

双烯烃配位链转移聚合研究进展

王 凤^{1,2}, 张贺新¹, 白晨曦¹, 张学全^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高性能合成橡胶中心, 长春 130022;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:可逆配位链转移催化体系由过渡金属催化剂和主族金属烷基化合物组成, 聚合物链在两者间进行快速可逆的链转移反应实现了聚合物的分子量、分子量分布的可控, 且能够得到具有不同拓扑结构及立体选择性的均聚物和共聚物。配位链转移聚合(CCTP)除具有传统的活性阴离子聚合的优点之外, 更重要的是, 其平均每个活性中心可产生多条聚合物链, 中心金属利用率超过 100%, 且催化剂立体选择性强。本文简要介绍了双烯烃配位链转移聚合研究进展, 包括 CCTP 的基本原理, 双烯烃配位链转移均聚合、共聚及链穿梭聚合方面的研究。

关键词:1,3-二烯烃; 配位链转移聚合; 链穿梭聚合

近几年, 配位链转移聚合 (Coordinative Chain Transfer Polymerization, CCTP) 一直吸引着高分子化学家的关注。CCTP 具有传统活性阴离子聚合的优点, 如聚合物分子量及分子量分布(MWD)可控, 可制备嵌段共聚物, 聚合物链末端可进行功能化改性等^[1~3]。更重要的是, CCTP 除具有阴离子聚合所不具备的单体单元的立构选择性外, 其平均每个活性中心可产生多条聚合物链, 中心金属利用率超过 100%。

胡友良、吕立新等于 2009 年分别报道了聚烯烃链穿梭聚合及配位链转移聚合方面的综述^[4, 5]。本文中重点总结了双烯烃配位链转移聚合方面的研究进展, 分为配位链转移均聚合、配位链转移共聚以及链穿梭聚合三个方面。

1 配位链转移聚合

1.1 配位链转移聚合原理

配位聚合通常由链增长、链转移、链终止三种基元反应组成, 其中链转移和链终止反应包括 β 氢消除、向单体链转移、向烷基金属的链转移反应等。如果向烷基金属的链转移在链转移反应中(包括链终止)占主导地位, 且这种链转移反应相对链增长而言是快速可逆的, 这就是所谓的配位链转移聚合(CCTP)^[6]。CCTP 催化体系由过渡金属催化剂和链转移剂组成, 链转移剂主要是烷基金属化合物, 如烷基锌、烷基镁、烷基铝等。聚合过程中, 在催化剂上生长的聚合物链和链转移剂上的烷基发生快速交换, 链转移剂上的烷基与中心金属相连形成新活性中心继续引发链增长, 而原聚合物链转移到烷基金属化合物上, 形成休眠的聚合物链, 新生成的聚合物链与休眠的聚合物链不断发生快速的链交换反应, 使聚合物链长平均化, 实现分子量和分子量分布的可控。这种快速可逆的链转移(链交换)即为 CCTP 的原理。

图 1 中 $[M_n]-P_n$ 或 $[M_n]-P_m$ 为活性种, 可继续引发链增长, 其聚合物链称为活性链, 而 $[CTA]-P_n$ 或 $[CTA]-P_m$ 为休眠种, 不能引发链增长, 其聚合物链称为休眠链。众所周知, 聚合物的相对分子质量及其分布取决于链增长速率与链终止和链转移速率总和的比值, 如不发生链终止反应, 而且向金属的链转移反应占主导地位, 则 $M_w/M_n = 1 + k_p/k_{ex}$, k_p 为链增长反应速率常数, k_{ex} 为链交换反应速率常数。如果 $k_{ex} \gg k_p$, 即链交换速率远大于链增长速率, 快速的链交换反应使聚合物的链长平均化, 因而聚合物的分子

收稿: 2013-07-15; 修回: 2013-10-05;

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 51203147; 吉林省科技发展计划-基础研究计划基金 20130102007JC;

作者简介: 王凤(1985—), 女, 博士, 研究方向为双烯烃可控聚合的研究, E-mail: wangf@ciac.jl.cn;

* 通讯联系人, Tel: 0431-85262443; E-mail: xqzhang@ciac.jl.cn.

