



# 自由基活性聚合的进展

张慰盛

(华东化工学院高分子材料系, 上海, 200237)

**摘要** 自由基活性聚合是人们在近年来探索的一类新的聚合反应。本文简要地综述了这类反应的进展。

**关键词** 活性聚合, 自由基聚合, 活性中心, 自由基

## 1 前言

1956年 Szwarc<sup>[1]</sup>首先发现了阴离子活性聚合反应, 这是高分子化学发展过程中的又一个里程碑。其主要特征是反应的活性中心 (Species) 无终止及链转移, 可始终保持其活性而不断增长。从反应动力学角度看, 要获得活性聚合所必须的条件为<sup>[2]</sup>:

- (1) 引发速率( $R_i$ )  $\gg$  增长速率( $R_p$ );
- (2) 终止速率( $R_t$ ) = 0;
- (3) 转移速率( $R_{tr}$ ) = 0。

(1)、(2)两条保证了所有的活性链可同时起步增长, 且其浓度恒定, 而单体的消耗速率等于增长速率; (3)则使增长链具有同样的长度, 其聚合度就等于单体浓度和引发剂浓度之比。由这类反应可以合成单分散性的聚合物、预定结构和序列的嵌段和接枝共聚物, 甚至可获得特殊结构的星形和梳形聚合物。近30余年来, 除了在阴离子活性聚合理论方面不断深入研究以及开拓其应用领域外, 还发现了乙烯型单体阳离子活性聚合<sup>[3,4]</sup>、活性配位聚合<sup>[5]</sup>和基团转移聚合<sup>[6]</sup>等反应。这方面已有专论<sup>[7]</sup>, 不再赘述。

自由基是具有未成键单电子的电中性原子或原子团, 化学性质活泼, 极易相互反应而终止。要使这类活性中心不发生终止和转移是很困难的。但是自由基聚合与阴离子聚合相比有一些优点, 如由它可聚合的单体较多, 反应温度的范围较宽, 能采用的溶剂种类和聚合方法较

多。由于这些特点, 引起人们极大的兴趣和重视。

从历史上看, 1937年发现的甲基丙烯酸甲酯光引发下的气相聚合反应<sup>[8]</sup>, 当引发聚合后切断光源, 聚合反应仍可延续数天。为了解释这种现象, 曾假设聚合活性中心是“活化的双键”, 一旦形成就不会终止而持续增长, 这种说法的意义和“活性聚合”相似。自70年代起人们就致力于研究自由基活性聚合, 现今已有很多的报道, 本文将对这类反应的进展作一简要的综述。

## 2 自由基活性聚合反应

### 2.1 后聚合

在-190℃低温下用<sup>60</sup>Co辐照“甲基丙烯酸丁酯-氯化锌”体系<sup>[9]</sup>, 所产生的自由基因被低温冻结而保存有活性。若以缓慢的速度(如每分钟约1℃)升温至-100℃, 单体就开始聚合, 解冻后单体转化率可达100%; 所得聚合物的分子量能按活性聚合的公式来计算, 且相应的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值为1.04~1.08。另一个体系“甲基丙烯酸甲酯-磷酸”也可用类似的方法在-90℃



**张慰盛** 教授。1955年毕业于华东化工学院有机工业系。1959年起担任高分子方面的教学与科研工作。主要从事聚合反应引发体系、高分子液晶及特种高分子材料的合成等研究工作。

下发生自由基活性聚合反应。后一个体系若在 25℃ 下用紫外光引发<sup>[10]</sup>,当磷酸用量为单体的 6 倍(摩尔比)时,聚合速度可提高数倍,且在转化率很低时就出现凝胶效应。若先由光引发聚合,到达低转化率(如 1.6%)后即切断光源,聚合反应(即后聚合,Post-Polymerization)可继续进行,转化率和聚合物分子量皆可随时间而逐步上升,此时的后聚合即按活性机理进行的。曾提出这样的解释,由于配位剂(Complexing agent)氯化锌或磷酸与聚合物长链络合,改变了长链自由基的构象和动力学特性,阻滞了双基终止反应。

