚合的活性种往往不是单纯的一种，它包括自由阳离子、离子对、缔合离子对等。因此是一个处于平衡状态下的多活性种体系。

⑥ 单体的局限性大，工艺条件苛刻，限制了阳离子聚合的化

学研究及工业开发。

下面再分析传统自由基聚合中存在的问题。

自由基聚合中的链偶合终止速率极快，这可由自由基偶合终止的模型实验数据推导出来。烷基自由基偶合速率常数如表 1-5 所示^[29]。

表 1-5 烷基自由基偶合速率常数

自 由 基	$k_t/[L/(mol \cdot s)]$
$CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow C_2H_6$	2.5×10^{10}
$C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_4H_{10}$	3.98×10^9
$i-C_3H_7 \cdot + i-C_3H_7 \cdot \longrightarrow C_6H_{14}$	3.98×10^8
$t-C_4H_9 \cdot + t-C_4H_9 \cdot \longrightarrow C_8H_{18}$	3.98×10^5
$c-C_6H_{11} \cdot + c-C_6H_{11} \cdot \longrightarrow (c-C_6H_{11})_2$	3.16×10^5

可见，在传统自由基聚合中，偶合速率常数一般 $\geq 10^5 L/(mol \cdot s)$ ，高者可达 $10^{10} L/(mol \cdot s)$ ，按照自由基链主要采取偶合终止的方式，则自由基浓度越大，偶合终止越快，自由基寿命越短，导致聚合物的分子量及其分布难以控制。

在自由基聚合体系中，存在相当大一部分“死”了的聚合物，而只剩下一小部分继续起到链增长作用的自由基，以致在聚合反应开始后不久，聚合物分子量即接近“恒”分子量，它与转化率几乎无关。

根据上述数据，有些学者认为，传统阳离子聚合及自由基聚合不可控的主要原因在于聚合体系中活性种浓度过大所致。因此提出维持低浓度活性种及活性种与休眠种之间快速平衡的设想，例如维持活性种浓度在 $10^{-6 \pm 1} mol/L$ 的水平。此外，它们的链转移系数 $C_{tr,x}$ 均较大，约在 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 。这些现象也增加了传统阳离子与自由基聚合产物分子量及其分布不可控的问题。

将传统的与控制/活性的阳离子和自由基聚合相比较，总的来说，控制/活性阳离子聚合与控制/活性自由基聚合各自参数之间的差别减小，反应速率与活性种浓度均较接近。可得出以下初步结论。