

水介质中可控/活性自由基聚合的研究进展

彭 慧, 沈艳华, 柯 勇, 程时远^{*}
(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要:综述了均相水溶液体系和分散、悬浮、乳液及微乳液等非均相水溶液体系中的可控/活性自由基聚合的研究现状。对一些最常见的可控自由基聚合方法,如氮氧调控聚合、原子转移自由基聚合和可逆加成-断裂链转移聚合方法的聚合情况进行了详细的介绍。展望了水介质中可控/活性自由基聚合的发展方向及前景。

关键词:水溶液;可控/活性自由基聚合;氮氧调控;原子转移自由基聚合;可逆加成-断裂链转移

自从 1956 年 Szwarc 提出活性聚合概念以来,活性聚合得到迅速发展。活性聚合技术的发展为合成结构和组成可控的聚合物材料提供了可能性,使聚合物材料的应用面进一步扩大,成为 21 世纪材料科学发展的基础。表 1 为通过活性聚合方法制备的各种新型聚合物的特征。

表 1 可控/活性聚合技术制得的聚合物特征

组成	拓扑结构	官能团
均聚物	线形	侧端官能基团聚合物
周期共聚物	梳形/刷形	末端官能基团聚合物
嵌段共聚物	星形	远端聚合物
无规共聚物	梯状	特定点官能基团聚合物
梯度共聚物	环形	大单体
接枝共聚物	网状/交联结构 树枝状/超支化结构	多官能团聚合物

活性聚合方法主要有活性阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、配位聚合和基团转移聚合等。与其它类型聚合反应相比,自由基聚合有可聚合的单体多、反应条件温和和易控制、容易实现工业化生产等优点。但自由基聚合的本质(慢引发、快增长、易转移和速终止)使得实现活性自由基聚合非常困难,目前活性自由基聚合的研究已经取得了许多成果。由于自由基聚合的明显优越性,使活性自由基聚合技术的实现被公认为是活性聚合领域的一个里程碑。近年来,活性自由基聚合研究领域内颇具影响的体系和方法主要有引发-转移-终止剂(Iniferter)法、氮氧调控法(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)法和可逆加成-断裂链转移(RAFT)法。

尽管可控/活性自由基聚合已成功实现了有机本体和溶液聚合,但应用到水相中却有许多问

作者简介:彭慧(1972—),湖北省武汉市人,湖北大学化学与材料科学学院讲师,浙江大学高分子化学与物理专业博士生。主要从事乳液聚合和功能高分子等方面的研究。

^{*} 通讯联系人。

题。自由基调控剂与水的相溶性,自由基调控剂在不同相中的溶解性和分配情况,以及休眠种在水中的稳定性对聚合过程的控制均有很大影响,目前研究工作者几乎对所有的含水体系都进行了研究,包括均相水溶液体系和分散、悬浮、乳液及微乳液等非均相水溶液体系。本文将逐一进行介绍。

1 水溶液中的可控/活性自由基聚合

要实现均相水溶液体系中的可控/活性自由基聚合,要求自由基、单体、聚合物均可溶。很多水溶性单体在水溶液中的聚合已经实现,包括非离子型单体如丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸低聚乙二醇酯(OEGMA)、甲基丙烯酸-2-(*N*-吗啉代)乙酯(MEMA)、甲基丙烯酸-2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)和丙烯酸(AA);离子型单体如苯乙烯磺酸钠(NaSS)、甲基丙烯酸钠(NaMA)、乙烯基苯甲酸钠(NaVBA)等,其单体结构如图 1 所示。

用 TEMPO 作自由基调控剂,过硫酸钾或亚硫酸氢钠作引发剂,已实现了 NaSS 和 NaVBA 在水和乙二醇混合体系中的可控/活性自由基聚合^[1~4]。P(NaSS)均聚物产率很高,NaVBA 转化率较低(<30%)。采用 P(NaSS)和 NaVBA 共聚,可以得到水溶性的嵌段共聚物。无论是均聚物还是嵌段共聚物其分子量分布都很窄。然而,在酸性介质中,相同的反应条件下,酸式单体也不能进行聚合^[5],但水溶性的 Co(II)/吡啶配合物的运用实现了 AA 的水溶液中的可控聚合^[6]。

最近, Ladaviere 等人成功的实现了水溶液中 AA 的 RAFT^[7]。所用链转移剂结构如图 2 所示。但所得聚合物分子量很低($M_n \leq 3500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),且分子量分布宽($I_p \leq 1.9$)。

