

活性链末端的转化及其应用

郭海清

(北京大学化学与分子工程学院材料化学系, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京, 100871)

提要 综述了聚合反应中活性链末端的转化及其在分子构筑方面的最新应用进展。

关键词 活性中心转化, 分子构筑, 活性聚合, 嵌段接枝共聚物

前言

近来, 高分子构筑(Macromolecular architecture)一词频被援用。这种从分子水平进行的高分子形状设计、合成, 由于可以对分子形状和大小进行有效控制, 新材料、流变学及其成型加工和溶液性质等诸方面的研究方兴未艾。高分子末端基转化是高分子构筑即从分子水平对高分子进行设计的重要手段。它可以集各种聚合机理的特点于一体, 弥补单一机理之不足, 使不同聚合性质的单体能相互结合, 得到单一聚合方法难于合成的特异结构和性质的高分子, 如特种嵌段、接枝、梳状、星状等形态的高分子。

高分子末端基转化狭义上是指经氧化还原等反应直接进行聚合机理, 如自由基、正离子、负离子和配位聚合之间的相互转化(图1)。广义上, 也指通过功能化端基或耦合反应来合成不同聚合机理单体之间的共聚物的所有反应。早在70年代, 人们就开始了对于聚合反应中的活性链末端转化的研究。近年来, 随着负离子^[1]、正离子^[2~4]、配位^[5,6]和自由基^[7~10]等各种活性聚合或可控聚合的实现, 使得活性链末端的转化反应的研究从方法论上的兴趣变为分子构筑的重要手段。

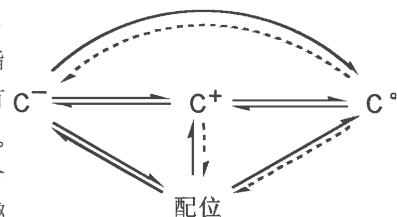


图1 几种聚合机理之间的相互转化

以烯类单体的聚合反应为例, 理论上可包括四种聚合机理间的十多种转化反应(图1)。图1中虚线指还很少有报道的反应。过去一般认为, 理想的活性链末端转化反应的前提是: (1) 第一单体的聚合为活性聚合; (2) 转化反应为定量反应; (3) 转化后的活性末端基应比较稳定且能定量引发第二单体的聚合。与此相对应, 活性链末端的转化反应一般包括3个步骤: (1) 第一单体的聚合及其末端的转化反应; (2) 生成的功能性末端基聚合物的分离提纯; (3) 对第二单体的引发聚合反应。后来, 远藤等^[12]在进行正离子到负离子的转化反应中免去了分离步骤, 通过一釜(one-pot)反应合成了不同机理单体的嵌段共聚物。笔者等^[13~16]将电子移动反应运用到自由基聚合过程中, 实现了从自由基到正离子的直接转化聚合, 用一步法(one-pot and one-shot)合成了嵌段共聚物。本文拟就活性链末端转化反应的类型及其在分子构筑方面的应用做一介绍, 文末并附出有关主要综述文章^[11,17~20], 供参考。

1 负离子聚合末端的转化

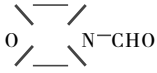
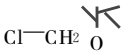
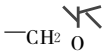
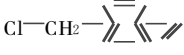
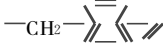
1956年Szwarc率先取得了负离子活性聚合的成功, 开创了高分子精密合成的先河。但能进行负离子活性聚合的单体最初仅限于一些非极性单体如苯乙烯类、共轭二烯类以及环氧单体类。几十年来人们在开拓可聚合单体的范围方面进行了大量工作, 但可进行负离子活性聚合的单体仍然有限。但另一方面, 从负离子到其它机理的转化研究方面则显示出广阔的前景, 已实现了从负离子到其它所有机理的转化。特别是通过各种功能性末端基的引入, 除了可以进行上述的各种转化聚合外, 还可以与缩合聚合或开环聚合等所得到的末端基聚合物进行耦合, 使得多种特异结构高分子的合成变为可能。

1.1 终止型功能性末端基的引入及其应用^[21]

