

硫代-Iniferters 法活性自由基嵌段共聚合

罗丙红, 廖凯荣, 卢泽俭

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 自由基活性聚合近年来发展很快, 本文在概述了自由基活性聚合及其最新进展的基础上, 对硫代-Iniferters 法自由基活性聚合的机理、硫代-Iniferters 法大分子引发剂的合成以及这些大分子引发剂在嵌段共聚物的制备等方面进行了综述。

关键词: 活性聚合; 硫代-Iniferters 大分子引发剂; 自由基嵌段共聚合

前言

对于可利用的聚合物, 约 60% 目前是采用自由基聚合反应制备的。自由基聚合的主要优点是允许单体侧链上携带各种各样的官能团、可用于均聚和共聚的单体多、反应条件温和易控制、实现工业化容易等。然而, 自由基化学性质极活泼、极易相互反应而终止, 从而导致所得聚合物的分子量分布宽, 聚合物分子的形态及结构不易控制等问题。因此, 从 70 年代开始, 发展一种无终止或接近无终止的活性自由基聚合成了高分子研究领域中的一个重要方向。

到目前为止, 总体上可通过物理方法和化学方法来实现自由基活性聚合。物理方法主要是指利用非均相体系^[1~3], 通过物理机械的阻力作用, 实现自由基被“包埋”而稳定, 抑制了终止反应。化学方法则是应用于均相体系中, 通过链段自由基被可逆钝化或形成休眠种来实现。从 90 年代开始, 高分子化学家着重于研究通过化学方法来实现对自由基聚合的控制。目前, 已有 4 种途径可得到这种休眠种^[4~6], 一是某些稳定自由基, 如 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO)与增长自由基($P\cdot$)可逆终止反应; 二是非自由基种, 如 $i\text{-BuAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2/\text{TEMPO}(1:1)$ 与自由基($P\cdot$)的可逆终止反应; 三是再生转移聚合形成休眠种, 如二硫代氨基甲酸酯衍生物的聚合; 四是原子转移自由基聚合(ATRP), 如卤化亚铜 $\text{CuX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 为催化剂的原子转移自由基聚合^[7]。构成自由基活性聚合体系的休眠种的另一必要条件是含有弱键, 从而使再断裂产生自由基的活化能不致太高。通过半经验分子轨道函数计算可知, 只有当增长聚合物自由基的可逆终止剂的键分裂焓低于 147 kJ/mol 时, 才能保证可观的链增长速率。实验证明, 二-叔丁基-氮氧化物因比 TEMPO 具有较低的键分裂焓而成为一种更有效的可逆终止剂^[8]。由于聚合过程中终止反应仍然存在, 这种活性聚合只能称做“假”活性聚合。

目前, 活性自由基聚合已成为高分子研究领域中的一个热点, 并且进展很快。从最近的调查结果来看, 国内外有关活性自由基聚合的详细研究集中在过渡金属化合物为催化剂的原子转移自由基聚合(ATRP)体系和非金属的体系这两大领域。其中, ATRP 方法从 1995 年问世以来, 已逐渐被证明是高分子设计的一种重要工具。目前, 应用 ATRP 方法已合成了一系列具有接枝、嵌段、星型、梯度(无规-梯度)、超支化等结构的新型共聚物^[9~12]。国内在活性自由基聚合方面研究颇多的主要

作者简介: 罗丙红(1975—), 1998 年大学毕业后, 被直接推荐到中山大学化学化工学院高分子研究所攻读硕士学位。主要从事生物医用高分子的合成和改性等方面的研究工作。

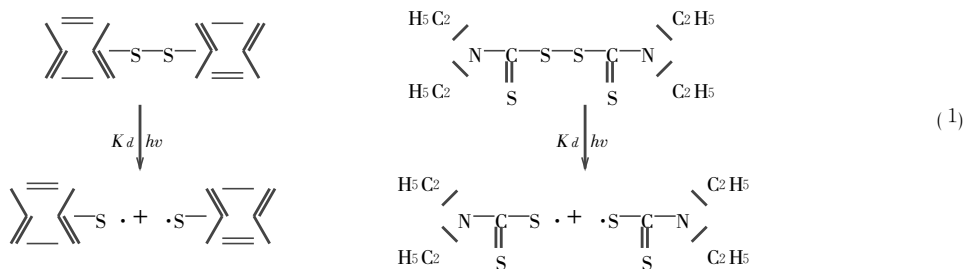
有应圣康等人,他们还首次将“活性”/受控的自由基聚合和阴离子活性聚合两种方法结合起来,从而获得了一种新的高分子设计方法^[13]。变价金属催化的活性自由基聚合也是近年来活性自由基聚合领域的热点之一^[14]。

