

含聚氧乙烯链段的两亲嵌段共聚物及接枝共聚物的分子设计、合成及性能

谢洪泉

(华中理工大学化学系, 武汉, 430074)

提要 论述了由聚氧乙烯链段与聚苯乙烯或聚(甲基)丙烯酸酯链段组成的各种嵌段或接枝共聚物(包括二嵌段、两种三嵌段、星型嵌段、多嵌段、二种规整接枝共聚物等)的分子设计及合成,并总结了其两亲性质、络合碱金属离子性及微观相分离等特性。

关键词 嵌段共聚物, 接枝共聚物, 两性聚合物, 聚氧乙烯

引言

同时含亲水及憎水链段的两亲(或两性)嵌段及接枝共聚物是众多研究的对象,其中亲水链段是聚氧乙烯的共聚物吸引了更多的注意,因为聚氧乙烯不仅是亲水的,而且还是结晶及非离子型的,并且具有络合单价金属阳离子的能力。这类含不相容链段的共聚物由于具有微观相分离的形态,在选择性溶剂中,或在聚合物的表面及内部均呈现特殊的性质。它们可以有多种用途,包括高分子表面活性剂、去静电剂、高分子共混用的增容剂、相转移催化剂或固体聚合物电解质等。

本文综述这方面的进展,包括聚氧乙烯(PEO)链段与聚苯乙烯(PSt)或聚(甲基)丙烯酸酯 PR(M)A 组成的多相聚合物。

1 氧乙烯与苯乙烯组成的五种不同构型的嵌段共聚物

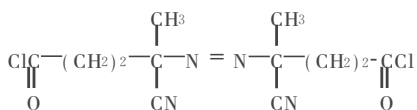
由聚氧乙烯(PEO)链段与聚苯乙烯(PSt)链段组成的嵌段共聚物有多种,如下图所示:



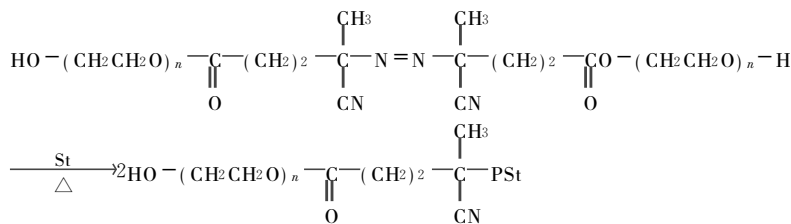
1.1 PSt-PEO 二嵌段共聚物

合成这种嵌段共聚物有多种方法。O'Malley^[1]等通过以枯丙基钾为引发剂依次聚合苯乙烯及环氧乙烷,得到 PSt-PEO 二嵌段共聚物。

Ueda 及 Nagai^[2]通过偶氮双氰基戊酰氯与聚乙二醇(PEG)缩聚,接着在苯乙烯存在下热分解,生成二嵌段共聚物如下:

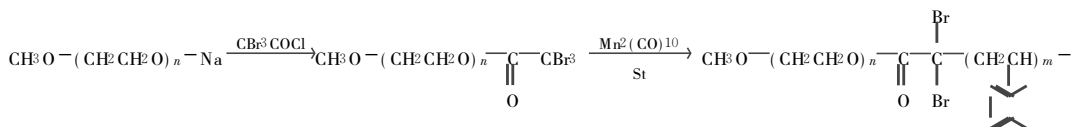


谢洪泉 1931 年生于上海, 1952 年毕业于沪江大学, 先后在中科院应用化学所、湖北省化学所及华中理工大学工作, 从事过三种合成橡胶、聚甲醛、四类多相聚合物、光电功能高分子等研究, 有 10 项成果获省部级鉴定, 7 项获省部级二等以上奖, 6 项已工业化, 发表文章已 270 篇, 其中 SCI 录用 70 篇, EI 录用 66 篇。被国外杂志引用 137 篇次。1985 年获全国五一劳动奖章。

