

活性自由基聚合在分子合成中的应用*

黎宝恩, 卢江

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

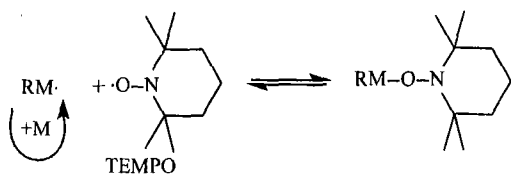
摘 要: 对活性自由基聚合在分子合成中的应用进展进行了综述, 介绍了活性自由基聚合在聚合单体、共聚物(梯形共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物)、星形和枝化聚合物等方面的最新研究成果。

关键词: 活性自由基聚合; 活性聚合; 共聚物

中图分类号: O631.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0068-04

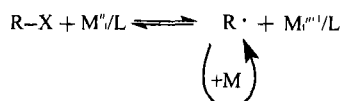
活性/可控自由基聚合(living/controlling free radical polymerization)的基本原理就是设法降低自由基聚合的链终止和链转移反应速率, 使其相对于链增长反应几乎可以忽略不计. 就其催化体系而言可分为 TEMPO (2, 2, 6, 6-四甲基氧化哌啶) 体系和以过渡金属卤盐组成的原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, 简称 ATRP) 催化体系。

前者由加拿大 Xerox 公司的研究小组在 1993 年首次发现的^[1]. TEMPO 的作用如下图所示。



TEMPO 能可逆地与大分子自由基偶合, 增加了自由基的稳定性, 从而降低了链终止、链转移反应的可能性。

后者是王锦山^[2]首次发现的, 其原理如下图所示



其中, R-X 为卤代烷, L 为配体, R· 自由基, Mⁿ、Mⁿ⁺¹ 分别是过渡金属的还原态和氧化态, 通过氧化-还原反应, 在活性种和休眠种之间建立可逆的动态平衡, 实现了对聚合反应的控制。

活性/可控自由基聚合与离子聚合相比, 它反应条件温和易控制, 且可聚合单体种类较多, 所以是一种很有发展前景的聚合方法。本文以近

年来它在精细分子合成中的应用进展展开综述。

1 活性自由基聚合单体

自 1993 年首例苯乙烯(St)活性自由基聚合报道^[1]以来, 多种苯乙烯类、(甲基)丙烯酸酯类单体已相继开发成功, 具体如表 1 所示。

表 1 可进行活性自由基聚合的苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸酯类单体

Tab.1 The various monomers of styrene and (meth) acrylate which can process living free radical polymerization

类别	取代基
	X: — OH ^[3] , — OCOCH ₃ ^[4] , — CO ₂ Na ^[5] , — SO ₃ Na ^[5] , — Br ^[7] , — Cl ^[7] , — OMe ^[7] , — CF ₃ ^[7]
	Y: — C ₆ H ₅ ^[8] , — C(CH ₃) ₃ ^[9] ,
	^[9] , — CH ₂ —O—CF ^[10] , — CH=CH ₂ ^[10] , — CH ₂ CH ₂ OH ^[10] , 或 — CH ₂ CH=CH ₂ ^[10] , — CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅ ^[11] , — (CH ₂) ₂ C ₈ F ₁₇ ^[12] , — (CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₃ ^[12] , — CH ₂ C ₇ F ₁₅ ^[13]

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29874040)

收稿日期: 2000-12-24; 作者简介: 黎宝恩 (1975-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 卢江。

2 共聚物的合成

2.1 梯度共聚物 (gradient copolymer)

活性自由基聚合中由于大分子链不断增长, 链转移, 链终止反应很少, 所以, 如果在反应过程中逐渐改变投料比, 有可能获得一种梯度共聚物. 梯度共聚物的组成由分子链一端向另一端渐变, 所以聚合物中相界面相当稳定, 更加之其玻璃化温度范围很宽, 所以梯度共聚物是一种比无规共聚物和嵌段共聚物更有效的相容剂, 据报道已合成了 St-AA, MMA-MA, St-AN 等梯度共聚物, 均采用原子转移自由基聚合得到的, 其引发-催化体系为 RX/CuX/bpy (X 为卤原子, bpy 为 2, 2'-联吡啶).

