



我国高分子合成化学的发展 (二)

李福绵 曹维孝

(北京大学化学系, 北京)

二、聚合反应与共聚合

聚合反应与共聚合反应一直是高分子合成与改性的重要内容与手段, 近年仍有重要发展。下面就自由基聚合、共聚合、正负离子聚合等方面的研究概况进行简要地阐述。

1. 自由基聚合

近年的研究主要在开发含功能基的烯类单体、新型自由基引发体系和引发机理、聚合动力学尤其高转化的聚合动力学等。李笃信等^[1]研究了 N -乙烯基吡啶在 ZnO 为分散剂、氯苯为介质的悬浮聚合, 所得聚乙烯吡啶用以制备有机光导体。程纪瑜等^[2]研究了18-冠-6存在下苯乙烯的无乳化剂的乳液聚合并讨论了乳化与成核机理。潘才元等^[3]报道了7-亚甲基-2-甲基-1,4,6-三氧螺(4,4)壬烷的自由基开环聚合并讨论了聚合机理。倪振德等^[4]从2-亚甲基-1,3-二氧六环的自由基开环聚合制备了聚- δ -戊丙酯链结构的聚酯。邹友思^[5]将甲基丙烯酸酯进行基团转移聚合, 得到了单分散的甲基丙烯酸酯并讨论了聚合动力学。

关于功能性单体的合成与聚合, 李福绵等研究了一系列含胺(甲基)丙烯酸酯、 N -取代丙烯酰胺型功能单体的合成与聚合^[6~11]。已研究的单体有: (甲基)丙烯酸- N , N -二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸-4-(N , N -二甲氨基)苯酯、 N -(4- N' , N' -二甲氨基苯基)丙烯酰胺, 并对这些单体进行了聚合¹¹⁸⁰⁵⁶测定了聚合动力学方程。韩哲文等^[12]合成

了甲基丙烯酸三乙基锡酯并进行了苯的自由基聚合。唐克光等^[13]将二氧化硫引入聚合物链合成了苯乙烯-MMA-SO₂三元光降解材料。

自由基引发体系一直是本领域的活跃研究课题。丘坤元等较系统地研究了胺-有机过氧化物氧化-还原体系。已研究的胺有芳香胺^[14~17]、脂肪胺^[18~21]、受阻胺^[22]、哌啶及衍生物^[23,24]、吗啉及衍生物^[25]。孙燕慧等用有机过氧化氢物-胺引发体系对聚醚氨酯进行接枝共聚^[26]。

含金属离子的引发体系, 伍宣池等报道了 $MnSO_4 \cdot O_2 \cdot NaHSO_3$ 引发丙烯酰胺水溶液聚合^[27]得到1000万分量子的聚丙烯酰胺。杨超雄等^[28,29]用羧酸铜-亚硫酸钠进行 MMA 水溶液聚合并推导了聚合方程。吴锦远等^[30]用亚硝酸钠在硝酸溶液中进行丙烯腈和丙烯酸甲酯共聚合, 测定了竞聚率和动力学方程。

引发体系的另一研究领域是光聚合引发体系。曹维孝等较系统地研究了烯类单体的光诱导电荷转移引发聚合。所用单体主要是丙烯腈与MMA, 光诱导引发剂有芳叔胺^[31~33]、苯胍及衍生物^[34,35]、吡啶及衍生物^[36]、三苯磷^[37]、芳香醚^[38]、酚噻嗪及衍生物^[39,40]、苯胺及衍生物^[41,42]、苯胺-二苯酮^[43]等。提出的反应机理认为: 芳叔胺等电子给体与丙烯腈等负性烯类单体在光照下形成电荷转移复合物, 再经电荷转移和质子转移形成自由基引发聚合。

