

烯烃易位聚合研究新进展 在合成嵌段共聚物及功能高分子上的应用

唐舫成 伍 青 卢泽俊

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 本文详述了利用环烯烃开环易位聚合合成 AB、ABA 和星形嵌段共聚物、接枝共聚物、氧化还原性聚合物、侧链液晶高分子、导电高分子及含金属纳米聚合物材料, 并对其具体合成路线作了概述。

关键词 环烯烃开环易位聚合(ROMP), 催化剂, 嵌段共聚物, 功能高分子

1 引言

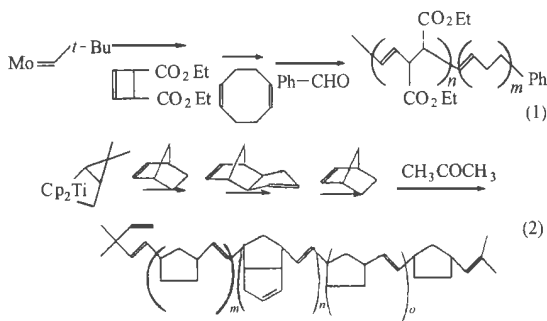
烯烃易位反应发现不到 3 年, 异相条件下易位反应就进入工业领域, 最著名的即为“菲利普三烯工艺”: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 。随后烯烃易位反应应用研究扩展到石油化工、有机、高分子等工业领域^[1,2]。目前利用烯烃易位聚合已合成出来的商品有聚降冰片烯(Norsorex[®])、聚双环戊二烯(Telene[®])、聚环戊烯(Vestnamer[®])等^[3]。到了 80 年代末, Schrock^[4]、Grubbs 等人^[5]合成了一系列金属亚烷基配合物和金属取代环丁烷催化剂, 其中一些催化剂对环烯烃单体中含有的氧、氮、硫等杂原子官能团具有惰性, 可用于合成功能高分子。至今利用 ROMP 可以合成出 AB、ABA^[6,7]和星形嵌段共聚物^[8]、氧化还原性聚合物^[9]、侧链液晶高分子^[10]、导电高分子^[11]、含纳米金属聚合物材料^[12,13]等。环烯烃的开环易位聚合(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP)的应用研究也由此进入一个新阶段。

2 嵌段共聚物的合成

用传统易位反应催化剂制取共聚物早有报道, 但产物分子量分布宽(≥ 2), 只能合成无规共聚物, 也不能有效控制共聚物结构^[14~16]。而金属亚烷基类和金属取代环丁烷类配合物催化剂引发的 ROMP 反应具有活性(living)聚合特点, 很适用于嵌段共聚物的合成^[17,18]。由活

性 ROMP 制备嵌段共聚物有 3 条路线。

(1) 用活性 ROMP 催化剂(亚烷基金属配合物或 Ti 取代环丁烷), 按顺序加入不同的环烯烃单体, 如降冰片烯(NBE)、苯并降冰片烯(BNB)等, 可制取 AB 或 ABA 嵌段共聚物(反应式 1^[19,20]、2^[21])。反应式(1)中 $\text{Mo}=\text{CH}-t\text{-Bu}$ 表示亚烷基 Mo 金属配合物催化剂。由这条路线制备嵌段共聚物最为直接, 可对共聚物的分子量、分子量分布、结构进行控制。若制取分子量分布单一的 AB 嵌段共聚物, 需考虑两单体的相对活性与加料顺序^[22]。若第一单体的易位反应活性比第二单体的低, 第二嵌段的引发反应将比增长反应慢, 共聚物的分子量分布由此变宽。制取 ABA 嵌段共聚物, 用单官能团引发剂, 按 $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$ 顺序加入单体, 需改变单体两次, 三步聚合得以完成^[18]。若采用双官能团引发剂(图 1), 先制取中间嵌段 B, 再加入单体 A, 只需改变单体一次, 更为方便^[23]。



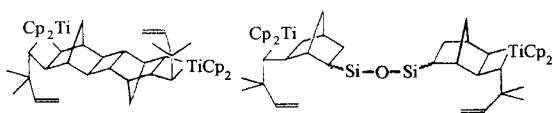
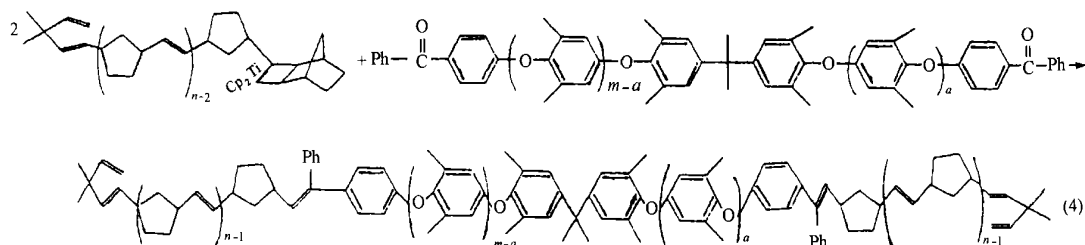
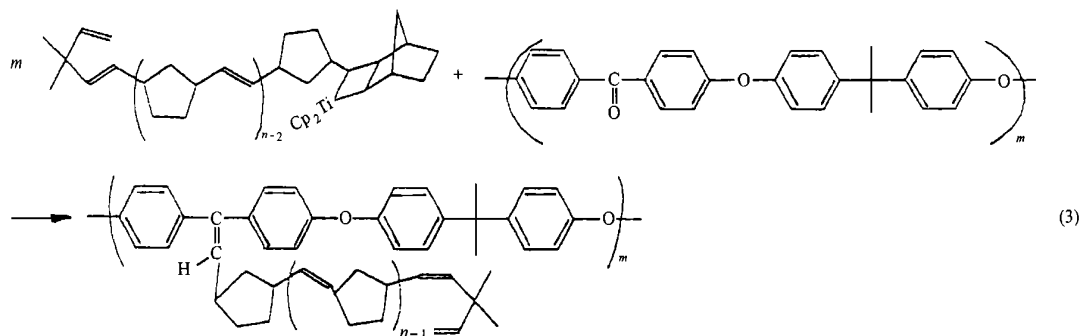