量呈泊松分布,表现出活性聚合的特征。在配位聚合中,链增长是通过单体插入金属—碳(M—C)键间进行的,若 $k_{ex} \gg k_p$,则只要在过渡金属上有聚合物链生成,就立刻被转移到主族金属元素上,看起来链增长似乎都是在主族金属元素上发生,而过渡金属则起着催化剂的作用,因此配位链转移聚合又称为催化链增长(CCG)^[7]反应,这也是配位链转移聚合每个活性中心可产生多条聚合物链,同时 M_w/M_n 接近于 1 的原因。

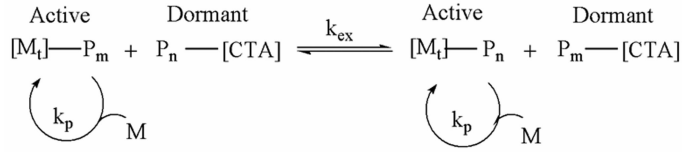


图 1 可逆配位链转移聚合过程

Figure 1 Process of coordinative chain transfer polymerization

$[M_t]-P_m$ 、 $[M_t]-P_n$: 活性种; $[CTA]-P_m$ 、 $[CTA]-P_n$: 休眠种; M: 单体; k_p : 链增长速率常数; k_{ex} : 链交换速率常数。

1.2 配位链转移均聚合

1.2.1 顺式-1,4 聚合物 文献中报道的 1,3-二烯烃配位聚合中,以稀土催化剂为主,聚合物结构则以顺式-1,4-结构为主,但是聚合过程中向金属的链转移反应同时伴有顺式-1,4 选择性的降低。氯化稀土和羧酸稀土催化体系主要以烷基铝或烷基锌为链转移剂,这些聚合体系中活性链与休眠链之间存在可逆的链交换反应,主要的缺点是链转移剂增加的同时也会导致聚合速率的增加^[8],因此所得聚合物分子量分布较宽,不是完全可逆的配位链转移聚合。

Friebe 等通过动力学实验研究了两种典型的烷基铝 $[Al(iBu)_3]$ 、 $Al(iBu)_2H$ 对聚合物分子量的影响, $Al(iBu)_2H$ 的链转移效率是 $Al(iBu)_3$ 的 8 倍,其中 $Al-H$ 部分的链转移效率约是 $Al-iBu$ 部分链转移效率的 22 倍^[9]。尽管如此,反应过程中仅有 1/3 的 $Al(iBu)_2H$ 参与了链转移反应,原因在于 $Al(iBu)_2H$ 以三聚体形式存在。文献中同时考查了 $ZnEt_2$ 的链转移能力, $ZnEt_2$ 的加入,聚合物的顺式含量降低,但对聚合速率几乎没有影响,也没有降低聚合物的分子量,只是使聚合物的分子量分布变窄^[10]。根据对分子量的控制能力,其链转移能力依次为 $Al(iBu)_2H > ZnEt_2 > Al(iBu)_3$ 。

本实验室报道了 $Nd(vers)_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$ 催化体系(见图 2, 催化剂 1)可催化异戊二烯进行可逆配位链转移聚合,得到高顺式-1,4 结构(96.5%),窄分子量分布的聚异戊二烯,平均每个 Nd 原子上可产生约 7 条聚合物链,聚合结果显示只有 1/3 的 $Al-H$ 键参与了链转移反应^[11],这与 Friebe 等报道的结果一致。该催化体系中几乎无链终止反应,因此作者对其链末端进行了 CO_2 修饰,并通过红外表征了羧基基团,但没有给出定量的分析。另外,本实验室也报道了 $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$ 也可催化异戊二烯进行 CCTP 聚合,平均每个 Nd 原子上可产生约 6~8 条聚合物链,同时通过异戊二烯的分段聚合及与己内酯的共聚合进一步确认了该 CCTP 体系的活性聚合特性^[12]。

$Nd(OiPr)_3/[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_4]^-/Al(iBu)_3$ 催化体系中(见图 2, 催化剂 2),随 $Al(iBu)_3$ 用量的增加,所得聚合物分子量降低幅度较大,但分子分布变宽,说明 Nd 与 Al 之间存在链转移反应^[13]。在 $Nd(OC_6H_3-tBu_2-2,6)_3/MAO$ 或 $MMAO$ (见图 2, 催化剂 3)催化体系中 Nd 与 Al 之间也存在链转移反应,MAO 用量增加,聚合物的分子量降低,同时保持窄分布,但所得聚异戊二烯的立体选择性较差(顺式-1,4 结构为 35.6%~50.5%)^[14]。阳离子硼氢化稀土体系 $[Nd(BH_4)_2(THF)_5]^+[B(C_6F_5)_4]^-/Al(iBu)_3$ 可高效催化异戊二烯聚合,该催化体系中,催化剂的用量对聚合物的选择性及分子量有较大的影响,在助催化剂大量存在的情况下,得到低分子量窄分子量分布的聚合物,说明该体系存在快速可逆的链转移反应,只是聚合活性和选择性较低^[15]。

