

大分子单体及其 规整接枝共聚物

谢洪泉

(华中理工大学化学系, 武汉, 430074)

摘要 论述了通过活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、基团转移聚合、自由基聚合、缩聚等途径合成各种大分子单体, 讨论了大分子单体的表征, 并结合自己的工作综合介绍近年来大分子单体共聚的进展及其规整接枝共聚物的纯化和特性。

关键词 大分子单体、接枝共聚物、共聚、两性聚合物、多相聚合物

一、引 言

大分子单体, 简称大单体, 是末端具有可聚合基团的线型聚合物。分子量从1000到20000左右, 末端可聚合基团有苯乙烯基、烯丙基、甲基丙烯酰基、环氧基、噁唑啉基等。

Waack^[1]在1961年最早合成了末端含乙烯基的聚苯乙烯大单体, 但由于其聚合活性较低, 分子量分布又较宽, 而未得到进一步发展。70年代中Milkovich等^[2]发表了一系列专利, 报道了聚苯乙烯 (PSt)、聚丁二烯、聚异戊二烯等大单体的合成及其共聚物, 大单体的研究和应用才得以蓬勃地发展。目前美国Sartomer公司已有PSt大单体的生产, 日本东亚合成化学工业公司也报道了用大单体生产接枝共聚物。迄今为止所研究的大单体品种已有聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙烯基吡啶、聚环氧乙烷、聚二甲基硅氧烷、聚四氢呋喃、聚异丁烯、聚酯、聚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚肽、聚氯乙烯等等。

大单体与一般小单体共聚, 可以得到支链长短很规整的接枝共聚物, 大单体便成为

其中的支链。按照大单体与小单体的种类及其性质的不同, 可以从中得到热塑性弹性体、增韧塑料、热熔粘接剂、表面活性剂、乳化剂、静电消除剂、共混增容剂等, 因此日益受到人们的重视。这类规整接枝共聚物, 由于其主链与支链的性质不同, 往往容易在共聚物中发生微观相分离而生成多相聚合物, 因此较一般接枝共聚物有更明显的特点。

关于大单体方面的文献总结^[3~7], 国内



谢洪泉 教授。1931年生。

1952年毕业于上海沪江大学。1952年起在中国科学院长春应用化学研究所从事高分子研究工作。1973年调至湖北省化学研究所, 曾担任该所副所长。1987年调至华中理工大学化学系任教。先后

承担过顺丁橡胶、共聚甲醛、氯醇橡胶、液体橡胶、互穿网络聚合物等研究工作。发表过80余篇论(国外20篇)。得过五一劳动奖章。现任中国化学会理事、高分子委员会委员、湖北省化学化工学会理事兼高分子委员会主任, 担任《应用化学》、《高分子科学与工程》及《合成橡胶工业》杂志的编委。

外已有些报道,本文除进一步论述大单体的合成和表征外,还结合自己的工作综合介绍近年来大单体共聚的发展及其规整接枝共聚物的特性。

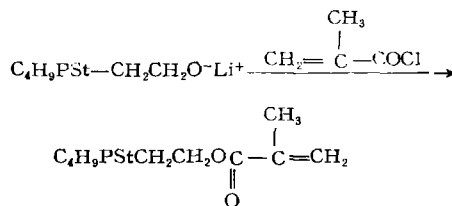
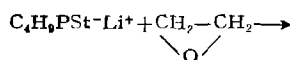
二、大单体的合成

大单体的合成方法主要有两种:一是聚合;二是接上可聚合的官能团。聚合可分活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、基团转移聚合、在特定链转移剂存在下的自由基聚合以及缩聚。接官能团有两种方法:一是在聚合末期用含有可聚合官能团的封端剂,如甲基丙烯酰氯(MAC)或乙烯基苄基氯(VBC)反应而生成大单体;另一是聚合时引发剂本身即含有可聚合的官能团,聚合产物即成为大单体。现按聚合类型分别简述如下。

