

基团转移聚合研究的最近进展

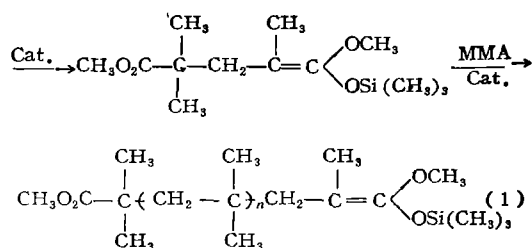
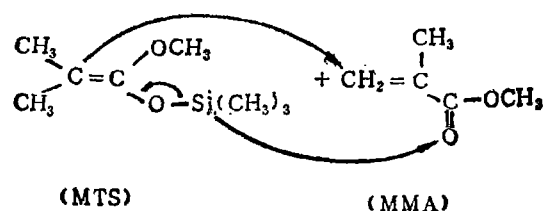
阮伟祥 徐凌云

(复旦大学材料系, 上海)

摘要 对基团转移聚合在引发剂、单体、催化剂、立体化学、嵌段和星型共聚物、终止反应、链转移反应以及应用方面的最近进展, 进行了介绍和评述。

关键词 基团转移聚合、聚甲基丙烯酸甲酯、嵌段共聚物、星型共聚物、活性聚合

基团转移聚合(Group Transfer Polymerization, 简称GTP)^(1~3)作为一种新的活性聚合方法是由Du Pont公司的 Webster等于1983年首先报道的。一般采用硅烷基烯酮缩醛作为引发剂, 在催化剂存在下, 使 α 、 β -不饱和羰基化合物聚合



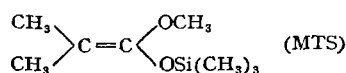
由于每次引发剂与MMA的加成或增长反应都伴随三甲基硅基的转移, 所以称为基团转移聚合。

用GTP方法合成的聚合物具有结构易控制, 分子量分布较窄等特点, 并能合成 α 、 β -不饱和羰基化合物类单体的嵌段、接枝和星型聚合物以及各种遥爪聚合物、大单体

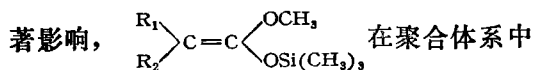
等。近来, 有关GTP的研究非常活跃, 国内也有不少这方面的报道^(4~6), 本文介绍GTP研究的进展情况。

一、引发剂^[7]

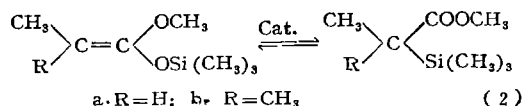
通式为 R_3MZ , $M=Si, Ge, Sn$ 等的许多化合物可作GTP的引发剂, 例如



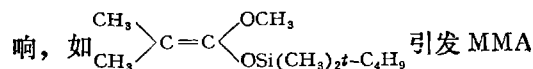
即是一种最常用的引发剂。Sogah等认为, 只有当引发速率 $k_i \geq k_p$ (增长速率) 时, 才能得到分子量确定、分子量分布较窄的聚合物。引发剂上的取代基大小对引发效果有显著影响,



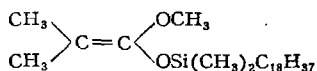
存在异构化作用



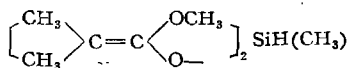
当 $R=CH_3$ 时, 异构化速率不影响聚合过程。而 $R=H$ 时, 异构化速率足以影响聚合过程。硅原子上取代基大小对引发速率也有影响,



非常慢, 得到的PMMA分子量高于理论值, 分散性也较宽。硅原子上带冗长而立体阻碍小的基团, 如



则可得到分子量控制良好的PMMA, 但分子量分布很宽, 这可能是因为催化剂在活性分子之间的交换速率小于增长速率。而用

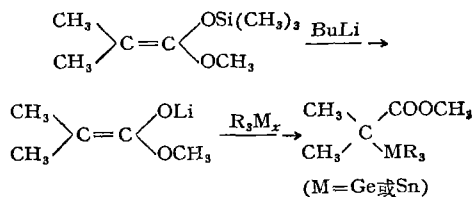


引发MMA聚合可获得分子量控制良好以及分散性为1.10的PMMA。

此外, 象 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 、 $\text{RSSi}(\text{CH}_3)_3$ 等化合物也能引发GTP, 但都存在诱导期, 其引发过程是经过与MMA的加成而发生的, 后者得到的聚合物分子量控制较差, 分布较宽。最近, Reetz等报道了一种含 $-\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ 的双官能度引发剂 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$, 用以合成双官能端基的聚合物^[8]。