Cui 等报道了具有限制几何构型的烯丙基 Gd 催化剂(见图 2, 催化剂 5)催化异戊二烯可逆配位链转移聚合,链转移剂为 $Al(iBu)_3$,该体系中链转移剂的用量对聚合物的微观结构几乎无影响, $[Al(iBu)_3]/[Gd]$ 达到 70,所得聚异戊二烯的顺式-1,4 结构含量仍然保持在 97.8%,分子量分布保持在 1.38^[16]。

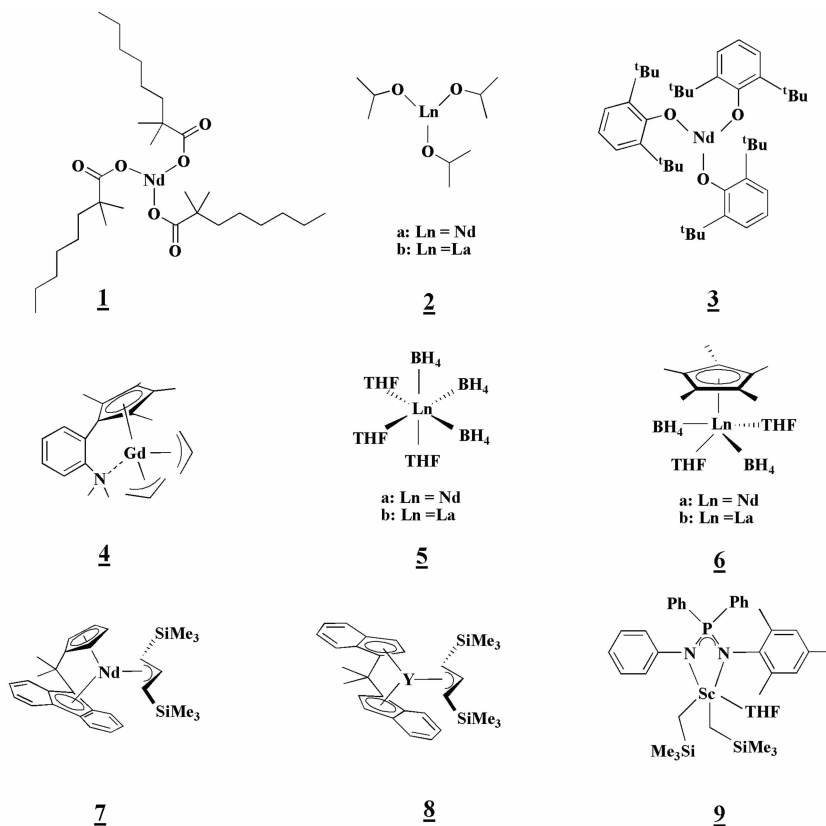


图 2 配位链转移聚合中的主催化剂

Figure 2 Precatalysts used in coordinative chain transfer polymerization

1.2.2 反式-1,4-聚合物 Valente 和 Zinck 等于 2009 年、2010 年分别报道了具有高反式选择性的异戊二烯的配位链转移聚合^[17, 18]。文章中考查了一系列稀土 La 和 Nd 催化剂 $\{\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3\}$ (见图 2, 催化剂 5)、 $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (见图 2, 催化剂 6)、 $\text{LaCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{NdCl}_3(\text{THF})_3$ 、 $\text{Ln}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (见图 2, 催化剂 2)、 $\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6)_3$ (见图 2, 催化剂 3)}, 以 $n\text{BuMgEt}$ 为助催化剂和链转移剂, 其中稀土硼氢化合物可催化异戊二烯的配位链转移聚合, 催化剂 6 的链转移效率最高。同时作者发现, 以 $n\text{BuMgEt}$ 为链转移剂时, 硼氢化镧系催化剂的聚合活性较硼氢化钪系催化剂的高, 氯化镧、氯化钪、异丙氧基镧、异丙氧基钪和酚氧基镧、酚氧基钪在同样的实验条件下却没有活性。 $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ 催化异戊二烯可逆配位链转移聚合的一个显著特点即是链交换(或金属转移)的过程中伴随着微观结构的转变, 链转移剂增加, 反式-1,4 结构含量降低, 而 3,4-结构含量升高。这种现象可以归结为:(1)链转移剂可以参与配位, 链转移剂用量增加, 稀土原子的配位饱和度增加, 因而单体的配位方式从 η^4 配位逐渐变为 η^2 配位;(2) $n\text{BuMgEt}$ 在不加任何过渡金属催化剂的情况下即可引发异戊二烯齐聚, 所得聚异戊二烯以 3,4-结构为主。Yasuda 等也曾报道过烷基镁可引发异戊二烯聚合, 得到以 3,4-结构为主的齐聚物。因此该 CCTP 体系催化异戊二烯聚合过程中的 $[\text{CTA}]\text{-P}_m$ 或 $[\text{CTA}]\text{-P}_n$ 即 Mg-polyisoprenyl 不再是休眠种, 而具有催化活性。这样, 反应过程就类似于链穿梭聚合, 只是没有第三方的链转移剂, 该体系中聚合过程如图 3 所示。作者还用该体系研究了其它共轭二烯的链转移聚合, 得到类似的聚合结果^[19]。作者又考查了 $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2/n\text{BuMgEt}$ 催化体系中外加烷基铝、烷基锌以及硼烷做链转移剂的情况^[20]。加入硼烷或烷基锌后则没有链转移聚合的特点, 加入 AlEt_3 、 $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ 、 $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$ 后, 则可以进行链交换反应; 加入 AlEt_2Cl 后则催化体系几乎没有活性。值得注意的是, 加入 AlEt_3 、 $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ 、 $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$ 仍然可以保持聚异戊二烯的高反式-1,4 立体选择性(96%~98%), 是第一个高反式异戊二烯配位链转移聚合的例子。

