

基团转移聚合新进展

邱志平 邹友思*

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

提要 评述了近几年来基团转移聚合在聚合单体、引发剂、催化剂、聚合实施方法及应用等方面的新进展, 阐明了基团转移聚合技术在各种特定结构高分子合成中所起的重要作用。

关键词 基团转移聚合, 功能高分子

基团转移聚合(GTP)是一种主要由含硅有机物引发的以丙烯酸酯类为代表的乙烯类极性单体在室温下的活性聚合反应, 被认为是继本世纪50年代Ziegler发现用配位催化剂使烯烃定向聚合之后的又一重要的新聚合技术。

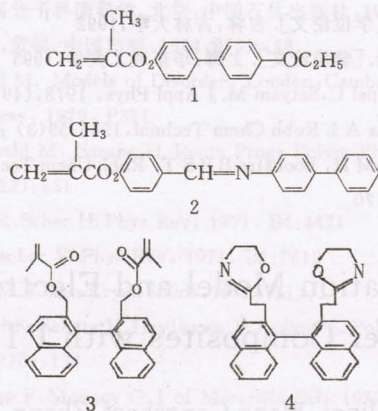
自从1983年杜邦公司的Webster小组发现GTP后^[1], 这一技术已经发展了近15年, 全世界关于GTP的论文已有300余篇, 已由最初的单体、引发剂、催化剂、聚合动力学等基础研究为主, 逐渐发展到今天的以GTP技术作为较成熟的合成手段, 在各种具有特殊结构和性能高分子的合成中起重要作用的阶段, 例如有关新单体、引发剂、催化剂等的研究文章在最初6年(1983~1988)占文献总数的60%~70%, 而在近5年发表的论文中, 利用GTP技术合成各种特定结构高分子的比例已达70%。这说明GTP技术已走出初期的新生阶段, 进入一个稳定发展的较成熟阶段。

1 新单体

1.1 大位阻单体

在酯基结构上作文章, 引入各种大位阻基团, 通过GTP得到具有特殊性能的高分子是此类单体的共同特点。如用单体1、2(见图1)可合成具有液晶性能的高聚物^[2,3]。甲基丙烯酸长链酯的聚合物也能通过GTP合成^[4], 但由于较大酯基的空间位阻影响反应速率, 通常都要提高聚合温度。Banerjee等将甲基丙烯酸二苯甲

酯、甲基丙烯酸三苯甲酯、甲基丙烯酸甲酯分别聚合, 并研究了它们的空间构象, 发现聚甲基丙烯酸三苯甲酯控制聚合产物具有主链螺旋结构^[5]。Nakano和Puts^[6]还进行了具有光学活性的大侧链高分子的合成, 单体分别是3、4。Nakano还比较了单体3在GTP、自由基、阴离子等不同方式下聚合的结果, GTP条件下产率最高, 结构也最规整, 再一次体现了GTP在分子结构控制上的优势。



邱志平 1975年2月生于江西省南昌市。1992年考入厦门大学化学系, 并于1996年获理学学士学位, 同年保送厦门大学化学系, 在邹友思老师指导下攻读硕士学位, 从事高分子合成方法的研究。已发表文章3篇。