图1 双官能团引发剂

(2) 利用 ROMP 活性增长链末端基,即亚

烷基金属配合物或 Ti 取代环丁烷配合物,能与羰基发生类似 Wittig 反应^[24,25],将活性 ROMP 产物与含羰基聚合物通过反应相连接^[25]。若羰基位于聚合物主链上,制得接枝共聚物(反应式 3);若羰基位于聚合物末端,则得到 AB 或 ABA 嵌段共聚物(反应式 4)。



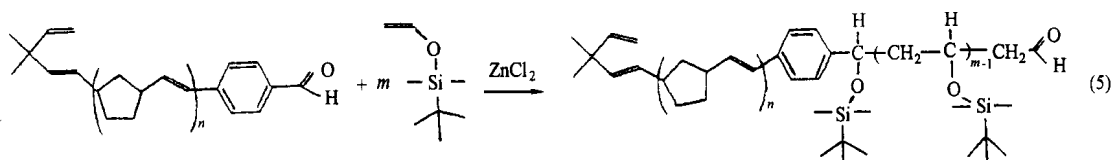
(3) 通过转换聚合反应机理制取两种单体活性相差较大,由单一聚合机理难以制备的共聚物。目前报道的主要有如下 3 种。

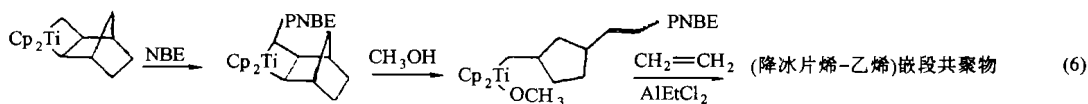
a. ROMP 反应向基团转移聚合反应转变^[27] 用对苯二甲醛将钛取代环丁烷配合物引发的 ROMP 活性增长链进行封端,所得末端醛基在有 ZnCl_2 存在的情况下引发另一单体乙烯基硅烷基醚进行基团转移聚合反应,这样制得 AB 型嵌段共聚物(反应式 5)。若用双活性中心的钛取代环丁烷配合物作引发剂,也可制得 ABA 型嵌段共聚物。

b. 阴离子聚合反应向 ROMP 反应转换^[2]

用丁基锂引发苯乙烯阴离子聚合,制得一定分子量的聚苯乙烯锂,再加入 WCl_6 ,构成易位聚合催化剂,引发环戊烯 ROMP 反应,合成出(苯乙烯-戊烯)共聚物。

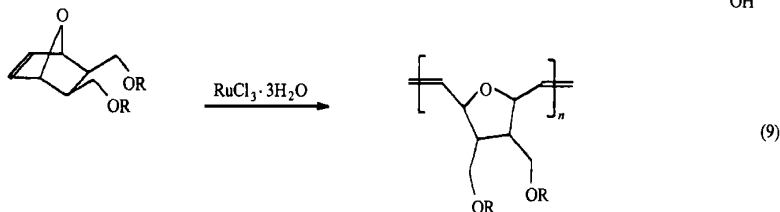
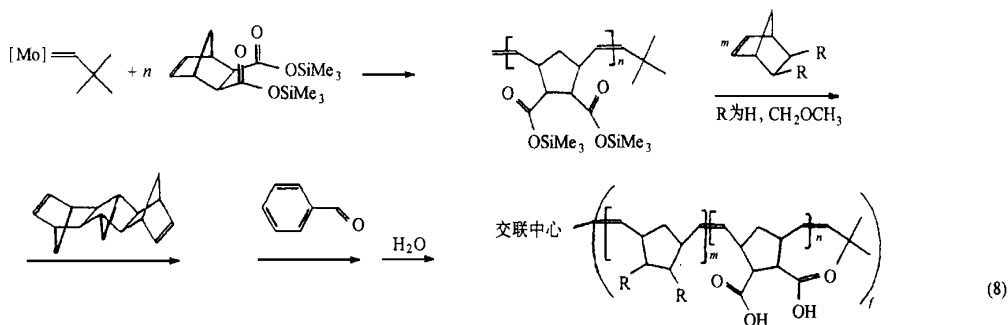
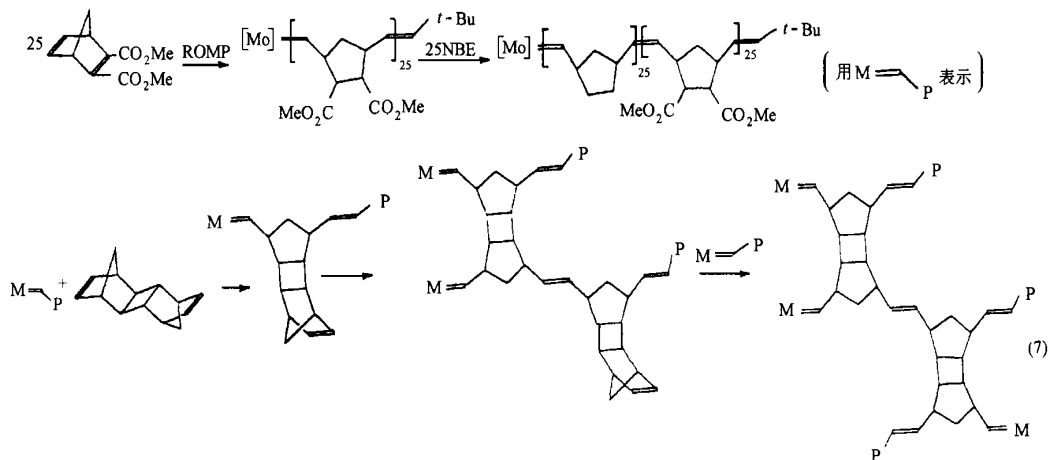
c. ROMP 反应向 Ziegler-Natta 反应转变^[28,29](反应式 6,式中 PNBE 表示聚降冰片烯嵌段) Ti 取代环丁烷活性链与醇反应,生成烷氧基钛,加入助催化剂 AlEtCl_2 ,引发乙烯配位聚合,得到(降冰片烯-乙烯)嵌段共聚物。