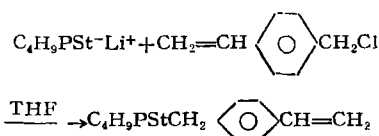
1. 活性阴离子聚合

其主要单体为苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、环氧乙烷、甲基丙烯酸甲酯(−78℃聚合)、乙烯基吡啶、二甲基硅氧烷三聚体。其中以苯乙烯及环氧乙烷研究得最多。

Milkovich等^[2]在专利中提出用烯丙基氯作为封端剂,与用烷基锂引发得到的活性聚苯乙烯阴离子反应,得到含烯丙基端基的PSt大单体。但这种大单体与一般丙烯酸酯等小单体进行自由基共聚时活性较低,只有与乙烯、丙烯等进行配位阴离子共聚的效果较好。因此提出用MAC作为封端剂^[8],但此封端剂不能直接与活性PSt阴离子反应,因为后者的活性高,不仅会与氯交换,而且容易攻击甲基丙烯酰基的双键,使产物大单体的双键含量降低,而必须先用环氧乙烷使活性PSt阴离子钝化,生成末端为氧乙基的阴离子,再与此封端剂反应,才能得到双键含量达95%左右的大单体。反应如下:



Asami等^[9]则利用VBC作为封端剂与活性聚苯乙烯阴离子在四氢呋喃(THF)存在下反应,得到含苯乙烯基的大单体如下:

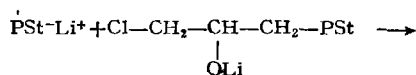
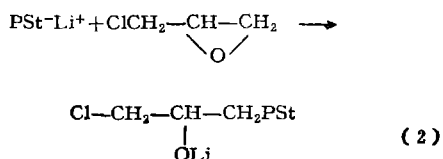
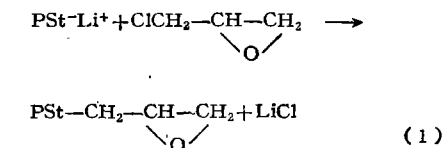


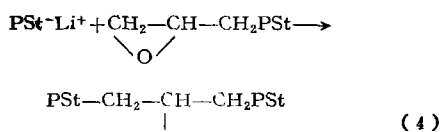
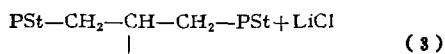
这种大单体聚合活性高,不论用离子型催化剂或自由基型引发剂,均能与小单体共聚。

我们曾用甲基丙烯酸甘油酯作为封端剂的结果^[10]表明,用环氧乙烷钝化活性聚苯乙烯阴离子后封端效率可达90%以上,末端官能团为邻近带羟基的甲基丙烯酰基,共聚活性也很高。这种封端剂与MAC相比其优点是较稳定,易于保存。

除上述封端剂外也有报道用二甲基苯乙烯基氯硅烷^[11]、顺酐、氯醋酸乙烯酯或氯乙基乙烯基醚^[2]的。

除接双键端基外,大单体还可接上环氧端基。我们曾报道用环氧氯丙烷使活性聚苯乙烯封端,指出封端效率仅35~40%,产物中尚有无环氧端基的聚苯乙烯及其二聚体。封端时可能发生的反应如下^[12]:

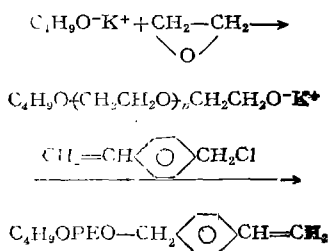




(1)为生成含环氧端基大单体的反应,其余均为副反应,表明活性聚苯乙烯阴离子不仅能与环氧氯丙烷的氯发生交换,而且也能与其环发生反应,并进一步生成二聚体,后者从GPC的结果中得到证明。

以上叙述的为活性阴离子加成聚合得到PSt大单体的方法,从异戊二烯、丁二烯、乙烯基吡啶等含双键的非极性单体合成大单体也与之类似。此外还可以用活性阴离子开环聚合制备大单体,其中最重要的是从环氧乙烷制备聚氧乙烯(PEO)大单体及合成聚二甲基硅氧烷(PDMS)大单体。