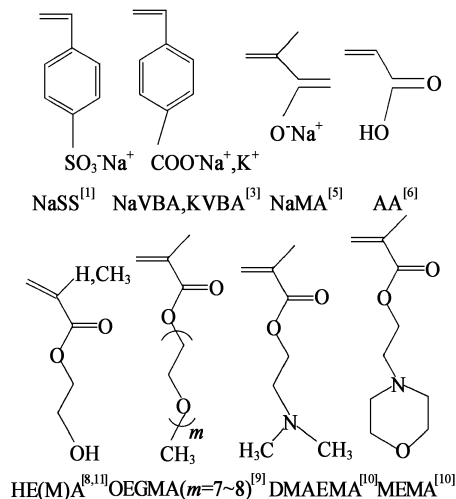


图 1 进行 NMP 和 ATRP 水溶液聚合的单体

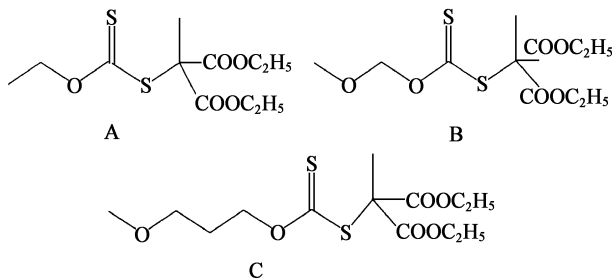


图 2 水溶液中 AA 聚合的 RAFT 试剂^[7]

水溶液中进行 ATRP 已经取得了重大的进展。第一个进行聚合的单体是 HEA^[8]。所得聚合物数均分子量 $M_n = 14700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布指数 $I_p = 1.34$ 。自此以后,图 1 中所有单体(除 NaSS 外的)在水溶液中的 ATRP 均已见报道,且 I_p 在 1.1~1.3^[9,10]。正确选择催化剂、引发剂以及反应条件(如 pH 值和温度)是成功进行 ATRP 的重要因素。

卤化铜/bpy(2,2'-二联吡啶)配合物是 ATRP 中广泛应用的催化剂。然而在水溶液体系中,相关

的副反应也随之发生,从而导致催化活性降低。例如,以酸性单体如 NaMA 或 NaVBA 的聚合为例,催化剂的破坏可从两个途径实现:一是 pH 很高时,单体作了过渡金属的配体;二是 pH 很低时,配体质子化。这两种情况都将导致催化活性降低。因此,可控聚合的成功实现必须要求合适的 pH 值。此外,催化剂还可能发生水解,如用来与金属配位的配体或卤素原子可能被 H_2O 取代。除了催化剂,引发剂端基或增长链端基也会发生副反应。常用于水溶液中 ATRP 的引发剂为氯代烷烃或溴代烷烃,当水存在时,这些卤原子会与水发生亲核取代,或消去卤化氢。因此要阻止这些副反应发生,选择较低的反应温度和合适的引发剂非常重要。

与图 1 中其它水溶性单体不同,HEMA 的均聚物不溶于水。最近 Robinson 等人成功实现了 HEMA 的 ATRP^[11];反应在甲醇与 H_2O (50/50) 的混合物中进行,用 CuX/bpy 作催化剂,20℃ 时,不到 1h,转化率高于 90%,而且分子量与预期值一致, $I_p = 1.2 \sim 1.5$ 。采用单体连续滴加法,OEGMA-HEMA 的嵌段共聚物也已获得。

2 水分散体系中的可控/活性自由基聚合

2.1 氮氧调控的聚合反应(NMP)

2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物(TEMPO)及其衍生物、以及最终形成的环状氮氧化合物(见图 3)已经被用作自由基调控剂应用于水醇分散聚合、悬浮聚合、种子乳液聚合、原位乳液聚合以及微乳液聚合中进行控制聚合反应。

2.1.1 沉淀聚合和分散聚合 分散聚合是介于均相聚合和多相聚合之间的聚合方法,所有试剂均能溶于反应介质,但聚合产物不溶。因此,随着聚合反应的进行,有沉淀产生。若没有任何稳定剂,则会有大量沉淀生成。若使用可溶性聚合物稳定剂,它将吸附在聚合产物表面上,有助于颗粒的形成,因立体效应而使产物稳定。这种体系的可控自由基聚合(CRP)至今只有一例报道^[12],控制剂为 TEMPO(N1)。改用各种不同比例的水和乙二醇混合物作溶剂,得到 TEMPO 封端的聚苯乙烯,实现了真正的分散聚合。其分子量分布窄, ($I_p < 1.3$), 且 M_n 在 $2800 \sim 7200 g \cdot mol^{-1}$ 。正如前面所言,不使用 PVP 稳定剂,则实现的是沉淀 CRP;若用,则发生分散聚合,产物粒径在 $0.73 \sim 150 \mu m$,使用 TEMPO 时所得产物的平均粒径和粒径分布均高于相同条件下常规自由基聚合体系。