关于自由基聚合中氧的作用,王尔鉴等研究了在不同敏化剂存在时二苯酮-三乙胺光引发体系中氧的影响,表明氧非但不阻聚,还有促进聚合的作用^[44~47]。此外,他们还研究了上述引发体系在胶束中的光引发聚合^[48,49]。叶大铿等^[50~52]对吡啶-卤代烃、二茂铁-二甲亚砷光引发体系进行了研究并测定了聚合动力学。所研究的其它光引发体系还有:亚甲蓝-三乙酰基丙酮锰^[53]、3-芳甲基香豆素-三乙胺^[54]、烷基硫醇^[55]等。

顺磁共振应用于自由基聚合方程,周建成、李檀等^[56]用ESR结合捕捉技术,证实了芳胺-二苯酮光引发体系的自由基是由激发态二苯酮夺取芳胺的氢产生自由基的历程。郭新秋等^[19]从ESR结合聚合物端基分析验证了脂肪胺-过硫酸盐引发体系的初级自由基的结构。

自由基聚合的其它研究还有:程纪渝等^[57]研究了醋酸乙烯酯的辐射乳液聚合,对聚合速度与分子量分布进行了理论计算和实验验证。李伯耿、于在璋等^[58]测定了高转化下的MMA本体聚合动力学,对凝胶效应临界转化率、最终转化率与温度、引发剂浓度等关系进行了探讨。段友芦等^[59]讨论了偏氯乙烯聚合条件与聚合物头-头结构含量的关系,结果是温度低头-头结构含量高而与引发剂的种类无关。黄骏廉、朱平^[60]研究了苯乙烯、MMA等在分子三重态敏化剂聚乙炔基萘存在时外磁场对聚合速度等的影响,结果表明聚合速度与外磁场有强烈依赖关系。

总体来看,近十年来我国在自由基聚合尤其是引发体系的开发与研究方面进行了较多的工作。

2. 共聚合

共聚合、接枝与嵌段聚合、辐射交联等一直是聚合反应的重要研究领域。周仁沫等^[61,62]用过氧化碳酸二异丙酯为引发剂、丙酮为分子量调节剂进行偏氯乙烯-四氟乙

烯共聚,确定了此体系“恒比”组成的配料比,制备了不同组成不同分子量的共聚体。叶锦镛等^[63]在苯乙烯-丙烯腈乳液共聚合中用 α -甲基苯乙烯二聚体作分子量调节剂以改进共聚体的加工性能。潘江庆等^[64]合成了丙烯-马来酸酐酯共聚体,作为相性的聚丙烯的光稳定剂。阵慧英等合成了甲基丙烯酸烷基磺酸酯并与MMA共聚制备抗凝血性好的医用高分子材料^[65~68],还进行了等离子聚合与共聚合研究^[69,70]。丁有骏等^[71~73]进行了N-取代甲基丙烯酰胺与MMA共聚合以改进聚甲基丙烯酸甲酯的性能。李学芬等^[74]通过对苯乙烯-MMA共聚体的氨解制备了苯乙烯-N-取代甲基丙烯酰胺共聚体。焦书科等^[75]将丙烯酸乙酯与BF₃络合,再与丙烯共聚合并研究了CCl₄添加量、溶剂极性 etc 对共聚体分子量的影响。张耕宜等^[76]在致孔剂如环己烷等存在下,将氰尿酸三烯丙酯-丙烯酸甲酯进行悬浮聚合,得到了大孔径结构共聚体。马京晶等^[77]利用从阴离子聚合得到的带烯丙基的窄分布聚苯乙烯,与乙烯、丙烯在钒催化剂存在时进行共聚合,得到了接枝有聚苯乙烯的乙丙橡胶。石明孝等^[78]合成了分子量1~5万的聚苯乙烯大分子单体,再与醋酸乙烯酯进行自由基共聚合,制备了不同支化度的梳状共聚体。