Rempp等^[13]用叔丁醇钾或枯基钾使环氧乙烷开环聚合,并用MAC或VBC使之封端,生成PEO大单体,反应如下:



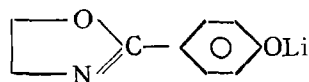
他们还用不饱和醇钾如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}^-\text{K}^+$ 使环氧乙烷开环聚合,直接生成带双键的PEO大单体。

然而用醇钾引发聚合制备聚氧乙烯大单体的主要缺点是催化剂溶解性差,反应时间长,所得大单体的分子量范围窄,最高不超过6000。近来我们找到一种合成PEO大单体的新方法^[13],催化剂活性高,聚合时间短,得到大单体的分子量范围宽,可从2000变化到12000,而分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.07 \sim 1.12$)。方法是将萘钾的四氢呋喃溶

液作为引发剂,二甲基亚砷作为聚合溶剂使环氧乙烷聚合,然后用MAC封端,得到的PEO大单体,经紫外光谱测定,含双键端基达95%左右。实验证明,上述聚合按单阴离子聚合方式进行,而非双阴离子聚合方式。

Inoue等^[14]利用一氯二乙基铝与吡啶的反应物引发环氧烷烃进行活性聚合,然后与封端剂反应得到聚醚大单体。

Kabayashi等^[15]发表了用对羟基苯基噁唑啉的锂盐即



作为引发剂合成PEO大单体,封端剂为 CH_3I ,噁唑啉端基可参与阴离子聚合。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)大单体的合成也是通过活性阴离子开环聚合得到的。Kawakami^[11]用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiOLi}$ 作为引发剂使 D_3 (二甲基硅氧烷的环状三聚体)开环聚合,

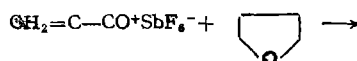
然后用 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 封端,可得到分子量为3000至8000的PDMS大单体。近年来McGrath等^[16]直接用丁基锂在四氢呋喃存在下引发 D_3 ,再用 $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 封端制得大单体。

2. 活性阳离子聚合

通过这种聚合合成的大单体主要有聚异丁烯、聚四氢呋喃等。

Kennedy^[17]用引发剂转移的方法(Inifer method)合成了聚异丁烯大单体。方法是利用VBC与 BCl_3 作为催化剂聚合异丁烯,得到末端含苯乙烯基的聚异丁烯,后者有颇高的聚合活性。

利用阳离子开环聚合可以制备聚四氢呋喃(PTHF)大单体。Rempp等^[18]用不饱和引发剂 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ 引发THF活性聚合,再用苯酚钠终止,可以得到PTHF大单体,反应如下:



但大单体的表征却存在两个问题：一是可能精制和分离出真正含可聚合官能团的大单体，因为含可聚合官能团的大单体与不含聚合官能团的聚合物杂质在结构和组分上都基本相同；二是在不可能精制和分离的情况下需要准确测定末端基的含量，才可以得知大单体的纯度，但是由于大单体的分子量比起末端官能团来说大得多，因而对官能团的精确测定，就相当困难。例如分子量为1万的大单体末端基浓度往往在0.5%以下。用红外光谱法或化学法达到精确测定就比较困难，最好用紫外光谱法，但有的基团如烯丙基就不能利用紫外光谱法，只有苯乙烯基及甲基丙烯酰基等可用紫外光谱测定其含量。现在已可以用富里叶变换的核磁共振谱用多次叠加法较精确地测定分子量为数千的大单体末端双键含量。

大单体的分子量可以用蒸气渗透压法(VPO)、膜渗透压法、粘度法、GPC法等测得，其中以VPO法测定其数均分子量最可靠。膜渗透压法测大单体的数均分子量已在下限，用粘度法也不易测准，因为分子量小。GPC法虽是相对的方法，但可同时测得重均分子量及数均分子量，从而求得分子量分布指数(M_w/M_n)，特别是同时用两种检测器如紫外检测及示差折光检测器，可测得不含双键的聚合物杂质含量。