Carpentier 等报道了稀土钇催化剂(见图 2, 催化剂 8)催化异戊二烯聚合, 在不加链转移剂的情况

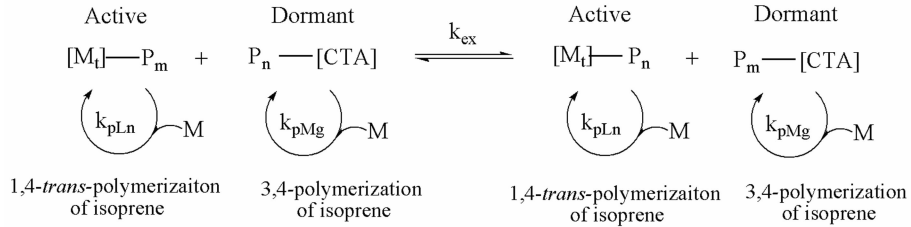


图 3 Cp* Ln(BH₄)₂(THF)₂/*n*BuMgEt 催化体系催化异戊二烯可逆配位链转移聚合过程

Figure 3 Coordinative chain transfer polymerization of isoprene by using Cp* Ln(BH₄)₂(THF)₂/*n*BuMgEt catalytic system

下,该催化剂也可引发异戊二烯聚合,得到分子量较大窄分布的聚异戊二烯^[21]。当加入链转移剂 Mg(*n*Bu)₂ 或 ZnEt₂ 后,聚合物的分子量成比例的降低,同时保持窄分子量分布,说明存在快速可逆的链转移反应。但是,这两种链转移剂对聚合物的微观结构的影响不同,随 Mg(*n*Bu)₂ 用量增加,聚异戊二烯的反式-1,4 结构含量降低(78%~53%),3,4-结构含量增加(22%~47%);而 ZnEt₂ 的用量对聚合物的微观结构(trans-1,4%:87%~90%)几乎没有影响。作者也用该体系(见图 2,催化剂 7)研究了苯乙烯的可逆配位链转移聚合^[22]。

1.2.3 3,4-聚合物 关于具有 3,4-选择性的异戊二烯链转移聚合方面的文献报道较少。Cui 等采用 NPN 型稀土催化剂(见图 2,催化剂 9),以 [PhNHMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ 制备出高 3,4-选择性的聚异戊二烯(3,4 结构 94.7%,*M_w*/*M_n*=1.55,低温聚合-40℃)。该催化体系 20℃ 聚合时,随 [Al]/[Sc] 的增加,在保持高聚合收率的同时,分子量降低,分子量分布稍有变宽,说明聚合过程中存在可逆的链转移反应^[23]。