负离子生长末端很容易与亲电子试剂发生亲核反应而引入功能性末端基。亲核反应包括亲核置换反应和亲核

加成反应。表 1 列出由亲核置换反应得到的一些反应性末端基聚合物。

表 1 利用亲核置换反应引入末端基

活性聚合物	终止剂	引入的官能团
S, I	$X-(CH_2)_n-O-SiMe_2Bu^I$	$-(CH_2)_n-OH$
S, I	$Cl-(CH_2)_3-S-SiMe_2Bu^I$	$-(CH_2)_3-SH$
S, I	$Br-(CH_2)_2-N(SiMe_3)_2$	$-(CH_2)_2-NH_2$
S	$Br-(CH_2)_3-C(OMe)_3$	$-(CH_2)_3-COOH$
S		$-CHO$
S, I	$X-(CH_2)_n-Y$ $X, Y = Cl, Br, I, Tf, Ts$	$-(CH_2)_n-Y$
S*, S-b-B*		
S, S, VP		
M	$X-CH_2-$ 	$-CH_2-$ 
S*		
S, I, M	$Br-(CH_2)_n-$ 	$-(CH_2)_n-$ 
S	$ClSiMe_2(CH_2)_3OCH_2$  CH_2 Me_3SiO $OSiMe_3$	$-SiMe_2(CH_2)_3OCH_2$  CH_2 OH OH
S	$Cl-Si(OEt)_3$	$-Si(OEt)_3$
S	$Cl-CH_2-$ 	$-CH_2-$ 

S-苯乙烯, I-异戊二烯, M-甲基丙烯酸甲酯, VP-乙烯基吡啶, B-丁二烯, * 表示活性末端用环氧乙烷或 1,1-二苯基乙烯等修饰

利用含有双键末端的聚合物即高分子单体可得到接枝或星型共聚物。如高野等用含有 3-氯丙基-二甲基硅基的二苯基乙烯(DPE-Cl)作为末端基,制备了有确定接枝点的接枝共聚物^[22],如图 2 中所示,先用 1,1-二苯基乙烯(DPE)将聚苯乙烯活性链封端,由于空间位阻效应,生成的末端不能引发 DPE 聚合,但可以与 DPE-Cl 进行终止反应,生成含 DPE 末端的大分子单体。该大分子单体可以被聚异戊二烯活性链(PI⁻Li⁺)引发,生成中间含 C⁻负离子的链,该链再用 ClCH₂-ΦCH₂Cl 终止,得到中间含-Cl 集团的链。该链再与聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP)活性链耦联,即得所需接枝共聚物。还可以用于反应性成型加工体系^[23],既改善了材料的力学性能又改善了其加工性。

泽本等^[24]用自由基可控聚合合成了星型共聚物,如图 3 所示。如果引发剂用卤素末端的高分子,则可以形成星型与嵌段相结合的如图 4 中所示的结构。

1.2 引发剂型末端基的引入及其应用

另一种引入功能性基团的方法是运用双功能性引发剂。这类引发剂目前种类还不够多,但也有一些好的例子,

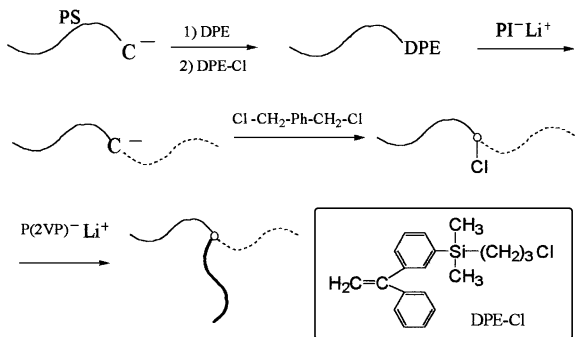


图2 用大分子单体合成可控结构的接枝共聚物

P2VP:聚(2-乙烯基吡啶), PI:聚异戊二烯,
PS:聚苯乙烯, DPE:1,1-二苯基乙烯

如Yoshida等^[25]用Al-TEMPO先引发内酯化化合物的负离子聚合,生成含TEMPO末端的聚合物链,然后与过氧化苯甲酰(BPO)一起引发苯乙烯的自由基可控聚合,得到了定量的嵌段共聚物(图5)。