四、大单体的聚合

1. 均聚

大单体均聚有可能生成梳型聚合物，但大单体与一般小单体不同之处是分子量大且聚合官能团含量低，聚合时可能存在空间位阻的作用，因而大单体均聚时均聚物的聚合度不可能达到很高。Milkovich等^[2]曾将含甲基丙烯酰端基的PSt大单体在水中进行悬浮均聚，转化率只有24%。Rempp等^[34]则对此大单体进行苯溶液均聚，发现分子量愈大，聚合速度愈慢，聚合度为10~20。有

报道用过硫酸钾在水中引发PEO大单体均聚，得到聚合度为20左右的产物。Asami^[35]将含苯乙烯端基的PTHF或PSt大单体分别均聚时，在高浓度及高引发剂用量的条件下只能得到数十聚合度的均聚物。Kennedy等^[36]将含甲基丙烯酰端基的聚异丁烯大单体进行本体均聚，得到聚合度稍高的梳型产物。

2. 大单体与小单体的共聚

大单体与一般小单体共聚能生成规整接枝的共聚物，这是因为大单体的分子量分布较窄，共聚后成为长短均一的支链，而小单体则成为主链中的链节，支链的疏密取决于大单体及小单体的竞聚率。

共聚物的瞬时组成方程与一般共聚反应一致，即：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

共聚时大单体的摩尔浓度与小单体相比是很低的，即 $[M_1] \ll [M_2]$ ，而大单体的竞聚率由于均聚比较困难，其值必然也小于等于1，因而

$$\begin{aligned} r_1[M_1] + [M_2] &\approx [M_2] \\ r_2[M_2] + [M_1] &\approx r_2[M_2] \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{[M_2]}{r_2[M_2]} = \frac{[M_1]}{r_2[M_2]}$$

在低转化率下：

$$r_2 = \frac{p_1}{p_2}$$

其中 p_1 及 p_2 分别为大单体及小单体的转化率。

$$\text{Kennedy等}^{[37]} \text{对 } r_2 = \frac{d[M_2]/[M_2]}{d[M_1]/[M_1]} \text{ 进}$$

$$\text{行积分得出在较高转化率下 } r_2 = \frac{\ln(1-p_2)}{\ln(1-p_1)}$$

当 r_2 较小时，得到的每个接枝共聚物分子中支链较多、较密，而当 r_2 较大时，得到

的支链较少、较稀,极端情况下可以得到“T”型聚合物。

研究结果^[5,4]表明,大单体末端的聚合性与相同基因的小单体的接近,至少在低转化率时,随着转化率增加,或大单体的分子量增加,大单体的反应活性显得比含同样不饱和基团的小单体要差。这是由于大单体的扩散速度较小,或大单体与共聚物主链的相分离倾向增大有关。

我们还较详细地研究了PEO大单体与苯乙烯、丙烯酸酯的共聚条件^[13]以及PMMA大单体与丙烯酸丁酯的共聚条件^[13]。结果指出,共聚初期,含甲基丙烯酸酯端基的大单体聚合速度比丙烯酸酯或苯乙烯快,后期则相反。这是由于初期双键旁的甲基促进大单体的活性,而随着转化率增加,聚合体系的粘度增加,使得大单体的扩散困难。随着引发剂AIBN的增加,大单体的转化率(即接枝效率)有所增加,这是由于活性中心增加,导致共聚物分子量下降,使得体系粘度下降,有利于接枝效率增加。随单体浓度增加,接枝效率呈现一最大值,而共聚物的分子量则随浓度增加。随着大单体与小单体的投料比增加,接枝效率下降,这可能是一方面由于大单体不易均聚;另一方面则由于共聚体系的粘度随大单体增加而增大,使大单体扩散减慢,因而其反应减少。随着大单体分子量的增加,接枝效率减少,因为大单体的分子量愈大,扩散愈困难,空间位阻也愈大,与主链的相分离倾向也愈大,因而与活性中心反应的可能性也变小。