2.1.2 悬浮聚合 NMP 用于悬浮聚合,最早见报道的是苯乙烯和丁二烯的共聚^[13]。用 BPO 作引发剂,当 TEMPO 存在时,所得的共聚物 I_p 为 1.36;若不用氮氧化合物, I_p 为 4.21。显然,前者分子量分布窄的多。最近,有两篇文章报道,其一是 TEMPO 调控苯乙烯的 CRP^[14],其二是苯乙烯与 BMA 或 AN 的共聚(BMA 与 AN 两单体目前还未能通过 NMP 实现可控聚合)^[15]。进行苯乙烯单体聚合时,可得到分子量接近理论值的均聚物,且 $I_p < 1.5$ 。在共聚反应中,分子量随单体转化率线形增大,但 I_p 也增大,且当 St 比例增大时可控性增强。AN 在水相中的分布对共聚物成分有影响,还可明显改变反应竞聚率。

2.1.3 乳液聚合 苯乙烯氮氧调控的 CRP 最先见报道的是“种子”乳液聚合体系^[16],选用这样一个体系是为了避免原位乳液聚合时复杂的成核过程。为此,聚苯乙烯种子乳胶的粒径设计为 $90 nm$,且粒径分布窄。在 TEMPO 自由基存在下,渗析了的乳胶粒子用苯乙烯溶胀进行聚合反应。TEM 结果表明聚合过程中没有次级成核和粒子的凝结现象出现。聚合产物的 M_n 随转化率增加但低于理论值,同时, I_p 从 1.41 增大到 1.54。有人认为低分子量以及明显的宽分布是由于苯乙烯的热自引发产生了新链的结果。

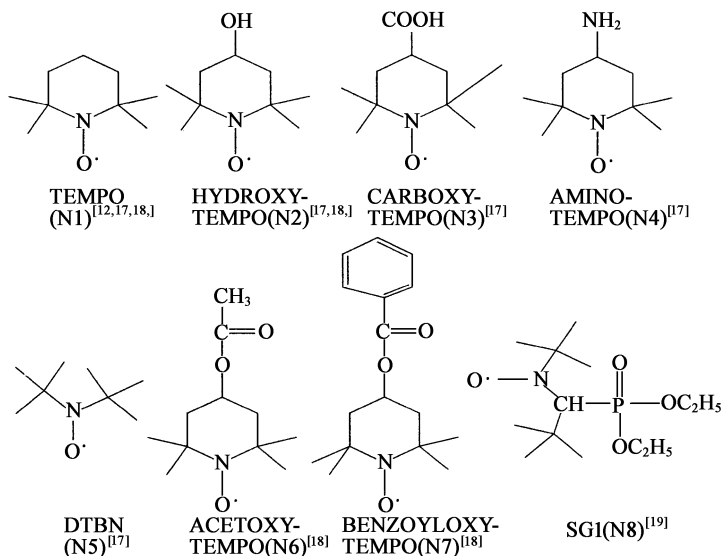


图 3 水分散体系的可控自由基聚合中用做调控剂的不同氮氧化物

虽然早期研究者已指出了原位乳液聚合反应的局限性,但 Marestin 等人仍对苯乙烯氮氧调控的 CRP 进行了研究^[17],用图 3 中 N1~N5 各种氮氧化合物进行实验,结果只有 N4 得到了满意的结果,其它几种,体系完全凝结之前,转化率都相当低。用 N4 可得到较好的结果原因在于 $-\text{NH}_2$ 的质子化能力(pH 在 4~8 之间),可通过静电效应提高乳胶的稳定性。Cao 等人对 TEMPO 类氮氧化合物的亲水效应进行了比较详尽的研究,采用氮氧化合物 N1、N2、N6 和 N7 进行苯乙烯的批量乳液聚合,只有 N6 实现了可控聚合^[18]。这是因为氮氧化合物 N6 的亲水性与疏水性较好的平衡,导致了水相和有机相的合理分布。

在 90℃ 下,用 N8 作调控剂,也能实现苯乙烯的原位乳液聚合^[19]。但诱导期很长,这是由于水溶性烷氧基胺的形成和成核阶段的存在。此体系中,聚合物分子量随转化率增加而增加,且为理论上的线性增长,但分布很宽(I_p 在 2.0 到 2.5 之间)常形成少量凝聚物,不如微乳液聚合稳定。因此充分认识可控自由基乳液聚合过程中的成核过程对于改善反应体系非常重要。

2.1.4 微乳液聚合 水分散介质中 NMP 的研究主要集中在微乳液聚合。这是因为,首先,与种子乳液聚合一样,可以跳过成核过程;其次,小单体液滴的大量成核具有极大的优越性;此外,反应体系只有两相,不存在作为反应载体的单体相,使得聚合过程中氮氧化合物处在最佳场所;最后,与乳液聚合相比,微乳液体系稳定性好。

