

活性阳离子聚合法合成嵌段共聚物的研究进展^{*}

张荣福, 卢 江^{**}

(中山大学化学与化学工程学院, 广州, 510275)

摘要:在 80 年代, 阳离子聚合研究的一个最重要突破可能就是活性阳离子聚合。目前为止, 有关活性阳离子聚合的新引发体系、新单体及合成应用等方面已取得巨大进展。本综述主要介绍利用活性阳离子聚合合成二、三元嵌段和多元嵌段共聚物的研究成果。

关键词:活性阳离子聚合; 嵌段共聚物

在阳离子聚合反应中, 由于活性中心的链碳阳离子本性不稳定, 加上阳离子聚合单体一般具有亲核性, 单体链转移反应就成了难以抑制的副反应。因此, 长期以来形成了阳离子聚合是重现性差、不能控制的传统观点。直到 80 年代中期 Higashimura 和 Kennedy 分别发现了乙烯基醚^[1]和异丁烯^[2]的活性阳离子聚合, 才打破传统观念^[3]。随后的十几年时间, 关于活性阳离子聚合的研究引起了高分子学界的浓厚兴趣, 成为研究热点之一。新引发体系、新单体不断开发, 成就瞩目^[4]。活性阳离子聚合的成功开发, 使得利用阳离子聚合进行高分子精细合成、获得新聚合物, 如含末端功能基聚合物及嵌段共聚物等成为可能, 有关研究甚为活跃。本文将介绍利用活性阳离子聚合, 合成嵌段共聚物的主要研究成果。与其它方法相比, 利用活性阳离子聚合合成嵌段共聚物的优点在于它的高嵌段效率(即无均聚物生成), 并能容易地控制链段长度与聚合产物的分子量分布^[3]。

1 AB 二元嵌段共聚物

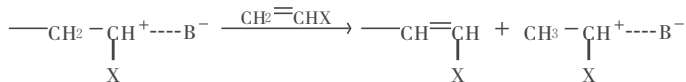
A 单体在活性阳离子聚合条件下被引发聚合, 形成活的聚合物, 再引发 B 单体, 即可形成 A-B 二元嵌段共聚物:



根据其组成, 典型的 AB 嵌段共聚物可分类如下。

1.1 异丁烯/苯乙烯(或其衍生物)二元嵌段共聚物

在阳离子聚合反应中, 由于 β -氢原子酸性增大, 而阳离子聚合单体又总是亲核性或碱性的, 便导致向单体链转移反应成了最主要的且难以抑制的内在副反应。如下式:



在早于活性阳离子聚合开发之前, Kennedy 通过准活性(quasi-living)阳离子聚合技术, 用氯化

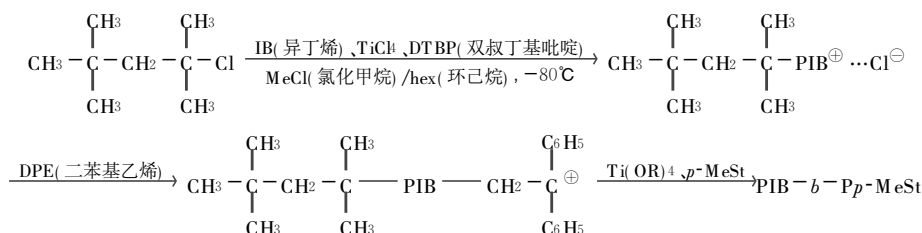
作者简介:张荣福 男, 江西省全南县人, 1973 年 7 月出生。1993 年毕业于赣南师范学院化学系, 1997 年 9 月考入中山大学高分子与材料科学系, 现师从于卢江副教授从事有关阳离子聚合与功能高分子的合成方面的研究。现已发表论文 2 篇;

^{*} 广东省自然科学基金资助项目、国家自然科学基金资助项目(29874040);