等离子体放电效应,也可使低温下凝固的单体(如苯乙烯及丙烯酸酯类)中产生自由基<sup>[11]</sup>,由此引发的后聚合具有瞬时引发和无终止的特点,且已被证明是活性聚合。冯新德<sup>[12]</sup>等发现用等离子体引发甲基丙烯酸已磷酸酯聚合时,后聚合的速率与固相单体中的含水量有关,并证明这个“准固相”(加水的后聚合)反应是活性聚合。

## 2.2 沉淀聚合

1941 年时已测知,在聚合过程中沉淀下来的聚合物内截留有自由基,其活性可保持达数月之久<sup>[13]</sup>。若这种自由基能引发第二种单体生成嵌段共聚物的话,也就表明此反应是按活性机理进行的。人们曾尝试用截留的丙烯腈自由基来引发苯乙烯,但没有成功。反之,利用截留的苯乙烯自由基却可引发丙烯腈生成嵌段共聚物。通过大量的研究工作得出两条经验规律<sup>[14]</sup>:(1)聚合物和聚合介质两者溶解度参数差的绝对值至少为 1.8;(2)沉淀聚合物与第二单体溶解度参数差的绝对值小于 3.2。若满足这两条,才能使沉淀的聚合物中截留有自由基,并使第二单体渗入沉淀中而有效地生成嵌段物。

T. Sato<sup>[15]</sup>详尽地研究了 *N*-甲基-丙烯酰胺及 *N*-甲基-甲基丙烯酰胺两种单体在苯中用 AIBN 引发的聚合反应。发现产生的氰丙基自由基(cyanopropyl radical)经扩散逸出溶剂

苯的笼子后,可引发单体聚合,生成聚合物微球体。后者分散于溶剂苯中。若加入第二单体便可生成嵌段共聚物。利用 ESR 证明微球体中含有自由基,其产率高达 90%。作者认为增长着的自由基与聚合物粒子间的氢键作用力十分强烈,使被吸附的自由基无法移动,只能在原地进行链增长,却不能相互反应而终止。由此解释了活性自由基得率很高的原因,也说明了聚合物微球体表面所以呈现凹凸不平粗糙的原因。

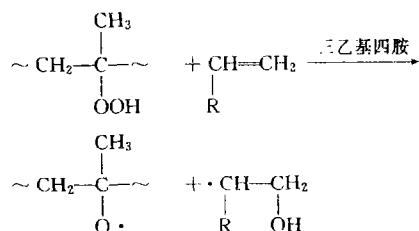
上述两种体系皆依赖于“物理机械的阻力”抑制了终止反应,从而使聚合反应按活性机理进行。

## 2.3 乳液聚合

按经典的乳液聚合理论,体系的乳胶粒中平均只有一半在聚合,即这一半中每个乳胶粒各含有一个自由基在聚合增长,而另一半中没有自由基,不发生聚合。当水相中产生的自由基进入前一半乳胶粒中,就会发生终止反应;进入后一半中即可引发新的链自由基而聚合。由此可知,若能控制反应,使水相中不产生自由基,则在乳胶中已经引发聚合的反应就不会发生终止,且能一直保持此自由基的活性。

捷克学者<sup>[16]</sup>采用“氧化聚丙烯—三乙基四胺”这一氧化还原引发体系来引发苯乙烯在乳液中聚合。原以为聚丙烯主链上的过氧化基团分解所生成的自由基可引发苯乙烯聚合,获得带有聚苯乙烯支链的接枝共聚物。实验结果却出乎意料之外,只能得到聚苯乙烯均聚物,分子量高达  $10^7$ ,且  $\frac{\bar{M}_w}{M_n}$  值为 1.005~1.134。另一个

实验中<sup>[17]</sup>,先引发苯乙烯聚合,然后在隔绝空气的条件下将固体的氧化聚丙烯过滤掉,滤液为含有聚苯乙烯胶粒的乳液。加入第二单体甲基丙烯酸甲酯后,就可生成嵌段共聚物。由此说明,在除去了非均相引发剂氧化聚丙烯后的乳液中,仍含有长活性的自由基,它能按活性机理引发第二单体进行聚合。对此反应提出如下的机理:



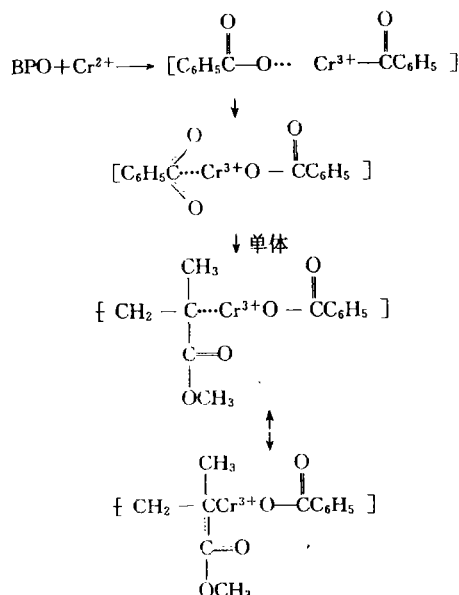
氧化聚丙烯主链上的氢过氧化基团在三乙基胺存在下与单体反应生成两种自由基。主链上的烷基自由基通过转移反应而很快消失；单体自由基则被吸附在氧化聚丙烯表面上，由它引发苯乙烯聚合。这是自由基活性聚合的第一阶段。此自由基链在增长到一定长度后，便脱离聚丙烯表面，进入乳液成为聚合物乳胶粒，依靠单体不断扩散进入胶粒而增长，这是活性聚合的第二阶段。氧化聚丙烯不溶于水，是一种非均相的引发剂，在水相中不产生自由基，所以不会发生终止反应，因而乳胶粒中的自由基活性链将一直保持其活性。当第二单体扩散进入后，就可增长生成嵌段共聚物。对此反应也进行了详尽的动力学研究<sup>[18]</sup>。

有人曾利用光引发方法进行乳液聚合，巧妙地控制间断光照的时间可获得近乎“单分散”性的聚合物<sup>[19]</sup>，但是这种方法所进行的反应不能算作活性聚合。

## 2.4 络合自由基聚合

已发现“ $\text{Cr}^{2+}$ -BPO(过氧化苯甲酰)”在溶剂二甲基甲酰胺中引发甲基丙烯酸甲酯聚合时<sup>[20]</sup>反应分两个阶段。第一阶段，溶液呈红色，聚合速率较快；第二阶段，呈深蓝色，速率较慢。聚合温度为 30℃ 或更低时，第二阶段所得聚合物的分子量随转化率而直线上升。认为  $\text{Cr}^{2+}$  与 BPO 相互反应，生成的  $\text{Cr}^{3+}$  能与 BPO 或单体生成稳定的络合自由基，阻滞了终止反应，单体却能插入其间而增长，故聚合反应按活性机理