1.3 配位链转移共聚

可逆配位链转移共聚过程如图 4 所示,根据加料方式的不同可得到无规共聚物和嵌段共聚。

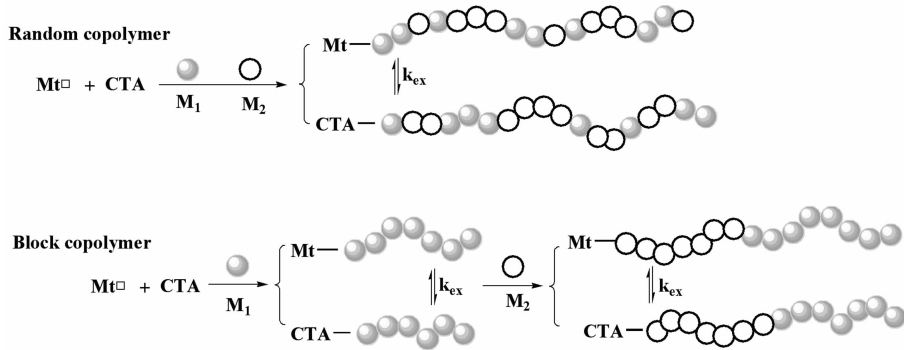


图 4 配位链转移共聚过程

Figure4 Process of coordinative chain transfer polymerization

Visseaux 等采用硼氢化稀土催化体系,烷基镁为链转移剂,于 2009 年首次报道了异戊二烯与苯乙烯^[20]以及苯乙烯与 1-己烯^[24]的可逆配位链转移共聚,得到了相应的无规共聚物。以图 2 中催化剂 5 和 6 为主催化剂,*n*BuMgEt 为链转移剂,研究了异戊二烯与苯乙烯的共聚,聚合结果如表 1 所示。如用 6a 催化剂,当烷基镁用量由 [Mg]/[Nd]=1 增加到 40 时,聚合物中苯乙烯的插入率由 11% 增加到 39%,分子量从 54600g/mol 降低到 2850g/mol,聚合物的分子量分布则保持在 2.0 以下,说明该共聚的过程中存在着快速可逆的链转移反应。正如异戊二烯均聚一样,与苯乙烯共聚时,随链转移剂用量增加,反式-1,4 结构含量降低,3,4-结构含量增加。文献中对这种变化同样做出了推测:(1)在不加过渡金属催化剂的情况下,烷基镁可引发异戊二烯与苯乙烯共聚,生成齐聚物,齐聚物中的苯乙烯插入率较 Cp* La(BH₄)₂(THF)₂/*n*BuMgEt 催化体系所得共聚物中的苯乙烯插入率高,因此同异戊二烯均聚情况一样,[CTA]-P_m或[CTA]-P_n不再是休眠种,这种共聚的过程也类似于链穿梭聚合;(2)当烷基镁用量增加,烷基镁的配位时稀土镧的配位饱和度增加,配位点减少,相对异戊二烯而言,苯乙烯更容易以 η² 的方式

竞争配位。

表 1 硼氢化稀土/烷基镁体系催化苯乙烯、异戊二烯配位链转移共聚结果

Table 1 Styrene isoprene statistical copolymerization using $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**5a**), $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**5b**), $\text{Cp}^* \text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (**6a**), and $\text{Cp}^* \text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (**6b**) in combination with $n\text{BuMgEt}$

Entry	Precat.	Mg/Ln	Time/h	Yield/%	M_n	PDI	St/%	IP/%	Microstructure	
									1,4-trans	3,4-
1	5a	1	2	51	47250	1.7	13	87	99	1
2	5a	10	40	8	3100	1.8	32	68	58	42
3	5b	1	2	53	57200	1.6	13	87	98	2
4	5b	10	40	35	11400	2.2	25	75	91	9
5	6a	1	2	30	54600	1.4	11	89	99	1
6	6a	10	40	42	7100	2.0	29	71	84	6
7	6a	20	90	65	5600	2.0	32	68	62	38
8	6a	40	97	50	2850	1.8	39	61	28	72
9	6b	1	2	48	45200	1.3	12	88	98	2
10	6b	10	40	58	8100	1.8	32	68	84	16
11	6b	20	90	77	5200	1.9	34	66	62	38
12	6b	40	97	73	3300	1.9	36	64	45	55

聚合条件: 温度, 50℃, 单体与催化剂摩尔比为 2000, 异戊二烯与苯乙烯摩尔比为 50:50。

作者同时考查了外加烷基铝做链转移剂对异戊二烯与苯乙烯共聚合聚合物微观结构的影响。外加烷基铝后, 可以保持聚合物的高反式-1,4 选择性, 同时聚合物中苯乙烯插入率稍有提高。原因在于: (1) 与烷基镁不同, 烷基铝单组分并不能引发异戊二烯与苯乙烯的齐聚; (2) 烷基铝只在稀土原子周围配位, 并没有改变 Mg-La 活性种的结构, 因此外加烷基铝后苯乙烯的插入率仅仅稍有提高, 同时保持聚合物的高反式-1,4 选择性。

Chenal 和 Visseaux 等采用 $\text{Cp}_2^* \text{NdCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 / n\text{BuMgEt}$ 和 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 催化体系通过配位链转移聚合成功地合成了异戊二烯与乙烯的嵌段共聚物^[25]。该催化体系中, 首先通过 $\text{Cp}_2^* \text{NdCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 / n\text{BuMgEt}$ 催化乙烯聚合, 得到带有长链聚乙烯基的烷基镁, 这种带有长链聚乙烯基的烷基镁 $\text{Mg}(\text{PE})_2$ 作为 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 催化异戊二烯聚合的链转移剂, 从而得到异戊二烯与乙烯的嵌段共聚物, 其聚合反应过程如图 5 所示。

