

自由基嵌段共聚合新进展

司 堃 董丽双 丘坤元

(北京大学化学与分子工程学院, 北京, 100871)

提要 本文引用 50 多篇文献, 按引发方式不同从顺序引发剂法, iniferter 法, 高分子引发剂法和自由基活性聚合等几方面综述了自由基嵌段共聚合近 10 年来的新进展。

关键词 顺序引发剂, iniferter 高分子引发剂, 自由基活性聚合, 自由基嵌段共聚合

1 引言

嵌段共聚物是一类很重要的高分子, 它可以有不同的链段序列结构, 如: A—B, A—B—A 及 $-(A-B)_n-$ 体系。由不同单体形成的嵌段共聚物具有独特的性能, 在聚合物的改性、共混等许多方面有着广泛的应用。要制备明确结构的共聚物, 必须借助于完善的合成技术, 活性负离子聚合体系依次加入不同单体是目前合成嵌段共聚物最常用的方法。此外, 既可用负离子聚合预先合成活性聚合物体系, 再通过偶联或合成具有已知官能度的反应性中间体而后进行缩合反应, 也可通过一些正离子聚合、缩合聚合中的交换反应、特殊的力化学方法及在一定范围内的自由基聚合方法制备嵌段共聚物^[1,2]。

随着技术的进步, 人们对自由基嵌段共聚合的兴趣也日渐提高。自由基聚合条件温和易于控制, 机理研究透彻, 通过自由基的嵌段共聚合也有着独特的优点: (1) 可进行自由基聚合的单体较多, 即单体的选择范围较宽; (2) 自由基聚合不象离子聚合那样对杂质敏感。更为重要的是, 它能获得其他聚合方法得不到的共聚合产物, 并赋予其优异的性能, 为新材料的开发设计开辟了一个新前景。

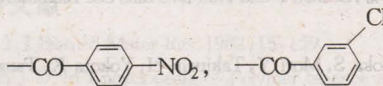
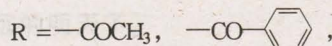
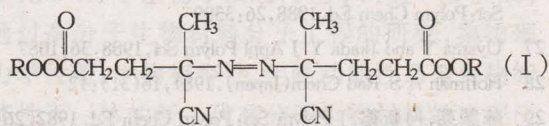
2 自由基嵌段共聚合

近十几年来, 人们对自由基嵌段共聚合进行了许多有意义的探索, 尝试了多种方法以获得嵌段共聚合产物。有不少综述进行了总结^[3~6]。这里主要按引发方式不同从顺序引发剂 (sequential initiator) 法, 引发转移终止剂

(iniferter) 法, 高分子引发剂 (macroinitiator) 法和自由基活性聚合等几方面简要叙述近几年的进展。

2.1 顺序引发剂法

顺序引发剂, 主要为含有两种或两种以上能引发单体聚合的官能团的小分子有机化合物, 亦即多功能引发剂, 在不同条件下逐次引发不同单体而形成嵌段共聚物。如具有如下结构的化合物^[7]:



分子 (I) 中同时含有 $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{O}-\text{O}-$ 键, 控制反应条件可使其逐次分解, 而引发不同单体即可获得嵌段产物。当然两弱键分解方式及增长自由基的终止方式不同, 所得嵌段

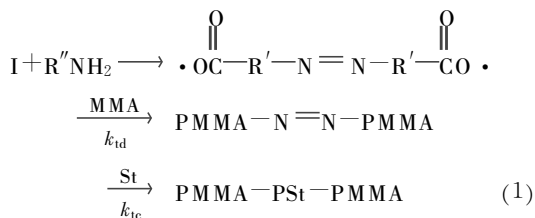


司 堃 1968 年 3 月生于河南省太康县。1986 年考入南开大学化学系, 并于 1990 年获理学学士学位。后在石油化工总公司抚顺石油化工研究院工作两年。1992 年考入北京大学化学系, 在丘坤元教授