利用活性 ROMP 反应,通过多官能团催化剂或线形活性大分子与多环烯烃单体反应,可合成星形嵌段共聚物^[30](反应式 7)、两亲性星形共聚物^[31](反应式 8)。其中亲水性外壳由带两个羧基的降冰片烯单体制备。由于金

属亚烷基配合物对酸官能团较敏感,因此采用—SiMe₃基团进行保护。在反应式(7)中,降冰片二烯(NBDE)的二聚体一方面起着交联剂作用,另一方面它的刚性骨架又阻止了两个双键与相同金属中心发生易位反应。



3 聚合物离子载体

最近, Novak^[32,33]和 Feast^[34~36]等先后报道了一种新型聚合物离子载体的合成(反应式 9)。用 RuCl₃·3H₂O 引发 7-降冰片烯及其

烷基取代衍生物 ROMP 反应,产物的分子链呈螺旋形结构(图 2),与环冠醚相似,具有离子束缚空腔。这种新型离子载体材料,能铸成薄膜,作为离子选择渗透膜有着潜在的应用^[36]。若

在 7- 降冰片烯的 5、6 位上引入长烷基链 R (R 为 $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{CH}_3$; $m=9\sim 21$), 不利于产物螺旋形构象的稳定^[37], 在溶液中呈线团状, 是两亲性梳状聚合物。

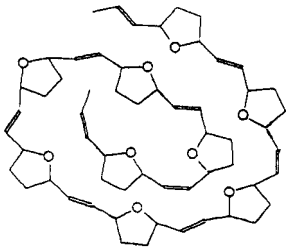
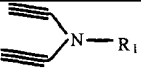
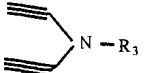
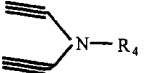
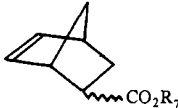


图 2 聚 7- 降冰片烯分子链的构象

4 侧链液晶高分子

制备侧链液晶高分子(SCLCP)的常用方法

有含介晶基的丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯的自由基聚合和聚硅氧烷主链的 Si-H 与烯烃的介晶基反应制得, 这两种方法较难控制产物的分子量和分子量分布^[38]。最近发展起来的基团转移聚合和活性阴离子聚合能成功地合成 SCLCP^[39, 40], 产物的分子量分布也较窄。自从发现亚烷基 Mo 配合物 $[\text{Mo}(\text{CHR})(\text{NAr})(\text{O}-t\text{-Bu})_2]$, Ar 为 2, 6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-(}i\text{-Pr)}_2$, R 为 $t\text{-Bu}$ 或 CMe_2Ph]能催化含杂原子官能团的 NBE 和 NBDE 进行活性 ROMP^[41], 并能有效控制产物分子量和分子量分布, Komiya 等研究了活性 ROMP 用于制备 SCLCP, 并取得了一些进展^[38]。一些由易位聚合反应制备的 SCLCP 列于表 1。

编号	催化剂	单体	介晶基侧链	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	特点	文献
1	$\text{MoCl}_5-(n\text{-Bu})_4\text{Sn}$		$\text{R}_1: \text{-COO-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-O-Ph-Ph-CN}$	1.1~1.8	2.1~2.9	a	42
2	$\text{WCl}_6\text{-EtAlCl}_2$		$\text{R}_2: \text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-Ph-Ph-OMe}$	2.7~13.0	2.4~4.2	a	43
3	$\text{MoCl}_5\text{-EtAlCl}_2$		$\text{R}_3: \text{-Ph-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-O-Ph-Ph-CN}$	0.6~0.7	2.4~4.2	a	44
			$\text{R}_4: \text{-Ph-O-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-Ph-CO}_2\text{-Ph-OMe}$	1.5~15.0	1.8~2.2	a	44
4	$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$		$\text{R}_5: \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-Ph-}\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \end{array}\text{-}n\text{-Propyl}$	1.5	2.3	a	45
			$\text{R}_6: \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-Ph-}\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{---} \end{array}\text{-}n\text{-Pentyl}$	1.4	2.4	a	45
	$\text{Mo(=CH-R)(NAr)(O-}t\text{-Bu)}_2$ 5 R: $t\text{-Bu}$		$\text{R}_7: \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-Ph-Ph-CN}$	4.2~12.0	1.2~1.3	b	10