^{**} 联系人。

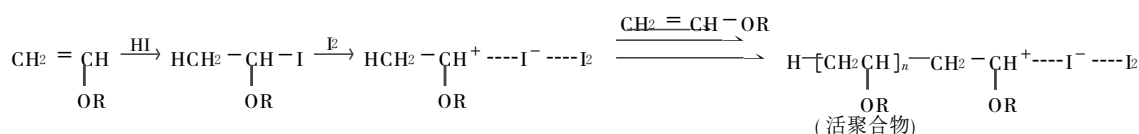
枯/四氯化钛引发体系,在 -50°C 下,合成了异丁烯/苯乙烯嵌段共聚物^[5]。所谓准活性聚合是指聚合在非常低的单体浓度下进行,从而抑制如上式所示的主要副反应——增长活性链向单体的链转移的发生,使活性中心碳阳离子的寿命大大增长,而表现出部分活性聚合的性质。这样在异丁烯的活性聚合体系中,加入第二单体苯乙烯被长寿命的异丁烯碳阳离子引发而制得相应的二元嵌段共聚物。随后,也是 Kennedy 研究小组首次实现异丁烯的活性阳离子聚合^[2]。在此基础上,异丁烯/苯乙烯二元嵌段共聚物的合成变得更为方便容易,如 Györ 等人^[6]后来用 5-叔丁基-1,3-二氯化枯/四氯化钛为引发体系,甲基环己烷为溶剂,双叔丁基吡啶作质子捕捉剂,在活性聚合条件下合成了这种二元嵌段共聚物。本方法的关键是使用了质子捕捉剂,消除体系中的质子引发活性种(微量杂质或活性中心脱 H^+ 产生)从而实现活性聚合。

Fodor 等人^[7]发展了一种新颖的合成纯聚(异丁烯-*b*-对-甲基苯乙烯)二元嵌段共聚物的方法,即在双叔丁基吡啶存在下,四氯化钛/氯化甲烷:甲基环己烷(或己烷)为 40:60(v:v)/ -80°C 体系下,使异丁烯(IB)聚合完成,然后通过 1,1-双苯乙烯封端,活性异丁烯链端转化相应的双苯烷基末端,并加入钛酸丁酯以减弱体系路易斯酸酸性,然后添加对-甲基苯乙烯,这样就合成了该二元嵌段共聚物,方程式如下:

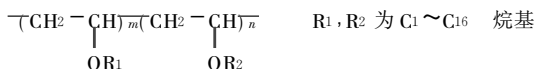


1.2 乙烯基醚类二元嵌段共聚物

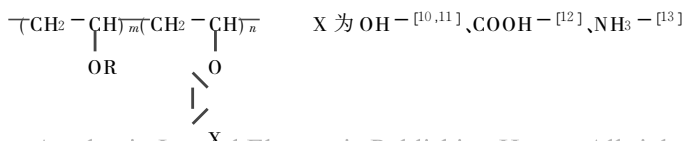
Higashimura 研究小组用 HI/I_2 引发体系,在 CH_2Cl_2 中, 0°C 以下,实现了乙烯基烷基醚类($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$)的活性聚合,它具有典型活性聚合的全部特征。其反应机理可表示如下:



首先 HI 与单体发生加成反应,定量地生成加成产物,但不发生聚合反应。当加入 I_2 时,聚合反应迅速进行。这时, $\text{C}-\text{I}$ 键被 I_2 活化,成为活性链,由于抗衡阴离子($\text{I}^- \cdots \text{I}_2$)具有适当亲核性,使碳阳离子稳定化而达到活性聚合。如二种不同的乙烯基单体进行顺序活性阳离子聚合,就得各种嵌段共聚物:^[8,9]



同时,他们还选择了一些带有侧基官能团的乙烯基醚类衍生物作为第二单体,合成了一系列带功能基的二元嵌段共聚物:

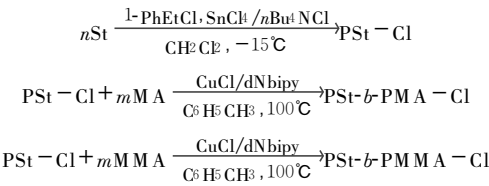


这类二元嵌段共聚物可有效地降低水的表面张力。

1 3 其它类型的二元嵌段共聚物

Kennedy 等人^[14,15]以异丁烯和甲基乙烯醚两种性质有很大差别的物质为单体聚合,合成了聚(异丁烯-*b*-甲基乙烯醚)二元嵌段共聚物。他们首先在 CH₃Cl/*n*-C₆H₁₄或 CH₂Cl₂/*n*-C₆H₁₄溶剂中,以 2-氯-2,4,4-三甲基正戊烷/四氯化钛为引发体系,并加入能使碳阳离子稳定化的 *n*Bu₄NCl,先聚合得到活的 PIB⁺,然后连续加入甲基乙烯醚单体,共聚得到上述共聚物。Higashimura 等^[16]以 CH₂Cl₂作溶剂,在-78℃的低温下以 HCl-乙烯基醚加合物/SnBr₄作引发体系,合成得到了分子量分布很窄的聚(α甲基苯乙烯-*b*-氯化乙烯基醚)二元嵌段共聚物。本法成功的关键在于选择了 Lewis 酸性适中的 SnBr₄作 Lewis 酸活化剂形成稳定的活性中心。