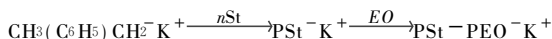


Yuruk 及 Ozdemir^[3]用偶氮氨基甲酸酯作为引发剂使苯乙烯聚合,前者由 PEG 与二异氰酸酯封端,然后与偶氮双氰基戊醇反应得到。

Niwa 等^[4]先将甲氧基聚乙二醇钠与三溴乙酰氯反应生成大引发剂,然后在羰基锰存在下引发苯乙烯聚合,生成二嵌段共聚物:

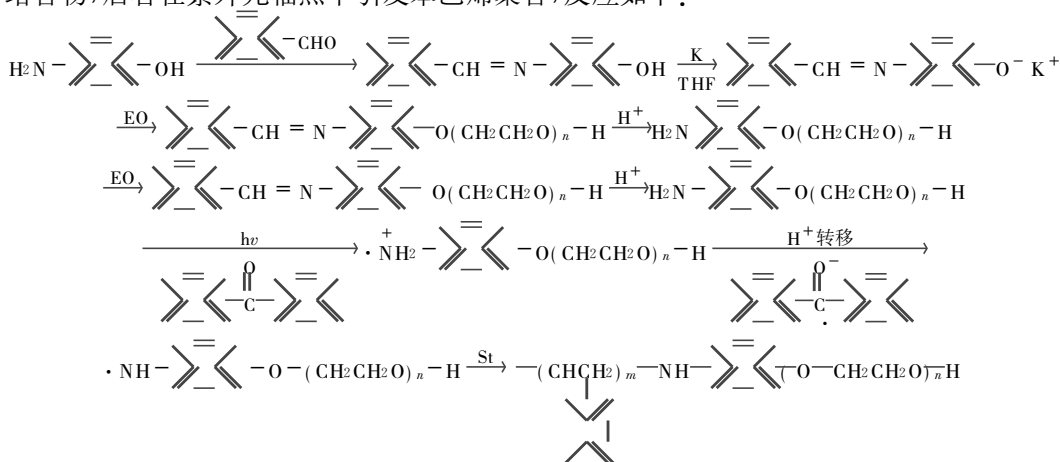


作者^[5]用 α 苯基乙基钾为引发剂在甲苯中依次引发苯乙烯及环氧乙烷的阴离子聚合,即:



产物用水及热环己烷依次萃取,可除去 EO 及 St 的均聚物。产物经 DSC 表征,除了出现 PEO 的 T_m 、PSt 的 T_g 外还在 180°C 出现液晶的放热峰及单分解温度。

Huang 等^[6]将阴离子聚合与光引发电荷转移聚合结合起来合成得到 PSt-PEO 二嵌段共聚物。第一阶段对-胺基酚的胺基先用苯甲醛保护,然后与金属钾反应。苯氧基阴离子引发 EO 聚合。第二阶段含 Schiff 碱端基的 PEO 预聚物用乙酸水解除去醛,再生的胺基与加入的苯甲酮组成电荷转移络合物,后者在紫外光辐照下引发苯乙烯聚合,反应如下:



这种 Ps-PEO 嵌段共聚物呈现特有的结晶行为及某些特性。早在 1969 年 Lotz 及 Kovacs^[7]就指出它的层状结晶结构。

Kelly 等^[8]观察到 Ps-PEO 二嵌段共聚物能与苯酚钾生成可溶性络合物,并用作 Williamson 反应中的相转移催化剂。

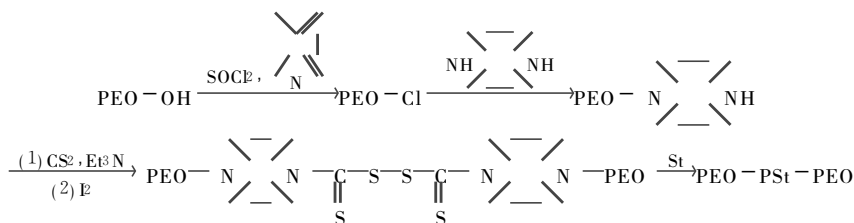
Bahadur 等^[9]、Wihelm 等^[10]及 Xu 等^[11]分别研究了这种嵌段共聚物在水溶液中的胶束行为,指出浓度为 $(2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3})$ g/mL 范围内存在二种粒子,小粒子为缔合数达几百的胶束,大粒子为几十个胶束疏松结合的胶束簇。胶束结构为核壳结构,PS 为核,PEO 为壳。