2 正离子聚合末端的转化

在正离子聚合的主要单体(环状醚及其它环化物、乙烯基醚和苯乙稀类以及异丁烯等)中,较早用于转化聚合研究的是四氢呋喃(THF)。80年代以来,随着日本京都大学东村研究组对乙烯基醚和苯乙烯类单体以及美国Akron大学Kennedy研究组对异丁烯等单体活性聚合的研究成功,也扩大了用于正离子转化聚合的研究范围。

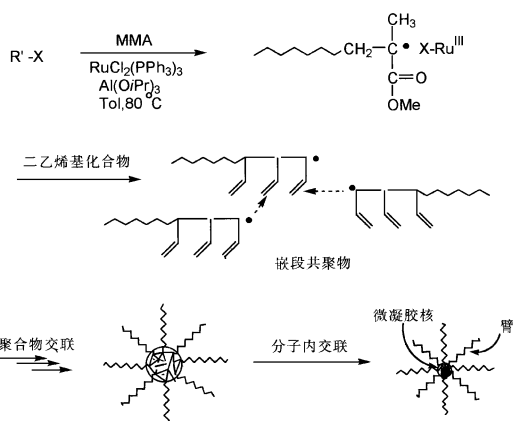


图3 可控自由基聚合法合成星状高分子

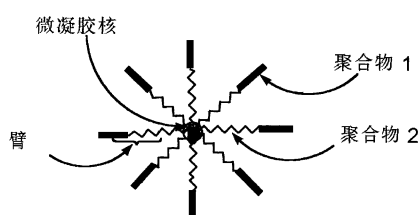


图4 可用负离子活性聚合和可控自由基聚合得到的星状-嵌段高分子

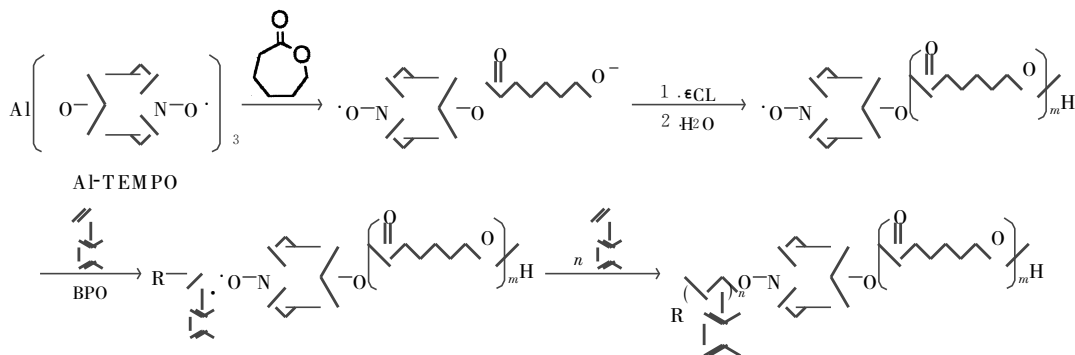


图5 负离子和自由基双功能性引发剂法合成定量的嵌段共聚物

2.1 正离子转为自由基

此类转化一种常用的方法是利用含功能性基团的自由基引发剂。该试剂可分为两大类,一类是正离子聚合的终止剂,生成大分子自由基引发剂,进而引发自由基聚合^[26]。另一类是双功能性引发剂^[27],先引发正离子聚合然后引发自由基聚合,如图6所示。这种方法灵活,适用面广,可得到特种结构如液晶型嵌段共聚物^[28],或接枝共聚物^[29]等,但在共聚物生成的同时,往往会有一些均聚物的生成污染。近年来,将正离子活性聚合与自由基可控聚合相结合,以减少均聚物污染的研究急剧增加。Acar等将乙烯基醚的活性聚合与甲基丙烯酸甲酯(MMA)等的可控聚合相结合,消除了均聚物的污染^[30]。如图7所示,先用 Tr^+BF_4^- 和四氢噻吩引发丁基乙烯基醚聚合得含有三苯甲基末端的聚合物,该末端基是一个引发终止剂,可引发MMA等单体的可控自由基聚合,得到了定量的嵌段共聚物。Matyjaszewski等^[31]用1-苯基-1-氯代乙烷/ $\text{SnCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 体系引发苯乙烯的活性聚合,得到含C-Cl活性末