Herfler等报道了 $\text{R}_2\text{POSi}(\text{CH}_3)_3$ 类化合物能作GTP引发剂^[7-9], 其引发是先通过与单体的热加成, 进而进行GTP反应, 得到的聚合物分子量分布较窄。

含Ge、Sn的引发剂可由下面方法制得^[7]



但这种引发剂分子量控制较差, 分布也较宽, 故实际中很少应用这种引发剂。

二、催 化 剂

已报道的催化剂有两大类: 阴离子类和Lewis酸类。

1. 阴离子类

象 HF_2^- 、 F^- 、 CN^- 、 N_3^- 等阴离子都可作GTP的催化剂。其催化机理一般认为是, 引发剂在催化剂作用下, 形成超价态硅中间体^[1]。这类催化剂中使用最多的是 $(\text{Me}_2\text{N}_3)-\text{S}^+\text{HF}_2^-$ (简称TASHF₂)⁻, 可方便地由 Farn-

ham 等^[10] 提供的方法得到, 它的催化效率较高, 其用量一般为引发剂的 0.1% mol, 而对 $\text{R}_2\text{POSi}(\text{CH}_3)_3$ 类引发剂, 则为 4~11% mol, 这是由于催化剂与 p 原子之间的配位作用而导致催化剂用量的增加。KHF₂ 也可作为GTP催化剂, 但在一般有机溶剂中的溶解度较低, 需用乙腈、DMF等极性溶剂。最近, CHOU Shangshing^[11] 研究了 KHF₂-18-Crown-6 的催化体系, 在室温下得到了高转化率、低分散性的聚合物。

用阴离子催化剂时, 一般使用 THF、乙腈等极性溶剂。

Dicker等^[12] 发现了许多氧阴离子催化剂, 如羧酸盐类、酚盐类、亚磺酸盐、次磷酸盐、全氟烷氧基阴离子以及双阴离子都可作GTP催化剂, 双氧阴离子盐比单氧阴离子盐有较好的效果, 能较好地控制分子量。

2. Lewis酸类^[13]

ZnX_2 (X=Cl、Br、I)、 R_2AlCl 、 $(\text{R}_2\text{Al})_2\text{O}$ 等Lewis酸也能催化GTP, 但用量比阴离子类要高得多, ZnX_2 为单体的 10~20% mol, 而Al-催化剂为引发剂的 10~20% mol。ZnX₂ 室温下使用效果较好, Al-催化剂在室温下存在竞争的分解反应, 因此在低温 (-78℃) 下使用效果较好。Herfler 等认为, 这种催化剂的催化机理是Lewis酸与单体中羰基配位而使单体活化使引发剂容易发生亲核进攻。

使用这类催化剂须避免使用富电子的溶剂, 而一般使用卤代烷烃和芳香烃等非极性溶剂。

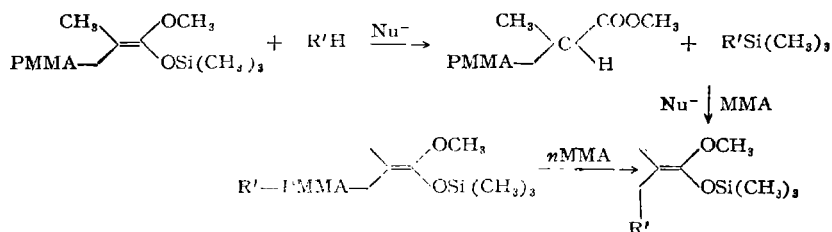
三、单 体

GTP单体一般为 α、β-不饱和羰基化合物, 也包括丙烯腈、N,N-二甲基丙烯酰胺等。由于GTP独特的聚合机理, 因而许多带有对其它聚合敏感的基团的单体能用GTP方法聚合, 而这些基团不变, 如环氧、烯丙基等。利用丙烯酸酯中的酯基不同, 能得到