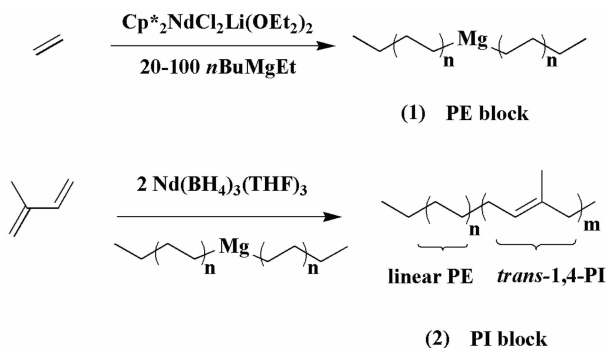


图 5 配位链转移聚合制备聚乙烯聚异戊二烯嵌段共聚物

Figure 5 Polyethylene-*b*-polyisoprene block copolymer synthesized through CCTP

本实验室采用 $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3 / \text{Al}(i\text{Bu})_2 \text{H} / \text{Me}_2 \text{SiCl}_2$ 体系得到异戊二烯与极性单体己内酯的嵌段共聚物。首先, $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3 / \text{Al}(i\text{Bu})_2 \text{H} / \text{Me}_2 \text{SiCl}_2$ 催化异戊二烯的配位链转移聚合, 得到高顺式窄分布的聚异戊二烯链段, 然后向聚合体系中加入己内酯, 聚合仍可进行, 第二段己内酯的转化率可达 100%, 得到

窄分布的聚异戊二烯与聚己内酯的嵌段共聚物。该催化体系中,加入己内酯时,仍存在 Al-polyisoprenyl 休眠种,因此说明第二段聚合仍然进行着快速可逆的链交换,反应过程如图 6 所示。

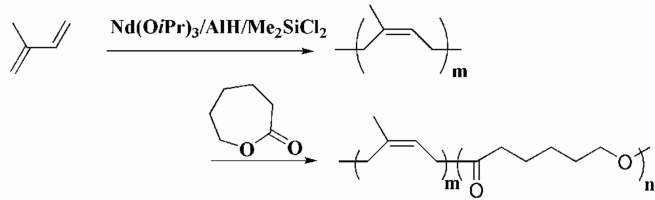


图 6 $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 体系制备异戊二烯与己内酯嵌段共聚物

Figure 6 Block copolymerization of isoprene and ϵ -caprolactone by using $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ catalytic system

1.4 链穿梭聚合

自从 2006 年,美国 Dow 化学公司的 Arriola 等在 *Science* 上发表链穿梭聚合制备新型多嵌段聚烯烃共聚物以来^[26],这个新的聚合概念和方法就引起广泛关注。链穿梭聚合是增长的聚合物链在多个催化活性中心之间穿梭,每一个聚合物链至少在 2 个催化活性中心上增长,其基本原理如图 7 所示。在溶液聚合体系中,采用至少两种均相聚合催化剂和至少一种链穿梭剂(chain shuttling agent, CSA),增长聚合物链从一种催化剂活性中心转移到链转移剂上,再从链转移剂上转移到另一种催化活性中心上继续增长,以链转移剂为媒介,聚合物增长链在多种活性中心上不断穿梭,进而完成一个聚合物链的增长。链穿梭聚合中的 CSA 即配位聚合中的链转移剂,如烷基锌、烷基铝等主族金属烷基化合物,因而链穿梭聚合可以看作是可逆配位链转移聚合的一种特殊情况。链穿梭聚合反应对催化剂与链穿梭剂的选择方面更为苛刻,主要为:(1)首先,主催化剂和 CSA 的良好匹配,CSA 上的聚合物链能够和任意一个主催化剂上的聚合物链快速交换,同样要求链交换反应的速率要远大于链增长的速率;(2)主催化剂间具有不同的选择性(如立体选择性,单体插入能力的选择性等),才能制备出具有不同性能的嵌段共聚物;(3)聚合需要在均相条件下进行,在非均相条件下,链交换反应则很难进行。