端的聚合物,进而引发 MMA, 丙烯酸甲酯(MA) 等单体的原子转移自由基聚合(ATRP), 得到了分子量分布窄的嵌段共聚物如图 8 所示。

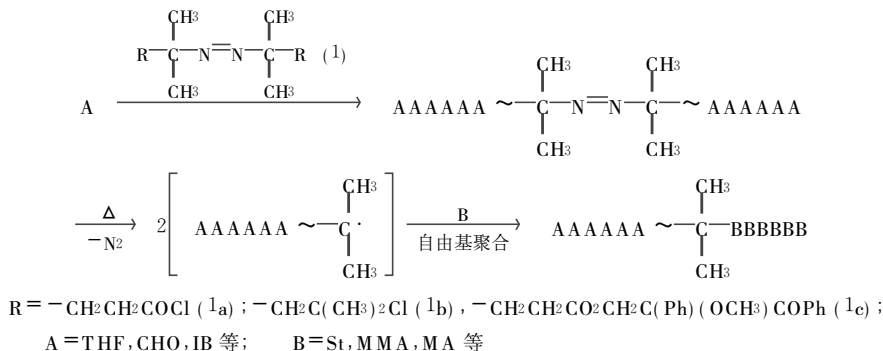


图 6 正离子和自由基双功能性引发剂法合成嵌段共聚物

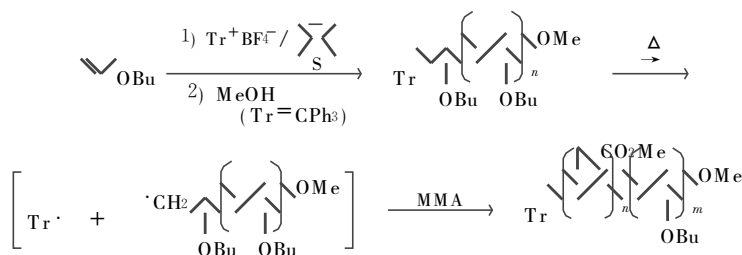


图 7 活性正离子聚合与可控自由基聚合结合法合成定量的嵌段共聚物

Batsberg 等^[32]用类似方法合成了异丁烯和苯乙烯等的嵌段共聚物。

2.2 正离子转为负离子

早期的方法常用苯胺或醇锂等碱性化合物将正离子活性末端终止,然后进一步将此末端转化为负离子。近年来,远藤等用二价的钇盐直接将聚四氢呋喃的生长末端还原为负离子,生成的末端负离子可定量引发甲基丙烯酸特丁脂、ε 己内酰胺等单体的聚合。且整个反应过程为一釜(one-pot)反应,省去了中间物的分离过程(图 9)。其它单体如异丁烯的正离子-负离子转化聚合也已获得成功。

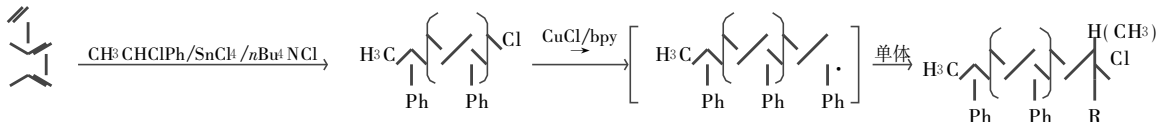


图 8 活性正离子聚合与原子转移自由基聚合结合法合成分子量分布窄的嵌段共聚物

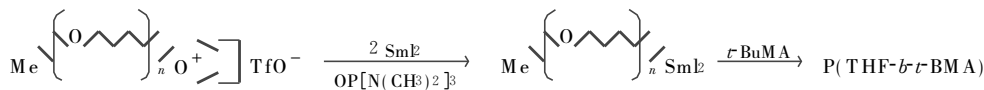


图 9 正离子-负离子聚合直接转化法合成嵌段共聚物

用此方法还可合成一些多分枝状的嵌段共聚物等(图 10)。

3 配位聚合末端的转化

50 年代 Ziegler-Natta 催化剂的发现,使得立体规整性聚 α 烯烃如聚乙烯、聚丙烯(PP)和聚双烯烃等的合成获得成功,开拓了控制聚合物立体结构的研究领域。70 年代末以来,随着多种新型催化剂体系的开发,实现了丙烯等单体的活性配位聚合^[5,6],也促进了配位聚合活性末端的控制与转化的研究。通过配位聚合向其它机理的转化得到