表1^[38]列出PMMA大单体与丙烯酸丁酯共聚产物的平均接枝数 N_g ,后者按下式算得:

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

式中, M_{nc} 为由膜渗透压法测得的纯共聚物的数均分子量; M_{ng} 为由蒸气渗透压法测得

表 1 平均接枝数随PMMA大单体转化率的变化

大单体转化率 %	$W_g, \%$	$M_{nc} \times 10^{-5}$	N_g
33.0	37.3	2.95	10.79
58.0	28.1	3.24	8.93
73.5	26.3	3.40	8.77
80.5	25.5	3.50	8.75
84.5	24.6	3.55	8.56

大单体的数均分子量 $M_{ng}=1.02 \times 10^4$ 。

的大单体的数均分子量; W_g 为PMMA在纯共聚物中的重量分数。表中结果表明随大单体的转化率增加,共聚物的平均接枝数逐步减少。

目前绝大多数报道的是自由基共聚,我国杨士林等^[39]报道过四氢糠基环状端基PEO大单体与四氢呋喃的阳离子共聚。黄葆同等^[40]曾发表过烯丙基端基的PSt大单体与乙烯、丙烯的配位阴离子共聚,我们则报道了环氧端基的聚苯乙烯与环氧乙烷或环氧氯丙烷在三异丁基铝、磷酸、水、叔胺组成的四元催化剂存在下的开环共聚^[12]。

五、规整接枝共

聚物的纯化

大单体与小单体共聚的产物内不可避免地存在着未反应的大单体及大单体中无聚合末端基的聚合物,还可能存在着由小单体产生的均聚物,因此有必要对接枝共聚物进行纯化。纯化的办法依赖于大单体及接枝共聚物在不同溶剂中的溶解度。寻找一种可以溶解大单体而不能溶解接枝物的溶剂,便能用来萃取接枝物,使未反应的大单体除去;再寻找一种可溶解小单体的均聚物而不能溶解接枝物的溶剂来萃取接枝物,以得到的接枝共聚物。例如可用乙醚及水分别萃取PEO大单体与苯乙烯的共聚物,以除去均聚苯乙烯及未反应的PEO大单体;用乙醚/丙酮(3/7体积比)混合物及水分别萃取PEO大单体与

MMA共聚物,以除去均聚的PMMA及未反应的PEO大单体^[41]。Albrecht等^[42]用CH₂Cl₂及水分别萃取PMMA大单体与甲基丙烯酸共聚物,以除去甲基丙烯酸均聚物及未反应的PMMA大单体。某些情况下萃取时会产生乳化现象,使分离困难。可以采取先将粗产物溶于某种溶剂中,再用另一种不与这种溶剂相溶而又能溶解大单体的溶剂进行萃取;也可采用分级沉淀的方法,例如将PMMA大单体与丙烯酸丁酯的共聚物溶于65℃正丁醇中,然后冷至0℃以沉淀MMA均聚物,在搅拌下慢慢向滤液加入甲醇,直至甲醇占溶剂总体积的50~60%时,接枝共聚物即沉淀而出^[38]。滤液再加甲醇至总体积的70~90%时,丙烯酸丁酯的均聚物即沉淀而出。纯化的效果可用GPC检测,未纯化前为多峰,纯化后为单峰,纯产物再用红外光谱或¹H-NMR表征,才能真正说明是接枝共聚物。