* 通讯联系人。

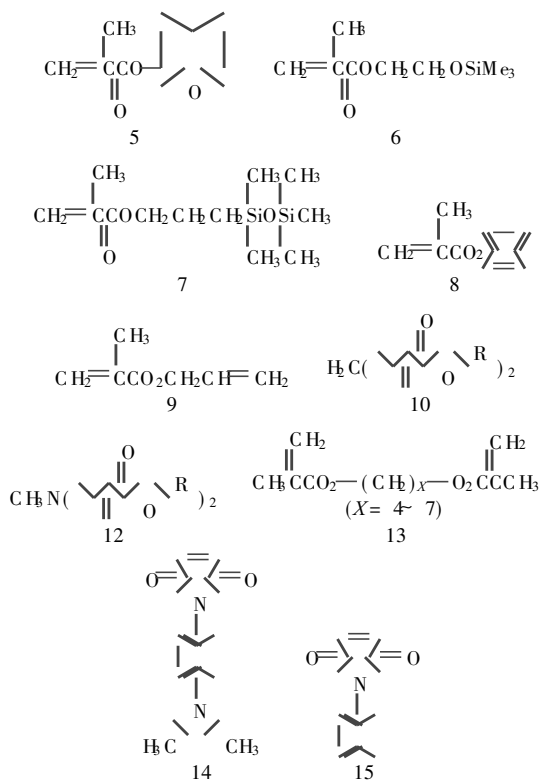
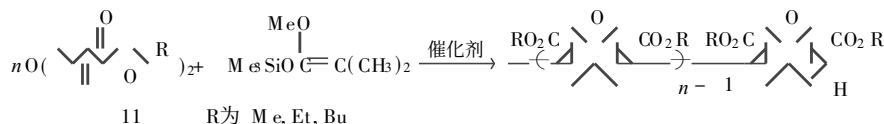


图 1 新单体

1.2 多官能团单体

另一类单体为多官能团单体,通过 GTP 法得到高分子后,在主链或侧链上留下可供进一步反应的官能团,成为各种功能高分子的预聚物。如单体 5 6,进行 GTP 后再通过高分子



11 R 为 Me, Et, Bu

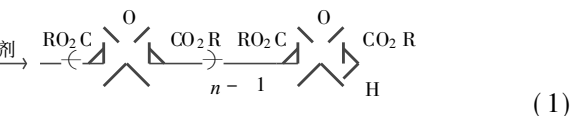
另外,单体 10 12 也能聚合产生相应环状产物,这些环状聚合产物分子量大约在 5000~10000 之间, M_w/M_n 在 1.2~1.3 之间^[13]。Sogah 等用双官能团单体 13 合成梯形聚合物^[14]。这两类形成不同结构的双官能团单体的结构差异在于官能团之间原子个数的差异,如单体 11 反应基团有 3 个原子,分子内的 Michael 加成易形成六元环;而单体 13 官能团之间原子个数大于 6,形成这种超大环显然是不稳定的,因此,反应

反应得到侧链带有羧基和羟基的聚合物,和早年利用多官能团引发剂只在链末端带有羧基和羟基的高分子不同,由于每一结构单元均带有亲水基,在表面活性剂、金属离子络合剂等高度官能团化的聚合物的控制合成上有重要意义。

含 Si 单体的 6 和 7,聚合时速度减慢,推测其原因可能是由于单体中 Si 对催化剂的吸引,导致与引发剂结合的催化剂减少。因此反应一般需用超量的催化剂,但催化剂过量会使分子量下降,分散性变差^[7]。

Mykytiuk 等将单体 8 聚合后再进行水解,得到用正常 GTP 无法得到的聚甲基丙烯酸,分子量分布很窄 $M_w/M_n < 1.1$ ^[8]。含对阴离子及自由基聚合敏感基团的单体 9 在 GTP 条件下聚合后,得到可溶性的线型聚合物,侧链上的双键可进行交联反应制得互穿网络聚合物^[9]。主链中含共轭双键的不饱和酯类聚合物亦可用 GTP 法合成,产物是具有良好的区域选择性的 1,4 加成产物^[10]。酸酐类单体在工业上有重要意义,亦引起人们关注。但研究表明,在 GTP 过程中因易发生 G-O 键断裂,得不到预期产物^[11]。

双官能团单体可以进行环状加成聚合或生成梯形聚合物。Carothers^[12]等用单体 11 合成了结构单元中含 6 元环的产物,聚合过程如下所示:



主要以分子内加成为主。

环状单体 14 和 15 通过基团转移聚合也得到环状聚合物,热稳定性性能较好^[15]。

1.3 其它特殊单体

第三类为各种特殊的 GTP 单体,充分显示了 GTP 广泛的适用性。

1.3.1 硅烷羟醛缩合反应 (Aldol-GTP) 新单体 这种聚合方式是 1986 年由 Sogah 和 Webster^[16]首先发现的。最为典型的 Aldol-