Riess^[12]指出,含 60%~80%PEO 的嵌段共聚物可用作水包油的表面活性剂,而含 60%~80%PS_t 的嵌段共聚物可做为油包水的表面活性剂。

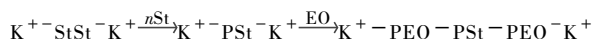
1.2 PEO-PS_t-PEO 三嵌段共聚物

Szwarc^[13]首先报道用双阴离子引发剂萘钠依次引发苯乙烯及 EO 在四氢呋喃中聚合,得到 PEO-PS_t-PEO。Finaz 及 Rempp^[14]、Zgonnik^[15]、Marti^[16]则分别用 α-甲基苯乙烯四聚体的二钠化合物、二苯基钾及 α-甲基苯乙烯四聚体的二钾化合物作为双阴离子引发剂,得到同一型式的嵌段共聚物。

Nair 等^[17]则将 PEG 的一个 OH 端基转变成仲胺,然后变成秋兰姆二硫化物,后者引发苯乙烯聚合成三嵌段共聚物,反应如下:



我们^[18]则比较了三种萘碱金属依次引发苯乙烯及 EO 在甲苯中聚合,反应式如下:

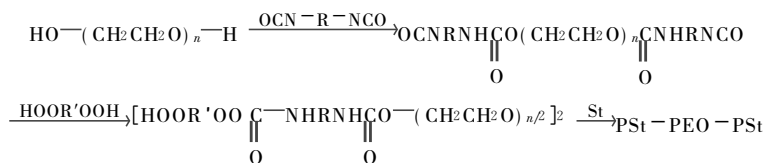


结果表明,引发活性递减如下:萘钾>萘钠>萘锂,后者几乎不能引发 EO 聚合,用萘钾引发聚合时,EO 的嵌段共聚速度小于其均聚速度。在嵌段共聚时我们观察到二种奇特的介晶现象。

1.3 PS_t-PEO-PS_t 三嵌段共聚物

这一共聚物不能直接从 EO 及 St 的相继阴离子聚合得到,因为 PEO 阴离子的弱碱性不能引发苯乙烯聚合。Finaz 及 Rempp^[14]将 PS_t 阴离子用过量 COCl₂ 在甲苯中处理,然后与聚乙二醇在吡啶存在下反应得到 PS_t-PEO-PS_t 共聚物。

Orhan^[19]则将 PEG 与二异氰酸酯封端,然后将 NCO 基与二过氧化氢反应生成过氧化氨基甲酸酯,后者引发苯乙烯的自由基聚合(见下式)。显然自由基聚合得到的产物分子量分布宽,且含有均聚物。

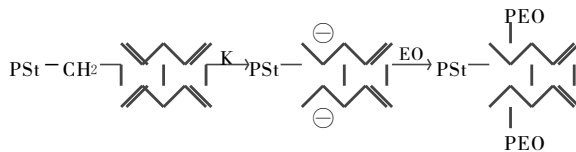


Seiler^[20]制备这一聚合物是通过将含一个端羟基的 PS_t-PEO-OH 用丁二烯双环氧化物偶联起来。而作者^[5]则用 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)作为偶联剂。所得产物用分级沉淀法精制,所得 PS_t-PEO-PS_t 的 M_n 经测定为所用 PS_t-PEO-OH 的 M_n 的 2.12 倍。