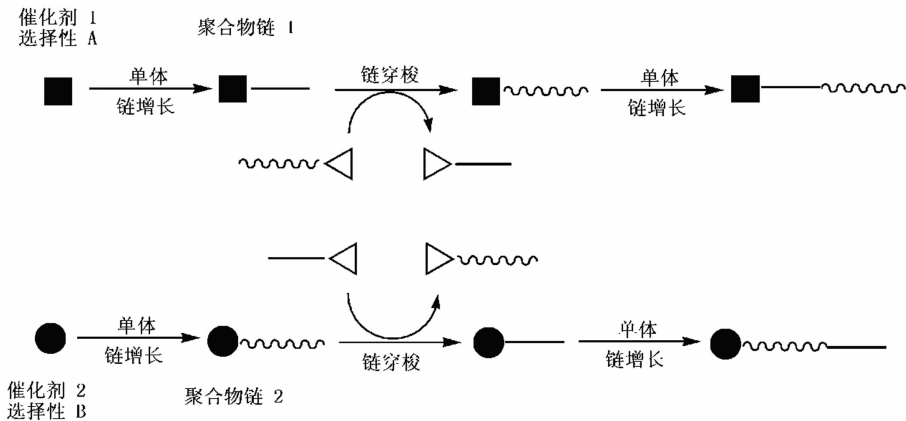


图 7 链穿梭聚合反应制备多嵌段共聚物示意图

Figure 7 Process of chain shuttling polymerization

目前,单烯烃的链穿梭聚合自 2006 年以后也有相关文献报道,胡友良等对其进行了详细综述,在此我们不再做详细介绍。2012 年,Hou 等首次报道了双烯烃的链穿梭聚合^[27],该链穿梭聚合中采用两种稀土 Sc 催化剂, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 为助催化剂, $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ 为链穿梭剂,制备出异戊二烯与苯乙烯的多嵌段共聚物。文中提到了两种主催化剂的组合(见图 8,催化剂 1, 2, 3),1 和 2 组合可得到间规聚苯乙烯与高顺式聚异戊二烯(顺式-1,4 含量为 98%,)的多嵌段共聚物,1 和 3 组合则可得到间规聚苯乙烯与 3,4-聚异戊二烯的多嵌段共聚物(3,4-结构含量为 52%~90%)。文中还采用 1 和 2 催化剂组合,丁二烯、异戊二烯、苯乙烯三种单体共聚合,得到了含有聚丁二烯、聚异戊二烯、间规聚苯乙烯的多嵌段共聚物,同

时共聚物中聚丁二烯、聚异戊二烯都保持了高顺式-1,4 选择性(顺式-1,4 含量都大于 97%)。

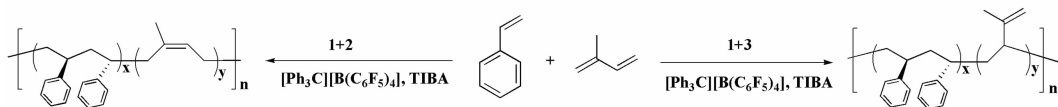
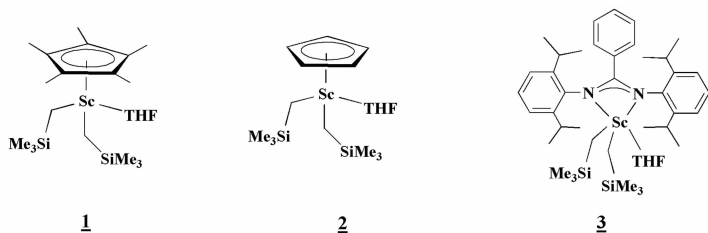


图 8 异戊二烯与苯乙烯链穿梭聚合反应

Figure 8 Chain shuttling polymerization of isoprene and styrene

2 结语

可逆配位链转移聚合是近几年发展起来的新的聚合方法。相比其它活性聚合方法而言,可逆配位链转移聚合能够合成出具有不同拓扑结构及立体选择性的均聚物和共聚物,同时可精确调控共聚单体的插入率,并且中心金属引发效率大于 100%,这些是活性阴离子聚合与可控自由基聚合所不可比拟的。另外,可逆配位链转移聚合使得原来通过复杂的催化剂才能合成出的聚合物,通过合适的过渡金属催化剂和主族金属烷基化合物的组合即可完成,拓展了研究思路,且经济有效,工业化前景广阔。

相对于烯烃聚合而言,双烯烃可能更适合于可逆配位链转移聚合。原因有三:(1)溶液聚合是可逆配位链转移聚合所必须,而这正是双烯烃配位聚合的通用方法,避免了烯烃可逆配位链转移聚合所面临的聚合物由于结晶而溶解性变差的问题;(2)双烯烃配位聚合活性中心为 π -烯丙基结构,不存在烯烃聚合中的 β 氢消除链终止反应;(3)可逆配位链转移聚合要求链转移(链交换)速率远大于链增长速率,而双烯烃配位聚合速度一般较烯烃聚合慢,更利于链转移剂的选择。

可逆配位链转移聚合为配位聚合合成分子量及其分布的可控的合成橡胶,以及新胶种的分子结构设计提供了新的途径。目前,可逆配位链转移聚合还处于探索阶段,遇到的难题是主要有:(1)主催化剂、助催化剂、链转移剂之间的合适匹配。其中链转移剂的筛选是关键,而现在的筛选方法只有高通量法,费时、费力;(2)可逆配位链转移聚合的机理还不是完全清楚;(3)目前文献报道的效率比较高的链转移剂只有烷基锌、烷基镁和烷基铝等,急需开发更多合适的链转移剂。这些问题都有待于不断的探索与研究。