2.2 嵌段共聚物 (block copolymer)

2.2.1 含 F、Si 的嵌段聚合物 Desimon 等^[12,13]先以一氯三甲基硅氧烷保护甲基丙烯酸乙二醇酯的羟基, 然后用 2-溴代丙酸甲酯/CuBr/bpy 引发体系, 在 110 °C 的温度下, 先合成聚甲基丙烯酸(2-三甲基硅氧基)乙酯 (PDMAHEMA-TMS) 活性聚合物. 接着, 在同样的温度下, 添加甲基丙烯酸(氟代正庚基)甲酯, 继续反应, 最后去保护, 得到聚甲基丙烯酸乙二醇酯-甲基丙烯酸(氟代正庚基)甲酯二元嵌段聚合物.

张兆斌等应用大分子引发剂法也合成了含氟和硅的三元嵌段共聚物, 另外, 他们还利用 CF₂Br-CF₂Br (DTBFE) 作为调节剂, 以叔丁基过氧醚引发偏氟乙烯 (VDF) 的调聚反应, 得到 Br-PVDF-Br 然后以 Br-PVDF-Br 为大分子引发剂, CuBr/bpy 为催化剂, 在 110 °C 下, 在乙酸丁酯中进行 St 的 ATRP, 得到 PSt-PVDF-PSt 三元嵌段聚合物.

Yoshiki 等利用硅氢化作用 (hydrosilation) 在聚硅氧烷的两端接上苄氯甲基, 再以此产物为大分子双头引发剂, 引发 St 的活性自由基聚合, 得到苯乙烯-聚硅氧烷-聚苯乙烯三元嵌段共聚物.

含 F、Si 的嵌段共聚物可以用作超临界 CO₂ (supercritical carbon dioxide) 的表面活性剂, 所以合成含 F、Si 的嵌段共聚物对于在超临界 CO₂ 介质中进行的乳液聚合很有意义.

2.2.2 两亲性嵌段共聚物 Zhan 和 Matyjaszewski 曾以苯磺酰氯/CuCl/4, 4'-二(5-壬基)-2, 2'-联吡啶 (dNbpy) 为引发催化体系, 引发 MMA、MA、St 的

活性自由基聚合, 合成了分子量分布很窄的 PMMA-Cl、PMA-Cl、PSt-Cl, 再分别以这些带 Cl 端基的高分子为大分子引发剂, 在 CuCl/1, 1, 4, 7, 10, 10-六甲基三次甲基叔胺的催化下, 引发 2-(N, N'-二甲基胺基) 甲基丙烯酸乙酯 (DMAEMA) 亲水性单体的活性自由基聚合, 得 PMMA-b-PDMAEMA、PMA-b-PDMAEMA 和 PSt-b-PDMAEMA 等 DMAEMA 二元嵌段共聚物.

另外, 他们以 1, 2-双(2-溴代丙酰氧基)乙烷/CuCl/dNbpy 为引发体系, 通过 ATRP 合成了 Cl-PMMA-Cl, 再以 Cl-PMMA-Cl/CuCl/dNbpy 引发 DMAEMA 的聚合, 合成了 PDMAEMA-PMMA-PDMAEMA 三元嵌段共聚物, 以上的两亲性嵌段共聚物均可以用作表面活性剂.

2.2.3 水溶性嵌段聚合物 Lanrence 等^[5]应用 TEMPO/K₂S₂O₈ 引发催化体系, 通过活性自由基聚合合成了聚对乙烯基苯磺酸钠-聚对乙烯基苯甲酸钠 (PSSNa-b-PSCOONa) 水溶性二元嵌段共聚物.

2.2.4 活性自由基聚合与其他聚合方式相互转换合成新型嵌段聚合物 通过活性链末端基团转化, 活性自由基聚合可以与其他聚合方式结合, 得到单一聚合机理不能得到的嵌段聚合物, 表 2 是近年来这方面研究工作的主要成果.