在接枝共聚合方面,李文端、徐僖^[79]将聚氧化乙烯与聚醋酸乙烯酯的苯溶液在超声波作用下制备了接枝共聚体,并讨论了反应机理。赵祥臻等^[80]对三氟氯乙烯薄膜进行预辐照以产生过氧化含氟自由基。此种自由基在室温下衰变极其缓慢,具寿命长,从而预辐照的有效期可达6年以上。作者对此种预辐照薄膜接枝苯乙烯,制备了聚三氟氯乙烯-苯乙烯共聚体。孙燕慧等^[81,82]研究了聚醚氨酯与丙烯酰胺的氧化接枝,验证了接枝点并讨论了氧化接枝机理。宋琦、郑平^[83]用K₂S₂O₈-Fe³⁺或K₂S₂O₈-抗坏血酸,将丙烯腈接枝在腐植酸上,得到了接枝共聚体。

丘坤元等^[84]研究了*N*-对甲苯基丙烯酸酯的聚合物或共聚物膜在铈离子存在下与丙烯酰胺的接枝反应,并讨论了接枝反应机理。

嵌段共聚方面,俞义珊等^[85]用超声波在水溶液中,进行聚氧化乙烯和丙烯腈的嵌段共聚,得到结晶的嵌段共聚体。周培光等^[86]应用负离子聚合,制备了聚苯乙烯(A段)与聚氧化乙烯(B段)的AB型嵌段体并利用甲苯二异氰酸酯的偶联合成了ABA三嵌段共聚体。蒋硕健等^[87,88],制备了聚二甲基丙内酯与聚酯的ABA型嵌段体并研究了嵌段共聚合的影响因素。

韩孝族等^[89,90]研究了氯代丁二烯与丙烯酸甲酯在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCl}_4$ 存在下的交替共聚合并对聚合体结构进行了表征。张万喜等^[91]对不同支化度聚酯酸乙烯酯进行辐射交联,并推导了溶胶分数与辐照剂量的一般表达式。

3. 离子聚合

蒋硕健等用 α,α -二甲基丙内酯与丙二醇二酸酯进行负离子聚合,合成了ABA型嵌段共聚物并研究了双羧戊端基聚酯与 α,α -二甲基- β -丙内酯嵌段聚合中的反离子效应^[88]。李又欣等^[92]以聚- α -甲基苯乙烯为硬段与丁二烯进行负离子嵌段共聚合制备了ABA三嵌段共聚体。以聚 α,α -二甲基- β -丙内酯为硬段与聚酯进行嵌段,制备了聚酯型三段共聚体^[93]。郭少华等^[94]以丁基锂为引发剂、四氢呋喃为极性添加剂、环己烷为溶剂,研究了 α -甲基苯乙烯与丁二烯共聚合的动力学规律并求出了两种单体的反应速度常数。余万能等^[95]用 α -甲基萘在少量四氢呋喃存在下制得双锂引发剂,并利用苯乙烯与丁二烯的活性差,一步合成BSB树脂。曹维孝等^[96,97]用四苯基卟啉—二氯二乙基铝引发 ϵ -己内酯活性开环聚合,制得分散度小、活性的聚己内酯,可用来与环氧丙烷进行嵌段共聚合。

正离子聚合方面,张鸿志等比较系统地

研究了四氢呋喃的正离子开环聚合,制备了不同分子量的双羟基聚醚。除用发烟硫酸作正离子开环催化剂外,还用有机卤化物-高氯酸钠^[98]、脂肪二酰氯-高氯酸银^[99]、三氟化硼^[100]等正离子开环体系。还研究了四氢呋喃与环氧丙烷、环氧氯丙烷的正离子开环共聚合^[101,102],以及利用共聚醚键的活性进行开环共聚合^[103]。此外,还研究了三氟化硼为催化剂时环氧氯丙烷与四氢呋喃的共聚合^[104]以及合成了 α,ω -二胺基聚丁二醇双正离子活性链并制备了聚丁二醇-聚酯-聚丁二醇的三嵌段共聚体^[105]。