编号	催化剂	单体	介晶基侧链	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	特点	文献
6	R: -t-Bu		$R_8: -(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OMe}$	$n=4 \sim 6$ 4.9~8.0	1.1~1.2	c	10
7	R: -t-Bu		$R_9: -(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OMe}$	$n=2 \sim 8$ 0.3~6.0 $n=9 \sim 12$ 3.5~6.3	1.0~1.2 1.1~1.3	b d	38 46

a—近晶型液晶;b—双变向列型液晶;c—聚合物高度结晶;d—随分子量变化出现向列型或近晶型。

由上表可看出,传统催化剂也能用于制取 SCLCP,但产物分子量分布(PDI) ≥ 2 ,而亚烷基 Mo 配合物催化的 ROMP 反应具有活性特点,产物分子量分布较窄,还可用于制取含侧链液晶的嵌段共聚物。表中单体 7($n=3, 6$)与 NBE 或 5-腈基-降冰片烯通过活性 ROMP 共聚^[47],可制得含 SCLCP 嵌段和非晶形嵌段的共聚物($PDI=1.1 \sim 1.2$),每个嵌段的 T_g 和介晶相各向同化温度与共聚物组成无关,而与各自均聚物相同。

近来,有关介晶基横挂于聚合物主链的新型 SCLCP 已有报道^[48~50],介晶基的取向可能平行或垂直于聚合物主链,但目前已合成出来

的介晶基横挂 SCLCP 更多的显示向列型介晶相,其中的原因有待进一步研究。采用丙烯酸类单体自由基聚合或介晶烯烃与聚甲基硅烷反应虽也能制取介晶基横挂的 SCLCP,但不便研究分子量、分子量分布与热致行为的关系。若用活性聚合,如活性 ROMP,由于产物分子量分布单一,就有可能确定结构与性能之间的关系。最近,Pugn 等^[51]报道了通过活性 ROMP 合成一系列介晶基横挂于主链的侧链液晶高分子(见图 3),所有聚合物分子量可控制, PDI 较小,显示单变或双变向列型介晶相。聚合物主链结构的差异对相转变温度影响很小,相转变温度随 n -烷氧基长度增大而降低。

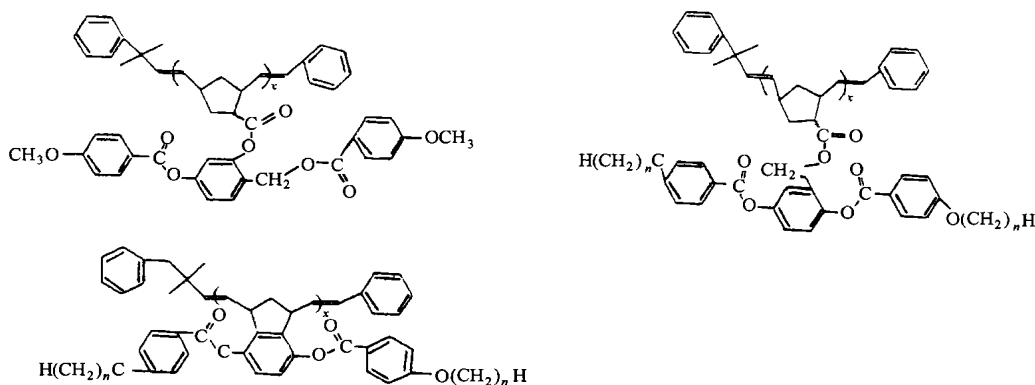


图 3 由活性 ROMP 合成的介晶基横挂主链的 SCLCP

5 导电高分子

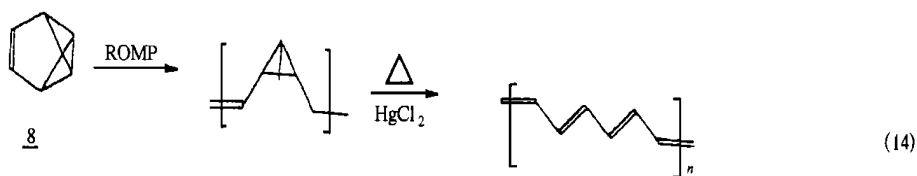
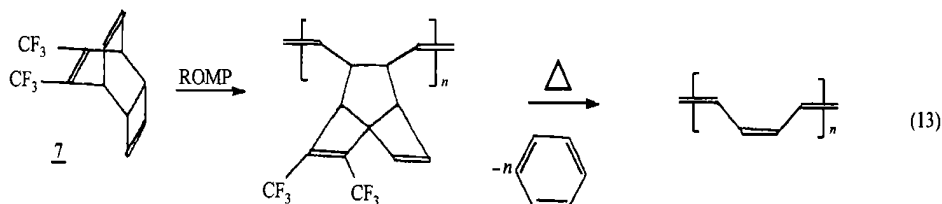
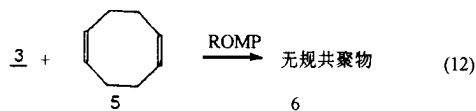
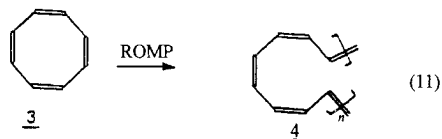
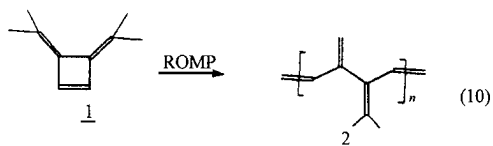
共轭高分子的电子沿主链离域,产生独特的光学性质^[52,53],进行氧化或还原掺杂后,又具有较好的导电性^[54]。这些性质使共轭高分子可用于光学信号处理、太阳能电池的能量转换材料^[55]。共轭高分子中最常见的是聚炔烃,通常采用 Shirakawa^[56]和 Lutting^[57]建立起来的方法制备,有关文章涉及的也多为结构研究和掺杂改变电导率。