经研究^[5],上述二种三嵌段共聚物及一种二嵌段共聚物在使油/水乳化能力方面按下列次序下降:PEO-PS_t-PEO>PEO-PS_t>PS_t-PEO-PS_t。而在结晶度方面也按同样次序下降。说明分子链端为 PS_t 嵌段依次起了屏蔽 PEO 及阻碍结晶的作用。

1.4 星型嵌段共聚物

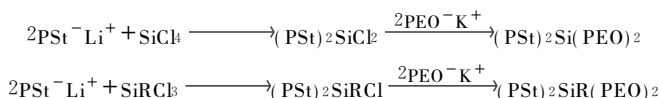
Huynh Ba-Gia 等^[21]通过将萘封端的 PS_t 用钾金属化生成双阴离子引发剂引发 EO 聚合得到星形嵌段共聚物,反应如下:



Lutz 及 Rempp^[22]用萘钾与二乙烯基苯(DVB)反应生成多官能团引发剂,后者依次引发 St 及 EO 得到星型嵌段共聚物,这种聚二烯基苯核生成时 DVB/K⁺必须小于 3,为了防止微凝胶生成。

Tsitsilianis 等^[23]通过三步合成 PS 与 PEO 的星型嵌段共聚物,第一步生成活性 PS,再引发 DVB 聚合。生成活性星型聚合物,内含不少活性中心。第三步这些活性中心再引发 EO 聚合,生成的杂臂星型共聚物在水或四氢呋喃中呈现缔合。

作者^[24]合成了双臂为 PS 及双臂为 PEO 的嵌段共聚物。方法是将 SiCl₄ 作为偶联剂,先与活性 PS 阴离子偶合,再与活性 PEO 阴离子偶合。另外用 SiRCl₃ 作为偶联剂合成得到含二个 PS 臂及一个 PEO 臂的星型嵌段共聚物。反应如下:



这类星型嵌段共聚物能明显增加固体苯酚钾与正丁基溴在甲苯中反应的转化率。其催化效率大于 PS-PEO 二嵌段共聚物。它与碱金属盐的络合物呈现离子导电性质^[25]。在 EO/阳离子之比为 20 时导电率与绝对温度的倒数作图得到中间不连续的二段直线。在 45℃~60℃ 范围直线不连续,其时 PEO 的结晶相逐步熔融,变成与阳离子络合的无定形相,因而大大增加了阳离子的传递并显著增加导电率。进一步增加温度,导电率由于 PEO 熔体的粘度降低而逐步增加。

1.5 多嵌段共聚物

Shimura 及 Lin^[26]用 4,4'-二苯甲二异氰酸酯作为偶联剂,将 αω-二羟基聚苯乙烯与 PEG 偶联成 PEO 及 PS 的多嵌段共聚物。

Booth 等^[27]则将二氯甲烷、KOH、PEG 及单羟端基聚苯乙烯反应生成氧亚甲基连接的 PEO-PS 多嵌段共聚物,并指出它与 LiCF₃SO₃ 的络合物导电率接近 1×10⁻⁵ S/cm。

作者^[28]报道了氨基甲酸酯连接的 PEO-PS 及 PEO-PS-PPO(聚氧丙烯)多嵌段共聚物。方法是将 PEG、聚丙二醇及 αω-二羟基聚苯乙烯用 TDI 偶联起来。最佳的 NCO/OH 摩尔比为 1.1。用 ¹H NMR 确定的纯化共聚物的组成与预聚物的组成很接近。根据预聚物分子量及共聚物分子量的测定结果计算嵌段数多于 30。含 50%~60%(wt) PEO 嵌段的共聚物呈现最佳的乳化能力及 Williamson 反应的催化效率。其力学性能表明,PS/PEO/PPO=2/4/4 的共聚物表现出热塑性弹性体的性能,而 PS/PEO/PPO=4/3/3 的共聚物是增韧塑料。

