

专·论·与·综·述

高分子化学进展——活性聚合

冯新德

(北京大学教授、中国科学院学部委员, 北京, 100871)

高分子化学作为一门现代学科从30年代开始兴起以来, 仅仅经过20多年到了50年代已经形成蓬勃发展的高分子工业, 对整个化学工业作出了重要贡献, 它与社会主义建设和人民生活关系极大。其特点是, 它既是一门应用科学, 又是一门基础科学。

50年代联邦德国Hoechst公司用Ziegler方法生产低压聚乙烯, 意大利Montecatini公司用Natta方法生产聚丙烯, 意义是多方面的。一是原料从煤改为石油; 二是所得高分子材料的耐热性能超过100℃, 且容易加工, 为走向大型工业化创造条件, 因而后来建造了年产10万t大厂; 三是从催化剂来说, 首次将含Ti、V、Al等活泼金属有机化合物用于大型工业; 四是从聚合反应来说, 出现了既能控制链节构型又能控制构象的定向聚合反应。

定向聚合有着划时代的意义, 由此生产的聚烯烃高分子材料占全部塑料的40%以上, 随后出现了高效催化剂(即每克Ti可以得聚合物 $\geq 100\text{kg}$, 也就是聚合物中含Ti量不超过10ppm), 既可以省去除催化剂的后处理操作, 大大节省人力物力, 还可以减少投资, 降低成本, 增加产量。估计投资与操作费用可以减少20~30%。这种高效催化剂, 也叫高活性催化剂或第二代催化剂。而今又发展出所谓球形催化剂, 用于Spheripol聚合过程。这个过程既不需要除去催化剂残渣, 也不需要脱去无规聚合物, 又不需要挤

出造型, 而且能够生产范围很宽广的规格, 适合不同需要。这些都属于反应控制, 也就是聚合反应优化的例子。

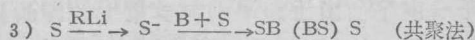
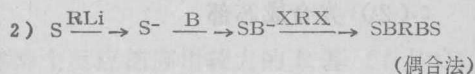
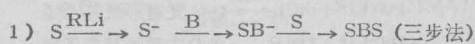
至于高分子的优质化, 举例如下。先以ABS为例, 60年代通过的聚苯乙烯的改性, 提高了冲击强度, 成为ABS工程塑料。开始将苯乙烯在丁苯橡胶内聚合, 虽然产物的冲击强度提高, 但是拉伸强度却有下降。后来改用苯乙烯与丙烯腈同时在聚丁二烯中聚合, 结果较好, 不但冲击强度提高了4~10倍, 拉伸强度也与聚苯乙烯差不多, 软化温度也超过了100℃, 这样, 就能够用于制造仪器、器械和设备(比如家用电器、冰箱、电话、车辆零件以及管道等)。ABS工程塑料这个例子的重要意义不只是ABS成为最早的一种工程塑料, 更重要的意义在于开始认识到接枝共聚合能成为高分子改性的一种有效手段, 同时又发现改性后所形成的高分子多相体系往往具有所需要的优越性能, 而今, 应用接枝共聚合改性纤维素、淀粉等天然高分子的范围已经很普遍, 而且还有着广阔的前景。

再以聚丙烯为例, 为了改善它的低温脆性, 通过用不同的方法设法提高它的韧性和低温冲击强度, 有如下的结果: 一是以10% LDPE共混, 则脆折温度只能从+8℃下降至0℃, 冲击强度却无多大改进; 二是以10%

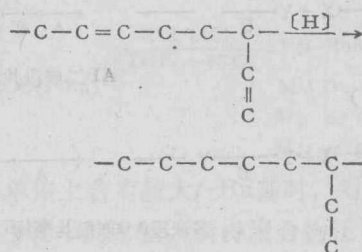
* 本文系作者在1989年全国高分子学术论文报告会(成都)上所作综合报告的主要内容。