25^[26]、26和 Sn Ti Ge 替换 Si 而得到的引发剂^[27],虽然这些不含 Si 的引发剂大部分引发效率低,转化率低,但也有例外,如 27^[28]、28^[29]和

最近近几年由 Collins^[30]等发现的:

$\text{Cp}^*\text{ZrMe}(\text{ini}) + \text{Cp}^*\text{ZrMe}(\text{THF})^+ \text{BPh}_4^- (\text{Cat})$ 体系,聚合产物分子量分布较窄 $D = 1.2 \sim 1.4$

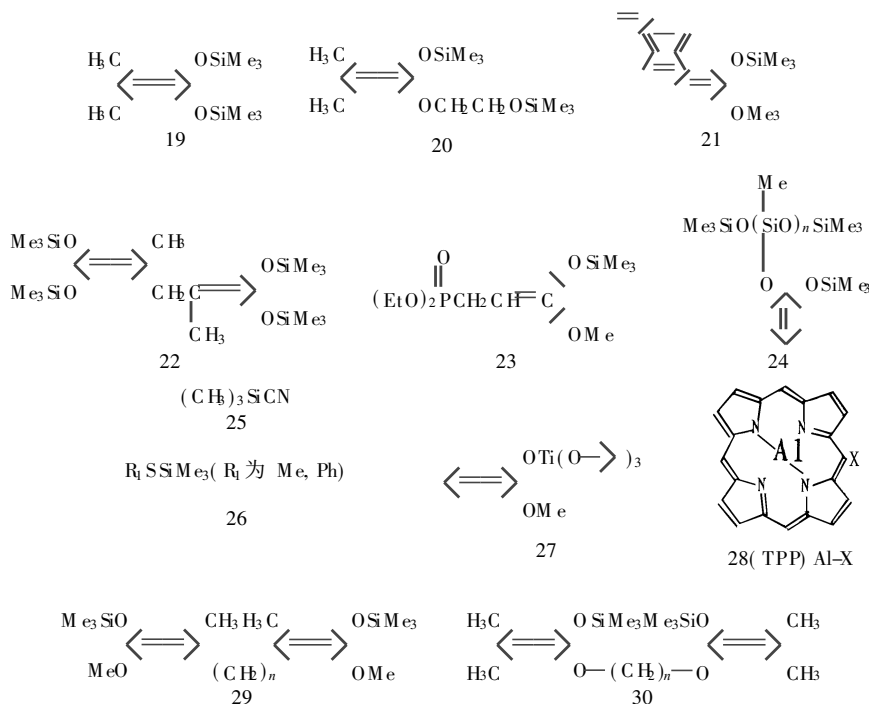


图 2 新引发剂

3 催化剂

早期的亲核阴离子型催化剂存在制备困难或在 THF 中溶解性差等缺点。近几年,在催化剂方面所作的工作主要围绕提高引发效率、降低产物分子量分散性、提高实用性及降低成本这些方面展开。例如 Bandermann 等发现 $\text{TBA}^+ \text{CN}^-$ 是一种良好的、溶解性能极佳的甲基丙烯酸酯与丙烯酸酯 GTP 催化剂^[31]。种类繁多,实用性较强的催化剂是氧阴离子^[32],例如:脂肪芳香类的羧酸盐、酚盐、亚磺酸盐,这些催化剂性能与它们的碱性很有关系,而且能在一个较宽广的范围内催化 GTP。最常用的氧阴离子催化剂为四丁基二苯甲酸氢铵 $(\text{Bu})_4\text{N}^+ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{H}^- (\text{TBABB})$,容易制备且溶于 GTP 常用溶剂 THF 中,并可避免用乙腈作为催化剂溶剂易引起的副反应。