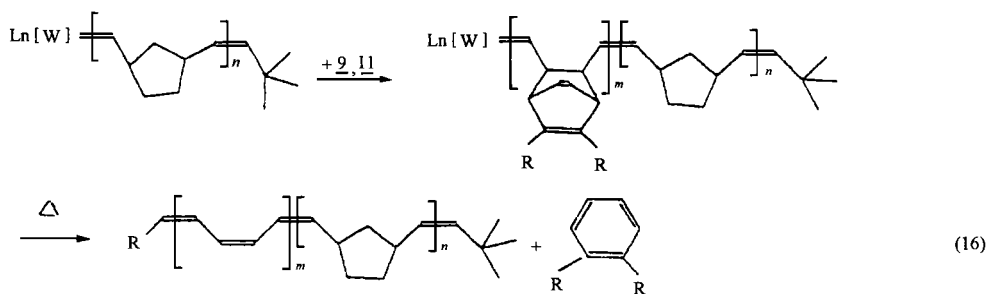
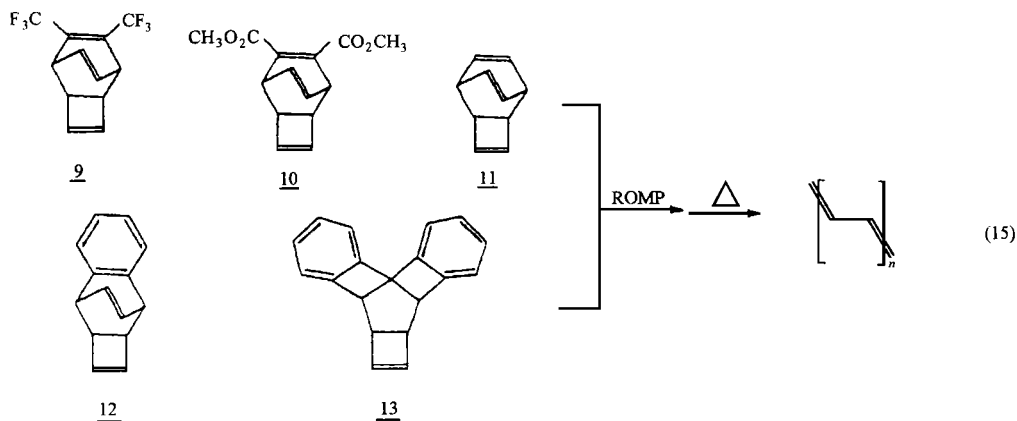
聚炔烃的不溶、不熔和难加工等限制了它的应用,改进方法主要有以下3种。

(1) 炔烃上引入取代基或炔烃与其他单体共聚。应用易位聚合制备聚炔烃,尤其是用传统催化剂对该方法研究较多^[58~60]。如 $\text{MoCl}_5 - n - \text{Bu}_4\text{Sn} - \text{EtOH}$ 易位聚合 $\text{ClC} \equiv \text{CH} - \text{R}$ (R 为 $n - \text{C}_6\text{H}_{13}$, C_4H_9 , $n - \text{C}_8\text{H}_{17}$ 等),产物 $\text{PDI} = 1.27 \sim 1.42$,被认为具有活性特点。取代炔烃的直接聚合,方法较简单,但产物的共轭长度和电导率都较低^[61,62],一般认为是侧基之间的空间排斥力使主链绕单键扭转所致^[63]。ROMP 制备的聚合物双键保留在主链上,适于制备导电高分子^[64,65](反应式 10, 11, 12),其中 2 掺杂后电导率 10^{-3}S/cm , 1 与 NBE 共聚可以改变 2 的脆性和不溶性,而电导率不变。4 掺杂后电导率为 $50 \sim 350 \text{S/cm}$, 无规共聚物 6 电导率随 3 的含量变化而变化,最大可达到

10^2S/cm 。

(2) 可溶性前体均聚物^[66~69]或前体二嵌段共聚物^[70]受热发生 Diels-Alder 反应,转变成共轭高分子或含聚炔烃的二嵌段共聚物(反应式 13, 14, 15, 16),经化学掺杂后,具有导电性,如 8 的聚合产物掺杂后电导率为 1S/cm ^[67]。反应式(16)中 $\text{Ln}[\text{W}]$ 及下文的 $[\text{Mo}]$ 表示 $\text{W}(\equiv \text{NAr})(\text{O} - t - \text{Bu})_2$, $\text{Mo}(\equiv \text{NAr})(\text{O} - t - \text{Bu})_2$ 。在含聚炔烃的二嵌段共聚物中,由于导电高分子结合入异相嵌段,会发生微相分离,形成聚炔烃“自组装”(self-assembled)结构,这种结构分布规整,尺寸小至纳米,穿过非导电基体,因此又具有一些特殊性能。