指导下从事氧化还原引发体系及自由基共聚合方面的研究工作, 1995 年 7 月获理学硕士学位。已在国内外及国际学术期刊上发表论文 6 篇。

产物组成或结构是不相同的。如以引发剂(I)为例:若 $-N=N-$ 键首先断裂引发单体(A)歧化终止,则可得到具有过氧键端基的预聚物,引发第二单体(B)可得到A-B型(歧化终止)或A-B-A型(偶合终止)嵌段共聚物。若过氧键首先断裂引发单体(A)得到具有一 $-N=N-$ 骨架的预聚物,预聚物之一 $-N=N-$ 断裂引发第二单体(B),则可有A-B, B-A-B, A-B-A型等多种嵌段共聚物生成。必须指出的是以上两种断裂方式都会有均聚物A或均聚物B的生成。因此在某些情况下,如何减少均聚物的生成也是人们关注的课题之一。

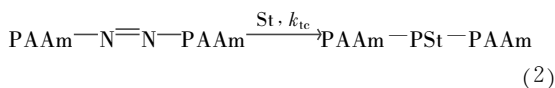
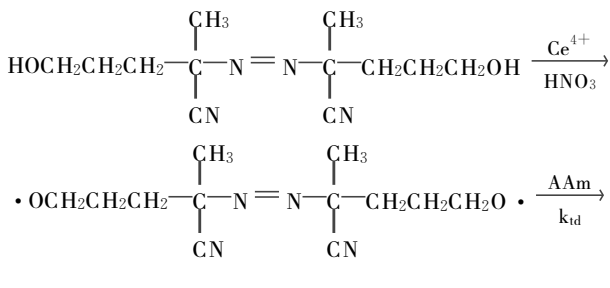
1979年, Piirma等^[8]在室温条件下用四亚乙基五胺处理(I),并引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)及苯乙烯(St)聚合得到A-B-A型嵌段共聚物。反应如式(1)。



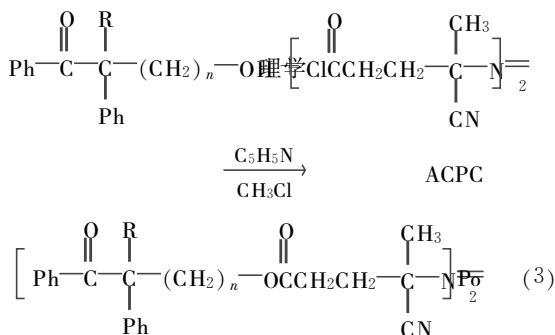
式中 k_{td} , k_{tc} 分别为歧化终止和偶合终止速率常数。

1987年,他们^[9]利用乳液聚合方法进行第二步聚合反应,得到较高分子量及控制粒子大小的产物,嵌段效率也得到提高(73%~92%)。

1989年, Tunca等^[10]利用Ce(IV)氧化4,4-偶氮二(4-腈基戊醇)(ACP)引发AAM得到聚合物链中含有一 $-N=N-$ 键的PAAM,并在乳液条件下再引发St形成A-B-A型三嵌段产物,见式(2)。



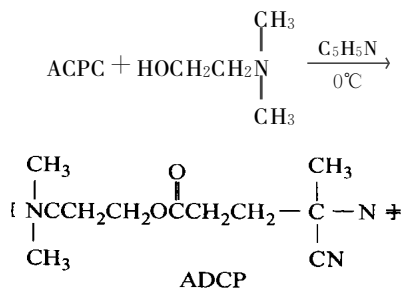
1990年, Yagci和Onen^[11]利用苯偶姻(安息香B)及其衍生物2-羟甲基苯偶姻甲基醚(MBME)与ACPC反应得到两种新型引发剂:4,4-偶氮二(4-氰基戊酰基)-二(2-羟甲基苯偶姻甲基醚)(ABME)及4,4-偶氮二(4-氰基戊酰基)-二苯偶姻(ACPB):