表 2 不同聚合机理相互转换得到的嵌段共聚物

Tab.2 The block copolymers obtained by the transformation between living free radical polymerization and other kinds of polymerization

聚合机理	聚合物	文献
活性开环- 活性自由基	聚环己内酯-聚苯乙烯	[14]
	聚环己内酯-聚甲基丙烯酸甲酯	
	聚环己内酯-聚甲基丙烯酸甲酯- -聚丙烯酸丁酯	
开环易位聚合- ATRP	聚降冰片烯-聚苯乙烯- 聚丙烯酸甲酯	[15]
普通自由基- 活性自由基	聚苯乙烯-聚丙烯酸丁酯- 聚苯乙烯	[16]
活性阳离子- 活性自由基	聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯	[17]
活性阳离子- 活性自由基	聚甲基丙烯酸甲酯-聚异丁烯- 聚甲基丙烯酸甲酯	[18]
缩聚反应- 活性自由基	聚苯乙烯-聚砜-聚苯乙烯	[19]
活性自由基- 缩聚反应	聚苯乙烯-聚碳酸酯-聚苯乙烯	[20]

2.3 接枝共聚物

Kathryn 等先以 VAC-Cl (氯代醋酸乙烯酯) 为引发剂, CuCl/bpy 为催化剂, 二苯醚为溶剂, 引发 St 的活性自由基聚合, 制备了末端含双键的 VAC-PS_t, 再以此为高分子单体, 与水溶性的单体 N-乙烯基吡咯烷酮进行自由基聚合, 得到可以在水中形成凝胶的接枝共聚物, 该产物完全溶于 DMF 中. 在水中可溶胀的聚合物有很多用途, 如制备医药载体、水处理剂, 炼油等. 另外, 黄昌国等以丙二醇为起始剂, 引发环氧丙烷 (PO) 和 2, 3-环氧丙基苯基醚 (GPE) 开环聚合, 所得分子经氯甲基化后, 得到可用于 ATRP 的大分子引发剂苯基环氧丙基醚环氧丙烷共聚物. 该引发剂在 CuCl/bpy 的催化下, 引发了 St 的 ATRP, 得到了主链为丙二醇, 支链为聚苯乙烯的接枝共聚物.

也有以乙丙共聚物为起始材料制备接枝共聚物的报道. 潘全名等以商品化的二元嵌段共聚物聚(乙烯-co-丙烯-b-苯乙烯) (SEP) 为起始材料, 先对 PS_t 的苯环进行氯甲基化, 引入低含量的氯甲基基团, 然后以此 (ClSEP) 活性聚合的大分子引发剂, 在 CuCl/bpy 的催化下, 引发丙烯酸酯类的 ATRP, 得到了相对分子质量分布较窄的 SEP 接枝丙烯酸酯类共聚物. 另外, Wang 等先用 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 将乙丙橡胶 (EPDM) 溴化, 以溴化产物为大分子引发剂, 在 CuCl/bpy 催化下, 引发 MMA 的 ATRP, 得到主链为 EPDM, 支链为 PMMA 的接枝共聚物.

3 星型聚合物

Andreas 等就曾用 4、6、12 臂的化合物作为引发剂, 以 CuCl/dNbpy 为催化体系, 通过 ATRP 先后在多臂引发剂上接上聚丙烯酸 (PAA) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 链段, 制备了 PAA-b-PMMA 的星形聚合物. 此聚合物在一定的溶剂中形成稳定的单分子胶束 (unimolecular micelles), 可用作纳米反应器 (nanoreactor). 而张士福等人以 2-溴异丁酸季戊四醇四酯 (PT-Br) 引发苯乙烯的 ATRP, 并以二乙烯基苯 (DVB) 为偶联剂, 合成了一般 ATRP 难以合成的较高相对分子质量、多臂星型聚合物.

4 高分子刷 (polymer brushes)

Zhao 等曾以三氯硅烷修饰 SiO₂ 的表面, 再以活性阳离子-活性自由基聚合的方式先后接上 PS_t、PMMA 链段, 形成一种二嵌段的高分子刷.

另外, Yang 等在 LDPE 进行光引发活性自由基反应, 接上 PAA, PMAA 等链段, 经动力学研究, 发现薄膜增重与光照时间成线性关系; Katja 等则以 ATRP 设法在高度交联的 PS_t 微球表面“长出”许多 PS_t 长链, 增强了微球与共混物基体的界面相互作用; 而 Didier 等利用 TEMPO 进行催化, 令 SiO₂ 的表面“长出”长短比较均一的高分子刷, 再在光照、光刻蚀剂 (photoresist) 的作用下, 制出可以进行高清晰度印刷品的印版.