活性聚合最直接的莫过于应用于制备嵌段共聚物,嵌段共聚合是实现大分子结构设计的重要手段之一。自由基活性嵌段共聚合因较其它聚合方法有许多独特的优点,而越来越受到重视。自由基活性聚合的研究及进展详述,国内外已均有大量文献报道^[15~19]。本文仅对硫代-Iniferters 法大分子引发剂的合成及应用于嵌段共聚合进行综述。

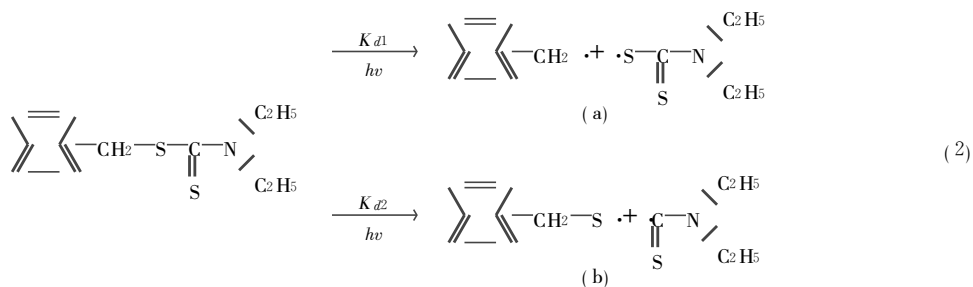
1 Iniferters 法自由基活性聚合的机理

Iniferters (initiator-transfer agent-terminator) 法首先由大隆津行^[20~22]提出,用于单功能化和双功能化的齐聚物和共聚物的自由基均相合成。Iniferters 主要为一些含有 S-S 或 S-C 弱键的化合物,如二硫化物、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯等。热分解或光分解可使 Iniferters 中的 S-S 或 S-C 弱键分解而得到两自由基,一自由基引发聚合,另一自由基终止聚合。二硫化物中 S-S 键热分解能为 263KJ/mol^[23],光分解所用的紫外-可见光波长为 254nm~366nm,所需具体的波长可通过紫外-可见吸收光谱来确定。通常,光分解较热分解在更低温度下发生而易于控制。

一般可通过下面两种途径得到活性自由基和终止自由基,一是对称性 Iniferters 的分解(见式 1):



二是非对称性 Iniferters 的分解(式 2), 根据不同的分解而得到不同的自由基。由途径 a, 通过键的断裂可产生苄基自由基 ($\text{PhCH}_2 \cdot$) 和另一个自由基 $\cdot \text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2$, 前者引发聚合, 后者终止聚合^[24]。



由途径 b 可得到 $\text{PhCH}_2\text{S}\cdot$ 和 $\cdot\text{C}(\text{S})\text{NEt}_2$ 自由基,而两自由基都不能进一步引发链的增长反应,从而阻止活性自由基聚合。

键的增长即加入的单体在末端基团之间的不断插入。而大分子末端基团的分解有两种可能,一

族二硫化物,如带有 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团。对此合理的解释为:因苯环上电子的离域作用,这些给电子基团能促进苯基含硫自由基的共振稳定性,从而有利于反应的进行。比较用于研究的 St、MMA 和 EA(丙烯酸乙酯)三种单体,EA 与二硫化物 Iniferters 的反应活性最大,St 反应活性最小,且单体反应活性大小比引发剂活性大小对所得大分子引发剂的分子量影响要大。

通过上面的研究可知,合成大分子引发剂的产量取决于单体的种类、温度、引发剂类型和浓度,且大分子引发剂的分子量和产量随反应时间和转化率增加。在反应初始,分子量与转化率不成线性关系,但总的大分子引发剂的分子量与时间成线性关系,反应初始,分子量和转化率不成线性关系是“准”活性聚合反应的标志。

合成的硫代-大分子引发剂经纯化后,可用于嵌段共聚物、活性接枝共聚物、星型共聚物等的合成。

3 嵌段共聚物的合成

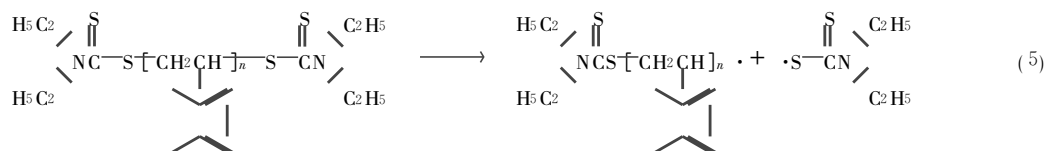
近年,关于活性自由基嵌段共聚合方面的文献报道日益增多^[18,34,35],而以硫代-大分子引发剂嵌段共聚合的研究最为活跃,主要包括以下几个方面。