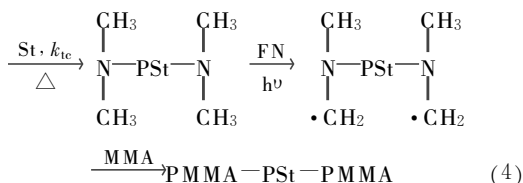


R为 $-OCH_3$, $n=1$, ABME; R为H, $n=0$, ACPB

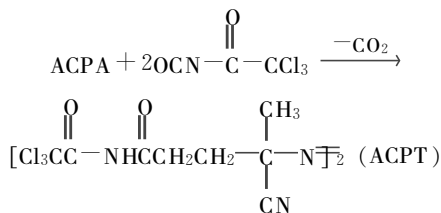
ABME, ACPB分子中分别含有对光、热敏感的基团,这样在引发MMA及St聚合形成嵌段时可以有两种选择:(1)热引发MMA,光引发St;(2)热引发St,光引发MMA。当采用第二种方法^[12]时,可获得PMMA-PSSt-PMMA型三嵌段共聚物。

1990年, Yagci^[13]又利用N,N-二甲基羟乙胺与4,4'-偶氮二(4-氰基戊酰氯)(ACPC)反应得到4,4'-偶氮(4-氰基戊酸-N,N-二甲基氨基乙酯)(ADCP),并利用它引发St得到末端基含 $-N(CH_3)_2$ 的PSSt,再利用9-芴酮(FN),光照下,则形成端氨基甲基自由基,可引发MMA形成A-B-A型三嵌段共聚物,见式(4)。

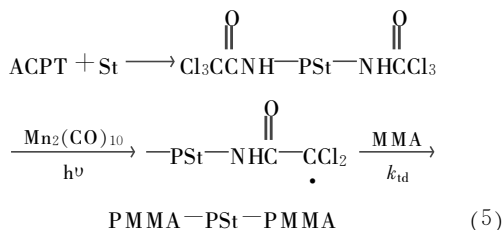




1991, Yagci 等^[14]利用三氯代乙酰基异氰酸酯与 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACPA)反应生成 4,4'-偶氮二(三氯代乙酰基-4-氰基戊酰胺)(ACPT):



采用如下方式得到 A-B-A 型嵌段产物:



这一方法的最大优点是形成嵌段时基本上避免了均聚物的生成。

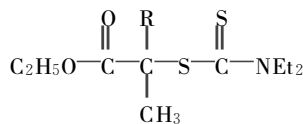
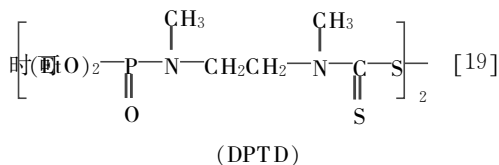
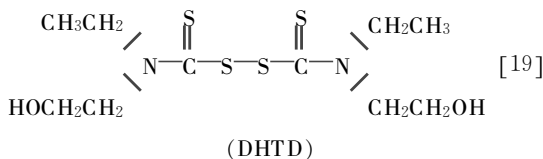
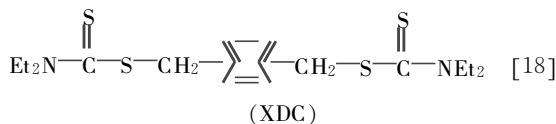
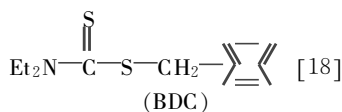
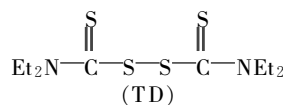
1992 年, Narita 等^[15]利用 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-乙基)丙烷]二盐酸盐/氯化铜体系逐次引发 St 及 MMA 聚合, 第一步是引发剂中的咪唑啉环的 >N-H 被氧化成 >N·引发 St 聚合, 第二步是 PSt 二端的偶氮键分解引发 MMA 聚合, 得到了 A-B-A 型三嵌段共聚物。

1993 年, 邱醒宇等^[16]利用 ACPA 与 *p*-氨基-N,N'-二甲基苯胺反应合成了 4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(对二甲氨基)苯胺](ACP-DA), 并用此引发剂合成了 PAN-*b*-PMMA, PAAm-*b*-PMMA 共聚物。