4 特殊结构高分子的合成

4.1 嵌段

形成嵌段共聚物一般有两种途径,第一种是整个过程中都通过 GTP 进行,主要是在丙烯酸酯之间进行。Baines^[33]等为了得到亲水与非亲水单体的共聚物,分别将 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 与甲基丙烯酸酯聚合,当前者占 67% 以上时高分子可溶于水,加入电解质可使其沉淀。Dossantos^[34]等将甲基丙烯酸甲酯与单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSiMe}_3$ 进行嵌段共聚,得到所需产品再水解,最终得到两亲高分子。双官能团单体 10-12^[13]分别和甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚,产物的 D 值在 1.30~1.42 之间。Gabor^[35]报道了含 2 个 Si 原子的大侧链单体 (SMA) 与 t -BMA 的共聚,发现用氧阴离

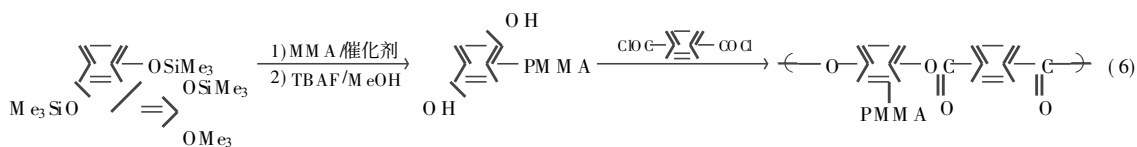
子催化剂易发生消去一个 Si 原子的副反应,而用 HF_2 作催化剂可得到较好结果。ABA 型嵌段聚合可以通过双官能团引发剂 29-30 引发反应来实现。邹友思^[36]等利用引发剂 29,合成了中间是硬链段 PMMA,两边是软链段 PBA 的坚韧刚性高分子,其 D 仅 1.2~1.4。Saito^[15]等和 Lim^[37]等分别报道了用 29 ($n=1$) 合成 PMMA- PNPM -PMMA (NPM 为单体 15),但在合成 PNPM -PMMA- PNPM 时却失败了。Kim^[13]利用 29 ($n=2$) 合成 PBMMA-PDCHD-PBMA (DCHD 即单体 10),产物 $D=1.33\sim 1.38$ 。Choi^[13]用双官能团引发剂将双能团单体 12 与 BMA 共聚成 PBMMA-PDCMA-PBMA, $D=1.31\sim 1.42$ 。这几种链内引入环的共聚物热学性能都较好。戴李宗^[38]等用双官能团引发剂 29 进行甲基丙烯酸长链烷基酯和甲酯的嵌段共聚,得到三嵌段共聚物具有热塑性弹性体的性能。

对于非丙烯酸酯类与丙烯酸酯类共聚,一般采用与其他聚合方式相结合的途径合成。Verma^[39]等将阴离子聚合物 ($\text{PZn-I}(\text{BVE})_n\text{CH}(\text{CH}_2)_4(\text{BVE})$ 即 butyl vinyl ether) 和 2 倍摩尔由 GTP 法制得的活性 PMMA 反应,形成 ABA 型三嵌段共聚物。Takacs^[40]将异丁烯通过阴离子聚合得到 PIB,再用 1,1-二苯基乙烯处理后,加入活性 GTP 聚合物 PMMA 即可得到 PIB-PMMA 共聚产物。由于所结合的两个链段都是活性聚合产物,因此以上两种产物都可以实现人工调节聚合物中两种单体的比例。

在嵌段共聚中,单体竞聚率决定单体种类的选择及其投料顺序,具有重要意义。近年来在基团转移共聚中单体竞聚率的研究取得了较好的结果。Jenkins 和 Catalgil 等测定了均为甲基丙烯酸酯的不同单体的竞聚率^[41],得到相近数值;邹友思等^[42~44]则研究了甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和丙烯腈三类单体的竞聚率,得到相差较大的数值,如 $r_{\text{AN}}=10.22$, $r_{\text{MA}}=0.07$; $r_{\text{BA}}=6.74$, $r_{\text{MA}}=0.14$ 等,从理论上确定了基团转移嵌段共聚的链节顺序。和阴离子及自由基共聚的竞聚率相比,基团转移共聚竞聚率和阴离子共聚的相近。竞聚率的研究为聚合机理的确定提供了重要信息。