的低分子量的乙丙橡胶共混,则脆折温度可以下降至 -30°C ,冲击强度能提高一倍,但刚性下降;三是与5~10%乙烯共聚合,脆折温度下降至 -10°C ,刚性也下降;四是与5~10%乙烯嵌段共聚合,脆折温度可以降至 -40°C 而刚性不减。从上面4个方法结果看来,嵌段共聚合比无规共聚合及各种共混确是有效地提高聚丙烯低温柔性的较好方法。现在工业上已发展为下列三步聚合过程:先是液相丙烯全同聚合(等规聚合),随后是气相无定形乙丙共聚合,最后是气相结晶型乙烯均聚,其结果是形成嵌段共聚物。这是个聚合物结构改性的例子,属于结构控制的范畴。

1965年Shell公司生产牌号为Kraton的SBS嵌段共聚物如今仍然是主要工业产品。它的特征是橡胶性能与热塑性能结合在一起,叫热塑弹性体(TPE)。由于没有共价键交联,因此可以溶于溶剂。当温度升高时可以流动,从而可以注塑或挤压成型,应用范围很广,例如小型车轮、自行车内外胎、鞋底、运动用具以及热熔胶与压敏胶等。SBS是三嵌段共聚物,S表示聚苯乙烯,B表示聚丁二烯。一般而言,S段的分子量 $\overline{M}_n$ 在1~1.5万之间,B段分子量在5~10万之间。可以根据需要来控制分子量大小。合成SBS的3种方法都是通过负离子聚合完成的,简单表示如下:



3种方法各有优缺点。为了提高SBS的抗氧化性能并同时提高使用温度,又开发了SEBS(Kraton-G)品种,看起来好象乙烯与丁烯-1的共聚物,实际是B段氢化的结果,表示如下:



SBS的重要意义不仅仅是发展出一类新的工程塑料、容易加工的弹性体,同样重要的意义首先在于这类负离子聚合的特征是活性聚合(Living Polymerization),从而能合成活性高分子。以负离子聚合苯乙烯为例,得到含有负碳离子的端基,这端基可以不分解,不异构化,如果此时再加入苯乙烯,可以继续聚合。所以说是没有链终止,也没有链转移,引发速度大于链生长速度,得到单分散的聚合物,也就是分子量分布 ~ 1 ,所以也叫单分散聚合(Monodisperse Polymerization)。一般用下列方式表示活性聚合:

$$R_i = 0, \quad R_{tr} = 0$$

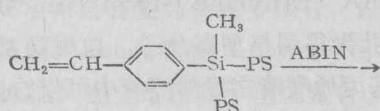
$$R_i > R_p$$

$$\text{Depolymerization (解聚)} = 0$$

其次是通过负离子聚合能合成可控制分子量及分子量分布的多相体系嵌段共聚物,为负离子聚合打开了一个新局面,成为聚合物优质化的一种重要手段。

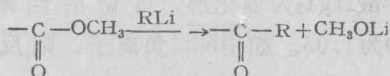
上述ABS的例子说明接枝共聚合是聚合物优质化的一种方法,上述SBS的例子说明嵌段共聚合是聚合物优质化的又一种方法,这两种共聚合方法合起来叫序列共聚物,再加上一般无规共聚合成为共聚合的主要内容,也就是说共聚合是聚合物优质化的最重要方法,它的作用就是结构改性。另一类方法叫物理改性,高分子共混与复合材料基本上属于此类。共混时有时需加改性剂,而这改性剂恰恰又是嵌段共聚物,可见嵌段共聚物的重要性。活性聚合是合成嵌段共聚物的重要方法。当然后者还有其它合成方法,主要是缩聚反应,如下:

(3) 先合成macromer大分子单体

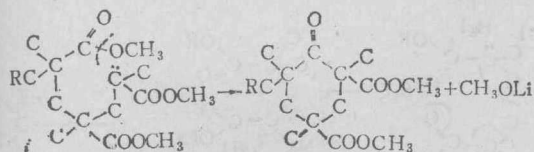


P-N松针形聚合物

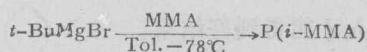
极性烯类的活性负离子聚合 80年代以前尽管应用RLi以负离子聚合MMA, 但所得聚合物分子量总是较宽的, 不是典型的活性聚合, 主要原因为易发生链终止, 其一是



而且ROLi的引发活性也较低; 二是成环链终止如:



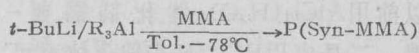
但大阪大学Hatada于1986年成功地进行了下列反应:

(1) P(*i*-MMA)

$$i = 96 \sim 97\%$$

$$\text{MWD}: 1.1 \sim 1.2$$

(2) P(Syn-MMA)



$$\text{Syn} = 93 \sim 94\%$$

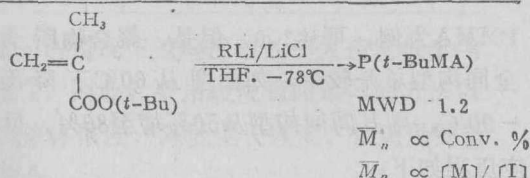
$$\text{MWD} = 1.1 \sim 1.2$$

上述两个反应都应用较大的R基(*t*-Bu), 并且证明分子量与转化率成正比, 平均分子量与单体浓度成正比, 与催化剂浓度成反比, 这是证明活性聚合的两个重要依据, 即

$$\overline{M}_n \propto \text{Conv. } \%$$

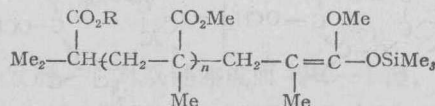
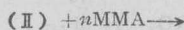
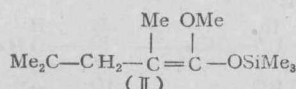
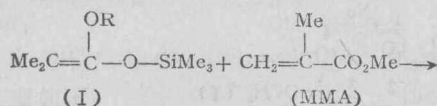
$$\overline{M}_n \propto [\text{M}]/[\text{I}]$$

比利时列日大学Teyssie于1987年成功地进行了下列活性聚合。



一般当单体上含有较大*t*-Bu基时, 对催化的RLi可用较小的R基, 所得聚合物还可以顺利地分解成聚甲基丙烯酸。

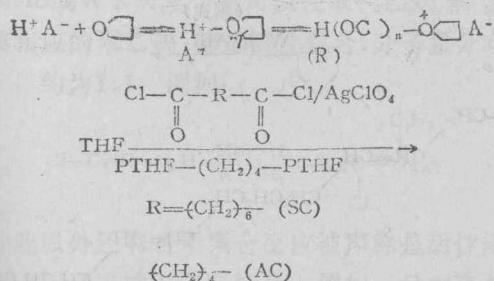
1983年美国杜邦公司Webster成功地建立了一类新的极性烯类单体的活性聚合叫基团转移聚合(Group Transfer Polymerization, GTP), 主要用丙烯酸酯类单体, 以三甲基硅烯酮缩醛(Silyl Ketene Acetal)为引发剂, 以HF₂为催化剂聚合MMA。



(I)与MMA形成(II)是Michael加成反应, (II)再与MMA增长聚合也是Michael加成反应, -SiMe₃是转移基团。整个过程属于逐步聚合方式。GTP引发剂除烯酮缩醛化合物外, 也可用其它三甲基硅化合物(例如Me₂SiCN、Me₃SiCR₂CN、Me₃SiSR、Me₃SiSPh等)与不饱和酯形成烯酮缩醛。GTP催化剂有两类, 一类是负离子(如HF₂⁻、CN⁻、N₃⁻、COO⁻等); 另一类是Lewis酸(ZnCl₂、R₂AlCl及HgI₂等)。前者对甲基丙烯酸类较好, 后者对丙烯酸类较合适。GTP单体可以是丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯与丙烯酸酯, 但丙烯腈太活泼, 不易控制分子量, 丙烯酸酯不易得较高分子量, 总的说来一般在1000~60000之间, 为要达到10~20万, 则需要非常纯的单体、引发剂、催化剂等, 分子量分布可以很窄。以