2.2 引发转移终止剂(iniferter)方法

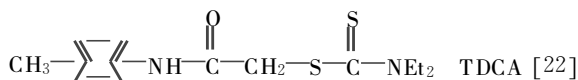
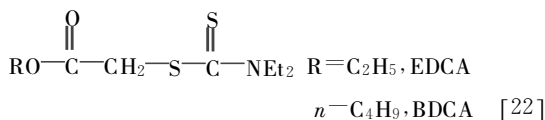
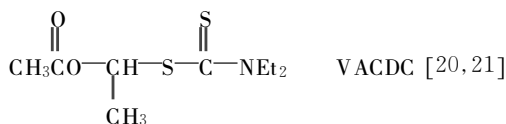
Iniferter 是由大津隆行^[17](Otsu)提出的, 意为引发转移终止剂(initiator-transfer agent-terminator), 主要为一些含有 S-S 或 C-S

弱键的化合物, 如:

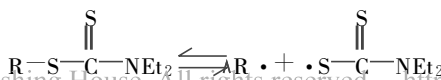


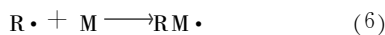
R=CH₃, MMADC

H, MADC [20, 21]



这些 iniferter 的特点是都具有二硫代二乙氨基甲酸基, 可以用通式 R-SC(S)NEt₂ 表示, 它在光照条件下分解产生二种自由基, R·引发聚合而·SC(S)NEt₂ 终止聚合, 其聚合反应如式(6)、式(7)所示。



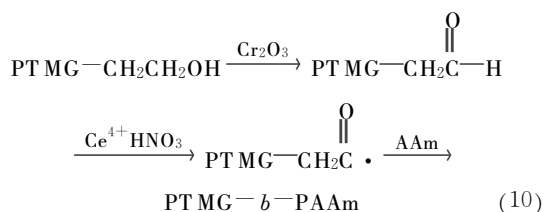


polymers)分别与三氯代甲基异氰酸酯($O=C=NCCl_3$)反应,形成末端基为 $-CCl_3$ 的聚合物,然后在光照条件下以金属羰基化合物为催化剂[如 $Mn_2(CO)_{10}$]可形成 $-CX_2\cdot$ 自由基而引发另一单体聚合,可与之形成嵌段聚合的有:丙烯酸(AA),甲基丙烯酸(MAA), N,N -二甲基丙烯酰胺(DMAM),丙烯腈(AN),St, N -乙烯基吡咯烷酮(NVP)等单体。

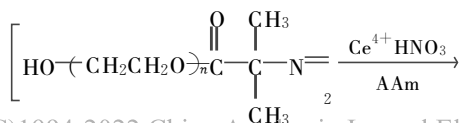
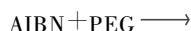
1988 年, Yagci 和 Ledwith^[31]利用 $(p-CH_3C_6H_4)_2I^+PF_6^-$ 在安息香双甲醚(DMPA)存在下引发四氢呋喃(THF)聚合得到安息香甲醚基封端的聚四氢呋喃(PTMG)。DMPA 在其间可能起到了光敏化及链转移的双重作用。在光照条件下,端基上的安息香甲醚基断裂形成自由基,可引发 St 或 MMA 聚合形成嵌段共聚物。

1989 年, Hizal 和 Yagci^[32]利用 $AgSbF_6$ 处理 ACPC 在高真空系统中引发 THF 得到含 $-N=N-$ 骨架的 PTMG。然后在 $80^\circ C$ 偶氮分解可引发 St 形成 PTMG- Ps -PTMG 型嵌段共聚物。第二段聚合为自由基历程。

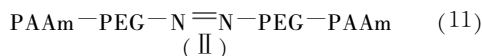
1990 年, 孙燕慧等^[33]利用氧化铬吡啶盐酸盐处理 PTMG 得到的醛端基的聚合物 PTM-DA。后者在 $Ce(IV)$ 存在下可引发 AAm 或 AN 形成嵌段共聚物, 如式(10)。



1991 年, Cakmak 等^[34]利用 AIBN 与聚乙二醇(PEG)反应得到有 $-N=N-$ 键修饰的 PEG, 后者直接用 $Ce(IV)$ 处理可引发 AAm 进行水溶液聚合, 如式(11)。