二年后我们还通过 PEG、PPG 与 αω-双羟基 PS 以 CH₂Cl₂ 为偶联剂及 KOH 为催化剂反应得到亚甲基连结的多嵌段共聚物^[29]。经表征,该多嵌段共聚物含有多于 100 的嵌段,在相同 PEO 含量下其相转移催化活性按下列次序递减:PEO-PS>PEO-PPO-PS>PEO-PPO,而其 LiClO₄ 络合物的导电率则相反。某些组成的导电率在 25℃ 可达 2×10⁻⁴ S/cm。作者还制备了 PS-PEO-PB(聚丁二烯)多嵌段共聚物^[30],以 TDI 为偶联剂将 αω-双羟基聚丁二烯、αω-双羟基聚苯乙烯及 PEG 偶联而成。其结构参数为 40~60 个嵌段。此多嵌段共聚物的最大特点是乳化能力较前述几种嵌段共聚物都好。

2 EO 与 St 组成的规整接枝共聚物

根据主链及枝链的组成不同可分为如下二种:



2.1 PEO 为枝链的共聚物(PS_t-g-PEO)

Candau 及 Rempp 等^[31]通过活性 PEO 阴离子与部分氯甲基化的 PS_t 反应,使氯换成 PEO,产物呈现微乳化性质。

Ito 等^[32]利用大单体技术制得规整接枝共聚物,他们将聚氧乙烯大单体与苯乙烯共聚,得到含规整 PEO 支链的聚苯乙烯,PEO 大单体通过以叔丁醇钾为引发剂聚合 EO,再用甲基丙烯酰氯或对-乙烯基苄氯封端得到。共聚时大单体的反应活性降低,归结于大单体与 PS_t 主链的不相容性^[33]。

我们开发了合成 PEO 大单体的新方法^[34],将 EO 在二甲基亚砷中用溶于四氢呋喃的萘钾为引发剂进行聚合,然后用甲基丙烯酰氯封端。其优点是反应时间短,大单体的分子量范围较一般用醇钾为引发剂得到的宽,而分子量分布较窄。这种 PEO 大单体与 St 共聚时竟聚率(r_2)为 1.32 ± 0.12 ,较甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚时($r_2 = 0.57$)为高。

比较 PEO 大单体与不同小单体共聚得到的接枝共聚物的性质表明^[35],在乳化性能及相转移催化效率方面:PMMA-g-PEO > PMA-g-PEO > PS_t-g-PEO(其中 PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯,PMA 为聚丙烯酸甲酯);而其络合物的导电率为:PS_t-g-PEO < PMMA-g-PEO < PMA-g-PEO,但其结晶度则反之。

2.2 PS_t 为支链的共聚物(PEO-g-PS_t)

迄今为止只有通过二种方法合成了这种接枝共聚物。一种方法是将含环氧端基的聚苯乙烯大单体与 EO 在甲苯中用 $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ -二甲基苯胺作为催化剂共聚^[36]。含环氧端基的聚苯乙烯大单体由活性聚苯乙烯阴离子与环氧氯丙烷在环己烷中反应得到,但实际含环氧端基的聚苯乙烯仅占 35%。这一四元催化剂的活性高于 Vandenberg 催化剂或双金属氧联醇化物催化剂。共聚物经纯化后按下式测得的平均接枝数 N_g 为 4~8:

$$N_g = \frac{M_{nc} \times W_g}{M_{ng}}$$

其中 M_{nc} 及 M_{ng} 分别为用膜渗透压计及蒸气渗透压计测得的共聚物及大单体的数均分子量。

另一种合成方法是通过含双键的 PEO 与苯乙烯接枝共聚^[37]。前者由 EO 与烯丙基缩水甘油醚开环共聚得到,接枝效率达 50% 以上。含 75% PEO 的接枝共聚物与 LiClO_4 以 EO/Li = 20/1 络合后最高导电率可达 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (25°C)。