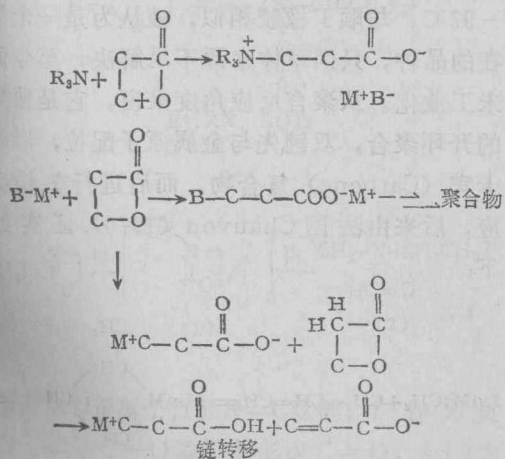
发剂浓度成反比,符合逐步加成机理。所以,只要将单体逐步慢慢滴加,使得 $k_1 > k_p$, 就能得到活性聚合。这个方法对ECH(环氧氯丙烷)同样适用,但对EO却无用。

THF的正离子开环聚合 70年代英国Liverpool大学的Bown已经知道用 $\phi_3C^+SbCl_6^-$ 引发THF开环聚合,通过氧离子(Oxonium ion) $-O^+$, 不存在链终止,进一步加入THF,可增大分子量,所以是活性聚合。后来知道,其它较大的反离子如 PF_6^- 、 ClO_4^- 等都可以,超酸 CF_3SO_3H 、超酯 CF_3SO_3R 等也可以。1981年,北京大学张鸿志等发现用脂肪二酰氯与过氯酸银可以不需低温,在 $0^\circ C$ 聚合THF,就可得到双端基正离子的活性键,并且证明分子量与转化率成正比,与时间也成正比,其反应表示如下:

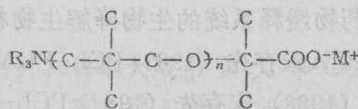
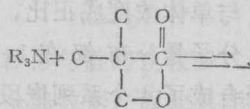


内酯 (Lactone) 的活性开环聚合

丙内酯 (β -PL) 的开环聚合,用 R_3N 催化时,为负离子开环,因存在副反应而导致链转移,不是活性聚合,可以表示如下:



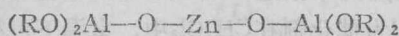
美国麻省大学Lenz(1978)用不含有 α -H 的新戊内酯 (PVL) 与 R_3N 进行开环聚合,表示如下:



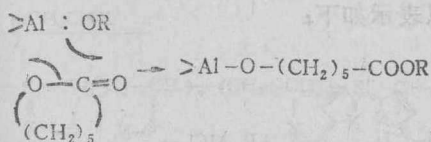
$\overline{M}_n$ 与转化率成正比,与 $[M]/[I]$ 成正比,因而属于活性聚合。

己内酯 (ϵ -CL) 的络合开环活性聚合

比利时列日大学Teyssie(1977)用 μ -氧桥双金属烷基氧化物

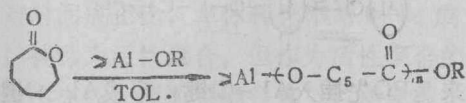


为催化剂进行配位负离子开环聚合,反应机理表示如下:

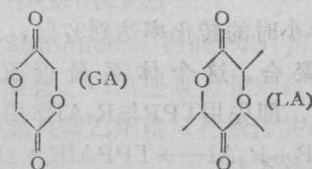


单体的 $O-C=O$ 插入催化剂的 $Al-O$ 键。

聚合反应既没有链终止,也没有链转移,分子量与转化率成正比,与单体浓度成正比,与催化剂浓度成正比,分子量分布较窄, $MWD \leq 1.15$, 属于典型的活性聚合。



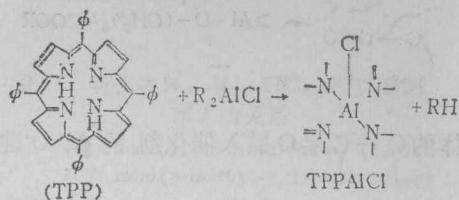
交酯的活性开环聚合 主要是丙交酯 (Lactide) 与乙交酯 (Glycolide) 在上述 μ -氧桥双金属烷基氧化物催化下所进行的开环聚合。



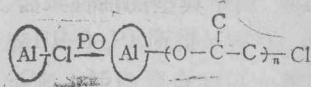
北京大学宋存先 (1983年) 发现LA能进行活性聚合, 张燕 (1985年) 发现GA也能进行活性聚合, 它们的共同特点是分子量与转化率成正比, 与单体浓度成正比, 与催化剂浓度成反比, 分子量分布都在1.1~1.2之间。现在已经合成了4个系列嵌段共聚物作为用于药物缓释系统的生物降解生物材料。