Polymeric azoester (PAE)



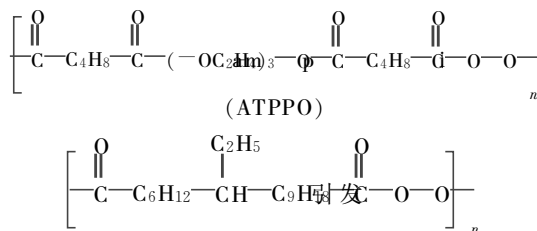
(II)

预聚物(II)于 $70^\circ C$ 条件下引发 St 聚合可形成 multiblock 产物^[35]。在这里(II)同时起到了乳化剂与引发剂的双重作用。

1989 年, Semets 等^[36]利用 $COCl_2$ 处理 4, 4'-二羟基苯偶姻甲基醚, 然后再与双酚 A 通过缩合反应形成聚碳酸酯(BME-PC)。这种含有苯偶姻甲基醚单元的聚酯也可在光照条件下裂解而引发 MMA, 甲基丙烯酸乙酯(EMA), AN 等聚合而形成嵌段共聚物。

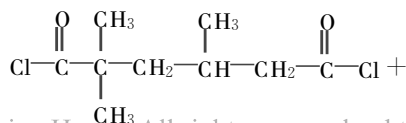
合成嵌段共聚物也可利用过氧化聚合物(PPO)。PPO 主要为分子链上含有多个过氧键单元的高分子化合物, 在光照或加热条件下过氧键非完全分解而引发单体聚合, 从而形成主链上含有残余 $-O-O-$ 键的高分子预聚物, 然后在另一条件下断裂残余 $-O-O-$ 键而引发第二单体聚合形成嵌段共聚物。这样形成的往往是多嵌段共聚物。由于 PPO 及其预聚物易于爆炸的危险性, 及在某些单体中溶解的困难, 应用上受到限制。

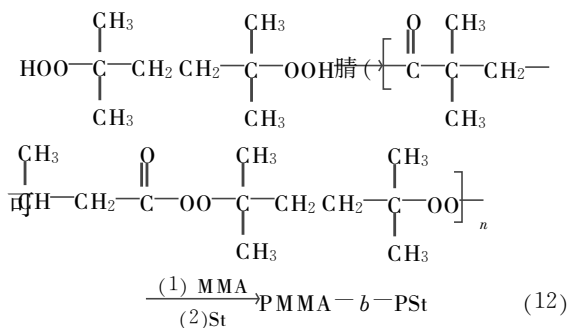
1991 年, Yamamoto 等^[37]合成得到了两种新型 PPO:



其活性氧含量分别为 4.0% 与 4.7%, 应用上更为安全有效, 与单体的互溶性也较好。他们利用 ATPPO 合成得到了 PMMA- b - Ps , PVAc- b - Ps 等多嵌段共聚物。

1991 年, Shuji 等^[38]合成得到了另一种聚酯型过氧化物, 其活性氧含量为 9.7%, 并用于嵌段共聚物的合成, 见式(12)。

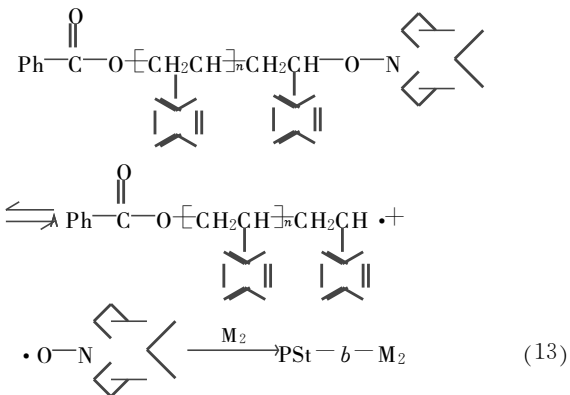




2.4 自由基活性聚合

应用负离子活性聚合,可以顺序引发单体聚合制备嵌段共聚物。自由基聚合由于易发生链转移和双基终止而失去活性。Otsu 应用引发转移终止剂可使苯乙烯“活性”聚合,这主要是通过端基二硫代二乙胺基甲酸基的可逆反应,来进行增长反应,分子量分布不够窄。因此只能看作“准活性”自由基聚合。