3.1 用异丙基黄酸酯-二硫化物大分子引发剂引发嵌段共聚合

Niwa 等^[29]研究了末端基带有远整异丙基黄原酸酯的 PS 大分子引发剂(TXS_2)引发一系列单体共聚合。如用分子量从(1600~6000) g/mol 的 TXS_2 引发单体 MA 和 MMA 的均相聚合反应,可分别得到 $\text{PMA}-\text{PS}-\text{PMA}$ 和 $\text{PMMA}-\text{PS}-\text{PMMA}$ 嵌段共聚物;并且,MA 比 MMA 的反应速率大,但两共聚合物的 M_n 几乎都随转化率线性增加,即表现为活性聚合。共聚物的分子量、嵌段长度、化学组成可通过在恒定的大分子引发剂浓度下,改变聚合时间和转化率来控制。Niwa 等还研究了末端基为异丙基黄原酸酯 PMMA(TMX_4)大分子引发剂引发 St 反应生成 $\text{PMMA}-\text{PS}$ 嵌段共聚物;对 TMX_4 浓度的影响也进行了研究,结果表明,反应初始,转化率随 TMX_4 浓度的增加而急剧增加,但当 TMX_4 浓度达到(2.5~5.0) mmol/L,增长速率下降,这表明 TMX_4 在共聚合反应中,不仅充当了引发剂,还充当了终止剂的作用^[36]。

3.2 用四-乙基秋兰姆-二硫化物大分子引发剂引发嵌段共聚合

Otsu 等^[17,20,21]研究了四-乙基秋兰姆-二硫化物热引发合成的大分子引发剂用于嵌段共聚合。如两端都带有四-乙基秋兰姆-二硫化物的 PS 大分子引发剂在光或热作用下分解(见式 5),可用来引发除 St 以外的烯烃聚合,如用来光引发乙酸乙烯酯(VAc)聚合,可得到含乙酸乙烯酯达 80% 的 $\text{PVAc}-\text{PS}-\text{PVAc}$ 嵌段共聚物。



Van Kerckhoven 等^[37]用二硫代-胺基甲酸酯远整大分子引发剂引发合成的嵌段共聚物具有低分子量。如四-甲基-秋兰姆-二硫化物-PS 大分子引发剂可用于光引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EA)和丙烯酸(AA)等单体反应分别生成 $\text{PS}-\text{PMMA}$ 、 $\text{PS}-\text{PEA}$ 、 $\text{PS}-\text{PAA}$ 嵌段共聚物。

4 结束语

以上对硫代-Iniferters 法活性自由基嵌段共聚合进行了综述。对所研究的反应往往存在单体的转化率不高,合成的嵌段共聚物不纯,聚合反应中因有终止反应的存在而导致聚合物分子量分布宽等“偏差”,即所谓“准”活性聚合。以后对这类反应的机理和反应条件有待于进一步研究,从而可望达到在较低的温度下和较宽的单体范围内,采用多种聚合方法来实施自由基活性聚合,通过选择单体和设计大分子结构来合成结构独特新颖和性能优良的高分子材料。

参考文献:

- [1] Kabanov V A · J Polym Sci, Symposium, 1975, 50: 71.
- [2] 张慰盛 · 高分子通报, 1993, 1: 29~33.
- [3] Seymour R B, Stahl G A · J Macromolecule Sci Chem, 1981, A 15: 815.
- [4] 郭建华, 韩哲文, 吴平平 · 高分子通报, 1998, 3: 30~36.
- [5] Krzysztor M · Polym, Prep, 1996, 37, 1: 325~326.
- [6] DorDta G, Daniela M, Krzysator M · Macromol, 1994, 27(3): 638~644.
- [7] Wang J S, Krzyststtor M · Macromolecules, 1995, 28.
- [8] Peter M, Kazamier, et al · Macromolecules, 1995, 28: 1841~1846.
- [9] Wang J S, Matyjaszemwski K J · Am Chem SOC, 1995, 117(20): 5614.
- [10] Wang J S, Dorota G, Krzysztot M · Abs Pap Am Chem Soc, 1995, 210(2): 227~228.
- [11] Seong M J, Scott G G, Krzyjasztot M · Polym Prep, 1996, 37(2): 272~273.
- [12] 张士富, 罗宁, 应圣康 等 · 高分子学术论文报告会, 1999 年, 上海, a217.
- [13] 刘峰, 刘兵, 应圣康 等 · 高分子学术论文报告会, 1999 年, 上海, a213.
- [14] 刘燕飞, 万小龙, 庄圣康 等 · 高分子学术论文报告会, 1999 年, 上海, a221.
- [15] 孙玉凤, 杨万泰, 周亨近 等 · 北京化工大学学报, 1997, 24(2): 19.
- [16] 杨晓敏, 许守军, 丘坤元 · 高分子通报, 1996, 3: 166.
- [17] Yagie Y, Schnabel W · Prog Polym Sci, 1990, 15: 551.
- [18] 司, 董丽双, 丘坤元 · 高分子通报, 1997, 2: 82.
- [19] David S, Henry, et al · Plast Eng(N · Y), 1997, 40: 365~378.
- [20] Otsu T, Yoshida M · Macromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 127.
- [21] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T · Macromol Chem Rapid Commun, 1982, 3: 133.
- [22] Otsu T, Yoshida M, Kuriyama A · Polym Bull, 1982, 7: 45.
- [23] Kende I, Piockering T L, Tobolsky A V · J Am Chem Soc, 1965, 87: 5582.
- [24] Okawara S, Nakai T, Morishita K, et al · Kagyo Kagaku Zasshi, 1964, 67: 2108.
- [25] Otsu T, Matsumoto A, Yoshioka M · Ind J Technol, 1993, 31: 172.
- [26] Lambrinos P, Tradi M, Polton A, et al · Eur Polym J, 1990, 26: 1125.
- [27] Turner S R, Blevins R W · Macromolecules, 1990, 23: 1856.
- [28] Niwa M, Matsumoto T, Shimada Y, et al · Sci Eng Rev Doshisha Univ, 1986, 26: 219.
- [29] Niwa M, Matsumoto T, Lzumi H · J Macromol Sci, 1987, A 24: 567.
- [30] Endo K, Muratu K, Otatu T · Macromolecules, 1992, 25: 5554.
- [31] Doi T, Matsumoto A, Otsu T · Polym J Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 2241.
- [32] Opresnik M, Sebnik · Polymer Int, 1995, 36: 13.
- [33] Opresnik M, Koller J, Sebnik A · J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1996, A 33: 759.
- [34] Niwa M, Noma K · Sci Eng Rev Doshisha Univ, 1970, 11: 105.

[17] Wang S J, Long C F, Wang X Y, Qi Z N. J Appl Polym Sci, 1998, 69, 1557~1161.

[18] Ke Y C, Long C F, Qi Z N. J Appl Polym Sci, 1999, 71, 1139~1145.

Polymer/Clay Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach

SHU Zhong-jun

(Department of Fire Protection Engineering, Institute of China Fire Protection, Langfang 065000, China)

QI Zong-neng, WANG Fo-song

(State Key Lab of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of
Science, Beijing 100080, China)

Abstract: In this paper, the unique fire retardant properties of the Polymer/Clay nanocomposites are introduced briefly. Some uncertain problems of this new class of fire retardant materials to be researched in advance are outlined and all varieties of potential applications of these materials are prospected.

Key words: Polymer; Clay; Nanocomposite; Fire retardant

(上接第 48 页)

[35] 丘坤元. 石油化工, 1993, 22(6): 409.

[36] Niwa M, Sako Y, Shimizu M. J Macromol Sci Chem, 1984, A24: 1315.

[37] Van Kerckhoven C, Van den Broeck H, Smets G, et al. J Macromol Chem, 1991, 192: 101.

[38] Reghunadhan Nair C P, Clouet G. Macromolecules, 1990, 23: 1361.

[39] Reghunadhan Nair C P, Clouet G. Polymer, 1988, 29: 1909.

[40] Reghunadhan Nair C P, Richou M C, Clouet G. Macromol Chem, 1991, 192: 579.

[41] Yang X M, Qui K Y. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 513.

Living Free-radical Block Copolymerization Using Thio-iniferters

LUO Bing-hong, LIAO Kai-rong, LU Zhe-jian

(Institute of Polymer Science, Zhongshang University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: On the basis of concerning with living radical polymerization and its latest development, This article reviewed the mechanism of free radical living polymerization with thio-iniferters, synthesis of macroinitiators using thio-iniferters and their applications in preparation of block copolymers, such as PMA-PS-PMMA, PMMA-PS, PMMA-PS-PMMA, PVAc-PS-PVAc and multiblock copolymers etc.

Key words: Living polymerization; Thio-iniferters macroinitiators; Free-radical block copolymerization