的嵌段或接枝共聚物,可用于改善聚 α 烯烃的表面性质如粘接性,涂装性和亲水性等,也可用于改善其与其它聚合物的相容性等^[33]。

3.1 嵌段共聚物的合成

通过配位聚合活性末端的转化来合成嵌段共聚物的最初工作是从配位聚合到自由基聚合的转化,现在已扩展到从配位聚合到正离子和负离子聚合的转化。

3.1.1 配合物转化为自由基 土肥等用钒催化剂通过由活性配位聚合机理向自由基聚合机理的转化定量合成了丙烯-MMA 等嵌段物^[34]。方法是在 -78°C 下,向活性 PP 的甲苯溶液中加入 MMA,逐渐升温至 25°C ,使增长末端的 V-C 键均裂,生成的自由基可引发 MMA 的聚合,得到 AB 型嵌段物(图 11)。这一方法也可用于其它乙烯基单体与丙烯嵌段共聚物的合成。

3.1.2 配合物转化为正离子 以丙烯与四氢呋喃的嵌段共聚物(PP-PTHF)为例^[35],首先合成具有碘端基的 PP,并将其溶于 THF 中,于 0°C 加入 AgClO_4 使 PP 端基转化为碳阳离子,进而引发 THF 的开环聚合,之后加水终止聚合,得到如图 12 所示的 P(P-b-THF) 嵌段共聚物。

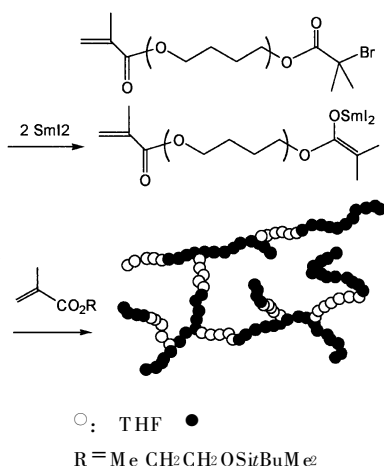


图 10 正离子-负离子聚合直接转化法合成多分枝状的嵌段共聚物

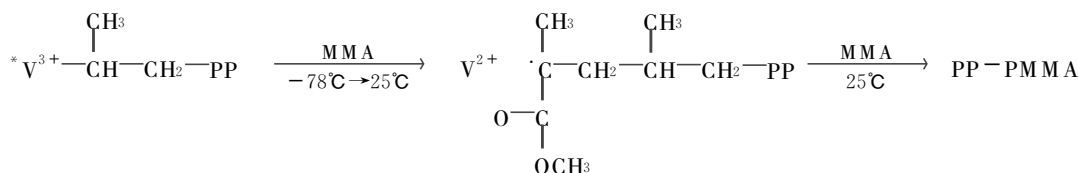


图 11 配位聚合-自由基聚合转化法合成嵌段共聚物

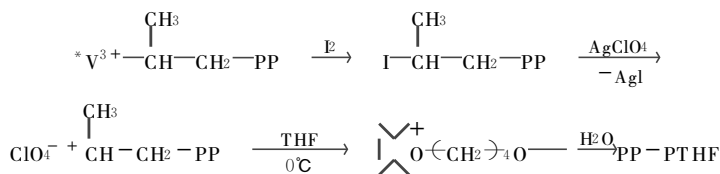


图 12 配位聚合-正离子聚合转化法合成嵌段共聚物

3.1.3 配合物转化为负离子 丙烯与苯乙烯的嵌段共聚物(PP-PS_t)的合成^[6],是通过将具有碘端基的 PP 与活性聚苯乙烯阴离子,在甲苯中进行偶联反应而制得的(图 13)。该偶联反应的效率很高,可以期望用此方法合成丙烯与其它单体的共聚物。