如图 3 所示,Prodan 等人用 TEMPO (N1)^[20] 和 SG1 (N8)^[21] 做氮氧调控剂,进行苯乙烯的微乳液聚合,得到稳定的乳胶粒子,分子量可控且分布窄,分子量与理论值相近^[19~22],但分子量分布比相应的本体聚合宽,反应终止阶段,前者 I_p 达到 1.6 而后者为 1.3。相同条件下,微乳液聚合速率比相应本体聚合时稍慢,但影响动力学和分子量分布的参数与本体聚合时相同。

有人对这一体系进行了全面的研究,发现影响聚合速率和分子量控制的重要参数有多个,最重要的一个是 pH 值。用于引发聚合的氧化还原导致了酸性副产物的产生。当缓冲得当时,微乳液聚合分子量控制好,且与预计值相近,同时 I_p 随单体转化率下降。但在酸性条件下,聚合反应

不再遵循这个规律,聚合速率快,分子量比预计值大;另一个重要参数是单体与水的用量比,比值从 1/9 增加到 3/9,最终聚合物的 I_p 明显降低。这种现象可用氮氧自由基在有机相中的合理分布加以解释。

如大多数研究者提出的,将 CRP 应用于水分散系统,常常得到很宽的粒径分布。但是所得乳胶粒子不会凝结,相当稳定。Gnanou 小组和 Hawker 小组研究发现,除了苯乙烯外,丙烯酸类氮氧基化合物如 SG1,也用来控制丙烯酸酯的聚合^[23,24]。但到目前为止只有 Farcet 等人报道了微乳液中丙烯酸丁酯的 CRP^[25];聚合速率快,分子量控制好,分子量分布窄。在微乳液中进行苯乙烯和丙烯酸丁酯混合物的聚合反应,可制得结构清晰的梯度共聚物,分子量分布窄,且组分分布窄。两种情况下,均可得到稳定的乳胶粒子,但最后粒径再现性不好,且分布很宽。

2.2 原子转移自由基聚合反应(ATRP)

早期研究表明,一定量水存在下,用 Ni^[26]、Ru^[26,30]、Pd^[27,29]、Rh^[27]、Re^[28] 等的络合物作为催化剂能够进行 ATRP 聚合反应。在所有的催化体系中,Cu 络合物催化的非均相介质中的聚合研究最广泛。因此下面主要讨论 Cu 体系催化的 ATRP。类似有机相中的聚合,水分散系统中达到原子转移的双向平衡。起始为烷基卤和 Cu(Ⅰ)配合物的体系为正向 ATRP,而起始为常规自由基引发剂和 Cu(Ⅱ)配合物的体系为反向 ATRP。

2.2.1 正向 ATRP 为了在聚合过程中建立和保持原子转移平衡,必须使自由基活性种和休眠种均能溶于进行聚合反应的有机相中,否则聚合反应不会发生或不可控。配体的作用之一是调节金属络合物的分配行为。Qiu 等分别采用几种常见的配体进行(甲基)丙烯酸丁酯在水分散介质中的实验,结果见表 2^[31]。显然并非所有适用于本体或溶液 ATRP 的配体都能适用于水分散相。只有那些具有足够的疏水性(见图 4),能至少将部分活性种和休眠种引入到有机相,那些配体才适用。那些和铜卤化物形成水溶性络合物的配体,如 bpy,PMDETA 等都是无效的,因为它们无法在聚合物所建立原子转移平衡。

表 2 水分散介质中用于 BMA 的 ATRP 的各种配体

	配体	$T/^{\circ}\text{C}$	T/h	转化率/%	$M_{n,\text{th}}$	$M_{n,\text{sec}}$	I_p
1	bpy	70	3	100	28400	272000	3.27
2	dTbpy	50	2.2	80	22750	37610	1.45
3	dNbpy	70	4.2	96	27300	33230	1.25
4	dAbpy	70	1.8	88	25030	33980	1.25
5	dHDbpy	90	2.2	83	23680	27750	1.21
6	tNtpy	70	1.7	84	23890	37190	1.38
7	PMDETA	70	3.0	100	28400	380000	6.70
8	Me ₆ TREN	20	1.3	73	20800	928700	2.20
9	BPMOA	70	2.5	94	26700	48300	1.97
10	BPMODA	20	7.5	83	23610	36760	1.43

BMA/水=1.5ml/10ml, [BMA]₀: [EBiB]₀: [CuBr]₀: [配体]₀=200:1:1:2(for 1~5) or 200:1:1:1(for 6~10)