六、规整接枝共聚

物的性能

规整接枝共聚物的性能依赖于共聚所用的大单体及小单体的性质。如果大单体形成的支链与小单体形成的主链不相容,则共聚物内会发生微观相分离。如果其中之一相的玻璃化温度较高,或在常温能生成结晶,而另一相的玻璃化温度较低,则前者会生成玻璃化微区或结晶微区,在大分子中相当于物理交联。当玻璃化微区或结晶微区占20~40%时便形成热塑性弹性体,即在高温下可以流动,常温成为弹性体,因而可用塑料加工方法成型。当玻璃相或结晶相占多数时,便成为韧性塑料。用PSt大单体与丙烯酸丁酯及乙酯共聚得到的接枝共聚物便是这方面的例子^[6, 42~44]。这种产物还可作为热融粘接剂,美国Arco化学公司就有这种产品出售。这种热塑性弹性体的缺点是容易粘模子,可以在

聚时加入MMA进行调节^[45]。

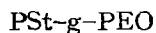
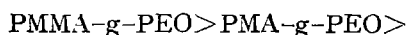
我们还研究过用环氧端基的PSt大单体与环氧氯丙烷共聚得到的接枝物也具有热塑性弹性体的性质,其耐油性不亚于氯醇橡胶,但可惜的是接枝效率不高,这是由于PSt大单体与生成的聚醚主链相容性很差的缘故。

如果大单体与小单体分别是亲水性及疏水性的,或反之,那末共聚生成的接枝物便成为两性聚合物。这类两性聚合物具有表面活性、乳化性、吸水性及消除静电等性能。

我们最近用PSt或PMMA大单体与丙烯酸共聚,合成了两性接枝共聚物。研究结果表明,这类接枝共聚物可使水/甲苯体系乳化,其HLB值愈大,则形成的乳化体积愈大。乳化液经-20℃反复冷冻,不会分层。pH小于7对乳液无影响,大于7则乳化体积随pH值增大,但pH>13时乳化体积下降。此种接枝共聚物具有良好的吸水性,当丙烯酸占共聚物的63%时,吸水率可达420%左右。

Yamashita等^[46]研究了PSt大单体与甲基丙烯酸2-羟乙酯及丙烯酸多氟代烷酯共聚,并指出第一种共聚物呈两性性质,第二种共聚物则由于低表面能的氟代酯主链的存在,容易生成泡沫。

用PEO大单体作为亲水性的组成,则所生成的两性聚合物除上述性质外,还具有络合碱金属的性质、相转移催化性质及作为固体电解质的能力,我们不久前报道了PEO大单体与苯乙烯、MMA或丙烯酸甲酯(MA)共聚产物的乳化性质、相转移催化性质^[41]及其碱金属络合物的导电性质^[47],指出乳化体积随共聚物的PEO含量增加而增加,而随PEO支链分子量的增加而减少。不同主链的接枝共聚物的乳化能力依下列次序递减:

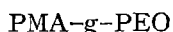
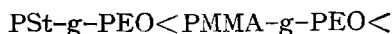


这可能是由于这些共聚物在苯溶液中的构象

不同所致。PSt-g-PEO的主链,由于苯环的空间位阻而不很柔顺,但PMA及PMMA主链则在苯溶液中较柔顺,以致使其PEO支链的排列较疏松,较易与水接触,于是增加了乳化体积。PMMA-g-PEO中甲基的存在使主链更易溶于有机相,使其乳化能力比PMA-g-PEO来得强。

由于PEO能络合碱金属离子,因而有可能在溴代正丁烷的苯溶液与苯酚钾的Willi-amson固液反应中起相转移催化作用。上述聚物的相转移催化效率也按上述次序递减,这同样与接枝共聚物在苯中的构象及溶解度不同有关。

这类共聚物与碱金属离子生成的络合物具有离子导电的性质。我们的研究表明,与LiClO₄的络合物,在EO/Li=20时,导电率最高,不同主链的接枝物其络合物的导电率按下列次序增加^[48]:



这一次序正好与接枝物的结晶度相反。

由含环氧端基的PSt大单体与环氧乙烷开环共聚得到的产物也是两性聚合物,不过支链为疏水性的,主链为亲水性的,这种共聚物同样有乳化能力,而且乳化能力比苯乙烯-环氧乙烷嵌段共聚物更好^[12]。