3 EO 与(甲基)丙烯酸酯组成的嵌段共聚物

Seow 等^[38]指出活性聚甲基丙烯酸酯阴离子能引发 EO 聚合,然而活性 PEO 与 PMMA 嵌段的烷基酯会发生副反应,导致非均一嵌段共聚物的生成。另一方面 Suzuki 等^[39]报道,PEG 的二醇钠在四氢呋喃中可有效地引发甲基丙烯酸酯聚合,可能是由于 PEG 双阴离子的亲核性通过聚醚链本身与对离子络合而增加。然而 Gary 等^[40]指出,合成这种嵌段共聚物方法至少遇到二种困难。首先是 PEO 链段在四氢呋喃中的溶解度不高,只能允许 MMA 在 20°C 以上聚合,而 MMA 在四氢呋喃

聚合时间增加而增加。接枝共聚物具有两性性质。

Akashi 等^[50]指出,甲基丙烯酸酯封端的 PEG 与 MMA 在苯中进行均相聚合,但在乙醇/水中进行非均相聚合,生成微球。后者的共聚速度比前者的快。在苯中得到的接枝共聚物分子量分布均一, GPC 曲线上只有一个峰,而在醇/水中得到的有二种分子量,一种是 PEO 含量高溶于水的低分子量部分,另一种是高分子量的微球。

作者^[51]还通过 PEO 大单体与 BA 及丙烯酸(AA)三元共聚合成含羧基的接枝共聚物。进一步用碱的醇溶液或乙酸盐的醇溶液在 50℃ 中和,生成接枝离聚体。IR 谱表明其时氢键消失而出现羧酸盐基。三元共聚物的拉伸强度随 AA 含量增加而增加,比随 PEO 含量增加而增加的幅度大,变成离聚体后强度增加更明显。但含一价金属离子的拉伸强度比含二价离子的低,这是因为 PEO 支链与一价阳离子形成较强的络合物。

我们^[52]还报道了含规整 PEO 支链的聚丙烯酸乙酯(PEA-*g*-PEO)与含规整 PS_t 支链的 PAA 络合生成的膜用作化学阀。由于 PAA 能通过其 COOH 基与 PEO 的醚基生成氢键而络合,在 pH 为 10 时水透过该膜的速率很低,而当 pH 升到 3.5 时透过速率很快。表明在酸性时二种大分子间生成络合物,留出空隙让水分子透过,而在碱性时 PAA 失去质子,络合物解离,导致膜膨胀。这种通过化学环境的调节能可逆地改变透过速率,可称为化学阀。络合物膜的 IR 谱表明,在 3100 cm⁻¹ 有 H 键的吸收峰,而且在 1750 cm⁻¹ ~ 1700 cm⁻¹ 的羰基吸收峰加宽并向低波数移动。

5 小结

本文论述了从环氧乙烷与苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯出发,通过分子设计及各种不同合成方法已成功地制得了 St 与 EO 组成的五种不同构型嵌段共聚物及二种规整接枝共聚物,而从 EO 与 R(M)A 出发,则可制得四种嵌段共聚物及一种接枝共聚物,尚未制得其星型嵌段共聚物及 PEO-*g*-PRMA。嵌段共聚物如 PS_t-PEO、PtBMA-PEO、PEO-PS_t-PEO、PEO-PtBMA-PEO 主要通过用单阴离子或双阴离子引发的活性聚合相继得到,而 PS_t-PEO-PS_t 则不能,多嵌段共聚物多数通过遥爪预聚物偶联或缩合得到。带有规整 PEO 支链的接枝共聚物可以通过 PEO 大单体与小单体共聚得到。有些二嵌段共聚物可通过含 PEO 的大分子引发剂或含 PEG 的氧化还原引发体系得到。

这类两亲共聚物都可以通过萃取或分级沉淀纯化。纯化物存在微观相分离形态,在溶液中呈现胶束,具有特殊的表面特性、良好的乳化性质、高吸水率及络合碱金属离子的能力,后者使其具有相转移催化性质及固体聚合物电解质的性质。这些性质使其展现出良好的工业应用前景。