参 考 文 献

1. 自由基聚合,
 - (1) 李笃信、岳巧莲、李建华, 高分子通讯, 1983(2), 112.
 - (2) 程纪淦、叶卫平、马光复, 高分子通讯, 1986(1), 36.
 - (3) 潘才元、王寅, Bailey, W. J., 高分子学报, 1988(1), 18.
 - (4) 倪振德、Bailey, W. J., 高分子学报, 1987(5), 379.
 - (5) 邹友思、潘容华, 高分子学报, 1988(4), 301.
 - (6) 李福绵、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1982(5), 377.
 - (7) 李福绵、顾忠伟、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1983(2), 122.
 - (8) 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1984(3), 237; 1987(2), 144.
 - (9) 李福绵、叶卫平、冯新德, 科学通报, 1983(9), 533.
张贞浴、尉浩然、汪爱蓉、李福绵, 高分子学报, 1987(2), 149.
 - (10) 李福绵、王林、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1985(4) 316; 1985(5), 393.
 - (11) 李福绵、崔强、冯新德, 高分子通讯, 1983(5), 396.
 - (12) 韩哲文、余竹卿、余茂贵、陈昆松, 高分子通讯, 1986(4), 317.
 - (13) 唐克光、陈昭, 高分子通讯, 1986(1), 1.
 - (14) 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, 1985(1), 58.
 - (15) 丘坤元、张景义、冯新德, 高分子通讯, 1984(1), 77.
 - (16) 丘坤元、水力、冯新德, 高分子通讯, 1984(4), 247.
 - (17) 丘坤元、郭新秋、王显仓、冯新德, 高分子学报, 1984, 5(2), 238.
 - (18) 郭新秋、丘坤元、冯新德, 中国科学, 1986,