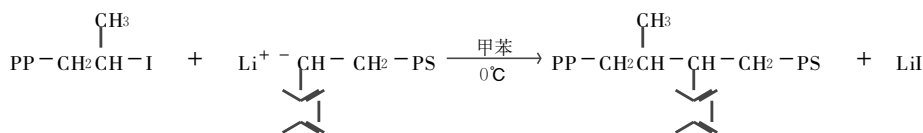


图 13 配位聚合与负离子聚合偶联法合成嵌段共聚物

3.2 接枝共聚物的合成

通过大分子单体的方法可得到各种接枝共聚物。现在报道的主要有钒催化体系 PP 大分子单体系列如在钒催化丙烯聚合中分别加入双功能性单体乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和二乙烯

基苯(DVB), 可得到如图 14 所示相应的大分子单体^[33]。

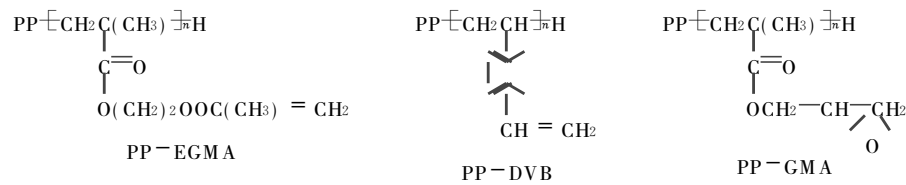


图 14 用配位聚合合法合成的一些大分子单体

这些大分子单体有些可用于与其它单体的配位聚合、负离子聚合或自由基聚合以形成各种接枝共聚物,而 PP-GMA 可用于全同 PP 与聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)体系的反应成型加工过程。在此过程中由于形成 PBT-PP 嵌段共聚物,提高了该混合材料的抗张强度和表面剥离强度^[33]。

4 自由基聚合末端的转化

由于生长自由基容易发生终止反应,使得其寿命很短。因此,自由基聚合的控制更具有挑战性。自由基机理到其它机理转化聚合的报道也最少。但由于自由基聚合在聚合物工业中的极端重要性,自由基聚合反应控制的研究,其意义是不言而喻的。这方面的早期研究只有从自由基到正离子转化聚合的极少量报道^[36]。其方法是利用金属卤化物或卤代烷如 CBr₄ 与生长自由基进行链转移反应生成端基卤化物,该端基卤化物与 AgClO₄ 等反应生成碳正离子,而引发 THF 等单体的聚合。

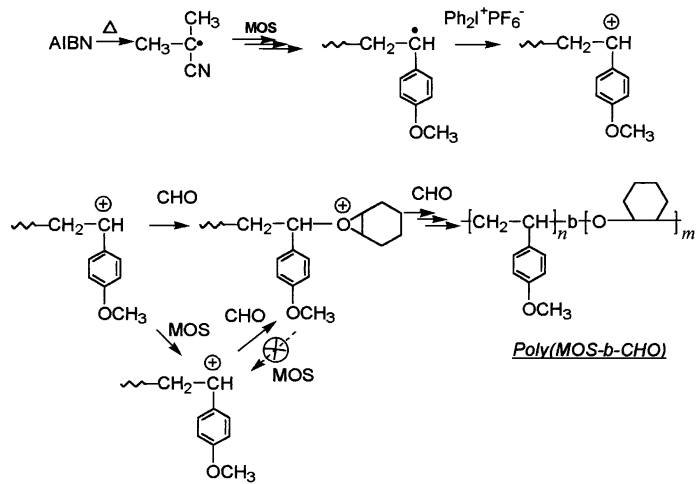


图 16 自由基-正离子聚合直接转化法合成聚(对甲氧基苯乙烯-*b*-环己烯氧化物)嵌段共聚物

电子受体反离子的类型,可以控制正离子聚合链段的长度。通过电子受体反离子的选择,还可以合成不同功能性末端基聚合物,这些功能性末端基聚合物可在低温下用来引发正离子聚合,也可以期望用于与活性负离子聚合物末端的耦合或与配位聚合生成的末端基聚合物耦合,得到相应的嵌段共聚物。图 17 中列出了用一步法合成的一些嵌段共聚物。