Qiu 等采用紫外-可见光谱对一些铜络合物,特别是 CuBr₂/dNbpy 和 CuBr/dNbpy 在单体和水之间的分布情况进行了详细的研究^[32,33]。结果表明,即使是疏水性很强的配体如 dNbpy, Cu(Ⅰ)价和 Cu(Ⅱ)价态的络合物也不能完全控制在有机相中,必有一定量的络合物会从有机相进入水相。这

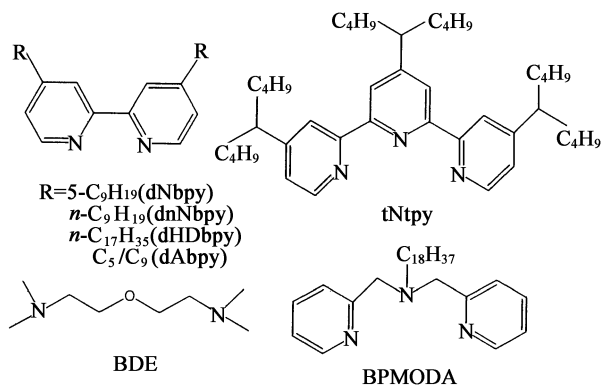


图 4 水分散介质中成功用于 ATRP 的配体

些研究是在无表面活性剂的情况下进行的,不能完全代表金属配合物的分布情况,表面活性剂的存在可以提高金属配合物在有机相中的分布,降低金属配合物在两相中的扩散速率,这样都可能使得有机相中只存在少量的休眠种时,聚合反应显示“活性”特征,因此表面活性剂也是聚合反应应该考虑的一个重要因素。

正向 ATRP 通常得到平均粒径大于微米的粒子^[34]。从胶体角度来看,大粒径常导致不稳定的分散聚合,因此,为防止凝聚,体系中需加入定量的稳定剂。而要提高胶体的稳定性,需实施微乳液聚合。70℃下,用 EBIB 作引发剂,进行 *n*-BMA 的聚合反应,不用超声,乳胶粒径为 1.5 μm,若使用超声和稳定剂,乳胶粒径降到 300 nm,所得乳胶粒子相当稳定^[35]。

首例胶束条件下铜催化 MMA 的 ATRP 于 1998 年报道^[36],目前水分散体系中正向 ATRP 已成功应用于 AA、MA 和 St 的均聚反应。然而,嵌段共聚物的合成却较本体和溶液体系困难的多,原因有两个:其一,水分散系统中很难得到端基官能化的高分子量聚合物;其二,增长自由基与不同链段部分之间的交联反应及不同单体所需的休眠种浓度不同,它可能因物理原因导致卤原子交换不充分。鉴于此,目前在水分散体系中直接合成嵌段共聚物对于 ATRP 仍是一个挑战。但是,用本体聚合制得的聚丙烯酸做引发剂,引发水分散系统中苯乙烯,已获得了结构清晰的嵌段共聚物^[37]。

2.2.2 反向 ATRP 反向 ATRP 成功聚合的基本要求与正向 ATRP 相同。但其引发剂可使用常规乳液聚合的水溶性引发剂;采用 Cu(II)代替了 Cu(I)的使用,使起使操作容易,因此与正向 ATRP 相比,更易于成功。其中用 CuBr₂/dNbpy 作去活化剂,Brij98(聚氧乙烯油酰醚)作表面活性剂的 *n*-BMA 的聚合研究最为广泛。

Qiu 等分别用过硫酸盐和偶氮类引发剂进行 *n*-BMA 的反相 ATRP^[32,38],发现尽管分子量随转化率线性增加,且分子量分布窄,但引发效率常低于 50%,这主要是因为水相中自由基去活化剂的量不够,使水相中存在不可逆的自由基终止反应造成的。

反向 ATRP,最后所得乳胶粒子很稳定。粒径在 150~300 nm,且随引发剂浓度、Cu 配合物浓度、表面活性剂浓度和温度改变而变。反向 ATRP 所得乳胶粒径与经典乳液聚合和微乳液聚合相似,但反应动力学却不同。其中,聚合速率与粒径无很大关系,完全由原子转移平衡所控。

n-BMA 的反相 ATRP 也实现了微乳液聚合^[35]。尽管使用的配体 dNbpy 疏水性很强,要使因超声生成的细小单液滴稳定,还需使用疏水剂如十六烷。用油性引发剂如 AIBN 和水溶性引发剂如 V-50 都可生成非常稳定的乳胶(~300 nm)。用 V-50 比 AIBN 作引发剂对分子量控制好,用

AIBN 引发的微乳液聚合比本体聚合慢。

2.3 可逆加成—断裂链转移(RAFT)