[PCL-PLA宋存先 (1983) PCL-PLA-PCL李又欣 (1988) 宋存先 (1984) PCL-PLA-PGA李又欣 (1988) PCL-PGA-PLA 张燕 (1985)]。

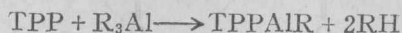
TPP/R₂AlCl为催化剂的活性开环聚合, 日本东京大学Inoue在1985~1988年之间发表的文章报道, 用TPP即四苯基卟啉与R₂AlCl为催化剂在CH₂Cl₂中, 室温下可引发EO、PO、*i*-BO, 进行活性聚合, 所得分子量与转化率成正比, 分子量分布为1.1~1.2, 可以表示如下:



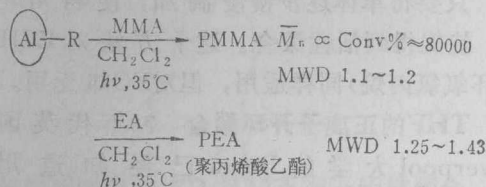
TPP为平面形, Al在中间, Cl原子与平面垂直, 可表示为:



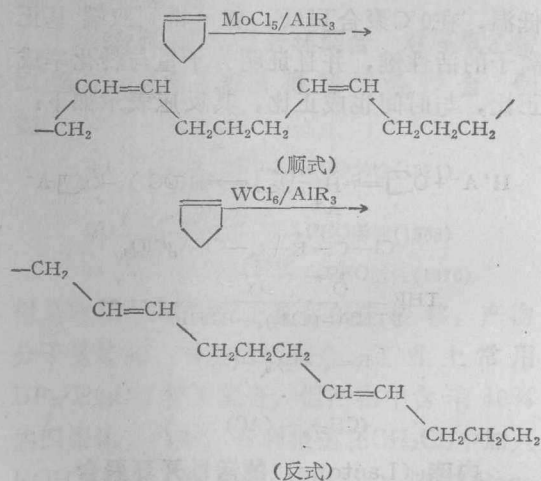
看来是PO先插入Al—Cl键, 形成Al—O键。Inoue也用它打开己内酯 (CL) 环, 室温下可进行活性聚合, 但转化率很低, 14小时转化率为26%, 10~20天后才得到80~100%。北京大学曹维孝 (1988年) 发现, 其反应温度可提高至80℃, 同时聚合速度增大100倍以上, 半小时的转化率达到97%, 这时仍然是活性聚合。这个体系最近又发展到TPPAIR, 即先用TPP与R₃Al作用,



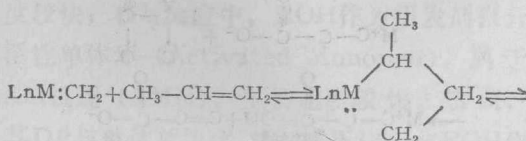
它在可见光照射下可以引发丙烯酸类单体:

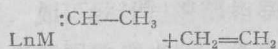


目前, 活性聚合的领域逐渐扩大, 新的方法不断出现, 其中最引人注目的是开环交换聚合 (Ring-opening Metathesis Polymerization, ROMP)。Natta在1961年已经发现采用钼系或钨系催化剂可以使环戊烯打断C=C键, 成为下列线形聚合物。

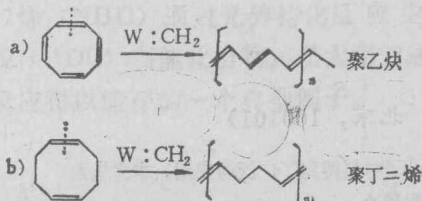


反式聚合物具有通用橡胶的性能, 其结晶性象天然橡胶, 耐老化性象SBS, 耐磨性象顺丁橡胶, T_m 为18℃, 与天然橡胶相似, T_g 为-97℃, 与顺丁橡胶相似, 被认为是一个潜在的品种, 只因单体来源不易解决, 至今仍未工业化。从聚合反应角度来说, 它是独特的开环聚合, 双键先与金属原子配位, 形成卡宾 (Carbene) 复合物, 而后进行交换反应, 后来由法国 Chauven (1970) 证实如下:



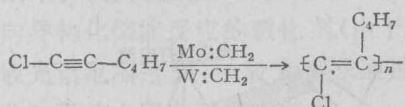


美国加州理工学院 Grubbs(1989 年) 用 W: CH₂ 钨卡宾复合物使环辛四烯和环辛二烯开环交换聚合如下:

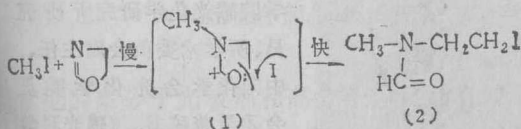
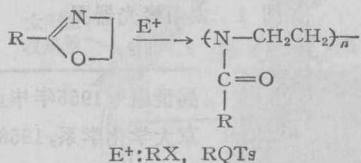


上述反应的重要性在于出现了一个全新的方法合成聚乙炔, 并且证实是活性聚合。如果 a) 与不同量的 b) 共聚合, 则可以得到可溶的韧性薄膜, 成为导电高分子材料。

日本京都大学东村敏延(1987年)与美国 Case-Western 大学 Percec (1987年) 同时发现 Mo 或 W 卡宾复合物可以使取代乙炔聚合成为相应的聚乙炔, 都是活性聚合, 分子量分布窄, 约为 1.1, 例如:

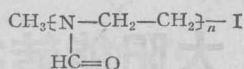


除此以外还有若干聚合反应被声称是活性聚合, 但尚未被大家所接受。例如, 日本京都大学三枝 Saegusa 与小林 Kobayashi (1982 年) 研究 2-噁唑啉 (2-oxazoline) 的正离子开环聚合如下:



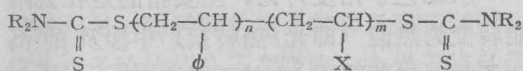
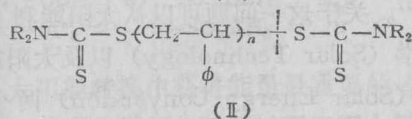
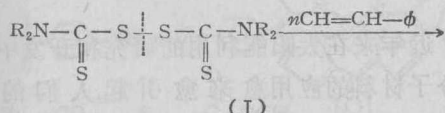
CH₃I 作为正离子打开 N=C 双键, I⁻ 作为负离子再将 C-O 键打断形成 C=O, (1) 为

过渡态; (2) 又作为催化剂与单体作用得到下列聚合物。



据说其链转移与链终止较少, 但尚无证明活性聚合的全部数据, 因此只能是‘活’性聚合。

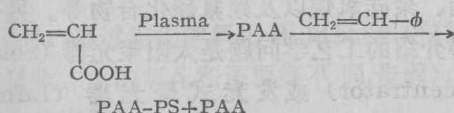
另外, 日本大阪市立大学 Otsu 大津 (1982 年) 研究用下列方法光解聚合苯乙烯, 然后再加入另一单体, 得到嵌段共聚物, 叫做“Infiter”法, 表示如下:



(I) 为引发剂, 得到的 (I) 是聚合物, 光照下其 C-S 键被打断, 然后 CH₂=CHX 接上聚合, (I) 也可为链转移剂, 最后 •S-C-NR₂ 作为终止剂, 所以此引发剂

总称为引发转移终止剂。据说其聚合物分子量与时间成正比, 单体转化率与时间成正比, 被称为活性聚合, 但作为活性聚合的数据尚不充分, 因而只能是算‘活’性聚合。

再一例子是等离子诱导乙烯类聚合, 简单表示如下:



罗马尼亚 Simionescu (1981 年) 声称 AA 可进行活性聚合。PEA 是具有长寿命的活性物种, 若再加入苯乙烯就可得嵌段共聚物, 但 (下转第 70 页)