- B(11), 1121.
- [19] 冯新德、郭新秋、丘坤元, 高分子学报, 1987(5), 327.
- [20] 丘坤元、郭新秋、马静、冯新德, 高分子学报, 1988(2), 95.
- [21] 郭新秋、丘坤元、冯新德, 高分子学报, 1988(2), 152.
- [22] 丘坤元、杨英飞、冯新德, 高分子学报, 1987(4), 258.
- [23] 张景义、丘坤元、冯新德, 高等学校化学学报, 1985, 6(8), 741.
- [24] 丘坤元、郭新秋、冯新德, 科学通报, 1985, 30(18), 1389.
- [25] 丘坤元、沈一兵、冯新德, 高分子通讯, 1986(1), 70.
- [26] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 科学通报, 1982, 27(10), 611.
- [27] 伍宣池、孙建强, 高分子通讯, 1986(6), 402.
- [28] 杨超雄、林力克、吴锦远, 高分子学报, 1988(1), 6.
- [29] 杨超雄、林力克、吴锦远, 高分子学报, 1988(1), 12.
- [30] 吴锦远, 高分子通讯, 1983(6), 421.
- [31] 曹维孝、冯新德, 科学通报, 1982, 27(6), 1073.
- [32] 李檀、曹维孝、冯新德, 高分子通讯, 1983(2), 127.
- [33] 王栋一、曹维孝、冯新德, 高分子学报, 1989(1), 125.
- [34] 曹维孝、韩平、冯新德, 科学通报, 1983, 28(12), 767.
- [35] 曹维孝、韩平、冯新德, 高分子通讯, 1984(4), 259.
- [36] 李檀、曹维孝、冯新德, 感光科学与光化学, 1986(2), 49.
- [37] 曹维孝、贺霞、冯新德, 高分子通讯, 1985(3), 184.
- [38] 曹维孝、冯新德, 感光科学与光化学, 1985(1), 32.
- [39] 曹维孝、舒小平、冯新德, 高校化学学报, 1985(6), 562.
- [40] 杨钢、曹维孝、冯新德, 中国科学, 1987, B, (2), 129.
- [41] 李檀、曹维孝、冯新德, 高校化学学报, 1986(10), 953.
- [42] 李檀、曹维孝、冯新德, 中国科学, 1987, B, (5), 457.
- [43] 李檀、曹维孝、冯新德, 中国科学, 1987, B(7), 685.
- [44] 王尔鉴、李妙贞、康红、冯新德, 高分子通讯, 1982(5), 326.
- [45] 王尔鉴、李妙贞、冯新德, 科学通报, 1983(2), 87.
- [46] 李小贞、常志英、王尔鉴、冯新德, 高分子通讯, 1986(3), 168.
- [47] 王尔鉴、李妙贞、常志英、冯新德, 高分子学报, 1987(1), 35.
- [48] 王尔鉴、朱德英、冯新德, 高分子通讯, 1983(4), 274.
- [49] 王尔鉴、朱德英、常志英、冯新德, 分子科学与化学研究, 1983(9), 47.
- [50] 叶大铿、李贵华、陈正国、胡敏杰、张巧莲, 高分子通讯, 1984(3), 223.
- [51] 叶大铿、李贵华, 高分子通讯, 1986(6), 420.
- [52] 叶大铿、李贵华、刘道玉, 高分子通讯, 1984(2), 139.
- [53] 喻长军、沈玉金、曹怡、刘蕙平, 高分子学报, 1988(3), 230.
- [54] 张建功、吴世康、王尔鉴, 高分子学报, 1987(3), 238.
- [55] 程海涛、庄起益、徐祥铭, 高分子学报, 1988(5), 397.
- [56] 周建成、徐广智、唐有祺、李檀、曹维孝、冯新德, 波谱学杂志, 1985, 1(5), 421.
- [57] 程纪渝、孙家珍、张自成, 高分子通讯, 1984(5), 461.
- [58] 李伯耿、于在璋、蔡启振、李宝芳, 高分子通讯, 1984(5), 326.
- [59] 段友芦、俞秀英、薛瑛、曾森莹、纪善荣, 高分子通讯, 1983(2), 93.
- [60] 黄骏康、朱平, 高分子学报, 1988(2), 247.
2. 共聚合
- [61] 周仁沐、胡明慧、鲁玫丽、朱振豪、吴报珠, 高分子通讯, 1983(3), 172.
- [62] 周仁沐、伍文超、鲁玫丽、朱振豪, 高分子学报, 1987(1), 56.
- [63] 叶锦镛、骆德华, 高分子通讯, 1983(4), 306.
- [64] 潘江庆、周祥凤、吴永洋、马振民、赵瑞年, 高分子学报, 1987(3), 234.
- [65] 陈慧英、杨兵、孙丹虹、冯新德, 高分子通讯, 1984(1), 33.
- [66] 陈慧英、孙丹虹、许炳智、冯新德、朱宣、陈淑华, 中国生物医学工程学报, 1982, 1(1), 1.
- [67] H. Y. Chen, B. Z. Xu, X. D. Feng, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 547.
- [68] 陈慧英、孙丹虹、冯新德, 高分子通讯, 1983(3), 177.
- [69] H. Y. Chen, D. H. Sun, G. B. Zhang, X. D. Feng, *J. Polymer Sci., Polym. Letter*, 1983, 21(5), 355.
- [70] 陈慧英、孙丹虹、张广利、冯新德, 科学通报, 1984, 29(8), 466.
- [71] 丁有骏、王墨斋, 高分子通讯, 1983(2), 151.
- [72] 丁有骏、齐大荃, 高分子学报, 1988(5), 389.
- [73] 丁有骏、齐大荃、王新登, 高分子学报, 1988(4), 296.
- [74] 李学芬、王身国、李执芬, 高分子通讯, 1984(2), 95.
- [75] 焦书科、姜健、余鼎声, 高分子学报, 1987(3), 184.
- [76] 张耕宜、郭贤权、张全兴、何炳林, 高分子学报, 1988(2), 208.
- [77] 马京晶、庞德仁、黄葆同, 高分子通讯, 1984(3), 161.
- [78] 石明孝、戚国英、刘清、杨士林, 高分子通讯,