则可得两端为羟基的聚合物^[28]。

最近, Herfler发现了几类化合物能与

GTP的活性链发生链转移反应^[29], 反应式如下:



2-苯基丙腈和苯乙酸酯类为最有用的链转移剂。它们不干扰GTP中所用的阴离子催化剂, 一般Pa值(在DMSO中)小于25的化合物都有良好的或中等的链转移能力, Pa值小于18的更酸化合物如丙二酸酯会抑制GTP。

七、应 用

Du Pont公司将GTP方法用于开发丙烯酸酯类涂料, 用于汽车面漆等。这种聚合物的分子量分布较窄, 涂料含量可达60%, 而用自由基聚合方法得到的涂料含量只达到20~30%, 因此, 大大地减少了溶剂的用量, 且没有残留单体, 因而大大地减少了污染。GTP合成的丙烯酸酯齐聚物还可制作高固态油墨, 非常适合石版印刷或转轮凹版印刷。GTP方法还可合成性能优良的自抛光涂蜡和抛光剂。

Du Pont公司还用GTP方法研制导电聚合物和光阻材料, 并有可能用于制备热塑性弹性体、感光树脂、介电涂料等, 也可用于合成贯穿网络(IPNs), 另外, Du Pont公司还正在研究用GTP合成高性能模塑和挤出的甲基丙烯酸树脂, 这种树脂将有更高的拉伸强度和更好的韧性和挠曲性。

用GTP方法合成的嵌段和星型聚合物也有广泛的应用前景, 如PMMA或PBMA与甲基丙烯酸甘油酯的嵌段聚合物可用于丙烯酸涂料, 是一种性能良好的颜料分散剂^[30], 而二甲基丙烯酸乙二醇酯的星型聚合物可用

于增韧塑料与涂料, 另一种用多元醇甲基丙烯酸酯合成的星型聚合物能在涂料中控制流变性。

参 考 文 献

- [1] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B. and Rajan Babu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5706.
- [2] Webster, O. W., *U. S. P.* 4, 417, 034, 1983.
- [3] Farnham, W. B. and Sogah, D. Y., *U. S. P.* 4, 414, 372, 1983.
- [4] 夏炎、杨子键, 《高分子学术论文报告会预印集》, 北京, 1985, 607.
- [5] 徐凌云、王磊, 《全国高分子学术论文报告会预印集》, 武汉, 1987, 104.
- [6] 邹友思、潘容华, 《高分子学报》, 1988, (4), 301.
- [7] Sogah, D. Y., *Macromolecules*, 1987, 20, 1473.
- [8] Reetz, M. T., Ralph Ostarek, Piejko, K. E., Dieter Arlt und Bruno Bomer, *Angew. Chem.* 1986, 98, 1116.
- [9] Hertler, W. R., *A. C. S. Polym. Prepr.*, 1986, 27, 165.
- [10] Farnham, W. B., *U. S. P.* 4, 598, 161, 1986.
- [11] Chou Shang-shing, Niu Chao-wen, *MRL Bull. Res. Dev.*, 1987, 1, 33. *Chem. Abstr.*, 108, 11301v.
- [12] Dicker, I. B., Cohen, G. M., Farnham, W. B., Hertler, W. B., Laganis, E. D. and Sogah, D. Y., *A. C. S. Polym. Prepr.*, 1987, 28, 106.
- [13] Hertler, W. R., Sogah, D. Y. and Webster, O. W., *Macromolecules*, 1984, 17, 1415.
- [14] Coleen Pugh and Percec, V., *Polym. Bull.*, 1985, 14, 109.
- [15] Coleen Pugh and Percec, V., *A. C. S. Polym. Prepr.*, 1985, 26, 303.
- [16] 天津隆行, 化学, 1985, 39, 212.
- [17] Willi Kreuder, Webster, O. W., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1986, 7(1), 5.
- [18] Gomez, P. M. and Neidlinger, H. H., A.