6 参考文献

- 1 O'Malley J J, Crystal R G, Erhardi P F. *Macromol Syn*, 1972, 4: 35
- 2 Ueda A, Nagai S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1986, A24: 405
- 3 Yuruk H, Ozdemir A B. *J Appl Polym Sci*, 1986, 31: 2171
- 4 Niwa M, Higashi N. *Macromolecules*, 1989, 22: 1000
- 5 Xie H Q, Zhou P G. *Adv Chem Ser No. 211 "Multicomponent Polymer Materials"* ed. by Paul D R and Sperling C H, ACS, Washington DC, 1986, 139
- 6 Huang J L, Huang X Y, Zhang S. *Macromolecules*, 1995, 28(13): 4421
- 7 Iotz B, Kovacs A J. *Kolloid Z. Z Polym*, 1996, 209: 115
- 8 Kelly J, Mackenzie W M, Sherrington D C, Riess G. *Polymer*, 1979, 20: 355

- 9 Bahadur P, Saimbi J J, Sastry N V · J Surf Sci Technol, 1991, 7(4) : 357
- 10 Wilhelm M, Zhao C L, Wang Y C, Xu R L, Melvin D · Macromolecules, 1991, 24(5) : 1033
- 11 Xu R L, Winnik M A, Hallet F R, Riess G, Croucher M D, Melvin D · Macromolecules, 1992, 25(2) : 644
- 12 Riess G · Makromol Chem Suppl, 1985, 13 : 157
- 13 Richard D H, Szwarc M · Trans Faraday Soc, 1959, 55 : 1644
- 14 Finaz G P, Rempp P, Parrot J · Bull Soc Chim Fr, 1962, 262
- 15 Zgonnik V N, Shibaev L A, Nikolaev N I · Int Symp Macromol Chem Prepr, 1969, 4 : 319
- 16 Marti S, Nervo J, Riess G · Progr Colloid Polym Sci, 1975, 58 : 114
- 17 Nair C P R, Chaumont P, Clouet G · J Macromol Sci Chem, 1990, A27(6) : 791
- 18 Xie H Q, Zhou P G · Polym Eng Sci, 1986, 25(1) : 32
- 19 Orhan E H, Yilgor I, Baysal B M · Polymer, 1977, 18 : 286
- 20 Seiler E, Fahrbach G, Gerberling K, Stein P · Ger Offen, 2, 301, 224(1974)
- 21 Huynh-Ba-Gia, Jerome R, Teyssie Ph · J Polym Sci Polym Chem Ed, 1980, A18 : 3483
- 22 Lutz P, Rempp P · Makromol Chem, 1988, 189(5) : 1051
- 23 Tsitsilianis C, Papergouls D, Lutz P · Polymer, 1995, 36(19) : 3745
- 24 Xie H Q, Xia J · Makromol Chem, 1987, 188 : 2543
- 25 Xie H Q, Xie D, Liu J · Polym-plast Technol Eng, 1989, 28(4) : 355
- 26 Shimurad Y, Lin W S · J Polym Sci Pt A, 1970, 18 : 2171
- 27 Wilson D J, Nicholas C V, Mobbs R H, Booth C, Giles J R M · Br Polym J, 1990, 22 : 129
- 28 Xie H Q, Chen X Y, Guo J S · Angew Makromol Chem, 1992, 200 : 49
- 29 Xie H Q, Liu Z S, Guo J S · Polymer, 1994, 35(2) : 4914
- 30 Xie H Q, Tao X Q, Guo J S · J Appl Polym Sci, 1996, 61 : 407
- 31 Candau F, Afchar F, Taromi F, Rempp P · Polymer, 1977, 18 : 1253
- 32 Ito K, Tsuchinda H, Kitano T, Yanada E, Matsumoto T · Polym J, 1985, 17 : 827
- 33 Ito K, Tanak H, Imai S, Kawaguchi S, Itsumo S · Macromolecules, 1991, 24 : 2348
- 34 Xie H Q, Liu J, Li H · J Macromol Sci Chem, 1990, A27(6) : 725
- 35 Xie H Q, Liu J, Xie D · Eur Polym J, 1989, 25(11) : 1119
- 36 Xie H Q, Sun W B · Polym Sci Technol Ser, No. 31 "Adv. in Polym. Syn." ed. by Culbertson B M and McGrath J E, New York : Plenum Press, 1985, 461
- 37 Xie H Q, Xie D, Liu Y · J Appl Polym Sci, 1998, 70 : 2417
- 38 Seow P K, Gallot Y, Skoulios A · Makromol Chem 1975, 176 : 3135
- 39 Suzuki T, Murakami Y, Takegami Y · Polym J, 1980, 12 : 183
- 40 Gary D, Horing S, Ulbricht J · Makromol Chem Rapid Commun, 1984, 5 : 615
- 41 Reuter H, Berlinova I V, Horing S, Ulbricht J · Eur Polym J, 1991, 27(7) : 673
- 42 Wang J S, Varshney S V, Jerome R, Teyssie Ph · J Polym Sci Polym Chem, 1992, 30(10) : 2251
- 43 Cadmak I · Angew Makromol Chem, 1995, 224 : 49
- 44 Nagai S, Terada H · Chem Express, 1993, 8(3) : 157
- 45 Yuruk H, Ulupiner S · Angew Makromol Chem, 1993, 213 : 197
- 46 Cakmak I · Angew Makromol Chem, 1995, 224 : 1
- 47 Cakmak I · Eur Polym J, 1995, 31(10) : 1015
- 48 Pascal P, Clouet G, Charmol D J · Macromol Sci -Pure Appl Chem, 1995, A32 : 1341
- 49 Wesslen B, Wesslen K B · J Polym Sci Polym Chem, 1989, 27 : 3915
- 50 Akashi M, Chao D, Yasima E, Miyauchi N · J Appl Polym Sci, 1990, 39(9) : 2027
- 51 Xie H Q, Liu X H, Guo J S · Eur Polym J, 1990, 26(11) : 1195
- 52 Xie H Q, Liu Y · Eur Polym J, 1991, 27 : 1339