Stowe的专利^[48]指出,将PEO大单体与丙烯腈的共聚物加到聚丙烯腈薄膜或纤维中,能改进其润湿性、抗静电性和染料吸收性。

最近Piirma等^[49]指出,含PEO支链的对甲基苯乙烯共聚物可作为苯乙烯乳液聚合的稳定剂,PEO支链的间距对乳胶粒的多少及其大小分布有较大的影响,而聚甲基苯乙烯主链的长短则影响很小。

此外,规整接枝共聚物还能有效地作为共混增容剂。东贵四郎^[50]指出,用PSt-g-PMMA可作为PVC与PSt共混物的增容剂,添加10%用量不仅可使拉伸强度增加,而且

使冲击强度及断裂伸长率明显增加。我们最近的研究结果表明,PMMA大单体与丙烯酸共聚物可提高PMMA与氯醇橡胶的共混物的相容性。接枝共聚物占共混物的3%时重量比为6:4的共混物其拉伸强度达到无接枝物时的2.5倍,断裂伸长率接近250%,永久变形为15%,成为较好的热塑性弹性体。这种接枝物还可用作PVC与氯醇橡胶共混物的增容剂,3%用量可使共混物的拉伸强度提高3倍,断裂伸长率提高1倍。这是由于接枝物的聚丙烯酸链段能与氯醇橡胶生成氢键,而其PMMA链段能与PVC相容,导致共混物内相界面的粘附力增加的结果。

川上雄资^[50]指出,用聚二甲基硅氧烷大单体制成的接枝共聚物可作为高分子固体的表面修饰剂。例如加1%此种接枝物至PMMA溶液,再浇注在玻璃板上,根据ESCA的测定结果,该PMMA浇注料的空气接触面富有憎水的聚二甲基硅氧烷支链,而无规共聚物则无此特性。用两性接枝物还可使MMA在烷烃中进行悬浮聚合,其作用是使MMA单体分散在极性主链形成的胶束中进行聚合,胶束表面为非极性支链。这可避免溶液聚合粘度变大的问题,而且得到的高分子悬浮液很稳定,利用这一方法可以制取高固体含量的涂料。

参 考 文 献

- [1] Waack, R. and Doran, M. A., *Polymer*, 1961, 2, 365.
- [2] Milkovich, R. and Chiang, M. T., *U. S. Pat.*, 3786116; 3842057-9(1974).
- [3] Rempp, P. and Franta, E., *Advances in Polymer Science*, 1984, 58, 1.
- [4] Quirk, R. P., *Rubber Chem. Technol.*, 1984, 3, 557.
- [5] 浅见柳三, 高分子加工, 1985, 34(9), 23.
- [6] 杨大川, 合成橡胶工业, 1985, 6, 431.
- [7] 王绵山、应圣康, 化学通报, 1987, (10), 23.
- [8] Schulz, G. O. and Milkovich, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4773.
- [9] Asami, R., Takaki, M., Hanahata, H., *Macromolecules*, 1983, 16, 628.
- [10] 向前、谢洪泉, 高分子材料科学与工程, 1988,