Simion Coca 和他的合作者^[17]成功地把活性阳离子法和活性自由基这两种方法结合起来,合成了 PSt-*b*-PMA-Cl 和 PSt-*b*-PMA-Cl 二元嵌段共聚物。在实验中,他们首先用活性阳离子聚合合成了以氯原子作端基的聚苯乙烯,然后以此作为大分子引发剂(Macroinitiator)引发活性自由基聚合合成了上述共聚物,其反应式如下:



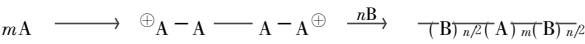
其它一些有关二元嵌段共聚物的研究成果如表 1。

表 1 一些有关二元嵌段共聚物的研究成果

共聚物类型	引发体系	文献
聚(<i>D,L</i> -丙交酯- <i>b</i> -乙烯基二醇)	SnCl ₄	[18]
聚(硅氧烷- <i>b</i> -乙烯基噻唑啉)	RLi/NaI	[19]
聚(甲基乙烯醚- <i>b</i> -异丁基乙烯醚)	HI/ <i>n</i> Bu ₄ NCl	[20]
聚(2-氯乙烯基乙烯醚- <i>b</i> -甲基乙烯醚)		
聚(甲基乙烯醚- <i>b</i> - <i>N</i> -咔唑)		
聚(β 蒎烯- <i>b</i> -苯乙烯)	乙烯醚-HCl 加成物/	[21, 22]
聚(β 蒎烯- <i>b</i> -对甲基苯乙烯)	TiCl ₃ (<i>O</i> <i>i</i> -Pr)/ <i>n</i> Bu ₄ NCl	

2 ABA 三元嵌段共聚物

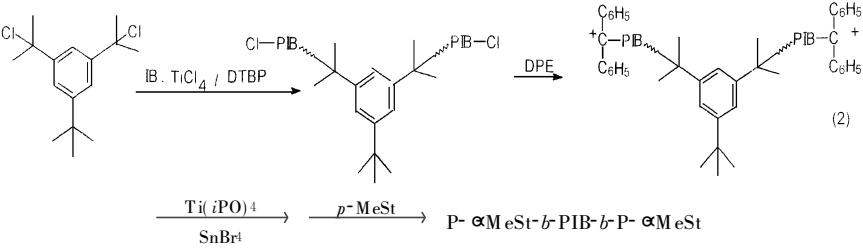
在顺序活性阳离子聚合合成嵌段共聚物时,若使用双官能团引发剂,即可获得 ABA 三元嵌段共聚物:



Kennedy 等人^[23]用单体顺序加入法合成了中间段为橡胶态的聚异丁烯,两端为玻璃态的聚苯乙烯热塑性弹性体聚(苯乙烯-*b*-异丁烯-*b*-苯乙烯)三元嵌段共聚物。为此,他们首先用叔醚-双枯基和三枯基甲氧引发剂、四氯化钛活化剂引发聚合得到分子量分布窄的聚异丁烯,然后加入苯乙烯和

双叔丁基吡啶形成活性链末段。后来,Storey 等人^[24]和 Gyor^[6]分别以双枯基氯化物/四氯化钛/吡啶或 5-叔丁基-1, 3-二氯化枯/四氯化钛/双叔丁基吡啶为引发体系也合成得到此聚合物。Katsuo 等人^[25]对该聚合物作为一种新的热塑性弹性体作了运用性研究,已商业化的热塑弹性体 SBS 分子键上含有不饱和的 C=C 双键,因此该二元嵌段共聚物的热稳定性、化学稳定性要比 SBS 好。

Li Dawei 等人^[26]合成了聚(α 甲基苯乙烯-*b*-异丁烯-*b*- α 甲基苯乙烯) 三元嵌段共聚物,其合成可表示如下:



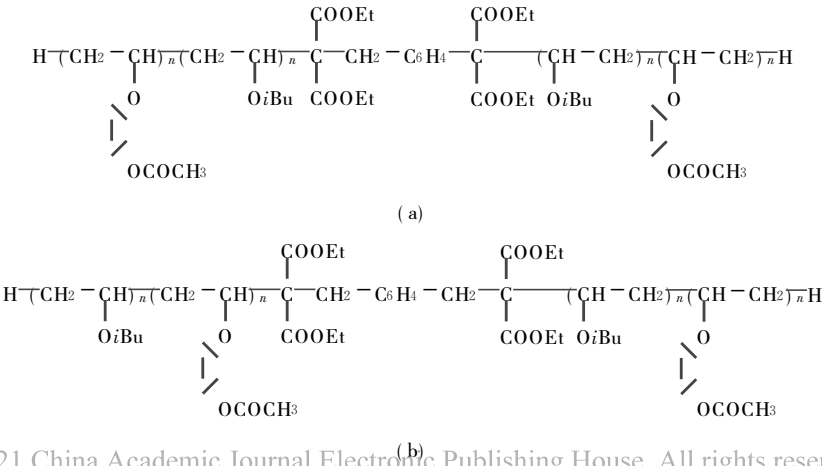
Tsunogae 等人^[27]以对-甲基苯乙烯和异丁烯为单体,在 2-氯-2, 4, 4-三甲基戊烷/四氯化钛作引发剂的情况下合成了聚(对-甲基苯乙烯-*b*-对-异丁基苯乙烯) 三元嵌段共聚物。

Kennedy 等人用四氯化钛引发体系合成了多种三嵌段共聚物,如下表。

表 2 Kennedy 等人合成的三嵌段共聚物

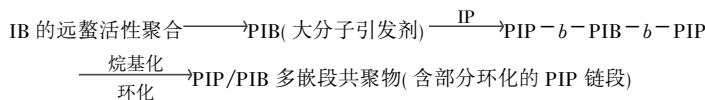
共聚物类型	引发体系	文献
Pp-MeSt- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -Pp-MeSt	二枯基甲醚/四氯化钛	[28, 29]
P(<i>p</i> - <i>tert</i> -BuSt)- <i>b</i> -PIB-P(<i>p</i> - <i>tert</i> -BuSt)		
P(<i>p</i> - <i>tert</i> -BuSt- <i>co</i> -In)- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -P(<i>p</i> - <i>tert</i> -BuSt)		
P(In- <i>co</i> - <i>p</i> -MeSt)- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -P(In- <i>co</i> - <i>p</i> -MeSt)	2-氯-2, 4, 4-三甲基戊烷/四氯化钛	[30, 31,
Pp-ClSt- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -Pp-ClSt		32, 33]
PIP- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PIP		
PIIn- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PIIn		
PIIn- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PIIn	甲基环己烷/四氯化钛	[34]

90 年代,Higashimura 等^[35]以 HI/ZnI₂ 为引发体系合成了如下式三元嵌段共聚物:



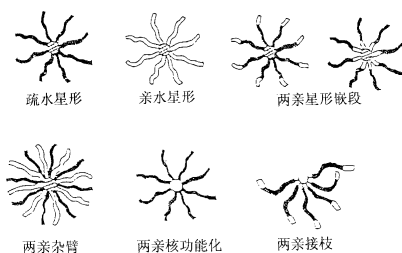
3 -(A-B)_n 多嵌段共聚物

关于这种类型共聚物的文献不多。据报道, Kennedy 等人^[32,36]在 90 年代初合成了聚异丁烯-(聚异丙烯/环化聚异丙烯⁺)多嵌段共聚物。在反应中,以聚异丁烯作为大分子引发剂(⁺PIB⁺),顺序加入单体异丙烯(IP)和经过环化过程,得到了上述共聚物。但前者以 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷/四氯化钛为引发体系,合成路线如下^[36]:



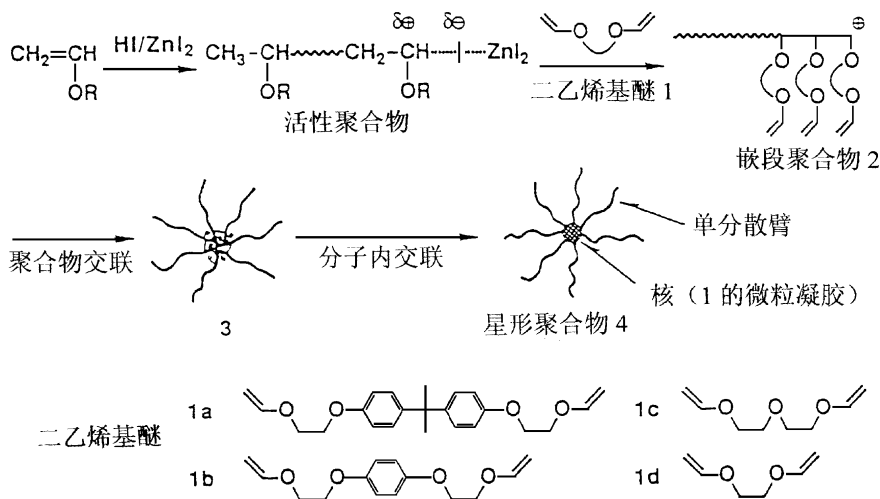
4 星形嵌段共聚物

Shokyoku Kanaoka 等人设计用 HI/ZnI₂ 为催化剂,通过活性阳离子聚合反应,合成一系列星形聚合物,如下图所示^[37]:

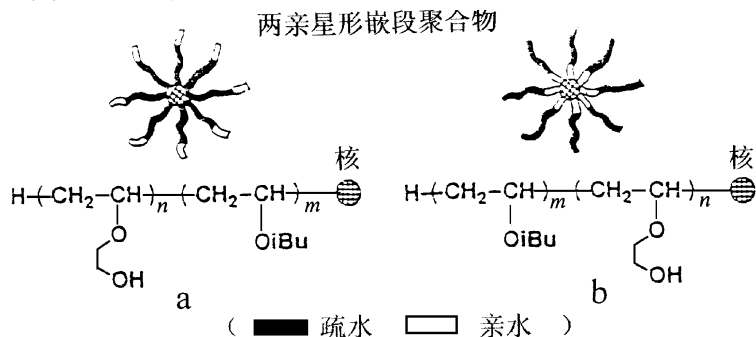


这些聚合物的重要特征不仅在于它们独特的空间形状,而且在于放置或包埋于特定或预先决定的分子的位置的官能团。另一个特征就是大部分这些多臂共聚物是两亲的,即包含疏水和亲水部分。因为它们的多分枝结构,星形共聚物比相应的相同分子量的线性聚合物在尺寸上更为紧密。事实上,许多活性阴离子聚合的实验和理论研究已经证明星形共聚物在尺寸和性能上都和相应的线性聚合物不一样^[38,39]。除此之外,高分枝结构和臂在核

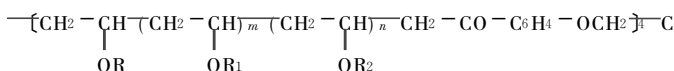
上放射性放置使聚合物的结构呈现球形。假如星形聚合物具有极性官能团,这种分子的紧密和球形结构可能导致官能团的更高堆积和因此产生不同于相应线性聚合物的新颖功能。星形聚合物可用活性阳离子聚合反应通过几种途径制备而得。其中一种典型的方法是在少量二乙烯基醚的存在下涉及线性聚合物的交联反应。这种方法特别适合于制备有许多臂的星形聚合物,具体反应方程式可表示如下^[40]:



之后,他们在以上基础上,以苯甲酸为客体(Guest),合成了几种含乙烯基醚双亲型星形共聚物。这些共聚物的结构如下^[41]:



据报道,95年他们^[42]又以 $\text{CH}_3\text{CHCl}/\text{ZnCl}_2$ 为引发剂,合成了含甲硅烷基烯醇在内的四臂星形共聚物,其结构式如下:



总之,关于活性阳离子法合成嵌段共聚物的方法、类型正在得到不断的研究。从目前的发展趋势看,合成方法不单纯是活性阳离子法本身,而是把它和活性阴离子法或活性自由基法结合起来,这样可能得到功能、用途更广泛的嵌段共聚物。

参考文献:

- [1] Higashimura T, Sawamoto M. Adv Polym Sci, 1984, 62: 49.
- [2] Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15: 317.
- [3] Sawamoto M. Prog Polym Sci, 1991, 16: 111.
- [4] Matyjaszewski. Cationic Polymerization: Mechanism, Synthesis, and Applications. Marcel Dekker, inc, 1996, 265.
- [5] Gyor M, Kennedy J P. J Macromol Sci Chem, 1984, A21(10): 1311.
- [6] Gyor M, Fodor Zs, et al. Polym Prepr, 1993, 34(2): 562.
- [7] Fodor Zs, Faust R. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1994, A31(12): 1985.
- [8] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1984, 17: 2228.
- [9] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1985, 18: 123.
- [10] Higashimura T, Ebara K, Aoshima S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27: 2937.
- [11] Minoda M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1987, 20: 2045.
- [12] Minoda M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1990, 23: 1897.
- [13] Kanaoka S, Minoda M, et al. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1990, 28: 1127.
- [14] Kennedy J P, et al. Macromolecules, 1992, 25(6): 1642.
- [15] Kennedy J P, Pernecker T. Polym Prepr, 1992, 33(1): 150.
- [16] Sawamoto M, et al. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1994, A31(8): 937.
- [17] Simion Coca, Matyjaszewski Krzysztof. Macromolecules, 1997, 30(90): 2808.
- [18] Deng X M, Xiong C D, et al. J Polym Sci Part C: Polym Lett, 1990, 28(13): 411.
- [19] Riffle L S, et al. Polym Prepr, 1988, 29(2): 93.
- [20] Osker Nuken, Saehoon Oh, Stefan Ingrish. Polym Prepr (Papers presented at the new orleans, Lovisana meeting), 1996, 37(1): 343.
- [21] Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1997, 30: 22.

- [22] Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M · *Macromolecules*, 1997, 30:27.
- [23] Kaszas K, et al · *J Polym Sci Polym Chem*, 1991, 29(30) :427.
- [24] Storey R F, Chisholm B J · *Macromolecules*, 1993, 26(25) :6727.
- [25] Katsuo, Koshimura, Hozumi Sato · *Polym Bull*, 1992, 29(6) 705.
- [26] Li Dawei, Faust R · *Macromolecules*, 1995, 28(14) :4893.
- [27] Tsunogae Y, Kennedy J P · *Polym Bull*, 1992, 27(6) :631.
- [28] Puskas J E, Kaszas G, et al · *J Polym Sci Polym Chem*, 1992, 30(1) :41.
- [29] Kennedy J P, Meguriya, Kesler · *J Macromolecules*, 1992, 24(25) :6572.
- [30] Tsunogae Y, Kennedy J P · *Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1993, A 30(4) :269.
- [31] Kennedy J P, Kurian J · *J Polym Sci Polym Chem*, 1990, 28(13) :3725.
- [32] Puskas J E, Kaszas G, Kennedy J P · *J Macromol Sci*, 1991, A 28(1) :65.
- [33] Kennedy J P, Sajeev Midha, Tsunogae Y · *Macromolecules*, 1993, 26(2) :429.
- [34] Kennedy J P, et al · *Polym Prepr*, 1991, 32(1) :310.
- [35] Fukui H, Sawamoto M, Higashimura T · *J Polym Sci Polym Chem*, 1993, 31(6) :1531.
- [36] Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P · *J Appl Polym Sci*, 1990, 39(1) :119.
- [37] Shokyoku Kanaoka · *Synthesis, Properties, and Functions of Multi-armed Polymers With Functional Groups by Living Cationic Polymerization* · 日本:京都大学, 1993.
- [38] Bauer B J, Fetters L J · *Rubber Chem Technol*, 1978, 54:406.
- [39] Bywater S · *Adv Polym Sci*, 1979, 30:90.
- [40] Shokyoku Kanaoka · *Macromolecules*, 1991, 24:2309.
- [41] Kanaoka S, Sawamoto M, Higashimura T · *Macromolecules*, 1991, 24:5741.
- [42] Fukui H, Sawamoto M, Higashimura T · *Macromolecules*, 1995, 28(11) :3756.

Development in Synthesis of Block Copolymer by Living Cationic Polymerization

ZHANG Rong-fu, LU Jiang

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhong Shan University, Guangzhou 510275, China*)

Abstract: One of the most important breakthroughs in cationic polymerization in 1980s is perhaps the discovery of living cationic polymerization. By now, the scope of living cationic polymerization in terms of initiating systems, monomers and synthetic applications has rapidly been expanded. In this review, we focus on the progress in synthesis of new block polymers and multi-block polymers by living cationic polymerization.

Key words: Living cationic polymerization; Block copolymers