4.2 接枝与星型聚合物

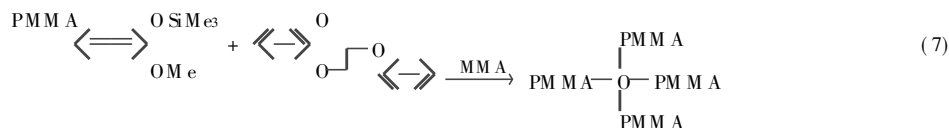
接枝共聚物通常是由大单体的均聚或共聚、大分子链偶合反应、单体在大分子链上接枝点的聚合等方法得到。基团转移聚合技术由于具有对分子结构的较好控制而在含极性单体的接枝共聚物设计合成中发挥重要作用。带有双键的引发剂引发聚合后所得大单体进行均聚或与苯乙烯共聚都能得到接枝共聚物,支链分子量可得控制。同样,Heitz 等^[45]以端基是二酚的大单体,通过缩聚得到接枝产物(见方程式 6)。利用带有甲基丙烯酸酯类结构端基的大单体通过 GTP 也能聚合成主链分子量可控制的梳型产物。Takacs^[46]等用带有丙烯酸酯结构的引发剂引发异丁烯 (IB) 的阴离子聚合,再加入 MMA 单体进行 GTP 共聚得到分子量在 2000~5000 之间的梳形产物,其结构及性质由 $[\text{MMA}]/[\text{引发剂}]$ 和 $[\text{MMA}]/[\text{PIB}]$ 比例决定。



星形聚合物可以通过线形大分子和小分子的成核剂偶合,再加入小分子单体得到(见方程式 7),产物可作为弹性体增强剂^[47]。

Spinelli 等^[48]将 MMA 和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$

$\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ 、二甲苯、 $\text{MeSiH}(\text{NMe}_2)_2$ 以一定比例混合加入催化剂反应一段后再加 MMA 单体,即形成以硅氧烷为核, MMA 为支链的星型聚合物。



5 GTP 的应用研究

近几年对 GTP 的应用研究进展较快,取得了许多很好的结果

Freitag^[49]等利用 GTP 方法合成了对温度敏感的聚二甲基丙烯酸酰胺,虽产物分子量不高,但与高分子量的自由基或阴离子聚合产物相比,其 LCS (低临界溶解温度)相差无几,都在 30℃ 左右。Dicker^[50]等和 Moeller^[51]等分别合成了单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 占多数及甲基丙烯酸酯占多数的两种物质的嵌段共聚物,而 Oh^[51]等合成了 $\text{PDMAEMA-PBMA-PDMAEMA}$ [DMAEMA 即 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 利用 DEAEMA 端基— $\text{N}(\text{Me})_2$ 与 CHI 作用生成亲水的 $\text{N}^+(\text{Me})_3\text{I}^-$ 的端基。以上几种物质都是通过 GTP 合成亲水与非亲水单体的嵌段共聚物,据报道后者有良好的表面活性与水中较低的表面张力。这一类具有两亲特征的 GTP 高分子可以作为乳化剂或分散剂,其性质优于其它聚合反应得到的同类产品,主要体现在稳定性好、更小的颗粒、低粘度。邹友思等用基团转移聚合方法合成的聚甲基丙烯酸长链烷基酯是一种航空油料的粘度指数改进剂^[4]。

为了研究不同单体比例对聚合物溶解性能的影响,Patrickios^[52]等利用 GTP 合成了 MMA-DMAEMA 及 PEMA (甲基丙烯酸二苯乙酯) 的三嵌段共聚物,并详细研究了它们水溶性。另外, Demirataozturk^[53]等利用 GTP 合成 PMMA 与聚甲基丙烯酸及它们的共聚物,并用于富集金属离子以检验痕量金属,效果良好。

GTP 早在 1985 年就被用于制备液晶高分子,后来 Hefn^[54]等人以液晶单体 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{OPh}$ 和 PhOCH_2 和非液晶单体 MMA 通过基团转移聚合得到液晶性嵌段高