- 4 (2), 11.
- [11] Kawakami, Y., Miki, Y., Tsuda, T., Murthy, R. A. N. and Yamashita, Y., *Polymer J.*, 1982, 14, 913.
- [12] 谢洪泉、孙文博, *Polym. Sci. Technol. Ser.*, Vol. 31, "Adv. in Polym. Syn." Plenum Publ. Corp., 1985, p. 461.
- [13] 谢洪泉、刘锦、谢东, *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 1119.
- [14] Aida, T. and Inoue, S., *Macromolecules*, 1982, 15, 682.
- [15] Kabayashi, S., *Polym. Bull.*, 1983, 9, 169.
- [16] Smith, S. D. and McGrath, J. E., *Polym. Prepr.*, 1986, 27(2), 31.
- [17] Kennedy, J. P. and Lo, C. Y., *Polym. Prepr.*, 1982, 23, 99.
- [18] Sierra-Vargas, J. and Rempp, P., *Polym. Bull.*, 1980, 3, 83.
- [19] Asami, R., Takaki, M., Kita, K. and Asakura, E., *Polym. Bull.*, 1980, 2, 713.
- [20] Goethals, E. J. and Vlegels, M., *Polym. Bull.*, 1981, 4, 521.
- [21] Yu, S. H., *Polym. Prepr.*, 1986, 27(2), 234.
- [22] Hertler, W. R., Sogah, D. Y. and Webster, O. W., *Macromolecules*, 1984, 17, 1415.
- [23] Gilman, K. F. and Senogles, E., *Polym. Letter*, 1967, 5, 477.
- [24] Albrecht, K. and Wunderlich, W., *Angew Makromol. Chem.*, 1986, 145-146, 89.
- [25] Ito, K. and Yamashita, Y., *Macromolecules*, 1980, 13, 216; *Polym. Bull.*, 1981, 5, 335.
- [26] 周诗彪、谢洪泉, 石油化工, 1989, 18, 737.
- [27] Bouteoin, B., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 240.
- [28] Nitadori, Y., Tsuruta, T., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 1877; *ibid.*, 1982, 183, 29.
- [29] Nishimura, T., Maeda, M., Nitadori, Y. and Tsuruta, T., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1980, 1, 573.
- [30] Maeda, M. and Inoue, S., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2, 537.
- [31] Omond, D. W., Waite, F. A. and Walbridge, D. J., *Brit. Pat.*, 1122397 (1968).
- [32] Hudecek, S., Spevacek, J., Hudeckova, I. and Mikesova, I., *Polym. Bull.*, 1980, 3, 143.
- [33] Hashimota, K., *Polym. Bull.*, 1984, 11, 121.
- [34] Masson, P., Frantta, E. and Rempp, P., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 499.
- [35] Asami, R., Takaki, M. and Kita, K., *Polymer J.*, 1981, 13, 141.
- [36] Kennedy, J. P. and Hiza, M., *J. Polym. Sci.*, 1983, 21A, 1033.
- [37] Kennedy, J. P. and Lo, C. Y., *Polym. Bull.*, 1982, 8, 63.
- [38] 谢洪泉、周诗彪, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1990, A27(4), 491.
- [39] 马京晶、黄葆同, 高分子通讯, 1984, 3, 161.
- [40] 孙放、杨士林, 全国高分子子报告会预印集, 1987, p. 323.
- [41] 谢洪泉、刘锦、谢东, *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 1119.
- [42] 孙文博、谢洪泉, 分子科学与化学研究, 1985, (2), 183.
- [43] 胡春圃、应圣康, 合成橡胶工业, 1985, 8, 26.
- [44] 向前 谢洪泉, 合成橡胶工业, 1988, 11, 385.
- [45] 谢洪泉、李世荣, *Angew. Makromol. Chem.*, 1988, 163, 127; 合成橡胶工业, 1989, 12, 110.
- [46] Yamashita, Y., Ito, K., Kizuno, H. and Okada, K., *Polymer J.*, 1982, 14, 255.
- [47] 谢洪泉、谢东、刘锦, *Polym. -Plast. Technol. Eng.*, 1989, 28, 355.
- [48] Stowe, S. C., U. S. Pat., 3160925(1965).
- [49] Piirma, I. and Lenzotti, J. R., *Crit. Polym. J.*, 1989, 21, 45.
- [50] 川上雄资, ポリマーグアイジエスト, 1985, 37(3) 2.

Macromonomers and Their Copolymers With Regular Grafts

Xie Hongquan

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

Summary Synthesis of various kinds of macromonomers by using living anionic polymerization, living cationic polymerization, group transfer polymerization, radical polymerization and polycondensation has been reviewed and their characterization discussed. Recent progress about copolymerization of the macromonomer, purification and special properties of the copolymers with uniform grafts, including our works has been described.

Key words Macromonomer, Graft copolymer, Copolymerization, Amphiphilic polymer and multiphase polymer