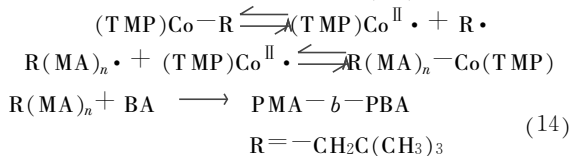
近来 Georges 等^[39~43]发现苯乙烯在 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物(TEMPO)存在下的自由基聚合,可实现活性聚合,且分子量分布较窄(分散度 1.27),并用这方法制备出嵌段共聚物^[44],见式(13)。



Matyjaszewski 等^[45~47]采用三组分体系〔联二吡啶(DPy)〕在室温下引发 MMA, VAc 聚合,反应为自由基历程,且有活性聚合的特性,能得到 PVAc-*b*-PMMA, PMMA-*b*-

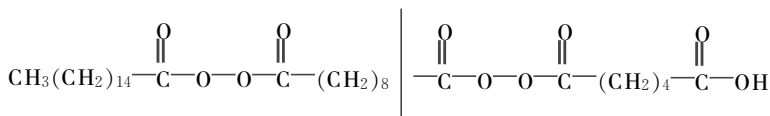
PVAc, PVAc-*b*-PSt。(i-Bu)₃Al/DPy/tempo 反应形成非自由基种与 i-Bu·。i-Bu·引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合,而形成活性增长链。这增长链自由基与非自由基种可逆形成休眠的持久的自由基,因而加入第二单体合成嵌段共聚物。

Wayland 等^[48]报道四(三甲基苯基)卟啉-2,2-二甲基丙基合钴[(TMP)Co-CH₂-C(CH₃)₃]也是丙烯酸甲酯(MA)活性聚合的引发剂,顺序加入 MA 丙烯酸丁酯(BA)聚合则得 PMA-*b*-PBA。其反应如式(14)。



3 合成嵌段共聚物的方法

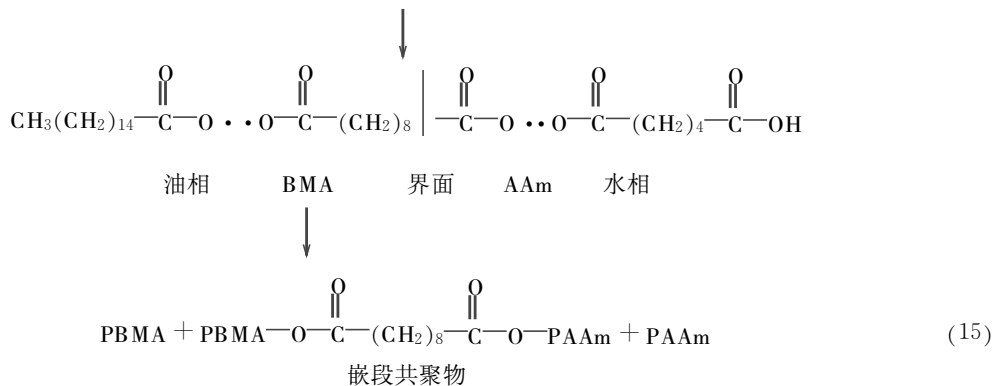
从聚合方法来看,合成嵌段共聚物可以分成溶液聚合、沉淀聚合和乳液聚合。大多数通过负离子机理进行的嵌段共聚是用溶液聚合。前述的通过自由基进行的嵌段共聚主要是用溶液聚合,有的也可以用沉淀聚合、悬浮聚合和乳液聚合。方天如等^[49]在合成 PSt-*b*-PAAm 时,是先将 PSt 预聚物和丙烯酰胺溶于二氧六环中,在 70℃下预聚物引发丙烯酰胺单体合成嵌段共聚物,在此聚合反应中由于溶于二氧六环的 PSt 链段存在,使得到的 PSt-*b*-PAAm 以稳定乳液形式存在。此外 Dowling 和 Thomas^[50]用乳液聚合的方法使丙烯酰胺和苯乙烯分别在水相和增溶胶束内合成了聚丙烯酰胺含量很高的水溶性 PSt-*b*-PAAm 嵌段共聚物。最近,黄鹏程、朱鹤孙等^[51]用自由基界面共聚合制备一段为亲水的聚丙烯酰胺,一段为亲油的聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA)的二嵌段共聚物。其反应如式(15)所示。