聚物。邹友思等将单体 1, 2 通过 GTP 合成了具有良好热致液晶性能的高分子^[2, 3]。

另外, Sogah^[14]还报道了他们利用 GTP 也合成有良好分子量控制的用于药物的载体高分子,如将具有药物活性的大基团及侧链羧基引入,使其在一定 pH 值时释放药物。另一产物是能与抗生素中—SH 反应的含马来酰亚胺的高分子。

6 结论

GTP 技术已在众多具有良好分子量及结构控制的功能高分子的合成中发挥了重要作用。显而易见,随着 GTP 的发展,研究重点已不再是这个方法本身,而是如何将这一“活性”聚合的新方法用于合成各种新型的、具有特殊结构或特殊功能的高分子。

7 参考文献

- 1 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y, et al. Polym Prepr, 1983, 24(2): 52
- 2 邹友思,李毅灿,潘容华等. 高分子学报, 1992, 2: 251
- 3 邹友思,林国良,姚青青等. 高分子学报, 1996, 1: 116
- 4 邹友思,戴李宗,潘容华等. 高分子学报, 1995, 2: 200
- 5 Banerjee, Krishna G, et al. Form Diss Abstr Int B1990, 50(7): 2950
- 6 (1) Nakano T, Sogah D Y, J Am Chem Soc, 1995, 117(1): 534 ~ 535; (2) Puts R D, Sogah D Y. Macromolecules, 1995, 28(1): 390
- 7 Gabor, A H, Allen H, Ober K. Polym Pre, 1993, 34(2): 576
- 8 Mykytiuk J, Armes S P, Billingham N C. Polymer Bulletin, 1992, 29(1-2): 139
- 9 Pugh C, Pecec V. Polymer Bulletin, 1985, 14(2): 109
- 10 Hertler W R, Walter R, Sutherlin D M, Ovenall D W, et al. J Am Chem Soc, 1988, 110(17): 841
- 11 Dossantos C G, Jenkins A D, Walton D R M. Polymer International, 1995, 37(1): 69
- 12 Carothers Terrell W, Mathias Lon, Polym Pre, 1992, 33(2): 150