参考文献:

- [1] Valente A, Mortreux A, Visseaux M, Zinck P. *Chem Rev*, 2013, 113(5): 3836~3857.
- [2] Zinck P. *Polym Int*, 2012, 61(1): 2~5.
- [3] Mazzolini J, Espinosa E, D'Agosto F, Boisson C. *Polym Chem*, 2010, 1(6): 793~800.
- [4] 李化毅, 胡友良. *合成树脂及塑料*, 2008, 25(6): 55~60.
- [5] 吕立新. *石油化工*, 2009, 38(11): 1141~1149.
- [6] Wenzel T T, Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L. *Top Organomet Chem*, 2009, 26: 65~104.
- [7] Britovsek G J P, Cohen S A, Gibson V C, van Meurs M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(34): 10701~10712.
- [8] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. *Adv Polym Sci*, 2006, 204: 1~154.
- [9] Friebe L, Windisch H, Nuyken O, Obrecht W. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 2004, A41(3): 245~256.
- [10] Friebe L, Muller J, Nuyken O, Obrecht W. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 2006, A43(1): 11~22.
- [11] Fan CL, Bai CX, Cai HG, Dai QQ, Zhang XQ, Wang FS. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(21): 4768~4774.
- [12] Wang F, Zhang CY, Hu YM, Jia XY, Bai CX, Zhang XQ. *Polymer*, 2012, 53(26): 6027~6032.
- [13] Kaita S, Yamanaka M, Horiuchi AC, Wakatsuki Y. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1359~1363.

- [14] Vitorino MJ, Zinck P, Visseaux M. *Eur Polym J*, 2012, 48(7): 1289~1294.
- [15] Visseaux M, Mainil M, Terrier M, Mortreux A, Roussel P, Mathivet T, Destarac M. *Dalton Trans*, 2008, (34): 4558~4561.
- [16] Jian ZB, Cui DM, Hou ZM, Li XF. *Chem. Commun.*, 2010, 46(17): 3022~3024.
- [17] Zinck P, Valente A, Bonnet F, Violante A, Mortreux A, Visseaux M, Ilinca S, Duchateau R, Roussel P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(4): 802~814.
- [18] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Visseaux M. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(7): 528~531.
- [19] Loughmari S, Hafid A, Bouazza A, El Bouadili A, Zinck P, Visseaux M. *J Polym Sci Pol Chem*, 2012, 50(14): 2898~2905.
- [20] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Visseaux M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(7): 1615~1620.
- [21] Annunziata L, Duc M, Carpentier JF. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7158~7166.
- [22] Annunziata L, Rodrigues AS, Kirillov E, Sarazin Y, Okuda J, Perrin L, Maron L, Carpentier JF. *Macromolecules*, 2011, 44(9): 3312~3322.
- [23] Li SH, Miao W, Tang T, Dong WM, Zhang XQ, Cui DM. *Organometallics*, 2008, 27(4): 718~725.
- [24] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Bria M, Visseaux M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(17): 3778~3782.
- [25] Chenal T, Visseaux M. *Macromolecules*, 2012, 45(14): 5718~5727.
- [26] Gibson VC. *Science*, 2006, 312(5774): 703~704.
- [27] Pan L, Zhang KY, Nishiura M, Hou ZM. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(50): 12012~12015.

Recent Progresses in Coordinative Chain Transfer Polymerization of 1,3-Dienes

WANG Feng^{1, 2}, ZHANG He-xin¹, BAI Chen-xi¹, ZHANG Xue-quan^{1*}

(1. *Research Center of High Performance Synthetic Rubber, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Coordinative chain transfer polymerization (CCTP) involves the use of a single transition metal-based catalyst and a chain transfer agent (CTA). The heart of CCTP is the highly efficient, rapid and reversible chain transfer reaction between active transition metal-based propagating centers and CTA. In comparison with anionic polymerization, coordinative chain transfer polymerization (CCTP) enables the growth of several macromolecular chains per active species. Moreover, CCTP can additionally afford a stereoselective polymerization, leading to the stereoregular polymeric microstructures and architectures under living conditions. This paper briefly reviews recent major advances in CCTP of 1,3-dienes, involving its basic principle, CCTP of 1,3-dienes, coordinative chain transfer copolymerization of 1,3-dienes and chain shuttling polymerization of 1,3-dienes.

Key words: 1,3-Dienes; Coordinative chain transfer polymerization; Chain shuttling polymerization.