2.3.1 用聚甲基丙烯酸酯大单体作转移剂的 CRP 采用通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Z})\text{CH}_2\text{P}$ (其中 P 为聚合离去基团, Z 为活泼基团)的大单体作为链转移剂来控制甲基丙烯酸酯的乳液聚合^[39,40]。聚合反应第一步是在催化链转移剂如烷基 Co(Ⅲ)配合物存在下,通过乳液聚合,合成聚甲基丙烯酸酯大单体乳胶。可制得的大单体有 PMMA、P(*tert*-BMA)及 PPMA,所得大单体分子量在 1000 到 15000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p=1.6\sim 2.0$ 。第二步缓慢加入新的甲基丙烯酸酯单体,通过加成断链机理,与大单体发生可逆转移反应,若所加单体与第一步反应相同,则导致链增长;若不同,则生成嵌段共聚物。分子量随单体转化率线性增加,且与理论值接近,同时, I_p 下降到 1.4~1.5。但有关乳胶胶体性质还未见报道。这种方法第二步还没有加过苯乙烯类或丙烯酸类单体,因为即使在较高温度下,它们与大单体的共聚能力也很低,而且转化率较低。

2.3.2 用二硫代碳酸酯(黄原酸酯)作转移剂的 CRP 在所有用做 RAFT 转移剂的二硫化化合物中,二硫代碳酸酯(或黄原酸酯)的转移常数相当小。几种黄原酸酯已被用于乳液聚合。例如 X1(表 3)已被用于苯乙烯和 *n*-BA 的均相乳液聚合^[41],黄原酸酯转移剂的加入既不影响动力学,也不影响粒径。St 与 *n*-BA 的聚合最后的 M_n 都与预计值相符,P(*n*-BA)比 PSt 分子量分布窄。用黄原酸酯 X2 和 X3 分别进行相同条件的实验。分子量控制好,但 MMD 宽($I_p\approx 2.0$)。

二硫代碳酸酯 X2 可用做 *n*-BA^[42]和 St^[43]批量乳液聚合的可逆转移剂,且已形成的乳胶粒进一步用做第二阶段嵌段增长的种子。在批量聚合过程中,黄原酸酯的存在强烈影响聚合,所有的反应均有几分钟的停止,这种滞后现象并不是 RAFT 应用于乳液聚合的独有特征,在用经典链转移剂的乳液聚合中也存在。在 *n*-BA 的批量均聚过程中,因为转移剂的转移常数低(为 1.5),消耗相当慢,这种影响在聚合反应很长时间内都存在。

P(*n*-BA)乳胶稳定,粒径在 38~58nm,可以用作第二阶段 St 乳液聚合的种子,反应半批量或批量聚合均可。当第二阶段为批量聚合时,聚合速率不受种子中休眠链浓度的影响。

表 3 水分散体系中用做转移剂的通式为 $\text{Z}-\text{C}(=\text{S})\text{S}-\text{R}$ 的双硫化合物

活性基团 Z	离去基团 R	双硫化合物	文献
C ₂ H ₅ O—	—CH(CH ₃)—C(=O)OC ₂ H ₅	X1	[41]
C ₂ H ₅ O—	—CH(CH ₃)—C ₆ H ₅	X2	[42, 43]
C ₂ H ₅ O—	—CH ₂ —C ₆ H ₅	X3	[45]
C ₆ H ₅ —	—C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₅	R1	[44~47]
C ₆ H ₅ —	—CH(CH ₃)—C ₆ H ₅	R2	[45]
C ₆ H ₅ —	—CH ₂ —C ₆ H ₅	R3	[45]
CH ₃ —	—CH ₂ —C ₆ H ₅	R4	[45]
C ₆ H ₅ —	—CH ₂ —COOH	R5	[48, 49]
C ₆ H ₅ —	—C(CH ₃) ₂ —C(=O)NH ₂	R6	[48]
C ₆ H ₅ —	—C(CH ₃) ₂ —C(=O)OC ₂ H ₅	R7	[46, 47]
C ₆ H ₅ —	—C(CH ₃) ₂ —CN	R8	[47]
C ₆ H ₅ —	—C(CH ₃)(CN)—CH ₂ CH ₂ —C(=O)O— poly(ethylene-co-butylene)	R9	[47]