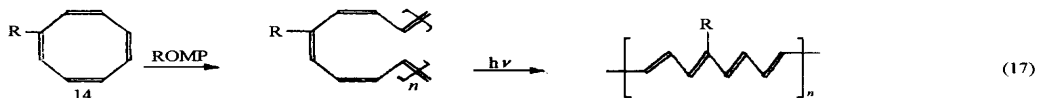




(3) 单取代环辛烯进行 ROMP 反应(反应式 17), 产物经掺杂后具有导电性, 如 14 的聚合产物掺杂后电导率为 $0.03 \sim 50 \text{ S/cm}^{[71]}$ 。与取代炔烃相比, 聚合产物平均 8 个碳原子存在一个侧基, 因此侧基之间的空间排斥力大大地减小^[69]。进一步的研究^[72]表明, 单取代基 R 若为伯烷基, 产物中仅反式部分可溶; 为仲烷基, 产物可溶, 且掺杂后有适度电导率; 为叔烷基, 有较高的可溶性, 但掺杂后的电导率较低。R 若为手性取代基, 由于形成立体无规聚合物, 提高了可溶性。总之烷基取代基使聚合物链发生扭转, 缩短了共轭长度, 允许变换更多构象, 从而提高聚合物可溶性^[73]。

单体 14 ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$) 的聚合产物经碘蒸气处理后电导率达到 $1 \sim 5 \text{ S/cm}$, 将该聚合物薄膜铸在 n -掺杂硅 (n -Si) 基质上, 然后用碘掺杂, 形成光电界面, 产生的光电压比 n -Si 与传统金属界面产生的要高^[74]。

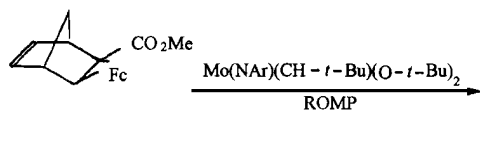
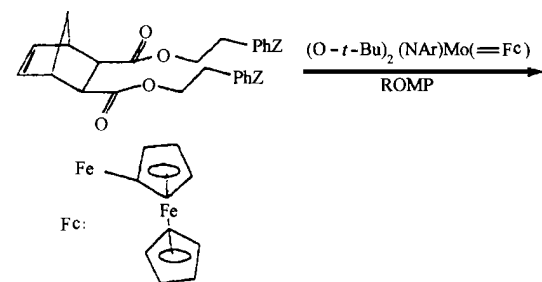
由半导体与金属制取的二极管常表现出不太理想的电性能, 如 Schottky 二极管 (Si/金属) 缺乏对接触金属改变而引起的电响应^[75]。若用导电高分子 PA (环辛四烯的 ROMP 产物) 代替金属制取二极管, 电性能有较大改善^[76]。PA 电性能的改变可通过掺杂体的选择来实现, 由此对半导体/PA 二极管的电性能有着较大和可预测的响应。



6 氧化还原性聚合物

目前,电活性(electroactive)聚合物吸附于电极表面的研究主要集中在电化学特性和电活性聚合物的改性上,目的在于取得“分子电导”功能^[77]。为取得最佳电化学性能,有必要控制电活性聚合物的主结构和形态,但传统阴离子活性聚合会破坏活性基团,活性阳离子聚合和基团转移聚合对某些官能团缺乏选择性^[78,79],相比之下,活性 ROMP 更适合于制取这种氧化还原性聚合物(redox-active polymer)。

利用活性 ROMP 制取氧化还原性聚合物,



为使氧化还原性聚合物与电极表面发生共价吸附,需在聚合物末端引入一些官能团如 Si(OEt)₃ 基、Br 基、吡啶基等,通常用以下两种方法制得末端带官能团的氧化还原性共聚物^[81]。

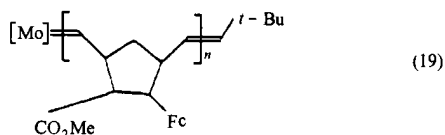
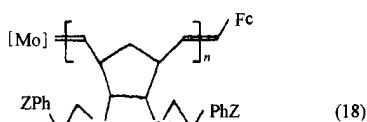
(3) 带氧化还原基团的单体 ROMP 反应到一定程度,加入含官能团的第二单体(反应式 20)。