- 13 (1) Kim Y, Choi W, Choi B, et al. *Macromolecules*, 1991, 24: 5006; (2) Choi W, Kim Y, Choi S. *Macromolecules*, 1990, 23: 5365
- 14 Sogah D Y, *Polym Pre*, 1991, 32(1): 307
- 15 Saito A, Tirrell D A. *Polymer Journal*, 1994, 26(2): 169
- 16 Sogah D Y, Webster O W. *Macromolecules*, 1986, 19: 1775
- 17 Sumi H, Hirabayashi T, Inai Y, Yokota K. *Polymer Journal*, 1992, 24(7): 669
- 18 Sumi H, Haraguchi K, Inai Y, Hirabayashi T, Yokota K. *Polymer Journal*, 1995, 27(1): 26
- 19 Shen J Z, Sogah D Y. *Macromolecules*, 1994, 27(23): 6996
- 20 Chine K, Takata T, Endo T. *Macromolecular Rapid Communications*, 1996, 17(3): 163
- 21 Quirk, Roderic P, Bidingler G P. *Polym Pre*, 1988, 29(2): 120
- 22 Kameyama A, Shimotsuna K, Nishikubo T. *Polymer Journal*, 1996, 28(1): 68
- 23 Steinbrecht K, Bandermann F. *Makromol Chem*, 1989, 190: 2183
- 24 Hertler W R, Walter R. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1991, 29(6): 869
- 25 Liu J K, Wnek G E. *Macromolecules* 1994, 27(15): 4080
- 26 Speikamp, Hans D, Bandermann F. *Makromol Chem*, 1988, 189(2): 437
- 27 Sogah D Y, Hertler W R, Webster O W, et al. *Macromolecules*, 1987, 20: 1473
- 28 Manfred T R. *Pure and Appl Chem*, 1985, 57: 1781
- 29 Kuroki M, Nashimoto S, Aido T, Inoue S. *Macromolecules*, 1988, 21: 3114
- 30 Collins S, Ward D G. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(13): 5460
- 31 Schmalbrock, Sitz H, Bandermann F. *Makromol Chem*, 1989, 190(11): 2713
- 32 Dicker I B, Cohen G M, Farnham W B, et al. *Macromolecules*, 1990, 23: 4034
- 33 Baines F L, Billingham N C, Armes S P. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3416
- 34 Dossantos C G, Jenkins A D, Walton D R M. *Polymer International*, 1995, 37(1): 69
- 35 Gabor A H, Ober C K. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(9): 2272
- 36 邹友思, 林建军, 潘容华. *高分子学报*, 1993, 5: 521
- 37 Kwan-Taek Lim, Hyung Jong Lee, Sam-Kwon Choi. *Polymer Bulletin*, 1996, 37: 699
- 38 戴李宗, 邹友思, 潘容华. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 1996, 35(4): 638
- 39 Verma A, Nielsen A, McGrath J E, et al. *Rubber Chem Technol*, 1991, 64(4): 601
- 40 Takacs A, Faust R. *Macromolecules*, 1995, 28(21): 7266
- 41 (1) Jenkins A D, Tsartoula E, Walton D R M, Stejskal J, Kratochvíl P. *Polymer Bulletin* 1988, 20: 97; (2) Catalgil H, Jenkins A D. *Eur Polym J*, 1991, 27: 651; (3) Catalgil H, Uyanik N, Erbil C. *Polymer* 1992, 33(3): 655
- 42 Yousi Z, Tao L, Lizhong D, et al. *Polymer*, 1996, 37: 875
- 43 Yousi Z, Jinquan G, Ronghua P, et al. *Eur Polym J*, 1997, 33(4): 579
- 44 Yousi Z, Donghai L, Ronghua P, et al. *Polymer*, 1997, 38(15): 3947
- 45 Heitz T, Webster O W. *Makromol Chem*, 1991, 192: 2463
- 46 Takacs A, Faust R. *Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry*, 1996, A33(2): 117
- 47 Simms J A. *Rubber Chem Technol*, 1991, 64(2): 139
- 48 Spinelli H T. *Eur Pat App Ep* 420, 679(C1 C08F293/00), 03 Apr 1991, US App 414, 416 29 Sep 1989, 11pp
- 49 Freitag R, Baltes T, Eggert M. *Journal of Polymer Science Part A—Polymer Chemistry*, 1994, 32(16): 3019
- 50 Moeller M A, Augenstein M, Dumont E, et al. *New Polym Mater*, 1991, 2(4): 315
- 51 Oh Jm, Lee Hj, Shim Hk, Choi Sk. *Polymer Bulletin*, 1994, 32(2): 149
- 52 Patrickios C S, Hertler W R, Abbott N L, Hatton T A. *Macromolecules*, 1994, 27(4): 930
- 53 Demiratao zturk B, Gumus G, Onculkoc A, Catalgilgiz H. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(4): 613
- 54 Hefft M, Springer J. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1990, 11: 397

(下转第 73页)

Photochromism Polymer System

Yang Wuli, Hu Jianhua, Fu Shoukuan

(*Department of Macromolecular Science, The Laboratory of Molecular Engineering of Polymer, Fudan University, Shanghai, 200433*)

Summary In this Paper, the synthesis of the photochromism functional polymers and their photochromism mechanism, developing history and possibility have been reviewed in detail.

Key words Photochromism, Functional polymer, Optical data storage, Polymer reaction

(上接第 40 页)

The Recent Development of Group Transfer Polymerization

QIU Zhiping, ZOU Yousi

(*Department of chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Summary This paper gives a description and discussion of the recent developments in group transfer polymerization. It includes relatively new monomers initiators catalysts examples of polymer architectural control and the applications of GTP in the synthesis of functional polymer. Most works are focused on the polymer architecture. 54 references were quoted.

Key words Group transfer polymerization, Functional polymer

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本,季刊,96 页,1999 年价格不变 定价: 7 元 期,全年 4 期,共计 28 元,每季末出版,欢迎到各地邮局订阅 邮发代号: 18- 109