5 结束语

如前所述, 跟传统的离子聚合一样, 活性自由基聚合也可以成为化学家设计复杂结构分子的工具, 而且这工具比活性离子聚合更方便: 反应温度不必很低, 反应体系不要求严格除水, 只要除氧等等. 所以说它有很广的发展前景, 但在催化剂活性, 单体选取等方面还有很多问题要解决.

参考文献:

- [1] GEORGS M K, RICHARD P N V, PETER M K. Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1993, 26:2987-2988.
- [2] WANG J S, MATYJASZEWSKI K. Controlled/"living" radical polymerization in the presence of transition-metal complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:5614-5615.
- [3] BARDAY G G, HAWKER C J, ITO H. The "living" free radical synthesis of poly(4-hydroxystyrene): physical properties and dissolution behavior [J]. *Macromolecules*, 1998, 31:1024-1031.
- [4] KAZMAIER P M, KATSUMI P, MICHAEL K G, et al. Nitroxide-mediated "living" free radical polymerization: substitute effect on the free radical polymerization of styrene [J]. *Polym Prepr*, 1996, 37(1):485-486.
- [5] LAURANCE L C. Synthesis of watersoluble homopolymers and block copolymers by living free-radical polymerization [J]. *Polym Prepr*, 1997, 38(1):719-720.
- [6] 孙玉凤, 杨万泰, 周亨近. 自由基聚合及其最新发展 [J]. *北京化工大学学报*, 1997, 24(2):19-26.
- [7] QIN J, MATYJASZEWSKI K. Polymerization of substituted

- styrenes by atom transfer radical polymerization[J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 710 – 711.
- [8] GRIMAND T, MATYJASZEWSKI K. Controlled/“living” radical polymerization of methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 1997, 30: 2216 – 2220.
- [9] SIMION C. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization I. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl-, glycidyl-, vinyl-, and allyl acrylate [J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 691 – 692.
- [10] SIMION C. Block copolymerization by transformation of “living” carbocationic into “living” radical polymerization[J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 693 – 694.
- [11] SCOTT G G, MATUKASZEWSKI K. Homo- and ABA block polymerization of acrylonitrile *n*-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate using ATRP[J]. Polym Prepr, 1996, 37(1): 272 – 273.
- [12] TERRI J, DOUGLES B. Controlled radical polymerization method for the synthesis of non-ionic surfactants for CO₂ [J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 760 – 761.
- [13] TERRI J, DESIMONE J M. Synthesis of hydrophilic hydrocarbon/fluorocarbon block copolymers using controlled free radical techniques[J]. Polym Prepr, 1998, 39(2): 824 – 825.
- [14] CRAIG J H, JAMES L H, EVA E M. Dual living free radical and ring opening polymerization from a double head initiator [J]. Macromolecules, 1998, 31: 213 – 219.
- [15] SIMION C. Block copolymers by transformation of living ring-opening metathesis polymerization into controlled/“Living” atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 1997, 30: 6513 – 6516.
- [16] MATHIAS D, BOUTEVIN B. Synthesis of block copolymers combining conventional radical polymerization and ATRP[J]. Polym Prepr, 1998, 19(2): 568 – 569.
- [17] SIMION C, MATYJASZEWSKI K. Block copolymers by transformation of “living” carbocationic into “living” radical polymerization [J]. Macromolecules, 1997, 30: 2808 – 2810.
- [18] MACHAEL K G. The “living” stable free radical polymerization[J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 454 – 455.
- [19] SCOTT G G, SHANE Z E, MATYJASZEWSKI K. From step growth to living free radical polymerization, the synthesis of ABA block copolymers of vinyl and step growth polymers by ATRP[J]. Polym Prepr, 1997, 38(1): 703 – 704.
- [20] LI I Q, KNAUSS D M, YANG G, et al. Pst – b – PC – bPst Using tandem radical – step growth polymerization [J]. Polym Prepr, 1999, 40(1): 383 – 384.

Applications of Living Free Radical Polymerization in Macromolecular Synthesis

LI Bao-en, LU Jiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The development in the applications of living radical polymerization in the synthesis of homopolymers, copolymers (including gradient copolymer, block copolymer, graft copolymer), star-shaped or dendritic polymers and macromolecular brushes is summarized.

Keywords: living free radical polymerization; living polymerization; copolymer