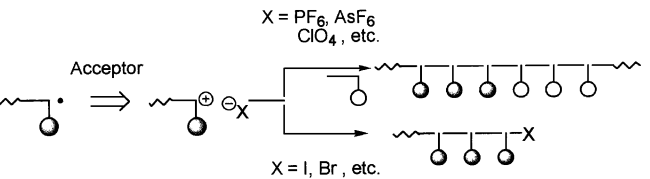


图 15 自由基-正离子聚合直接转化法合成嵌段共聚物和功能末端聚合物

笔者等将电子移动反应运用到自由基聚合过程,使生长自由基直接转化为正离子,一步法合成了嵌段共聚物(图 15)^[13~16]。

以对甲氧基苯乙烯(MOS)与环己烯氧化物(CHO)的 AB 型嵌段共聚物的合成为例^[13],将自由基引发剂 2,2'-偶氮异丁氰(AIBN)和电子受体 Ph₂IPF₆ 的 1,2-二氯乙烷溶液与两种单体一起加入到聚合管中,脱气除氧后,在 80℃ 下使其反应。从 AIBN 产生的自由基首先引发 MOS 的自由基聚合,MOS 的生长自由基可转移一个电子到 Ph₂IPF₆ 而转化为末端正离子,该正离子有选择性地引发 CHO 的正离子聚合,即得到 MOS 与 CHO 的嵌段共聚物(图 16)。

通过选择电子受体的反应活性与浓度,可以调节自由基聚合链段的长度。而通过选择电

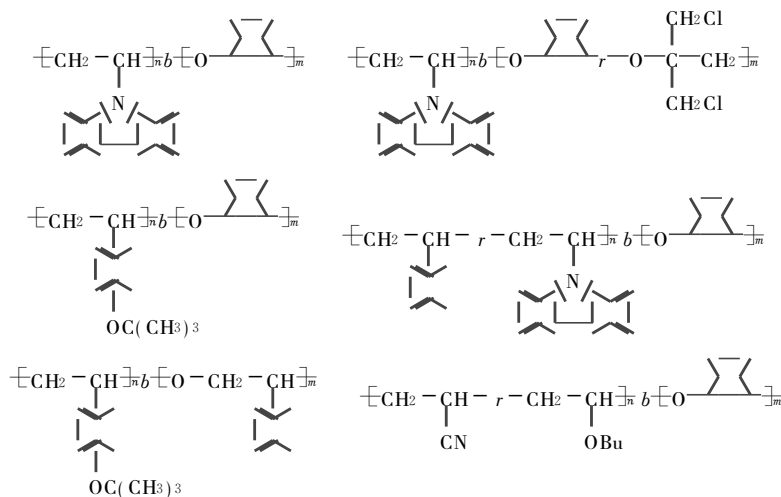


图 17 用自由基-正离子聚合直接转化法合成的一些嵌段共聚物

5 结束语

聚合物的活性链末端转化反应提供了进行高分子构筑的广阔途径,本文仅对其中一些主要反应进行了论述。对于一些特殊的聚合反应如复分解反应(易位)聚合、基团转移聚合和羟醛基团转移聚合、特殊的配位聚合(钼系金属有机络合物引发的活性聚合、金属-卟啉络合体系引发的活性聚合)等之间转化反应的报道还较少,本文未与涉及。综上所述,实现聚合物活性链末端转化的关键是对聚合反应过程的有效控制。利用各种活性聚合而引入功能性末端,进而实现转化是当前研究的热点。但对于一些“非活性聚合”体系,如何依据具体聚合反应机理的特点,利用适当的反应引入功能性末端基或直接实现活性链末端的转化^[37,38],由于其适应面广、可以进行一些特殊结构的设计合成等原因,也是一个值得去探讨的研究领域。可以期望,随着各种精密合成高分子合成方法的进一步开发和对聚合反应过程的有效控制,再加上活性链末端转化反应的灵活运用,人们将能合成出更加丰富多彩的高分子材料。