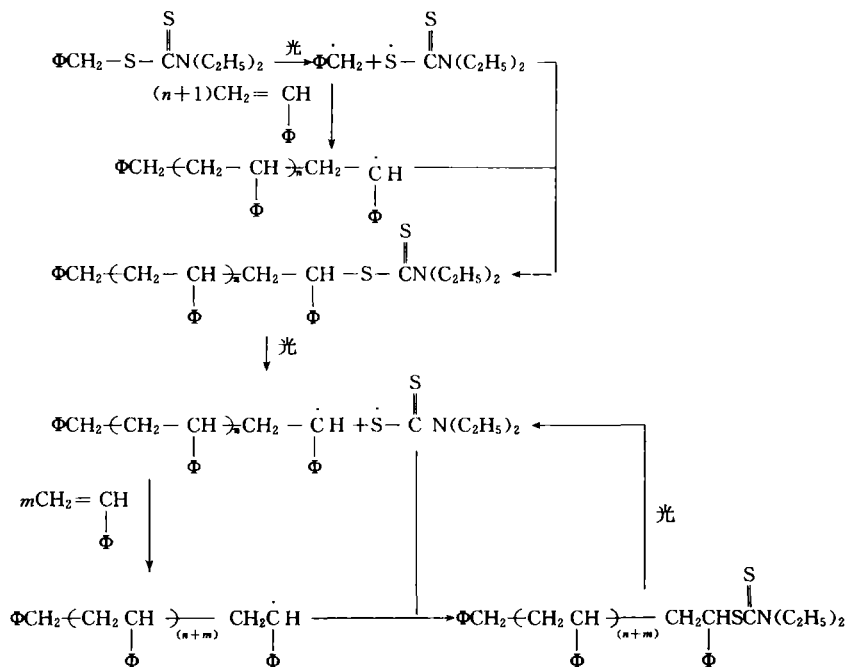
进行。其反应可描述如下：



如果聚合温度超过 30℃ 就不是活性聚合，因为聚合温度过高将导致络合物不稳定。而在丙烯酸酯类单体中，若不带有  $\alpha$  位甲基者，在 30℃ 以下也不是活性聚合<sup>[21]</sup>。德国学者则提出不同的意见<sup>[22]</sup>，认为这是一个正常的聚合反应。由于(1)溶剂参与了“ $\text{Cr}^{2+}$ +BPO”间的反应及(2)甲基丙烯酸甲酯的凝胶效应这两个因素，使聚合物分子量随转化率而提高。但是这种说法不能解释嵌段共聚物的形成。

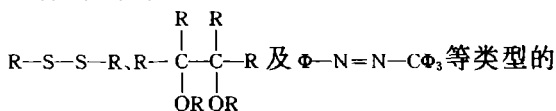
## 2.5 假自由基活性聚合

如果有一种引发剂，由它引发所得的聚合物长链上带有一个弱键的端基<sup>[23]</sup>，此弱键在一定条件下分解产生一个聚合链自由基和一个较小的自由基。前者能继续引发单体聚合；后者却十分稳定，只能起终止作用。偶合终止后生成的聚合物中又含有这种弱键，可循环引发、增长和终止。如 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯在光照下可分解产生自由基，由此引发单体苯乙烯聚合的反应过程如下：



其中弱键为 C—S。自由基  $\Phi\text{CH}_2$  很活泼, 可引

发单体聚合。而  $\dot{\text{S}}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  很稳定, 只参加偶合终止反应, 使生成的聚合物链中又含有 C—S 键, 如此循环不已。在整个聚合过程中, 活性中心的总数不变, 故这种终止反应可视为活性中心的“休眠过程”, 随时可再分解而产生自由基, 重复引发和增长。其结果是聚合转化率和聚合物分子量均随反应时间而增加, 赛似活性聚合, 故称为假自由基活性聚合。又如



化合物, 后者可在加热条件下 (60℃) 引发甲基丙烯酸甲酯进行假活性自由基聚合反应。

这类引发剂又被称为“引发转移终止剂” (Iniferter, 由 initiator、transfer agent 和 terminator 三个词组成的缩写词), 是由日本学者大津隆行<sup>[24]</sup>提出来的, 在分子合成领域中具有很重要的作用<sup>[25, 26]</sup>。

## 2.6 其它类型的活性自由基聚合

近年来又发现一些聚合反应, 它们皆显示

出活性自由基聚合反应的某些特征。今举例如下。

2.6.1  $\alpha$ -氟代丙烯酰胺在二甲基亚砷溶剂中用偶氮二异丁腈引发的均相聚合反应<sup>[27]</sup>, 用 ESR 技术证明反应中存在有活性自由基。

2.6.2 二元引发体系“二茂钴-双乙基乙酸亚铜”, 在溶剂乙腈中可引发甲基丙烯酸甲酯聚合<sup>[28]</sup>。25℃时, 聚合物的分子量随转化率而上升。利用这个反应可获得嵌段共聚物。

2.6.3 在聚氨基葡萄糖 (chitosan) 的乙酸盐存在下, 甲基丙烯酸钠盐可按自由基活性机理聚合<sup>[29]</sup>, 聚合物分子量随转化率而上升, 也可由此反应合成嵌段共聚物。