2.3.3 用双硫酯作转移剂的 CRP 在 St、AA 和 MA 单体的聚合过程中,双硫酯比双硫碳酸酯的转移常数大。双硫酯 R1 是最先见报道的用于 *n*-BMA 乳液聚合的有效转移剂^[44]。 $M_n=57700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (理论 $M_n=57700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $I_p=1.22$ 。不久,同一研究组又报道了四种 RAFT 试剂(R1~R4,除了上述两种黄原酸酯)运用于 St、MMA 的乳液聚合和嵌段共聚物的制备^[45]。对于苯乙烯用 R3 和 R4 得到了最好的结果,分子量控制性好, $I_p<1.4$,MMD,比用 X2 和 X3 时都窄。用 R1 时,聚合早期有滞后现象发生,且最终 I_p 很大(7.09)。R1 在 MMA 的乳液聚合过程中控制效果很好,转化率为 85%, $I_p=1.54$ 。为消除滞后现象,反应条件与 St 的聚合稍有不同。关于乳胶的胶体性质还未见报道。

Monteriro 及其合作者将 RAFT 试剂 R1 和 R7 用在了种子乳液聚合中^[46],R1 与 R7 相似,其转移常数相同,链端都是二硫代苯基,两者聚合速率无差异。因为它们离去基不同,在水分散系统中表现也不同。R7 中自由基 2-(乙氧基羰基)-异丙基应比 R1 中异丙苯基水溶性大得多,一旦形成,则进入水相的可能性更大,这个趋势将影响聚合动力学,直到 PAFT 试剂全部转化。

接下来,de Brouwer 等人报道了批量微乳液聚合法以及各种双硫酯如 R1、R7、R8 和聚合型的 RAFT 试剂(R9 和二硫代苯基封端的 PMMA)^[47],制备了 P(EHMA),P(MMA),P(*i*-BMA),P(*n*-BMA) 和 PSt 等各种聚合物,分子量得到了控制, M_n 均与理论值相符,且 I_p 一般低于 1.2,决不高于 1.4。P(EHEM)-*b*-PSt,P(EHEM)-*b*-P(MMA),以及 P(EHEM)-*b*-P(MMA-*c*-MA)嵌段共聚物都已合成。

结构不同于 Rizzardo 研究组设计的双硫酯被 Claverie 等人使用在批量乳液聚合中^[48,49]。在苯乙烯乳液聚合过程中,商业可得的 R5 并不是有效的 RAFT 试剂。在酸性情况下,由于水溶性差,其效率很低,而且乳胶粒大量凝结。95℃,水相中,R5 与水溶性偶氮引发剂 V-50 反应 2~8h,可制得新的更有效的 RAFT 试剂。

在三乙基胺存在的条件下,脒基水解为酰胺,生成 R6,将之运用于 St 的批量乳液聚合,此 RAFT 试剂实现了可控聚合, M_n 随转化率线形增加,且与理论值相符,最后 $I_p=1.5\sim 2.0$ 。然而若用其它单体如 MMA、VA,控制却成了问题。同一体系,也制得了 St, *n*-BA 和 AA 的三嵌段共聚物,但聚合速率很慢,且最终聚合物 I_p 很大(2.42)^[48]。

3 结论

本文讨论了有水存在时的几种可控/活性自由基聚合体系,包括均相水溶液聚合和多相聚合。目前水介质中的可控/活性聚合还远不如有机均相聚合理想,其控制机理相当复杂,成核过程及动力学的研究也很不完善,要达到良好的控制效果需考虑诸多因素。但是这一领域的研究很有意义,而且进展很快。要使水相中的聚合达到与有机介质中同样的控制水平,还有很多工作要做,但将来一定会成功。

参考文献:

- [1] Keoshkerian B, Georges M K, boils-Boissier D. *Macromolecules*, 1995, 28, 6381.
- [2] Gabaston L I, Armes S P, Jackson R A. *ACS Polym Prepr*, 1997, 38(1), 719.
- [3] Bouix M, Gouzi J, Charleux B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19, 209.
- [4] Nowakowska M, Zapotoczny S, Karczewicz A. *Macromolecules*, 2000, 33, 7345.
- [5] Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, et al. *Jam Chem Soc*, 1999, 121, 3904.
- [6] Basickes L, Parks G F, Wayland B B. *ACS Polym Prepr*, 2000, 41(2), 1886.