油相

界面

水相



其所用的引发剂是一双亲双官能团过氧化物 PSD, 它受热过氧键均裂分解, 在油相与水相分别产生癸二酰氧自由基, 它分别引发油相中的 BMA 和水相中的 AAm 聚合, 而得到嵌段共聚物, 但不可避免的有 PBMA、PAAm 均聚物生成。

4 参考文献

- Noskay A, McGrath J E. Block Copolymer, Academic Press Inc, 1977
- 冯新德. 高分子通报, 1990(2): 76
- Nuken O, Weinder E. Adv Polym Sci. 1986, 73/74: 145
- Ueda A, Nagai S. 高分子(日), 1990, 39: 202
- Yagci Y, Schnabel W. Prog Polym Sci. 1990, 15: 551
- 丘坤元. 石油化工, 1993, 22(6): 409
- Simonescu C, Sik K G, et al. Eur Polym J, 1984, 20: 467
- Piirma I, Chou L H. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 2051
- John S N S, Piirma I. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 727
- Tunca U, Serhatlv I E, Yagci Y. Polym Bull, 1989, 22(5/6): 483
- Onen A, Yagci Y. J Macromol Sci. Chem, 1990, A27: 743
- Yagci Y, Onen A. J Macromol Sci. Chem, 1991, A28: 129
- Yagci Y, Hizal G, Tunca U. Polym Commun, 1990, 31(1): 7
- Yagci Y, Muller M, et al. Macromol Report. 1991, A28(Suppl 1): 37
- Narita H, Kinoshita H, Araki T. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1992, 30: 333
- 邱醒宇等. 高分子学报, 1994(4): 491
- Otsu T, Yoshids M, Tazaki T. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 127
- Otsu T, Matsunaga T, et al. Eur Polym J, 1989, 25(7/8): 643
- Clouet G, Nair C P R. FR. 2630120. 1989
- Otsu T, Matsunaga T, Doi T, et al. Eur Polym J, 1994, 31(10): 67
- Doi T, Matsumoto A, Otsu T. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1994, 32(12): 2241; ibid, 1994, 32: 2911
- 杨晓敏, 丘坤元. 全国高分子论文报告会, 1995 年, 广州, A-48
- Endo K, Muratu K, Ottau T. Macromolecules, 1992, 25: 5554
- Nair C P R, Clouet G. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1991, C31: 311
- Nair C P R, Chaumout P, Clouet G. J Macromol Sci Chem, 1990, A27(6): 791
- Nair C P R, et al. Makromol Chem, 1991, 192(3): 579
- Nair C P R, Clouet G. Macromolecules, 1990, 23: 1361
- Ueda A, Nagai S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22: 1783
- 杨大川. 科学通报, 1989(5): 15
- Bamford C H, Middleton J P. Br Polym J, 1987, 19: 269
- Yagci Y, Ledwith A. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1988, 26: 1911
- Hizal G, Yagci Y. Polymer, 1989, 30: 722
- Sun Y H, Chen X N, Feng X D. Makromol Chem, 1990, 191: 2093
- Cakmak I, Hazer B, Yagci Y. Eur Polym J, 1991, 27(1): 101
- Hazer B, Cakmak I, Denizitigil S, Yagci Y. Angew Makromol Chem, 1992, 195: 121
- Doi T, Semets G. Macromolecules, 1989, 22: 25
- Yamamoto T, et al. Polymer, 1991, 32(1): 19
- Shuji S. Eur Pat Appl EP, 461767. 1991
- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Macromolecules, 1993, 26: 2987
- Veregin R P N, Georges M K, Kazmaier P M. Macromolecules, 1993, 26: 5316
- Veregin R P N, M K, Georges M K, Hamer G K. Polym Prep, 1994, 35(1): 797
- Georges M K, Saban M, Veregin R P N. Polym Prep, 1994, 35(2): 737
- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Polym Prep, 1994, 35(2): 870