6 参考文献

- 1 Szwarc M · Nature, 1956, 176, 1168
- 2 Kennedy J P · J Macromol Sci Chem, 1982, A 18, 1
- 3 Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T · Macromolecules, 1984, 17, 265
- 4 Fodor Z, Gyor M, Wang H C, et al · J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1993, A 30, 349
- 5 Doi Y, Keii T · Adv Polym Sci, 1986, 74/74, 201
- 6 Doi Y, Ueki S, Keii T · Macromolecules, 1979, 180, 1359
- 7 Otsu T, Yoshida M, Kuriyama A · Polym Bull, 1982, 7, 45
- 8 Solomon D H, Rizzardo E, Cacioli P · US, 4, 581, 429, 1986
- 9 Greszta D, Mardare D, Matyjaszewski K · Macromolecules, 1994, 27, 638
- 10 Ando M, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M · Macromolecules, 1996, 29, 1070
- 11 Richards D H · Br Polym J, 1980, 12, 89
- 12 Nomura R, Endo T · Macromolecules, 1994, 27, 5523
- 13 Guo H Q, Kajiwar A, Morishima Y, et al · Macromolecules, 1996, 29, 2354
- 14 Guo H Q, Kajiwar A, Morishima Y, et al · Polym Adv Tech, 1996, 8, 196
- 15 Kamachi M, Guo H Q, Kajiwar A · Macromol Symp, 1997, 118, 149
- 16 Guo H Q, Kamachi M · Preprints of 2nd East Asian Polymer Conference, Hong Kong, China, 12-16 January, 1999, p186
- 17 Schue F · Comprehensive Polymer Science, Eastmond G C, Ledwith A, Russo S, et al Eds, Pergamon Press, 1989, Vol 6, Chap

ter 10, p359

- 18 Riess G, Hurtrez G, Bahadur P. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark H F et al Eds, John Wiley & Sons, New York, 1985, Vol 2, p340
- 19 野村亮二, 远藤刚. 高分子, 1998, 47:66(特集: 生长末端の变换と制御)
- 20 Yagci Y, Mishra M K. The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications, Salamone J C Ed, CRC Press, 1996, Vol 1, p789
- 21 竹中克彦. 高分子, 1998, 47:70
- 22 高野敦, 上野方也, 荒木正等. 高分子学会予稿集(日), 1996, 45:1447
- 23 Guegan P, et al. Macromolecules, 1994, 27:4993
- 24 Sawamoto M, Kamigaito M. Preprints of 2nd East Asian Polymer Conference, 12-16 January 1999, Hong Kong, China, p129
- 25 Yoshida E, Osagawa Y. Polym Prepr Jpn, 1997, 46:1532
- 26 Burgess F J. Master of Science Thesis, University of St. Andrews, Scotland, 1976
- 27 Cakmak I, Ayas A. Angew Makromol Chem, 1996, 238:55
- 28 Serhatli I E, Yagci Y, Chiellini E. Polym bull, 1995, 34:539
- 29 Baskan A, Denizligil S, Yagci Y. Polym Bull, 1996, 36:27
- 30 Acar M H, K Ü Ükoner M. Polymer, 1997, 38:2829
- 31 Matyjaszewski K, Coca S. Macromolecules, 1997, 30:2808
- 32 Chen X, Ivan B, Kops J, et al. Polym Prepr, 1997, 38:715
- 33 小原忠直. 高分子, 1998, 47:74
- 34 Doi Y, Koyama T, Soga K. Makromol Chem, 1985, 186:11
- 35 Doi Y, Watanabe Y, Ueki S, et al. Makromol Chem. Rapid Commun, 1983, 4:533
- 36 Nicora C, Borini G, Ratti L. J Polym Sci, Polym Lett Ed. 1966, 4:151
- 37 Shiono T, Yoshida K, Soga K. Makromol Chem, 1992, 193:2751
- 38 Mori H, Yamahiro M, Tashiro K, et al. Macromol Chem Rapid Commun, 1995, 16:247

Active Center Transformation Reaction and Its Application to The Formation of New Macromolecular Architecture

Guo Haiqing

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, Department of Materials Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Summary Formation of new macromolecular architecture from different kinds of monomers by means of active center transformation reaction were reviewed.

Key words Active center transformation, Macromolecular architecture, Living polymerization, Block and graft polymers