- [7] Ladaviere C, Dorr N, Claverie J. *Macromolecule*, 2001, 34, 5370.
- [8] Coca S, Jasieczek C B, Beers K, et al. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1998, 36, 1417.
- [9] Wang X S, Lascelles S F, Jackson R A, et al. *Chem Commun*, 1999, 1817.
- [10] Zeng F, Shen Y, Zhu S, et al. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2000, 38, 3821.
- [11] Robinson K L, Khan M A, de Paz Banez M V, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 3155.
- [12] Gabaston L I, Jackson R A, Armes S P. *Macromolecules*, 1998, 31, 2883.
- [13] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. *Macromolecules*, 1993, 26, 2987.
- [14] Schmidt-Naake G, Drache M, Taube C. *Angew Macromol Chem*, 1999, 265, 62.
- [15] Taube C, Schmidt-Naake G. *Macromol Mater Engng*, 2000, 279, 26.
- [16] Bon S A F, Bosveld M, Klumperman B, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 324.
- [17] Marestin C, Noel C, Guyot A, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 4041.
- [18] Cao J, He J, Li C, et al. *Polym J*, 2001, 33, 75.
- [19] Lansalot M, Farcet C, Charleux B, et al. *ACS Symposium Series*, 768. Washington DC: American Chemical Society, 2000, 138.
- [20] Prodpan T, Dimonis V L, Sudol E D, et al. *Polym Marer Sci Engng*, 1999, 80, 534.
- [21] Prodpan T, Dimonis V L, Sudol E D, et al. *Macromol Symp*, 2000, 155, 1.
- [22] Lansalot M, Charleux B, Vairon J P, et al. *Polym Prepr*, 1999, 40(2), 317.
- [23] Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 3904.
- [24] Ronoit S, Gnanou Y. *ACS Symp Ser*, 2000, 768, 334.
- [25] Benoit D, Grimaldi S, Robin S, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 122, 5929.
- [26] Granel C, Dubois P, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 8576.
- [27] Granel C, Moineau G, Lecomte P, et al. *ACS Polym Prepr*, 1997, 38(1), 450.
- [28] Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32, 2420.
- [29] Lecomte P, Drapier I, Dubois P, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 7631.
- [30] Nishikawa T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32, 2204.
- [31] Qiu J, Shipp D, Gaynor S G, et al. *ACS Polym Prepr*, 1999, 40(2), 418.
- [32] Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 7310.
- [33] Qiu J. Thesis, Carnegie Millon University, Pittsburgh, 2000.
- [34] Jousser S, Qiu J, Matyjaszewski K, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 6641.
- [35] Matyjaszewski K, Qiu J, Tsarevsky N, et al. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 2000, 38, 4724.
- [36] Makino T, Tokunaga E, Hogen-Esch T E. *ACS Polym Prepr*, 1998, 39(1), 288.
- [37] Matyjaszewski K, Shipp D A, Qiu J, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 2296.
- [38] Qiu J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32, 2872.
- [39] Krstina J, Moad G, Rizzardo E, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 5381.
- [40] Krstina J, Moad C L, Moad G, et al. *Macromol Symp*, 1996, 111, 13.
- [41] Charmot D, Corpart P, Adam H, et al. *Macromol Symp*, 2000, 150, 23.
- [42] Monteiro M J, Sjoberg M, Van Der Vlist J, et al. *Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38, 4206.
- [43] Monteiro M J, de Barbeyrac J. *Macromolecules*, 2001, 34, 4416.
- [44] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 5559.
- [45] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. *Polym Int*, 2000, 49, 993~10001.
- [46] Monteiro M J, Hodgson M, De Brouwer H. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38, 3864.
- [47] De Brouwer H, Tsavalas J G, Schork F J, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 9239.
- [48] Kanagasabapathy S, Claverie J, Uzulina I. *ACS Polym Prepr*, 1999, 40(2), 1080.
- [49] Uzulina I, Kanagasabapathy S, Claverie J. *Macromol Symp*, 2000, 150, 33.

The Development of Controlled/living Radical Polymerization in Aqueous Media

PENG Hui, SHEN Yan-hua, KE Yong, CHENG Shi-yuan

(School of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Controlled/living radical polymerizations carried out in the presence of water have been examined. These aqueous systems include both the homogeneous and the various heterogeneous, namely dispersion, suspension, emulsion and miniemulsion. Among them, the most common methods allowing control of the radical polymerization, such as nitroxide-mediated polymerization, atom transfer radical polymerization and reversible addition-fragmentation transfer, are presented in detail. Good prospects for controlled/living radical polymerization in aqueous media are also shown.

Key words: Aqueous solution; Controlled/living radical polymerization; Nitroxide; Atom transfer radical polymerization; Reversible addition-fragmentation transfer

(上接第 24 页)

The Recent Development of Polyglycolide and its Copolymers

CHEN Li¹, DU Xi-guang¹, ZHAO Bao-zhong¹, JING Xia-bin², CHEN Xue-si^{2*}

(1. Chemistry Department, Northeast Normal University, Changchun 130021, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: This review focuses on the recent studies and development of the preparations of polyglycolide (PGA) and ester-ester and ester-ether copolymers, of the biodegradability, the biocompatibility and the mechanical properties of the bio-polymers. The medical applications of those biodegradable materials and prospects of polyglycolide are also discussed.

Key words: Polyglycolic acid; Glycolide copolymers; Ring opening polymerization; Biodegradable polymer; Medical application