(4) 带官能团的醛与活性的氧化还原性聚

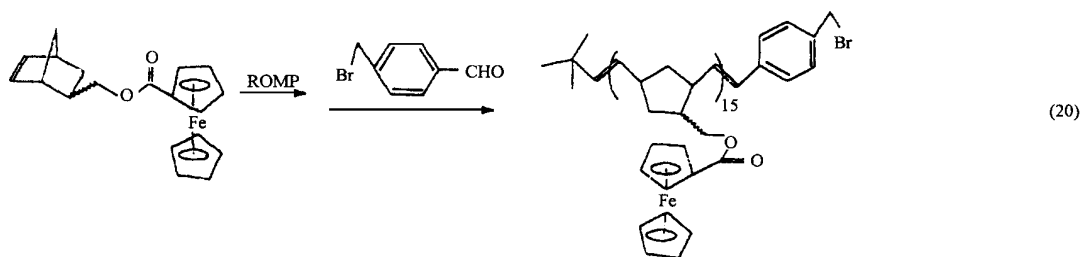
主要有以下两条路线^[80]。

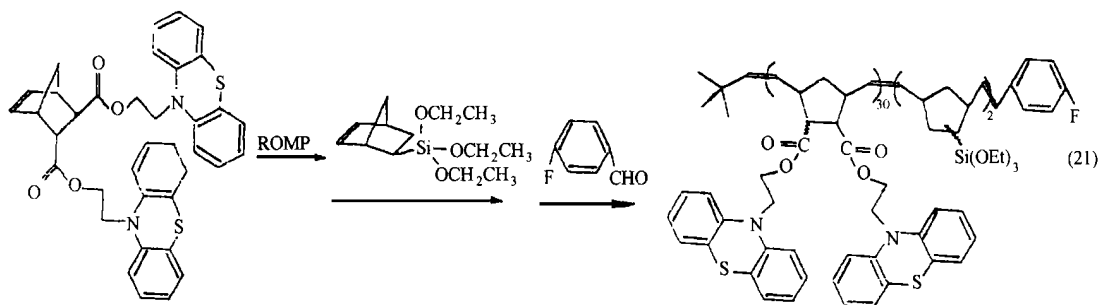
(1) 含氧化还原基团的催化剂引发 ROMP 反应,聚合产物末端带上氧化还原基团(反应式 18,式中 PhZ 表示吩噻嗪)。

(2) 含氧化还原基团的单体进行活性 ROMP 或与另一单体共聚(反应式 19)。用这两种方法制得的均聚物或共聚物氧化还原电位在 $-2.1\text{V} \sim -1\text{V}$ (VS SCE),易发生氧化沉淀,若主链上引入非氧化还原性嵌段如 NBE,可减少沉淀作用。



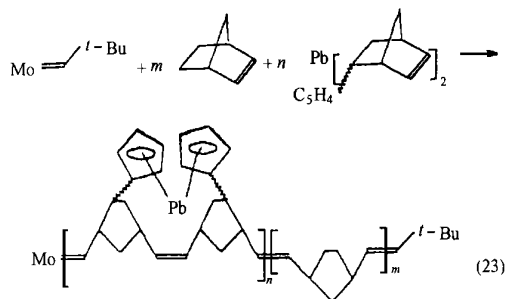
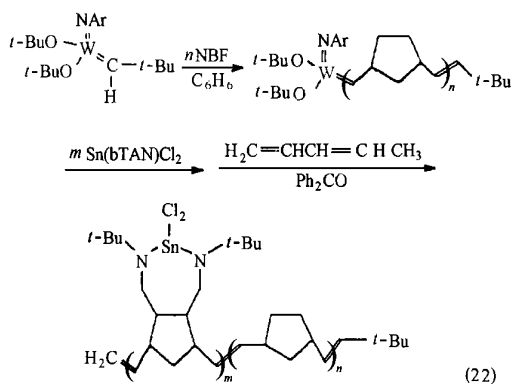
合物发生类似“Wittig”反应(反应式 21),其中含 Si(OEt)₃ 基团的氧化还原性聚合物能与 n -Si 电极发生共价吸附,而末端基为吡啶或苯基溴的氧化还原性聚合物,能与预先经氯苯处理过的电极反应生成聚合物衍生(polymer-derivatized)表面,内含约 $8 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 的聚合物,约 $1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ 的氧化还原基团。





7 含金属纳米聚合物材料

纳米级金属和半导体材料引起人们越来越大的兴趣^[82,83], 半导体簇(cluster)直径在 2~10nm 时, 表现出非线性光学性^[84]。为能充分利用这些材料, 有必要控制半导体簇的大小接近单一尺寸。最近 Sankaran 等^[85]报道了合成半导体簇的新技术(反应式 22, 23), 反应式(22)中 Sn(bTAN)Cl₂ 是由 bTAN 即 2, 3-二(叔丁基酰胺基甲基)-5-降冰片烯, 与锡类化合物反应制得。利用嵌段共聚物“自组装”产生单一微区域, 金属原子迁入这一区域, 簇的生长就受一定方式控制。



上述反应得到的 PbS 簇、Ag 簇、Au 簇平均直径分别为 2~4nm、2~10nm、1.5~4nm, 类似地还可以合成出 ZnS 簇^[86]、CdS 簇^[86]、Sn 簇^[87]。

利用活性 ROMP 合成半导体簇或金属簇, 具有可预见尺寸。目前有关这方面的研究还刚开始, 有待于进一步深入。

8 参考文献

- 1 Dragutan V. et al. Olefin Metathesis and Ring - Opening Polymerization of Cyclo - Olefin. Wiley Interscience, 1985
- 2 Yavuz Imamoglu. et al. Olefin Metathesis & Polymerization Catalysts. London; Kluwer Academic, 1990
- 3 Streck R. J Mol Catal, 1988, 46, 305
- 4 Schrock R R. Acc Chem Res, 1990, 23(5); 159
- 5 Grubbs R H. Science, 1989, 243, 907
- 6 Lautens M. et al. J Polym Sci, Polym Chem, 1993, 31, 569
- 7 Schrock R R. et al. J Mol Catal, 1988, 46, 243
- 8 Saunders R. et al. Macromolecules, 1992, 25, 2505
- 9 Albagli D. et al. J Am Chem Soc, 1993, 115, 7320
- 10 Komiya Z. et al. Macromolecules, 1993, 26, 1393
- 11 Swager T. et al. Polym Prepr, 1989, 30(1); 161
- 12 Chan Y N C. et al. Chem Mater, 1993, 5, 566
- 13 Yue J. et al. J Am Chem Soc, 1993, 115, 4909
- 14 Makio H. et al. Polymer, 1993, 34, 2218
- 15 Makio H. et al. Polymer, 1993, 34, 1490
- 16 Cho I. et al. Polym J, 1991, 23, 1283
- 17 Lautens M. et al. Macromolecules, 1991, 24, 1425
- 18 Cannizzo L F. et al. Macromolecules, 1988, 21, 1961
- 19 Perrott M G. et al. Polym Prepr, 1993, 34(2); 520
- 20 Quirk R P. et al. Polym Inter, 1992, 27, 359
- 21 Risse W. et al. Macromolecules, 1989, 22, 1558
- 22 Grubbs R H. et al. Polym Prepr, 1991, 32(3); 711
- 23 Risse W. et al. Macromolecules, 1989, 22, 3205
- 24 Risse W. et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1989, 10, 15
- 25 Mitchell J P. et al. Macromolecules, 1991, 24, 1220