- C. S. Polym. Prepr., 1987, 28 209.
- [19] Webster, O. W., *ibid*, 1986, 17, 161.
- [20] Yen Wei and Wnek, G. E., *ibid*, 1987, 28, 252.
- [21] Sogah, D. Y., Hertler, W. R. and Webster, O. W., *ibid*, 1984, 25(2), 3.
- [22] Sogah, D. Y., *ibid*, 1986, 27(1), 163.
- [23] Eastmond G. C., Grigor, J., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1986, 7, 375.
- [24] Hellstern, A. M., *A. C. S. Polym. Prepr.*, 1988, 29(1), 148.
- [25] Hellstern, A. M., Smith, S. D. and McGrath, J. E., *ibid*, 1987, 28(2), 328.
- [26] Spinell, J. H., *PCT Int. Appl. WO.*, 8, 600, 626.
- [27] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y. and RajanBabu, T. V., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1984, A21, 943.
- [28] Hertler, W. R., *A. C. S. Polym. Prepr.*, 1987, 28(1), 108.
- [29] Hertler, W. R., *Macromolecules*, 1987, 20, 2976.
- [30] Webster, O. W., 《高分子合成-聚合反应与机理学术论文报告会预印集》, 南京, 1988.

Recent Development in Group Transfer Polymerization

Ruan Weixiang and Xu Lingyun

(Department of Material Science Fudan University, Shanghai)

Summary Recent developments in Group Transfer Polymerization on initiators, catalysts, monomers, stereochemistry, block and star polymers, end-capping, chain transfer and application have been reviewed with 30 references.

Key words Group transfer polymerization, Polymethyl methacrylate, Block copolymers, Star copolymers, Living polymerization

(上接第61页)

- cia, Uppsala, 1986.
- [28] 金恒亮, 《高压液相色谱法》, 原子能出版社, 北京, 1987, 84-166.
- [29] Cantwell, F. F., Baum, R. G., et al., *Anal., Chem.*, 1980, 52, 15.
- [30] 高井信治, 山辺武郎, 生产研究, 1974, 26, 344.
- [31] Deng Liru, et al., *J. Chromatogr.*, 1979, 186, 317.
- [32] 邓澧儒、吴其辉、胡喜章, 分析化学, 1985, 13, (2), 81.
- [33] Kroeff, E. P., Pietrzyk, D. L., *Anal. Chem.*, 1978, 50, 502.
- [34] 邓澧儒、苏天升、王玉梅, 分析化学, 1982, 10, 82.
- [35] 苏天升、孟庆成、王玉梅, 化学通报, 1982, (7), 13.
- [36] 柴志宽、蒋文辉、何秀娟、杜金玉、史兰阁, 中国专利, 86101723.4, 1988.
- [37] Wood, R., Cummings, L., Jupille, T., *J. Chromatogr. Sci.*, 1980, 18, 551.
- [38] 邓澧儒、李汝宜、胡喜章等, 《功能高分子学术论文报告预印集》, 中国化学会, 昆明, 1981, (B-01), 50.
- [39] 孟庆成、苏天升、邓澧儒, 科学通报, 1984, 29, 914.
- [40] Small, H., Stevens, T. S., Bauman, W. C., *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1801.
- [41] Dionex, "Basic Ion Chromatography", Dionex Co., 1983.
- [42] 胡喜章、袁中利、孟庆成等, 《中国化学会第五次全国色谱学术报告会文集》, 1985, 成都, 526.
- [43] 袁中利、胡喜章、孟庆成、苏天升、郝晶慧、邓澧儒, 色谱, 1985, 3, 39.
- [44] 苏天升、胡喜章、周凤祥、郝晶慧, 科学通报, 1987, 32, 672.
- [45] Huber, J. F. K., *J. Chromatogr. Sci.*, 1969, 7, 85.
- [46] Deelder, R. S., et al., *J. Chromatogr.*, 1971, 57, 67.
- [47] Karger, B. L., et al., "An Introduction to Separation Science", John Wiley & Sons, NEW YORK, 1973, 543.
- [48] 胡喜章、李玉良、邓澧儒、郭学敬, 《中国化学会凝胶色谱讨论会论文摘要汇编》, 中国化学会, 桂林, 1981, 059, (G)-4.
- [49] Ottewill, R. H., et al., *Colloid & Polymer Sci.*, 1974, 252, 464.
- [50] Ugelstad, J., et al., *Makromol. Chem. Suppl.*, 1985, 10/11, 215.
- [51] Hearn, M. T. W., *Adv. Chromatogr.*, 1982, 22, 7.

(下转第62页)