- 1983(6), 470.
- [79] 李文瑞、徐岱, 高分子通讯, 1983(1), 31.
- [80] 赵祥麟、金纪林, 高分子通讯, 1986(4), 270.
- [81] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 高分子通讯, 1983(7), 81.
- [82] 孙燕慧、丘坤元、冯新德, 科学通报, 1983, 28(4), 175.
- [83] 方清、郑平, 高分子学报, 1987(5), 388.
- [84] 丘坤元、李叶, 高分子学报, 1987(5), 321.
- [85] 俞义忠、徐信、李惠林, 高分子学报, 1987(4), 292.
- [86] 周培元、谢世泉, 高分子通讯, 1986(2), 102.
- [87] 黎中权、蒋硕健、冯新德, 高等学校化学学报, 1983, 1(6), 782.
- [88] 蒋硕健、郝文章、刘保健、冯新德, 高等学校化学学报, 1984, 5(4), 579.
- [89] 韩孝族、张伯兰、张兆漠、张喜田、柳树海, 高分子学报, 1987(3), 166.
- [90] 韩孝族、陈思之, 高分子通讯, 1985(6), 435.
- [91] 张万喜、庄国庆、孙家珍, 高分子通讯, 1986(5), 337.
3. 离子聚合
- [92] 蒋硕健、赵红蓉、李又欣、冯新德, 高等学校化学学报, 1986, 7(6), 554.
- [93] 李又欣、蒋硕健、冯新德, 高等学校化学学报, 1987, 8(10), 912.
- [94] 郭少华、周克俭、高英、应圣康, 高分子学报, 1988(2), 155.
- [95] 余万能、赵善康、曾繁漆、刘解奎, 高分子通讯, 1983(4), 299.
- [96] 曹维孝、李秀艳、冯新德, 科学通报, 1986, 31(12), 959.
- [97] W. X. Cao, G. F. Lin, X. Y. Li, X. D. Feng, *Polymer Bulletin*, 1988, 20, 117.
- [98] 张鸿志、张玉林、冯新德, 高分子通讯, 1982(1), 74.
- [99] 张鸿志、董嘉杨、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, 1985(4), 258.
- [100] 张鸿志、冯建荣、冯新德, 高分子通讯, 1986(5), 384.
- [101] 张鸿志、董利民、冯新德, 高分子通讯, 1985(5), 397.
- [102] 张鸿志、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985(6), 467.
- [103] 张鸿志、孟宪胜、冯新德, 高等学校化学学报, 1985, 6(6), 660.
- [104] 张鸿志、冯建荣、张书杰、冯新德, 高分子通讯, 1987(6), 470.
- [105] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯, 1988(1), 67.

(上接第45页)

- 学术论文报告会预印集, 广州, 1986, 12, 321.
- [5] Zentel, R. and Reckert, G., *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 1915.
- [6] Gleim, W. and Finkelmann, H., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 1429.
- [7] Loth, H. and Eusehen, A., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1988, 9, 35.
- [8] Finkelmann, H., Kock, H. J. and Rehage, G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, 2, 317.
- [9] Finkelmann, H., Benthack, H. and Rehage, G., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, 1983, 80, 163.
- [10] Hartshorne, N. H. and Stuart, A., "Crystals and the Polarizing Microscope," E. Arnold Publ. Ltd., London, 1970.
- [11] Wendorff, J. H., Finkelmann, H. and Ringsdorf, H., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 63, 245.
- [12] Finkelmann, H., Kock, H. J., Gleim, W. and Rehage, G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 287.
- [13] Kuhn, W. Grun, G., *Kolloid-z*, 1942, 101, 248.
- [14] Oppermann, W., Braatz, K., Finkelmann, H., Gleim, W., Kock, H. J. and Rehage, G., *Rheologica Acta*, 1982, 21, 423.

Advances in Polymeric Liquid-Crystalline Elastomers

Li Xingui

(Institute of Membrane Separation Engineering,
Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin)

Summary Synthesis, structure, liquid-crystallinity, thermoelasticity, photoelasticity, viscoelasticity and permeability of polymeric liquid-crystalline elastomers are systematically reviewed. It is suggested that polymeric liquid-crystalline elastomers are high performance polymers which exhibit several particular properties.

Key words Liquid-crystalline elastomer, synthesis, structure, property