- 26 Risse W, et al. J Mol Catal, 1991, 65, 211
- 27 Risse W, et al. Polym Prepr, 1989, 30(1), 193
- 28 Wu Q, et al. Chinese Chem Lett, 1995, 6(10), 907
- 29 Tritto I, et al. Polym Prepr, 1994, 35(1), 696
- 30 Bazan G C, et al. Macromolecules, 1991, 24, 817
- 31 Randall S S, et al. Macromolecules, 1992, 25, 2055
- 32 Novak B M, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110, 960
- 33 Novak B M, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110, 7542
- 34 Feast W J, et al. Polymer, 1991, 32, 558
- 35 Feast W J, et al. J Mol Catal, 1991, 65, 63
- 36 Kapellen K K, et al. Polym Bull, 1994, 32, 3
- 37 Risse W, et al. J Mol Catal, 1991, 65, 211
- 38 Komiya Z, et al. Macromolecules, 1992, 25, 3609
- 39 Percec V, et al. Polym Bull, 1991, 25, 123
- 40 Sagane T, et al. Macromolecules, 1989, 22, 3763
- 41 Choi S T, et al. Macromolecules, 1994, 27, 4871
- 42 Oh S Y, et al. Polym Sci, Polym Chem, 1993, 31, 2977
- 43 Komiya Z, et al. Macromolecules, 1992, 25, 6586
- 44 Komiya Z, et al. Macromolecules, 1993, 26, 1387
- 45 Zhou Q F, et al. Macromolecules, 1987, 20, 233
- 46 Hessel F, et al. Makromol Chem, 1988, 189, 2275
- 47 Leube H F, et al. Makromol Chem, 1991, 192, 1317
- 48 Pugh C, et al. Macromolecules, 1992, 25, 6593
- 49 Patil A O, et al. Chem Rev, 1988, 88, 183
- 50 Kajzar F, et al. J Synth Met, 1987, 563
- 51 Skotheim T A, et al. Handbook of Conducting Polymer, Marcel, New York, 1986
- 52 Sailor M J, et al. Science, 1990, 249, 1146
- 53 Shirakawa I T, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13, 1943
- 54 Lutting I B, et al. J Org Chem, 1962, 27, 1591
- 55 Yoshimara J, et al. Macromolecules, 1988, 21, 1899
- 56 Obane T, et al. Polym Bull, 1994, 32, 517
- 57 Tamura K, et al. Polym Bull, 1994, 32, 289
- 58 Jozefiak T H, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115, 4705
- 59 Zeigler J M, et al. Polym Prepr, 1984, 25(2), 223
- 60 Leclerc M, et al. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1985, 23, 2021
- 61 Swager T M, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109, 894
- 62 Klavetter F L, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110, 7807
- 63 Knoll K, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110, 4424
- 64 Swager T M, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110, 2973
- 65 Gorman C B, et al. J Am Chem Soc, 1988, 115, 1397
- 66 Moore J S, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113, 1704
- 67 Saunders R S, et al. Macromolecules, 1991, 24, 5599
- 68 Gorman C B, et al. Synth Met, 1991, 41, 1033
- 69 Grubbs R H, et al. Polym Prepr, 1991, 32(3), 84
- 70 Gorman C B, et al. Polym Prepr, 1991, 32(3), 714
- 71 Sailor M J, et al. Science, 1990, 249, 46
- 72 Bachrack R Z, Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junction and Their Applications, New York, Plenum, 1984
- 73 Sailor M J, et al. Nature, 1990, 346, 155
- 74 Shu C F, et al. J Phys Chem, 1988, 92, 5221
- 75 Miyamoto M, et al. Macromolecules, 1984, 17, 265
- 76 Sogah D Y, et al. Macromolecules, 1986, 19, 1775
- 77 Albagli D, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114, 4150
- 78 Albagli D, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115, 7328
- 79 Andres R P, et al. J Mater Res, 1989, 4(3), 704
- 80 Yuan Y, et al. Macromolecules, 1990, 23, 3198
- 81 Stegeman G I, et al. J Appl Phys, 1985, 58, R57
- 82 Sankaran V, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112, 6858
- 83 Schrock R R, et al. Polym Prepr, 1992, 33(1), 1224
- 84 Sankarm V, et al. Macromolecules, 1991, 24, 6669

Recent Advances in Olefin Metathesis Polymerization: Application to Synthesis of Block Copolymer and Functional Polymer

Tang Fangcheng, Wu Qing, Lu Zejian

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary In this paper the methods of synthesizing AB or ABA type block copolymer, graft copolymer and functional polymer such as redox-active polymer, side chain liquid crystal polymer, conducting polymer, metal-containing polymer via living ring-opening metathesis polymerization are reviewed, and their specific synthetic routes are also described.

Key words Cyclo-olefin Ring-opening Metathesis Polymerization, Catalyst, Block copolymer, Functional polymer