2.6.4 单体与某些化合物 (如脲、硫脲和全氢化苯并[9, 10]菲等) 可在低温下形成包合物 (Inclusion Compound), 经辐射引发而使单体聚合, 这个反应称为管道聚合。当选用全氢化苯并[9, 10]菲时<sup>[30]</sup>, 可使丁二烯按自由基机理聚合, 且带有“活性聚合”的特征。由此反应也合成得“丁二烯-异戊二烯”的嵌段共聚物。

### 3 结束语

自由基活性聚合反应虽已研究多年,但至今仍未找到如阴离子活性聚合那样典型的反应。在已报道的这些反应中,往往会出现一些“偏差”,如引发剂不能定量地转化成活性自由基,或单体的转化率不高,或合成的嵌段共聚物不纯,或聚合物的分子量分布较宽等。但从这些反应的特征来看,可以肯定,长活性的自由基确实是存在的。若能进一步深入研究这类反应的机理,探索各种反应条件,使自由基活性聚合反应得以实现的话,则对高分子化学的发展将具有很大的推动作用。利用这类反应可合成各种新型的高分子化合物及有关的高分子材料,使自由基聚合高分子设计的领域得到进一步的扩展。

### 4 参考文献

- 1 Szwarc M. *Nature*, 1956(178):1168
- 2 Pepper D C. *J. Polymer Sci, Symposium* 1975(50): 51
- 3 Miyamoto M, et al. *Macromolecules*, 1984(17):265
- 4 Miyamoto M, et al. *Macromolecules*, 1984(17):2228
- 5 Zambelli A, Natta G, et al. *J. Polymer Sci, Part C*, 1967(16):2455
- 6 Webster O W, et al. *J. Am. Chem. Soc*, 1983(105): 5706
- 7 冯新德. *高分子通报*. 1990(2):76
- 8 Melville H W, *Proc. Roy. Soc. A*, 1937(175):392
- 9 Kabanov V A. *J. Polymer Sci., Symposium* 1975 (50):

71

- 10 Garina E S, et al. *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed*, 1978(16):2199
- 11 Simionescu C I, Simionescu B C. *Pure & Appl. Chem*, 1984, 56(3):427
- 12 郭海清,冯新德等. *高分子学报*. 1989(3):374
- 13 Melville H W. *J. Chem. Soc*, 1941:414
- 14 Seymour R B, Stahl G A. *J. Macromol. Sci. -Chem*, 1981,A(15):815
- 15 Sato T, Otsu T. *Adv. Polym. Sci*, 1985(71):43
- 16 Mikulasova D, et al. *Eur. Polymer J*, 1974(10):551
- 17 Horie K, Mikulasova D, *Makromol. Chem*, 1974(175): 2091
- 18 Mikulasova D, et al. *Makromol. Chem*, 1977(178):429
- 19 Bianche, J. P., et al. *J. Polymer Sci.*, 1957(25):27
- 20 Lee M, Minoura Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1975(71):1649
- 21 郑强,孙蕴璞,张慰盛等. *华东化工学院学报*. 1989, 15(3):347
- 22 Hungenberg K D, Banderman F. *Makromol. Chem*, 1983(184):1423
- 23 Otsu T, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 1982(3):133
- 24 Otsu T, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 1982(3):127
- 25 丘坤元. *高分子通报*. 1988(1):8
- 26 大津隆行. *高分子[日]*. 1988(37):248
- 27 Ueda M, et al. *Macromolecules*, 1984(17):2800
- 28 Mun Y, et al. *Makromol. Chem*, 1984(185):1507
- 29 Kataoka S, Ando, T. *Polymer*, 1984(25):507
- 30 Farina M, Silvestro D. *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, 1976:842

## Development of Living Polymerization by Free Radical Mechanism

Zhang Weisheng

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237)

**Summary** Living Polymerization by radical mechanism is a new type of reaction which has been explored recently. In this paper, the developments of these reactions are reviewed.

**Key words** Living polymerization, Radical polymerization, Species, Free radical