Advances in Asymmetric Organic Reactions Catalyzed by Polymer Supported Chiral Catalysts

Lei Yaohui, Li Hong, He Binglin

(*The State key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption And Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, PRC*)

Summary Recent advances in asymmetric organic reactions such as hydrogenation, reduction, alkylation, Diels-Alder reaction and dihydroxylation etc. catalyzed by polymer supported chiral catalysts are reviewed in this paper with 55 references.

Key words Asymmetric organic reaction, Polymer supported chiral catalyst

(上接第 24 页)

Molecular Design, Synthesis and Properties of Polyoxyethylene-containing Amphiphilic Block and Graft Copolymers

Xie Hongquan

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Summary Molecular design and synthesis of various amphiphilic block and graft copolymers containing polyoxyethylene segments and polystyrene or poly(meth)acrylate segments, including diblock, ABA and BAB triblock, star-shaped block, multiblock, as well as two kinds of graft copolymers with uniform grafts, were reviewed. Special properties of these copolymers, such as amphiphilic properties, complexing with alkali metal ions, microphase separation etc. were summarized.

Key words Block copolymer, Graft copolymer, Amphiphilic copolymer, Polyoxyethylene

(上接第 56 页)

chitosan and its derivatives) ever since 1982 are reviewed. Fiber spinning from lyotropic liquid crystalline solutions of chitin and its derivatives and its prospects of application are introduced. And it is concluded that chitin and its derivatives have made up a novel family of liquid crystalline biological macromolecules besides celluloses.

Key words Chitin, Chitosan, Derivatives, Biological macromolecules, Liquid crystalline polymers, Lyotropic, Cholesteric phase, Fiber spinning