- 44 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Polym Prep, 1994, 35(2):582
- 45 Mardare D, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1994, 27:638
- 46 Mardare D, Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun, 1994, 15:37
- 47 Mardare D, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1993, 34(2):566
- 48 Wayland B B, Poszmik G, Mukerjee S L. J Am Chem Soc, 1994, 116:7943
- 49 方天如, 徐正炎, 徐素贤. 应用化学, 1993, 10(1):16
- 50 Dowling K C, Thomas J K. Macromolecules, 1990, 23:1059
- 51 周广昌, 黄鹏程, 朱鹤孙. 科学通报, 1995, 40(9):805

Recent Development in Free Radical Block Copolymerization

Si Kun, Dong Lishuang, Qiu Kunyuan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Summary The recent developments in free radical block copolymerization via sequential polymerization of vinyl monomers using polyfunctional initiators, iniferters, macromolecular initiators and living radical polymerization technique have been reviewed. The block copolymerization can be carried out in solution and emulsion polymerization processes.

Key words Sequential initiator, Iniferter Macroinitiator Radical living polymerization, Block copolymerization

(上接第 81 页)

- tible Polym 1991, 6:382
- 64 Cho N S and Heller J. U S, 4, 079, 038. 1978
- 65 Leong K W, Amore P D, Marletta M and Langer R. J Biomed Mater Res, 1986, 20:51
- 66 Pulapure S and Kohn J. Polymer Preprints, 1990, 31(1):233
- 67 Storey R F, Wiggins J S and Puckatt A D. Polymer Preprints, 1991, 33(1):452
- 68 Allcock H R, Fuller T J, Nack D P, Matsumura K and Smeltz K M. Macromolecules, 1977, 10:824
- 69 Kostelnik R J. Polymeric Delivery Systems. Gordon and Breach Science Publishers, 1977
- 70 Sanders H J. C & EN, 1985(April), 30
- 71 Kohn J, Niemi S M, Albert E C, Murpby J C, Langer R, et al. J Immunol Methods, 1986, 95:31
- 72 卓仁禧, 毛海泉. 高分子通报, 1993(3):134
- 73 Lnager R, Peppas N A. Biomaterials, 1981, 2:201
- 74 Kost J, et al. J Biomed Mater Res, 1985, 19:1117
- 75 Langer R. Chemistry in Britain, 1990, 26:226
- 76 Lee A and Langer R. Science, 1983, 221:1185
- 77 Saltzman W M and Langer R. Biophys J, 1989, 55:163
- 78 林思聪, 赵小斌, 周彩华, 屠湘同. Chinese J Polym Sci, 1993, 11:301
- 79 林思聪, Hull D and Beahan P. Clinical Applications of Biomaterials, 1982, p245
- 80 林思聪, Wuhan Inter. Symposium on Biomaterials and Fine Polymers, Wuhan, China, 1994, Preprints, 39

Molecular Engineering Researches on Polymeric Biomaterials

Lin Sichong

(Section of Molecular Engineering of Biomaterials and Controlled Delivery, Dept. of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Summary Nowadays, molecular engineering researches become a cardinal way for the further development of biomaterials. This article reviews the progress in late four decades of molecular engineering researches on the field of polymeric biomaterials, including nonthrombogenicity of biomaterials, tissue compatibility of biomaterials, controlled delivery of drugs, surface—biofunctionalization/intellectualization of biomaterials, bioresorbable polymers and biostable polymers with 80 refs.

Key words Polymeric biomaterials, Molecular engineering, Biocompatibility, Controlled delivery of drugs, Bioresorbable polymers, Nonthrombogenic polymers.