- (2), 157.
- [120] 杨福良、冯新德, 高分子通讯, 1988(3), 219.
- [121] 黄祖琇、陈慧英、冯新德等, 高分子通讯, 1985(6), 416.
- [122] Y. Lu, L. Y. Tang, H. M. Zeng, Y. L. Zhu, Z. Z. Zhao, P. Wen, Proceedings of interchem. Conference 83 on "Speciality and Petroleum-Based Chemicals in Asia-Technology and Industrial Development" Hong Kong December, 1988.
- [123] Q. C. Qi, H. Q. Zhao, H. M. Zeng, *J. Cellulose Chemistry and Technology*, 1982 (16), 393.
- [124] 潘慧铭、黄素娟、肖发荣、黄绍均, 高分子学报, 1988(1), 121.
7. 其它
- [125] Z. R. Pan, *Polymer Reaction Engineering*, Hanser Publishers, 1986, 175.
- [126] Z. Z. Yu, B. G. Li, *Polymer Reaction Engineering*, 1986, 201.
- [127] 王栋一、曹维孝、冯新德, 高分子学报, 1988 (1), 125.
- [128] Z. W. Han, H. J. Shen, Q. J. Zhang, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A24(3&4) 1987, 301.
- [129] 李福绵、丁一卫、王林、冯新德, 高分子通讯, 1985(5), 393.
- [130] 叶成、李素珍、钱人元, 高分子通讯, 1988 (2), 120.
- [131] 何炳林、王林富、陈伟朱, 高分子通讯, 1984 (5), 339.
- [132] H. M. Zeng, W. H. Yu, *J. Water Treatment*, 1988, 3(1), 26 (Eng. Ed.).
- [133] 薛奇等, *J. Chem. Dalton Trans.*, 1988, 1487.
- [134] 薛奇等, *J. Chem. Soc. Pekin Trans.*, 1989 (II), 33.
- [135] 何平笙、白建民、陈昕、姚刚、周贵恩、王昌逐, 高分子学报, 1989(1), 114.
- [136] 李素珍、董海鹏、曹王庸, *Synthetic Metals*, 1989(29), E329.
- [137] X. T. Bi, Y. X. Yao, M. X. Wan, K. Xiao, Q. Y. Yany, R. Y. Qian, *Makromol. Chem.*, 1985(186), 1101.
- [138] L. L. Yang, R. Q. Zhou, Q. G. Liu, Proceedings of the International Semina on Solid State Ionic Devices, 1988. July.
- [139] 万国祥、重原淳孝、土田英俊, 早稻田大学理工研学报, 1983(104), 33.
- [140] C. Y. Pan, Y. Wang, W. Y. Huang, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1986(7), 627.
- [141] 陶家良、吕培芝、曹孟骏, 高分子通讯, 1985 (4), 263.

(上接第85页)

AA的转化率往往达不到100%, 而且实验重复性不佳, 所得的嵌段共聚物往往是与PAA的混合物, 因此目前也不具备证实活性聚合的全部数据, 只能算是‘活’性聚合。尽管如此, 这些‘活’性聚合在人们弄清其聚合机理、改进合成条件后, 很有可能被改进为真正的活性聚合。今后, 出现其它重要而又全新的活性聚合是完全可能的。需要指出的是Ziegler-Natta法所得的全同构型聚丙烯尚未进入活性聚合范畴。70年代末尽管有报道

说络合自由基可导致自由基活性聚合, 但至今未见证实及进一步报道。希望这两方面能在90年代有所突破。当上述许多活性聚合成事实以后, 一方面可以合成各种各样的嵌段共聚物, 对高分子分子设计能进入新阶段有着划时代的意义; 另一方面, 这些聚合物的分子量分布都接近或等于1, 那么, 高分子的分子量概念, 包括各种平均值就必须重新考虑, 甚至完全改观, 这将是高分子化学的一个根本性变革。以上这些, 不能不是90年代的重要展望了。

(上接第123页)

5000S、HDPE1300J/LDPE18D或24E等共混改性工作, 合成的塑料改性剂可以大幅度降低聚合物熔体粘度。还拟将齐齐哈尔市塑料研究所测定塑料机械力学性能、电性能等仪器设备联合起来组成黑龙江省、部地区、

内蒙东部及吉林省一部分的齐齐哈尔经济协作区塑料检测中心。与黑龙江省涂料技术开发中心联合建立健全了多种涂料、粘合剂检测手段, 共同开发了丙烯酸系水性涂料、高固含量涂料、耐寒型沥青防水涂料。另外还开展了高分子材料再生、利用等方面的工作。