

用引发转移终止剂制备嵌段和接枝共聚物

陈欢, 王国建*

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:介绍了引发转移终止剂(Iniferter)的概念及其引发“活性”自由基聚合的原理。综述了Iniferter在制备ABA型三嵌段共聚物和接枝共聚物中的应用和发展。

关键词:引发转移终止剂;活性自由基聚合;ABA型三嵌段共聚物;接枝共聚物

自由基聚合是制备乙烯基聚合物最有效的方法之一。目前使用的乙烯基聚合物中70%以上是通过自由基聚合得到的。自由基聚合有许多优点,如适用单体多、聚合条件温和、聚合工艺简单等。但自由基聚合也有它自身的缺点,如聚合过程中存在链终止和链转移等基元反应,因此产物的分子量、分子量分布和链结构不可控制,直接影响聚合物的物理和力学性能。因此,实现自由基的活性聚合成为高分子化学家们孜孜不倦努力的方向。

自1956年Szwarc发现阴离子活性聚合后^[1],活性自由基聚合的研究一直是近20年来高分子化学领域的一个关注热点。到目前为止,已发展了多种基于增长链自由基与钝化休眠种之间可逆平衡的活性自由基聚合技术。其中比较成熟的方法主要有引发转移终止剂(Iniferter)法^[2],稳定自由基(SFRP)法^[3]和原子转移自由基聚合(ATRP)法^[4]等。这几种活性自由基聚合方法各有特点,其中Iniferter法是最早实现活性自由基聚合的技术。

Iniferter(initiator-transfer agent-terminator)即引发转移终止剂,是1982年由日本大阪市立大学Otsu教授首先提出的^[2]。用Iniferter引发乙烯基单体如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯等进行聚合,单体转化率与反应时间遵循一级动力学关系,产物的数均分子量 M_n 随转化率线性增加,因此是一类活性自由基聚合反应。

与其他活性自由基聚合方法相比,Iniferter法对聚合过程的控制尚不是很好,所得产物的分子量与理论值偏差较大,分子量分布较宽。但它的显著的优点是可聚合单体比其他方法要多,能方便地制备嵌段和接枝共聚物。许多结构新颖的Iniferter已经被合成并用于制备端基功能化聚合物、遥爪聚合物、大分子单体、嵌段和接枝共聚物等^[5,6]。

1 Iniferter的类型及其引发活性自由基聚合的原理

Iniferter是指在自由基聚合过程中能同时起到引发、转移和终止作用的一类化合物。一般可分为热分解和光分解两种类型。文献中对热分解Iniferter研究的报道比较少,除了三苯甲基偶氮苯(PAT)和四乙基秋兰姆(TD)分别依靠偶氮键和S-S键分解产生自由基外,其余的均是含C-C键的对称六取代乙烷类化合物。其中,又以1,2-取代的四苯基乙烷衍生物居多,其通式如图1所示,包括四苯基丁二腈(TPSN),四(对-甲氧基)苯基丁二腈(TMPSN),五苯基乙烷(PPE),1,1,2,2-四苯

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(201033);

作者简介:陈欢(1978~),女,江苏南通人,同济大学硕士研究生;

* 通讯联系人。

基-1,2-二苯氧基乙烷(TPPE)和 1,1,2,2-四苯基-1,2-二(三甲基硅氧基)乙烷(TPSE)等^[8~12]。

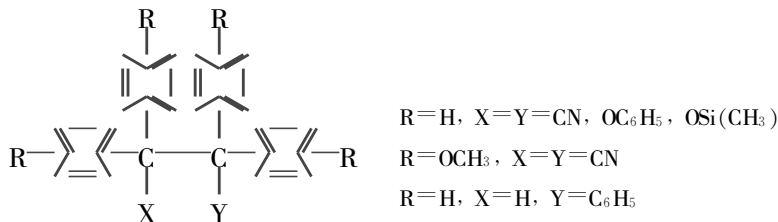


图 1 1,2-二取代四苯基乙烷衍生物的通式

研究发现,这些对称的 C—C 键热分解 Iniferter 主要可引发极性单体 MMA 的活性聚合。所得的 PMMA 可以作为大分子引发剂引发第二单体苯乙烯聚合,制备 PMMA-*b*-PS_t 共聚物^[10]。但对于非极性单体 St 来说,C—C 键热分解 Iniferter 虽能引发聚合,但它们的作用与传统自由基聚合引发剂类似,没有活性聚合的特征^[12,13]。研究结果认为,这是由于当 1,2-二取代的四苯基乙烷衍生物引发 St 聚合时,得到的聚合物 ω 端为五取代的 C—C 键,键能比较高,受热时不能再分解,因此得到的是无活性的聚合物;而在引发 MMA 聚合时得到的聚合物,其 ω 端为六取代的 C—C 键,键能较低,受热时仍能可逆分解,因此表现出活性自由基聚合的特征。

光分解 Iniferter 主要是指含有二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)基团的化合物。相对来讲,它的种类比较多,文献中报道的有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC)、双(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XDC)、*N*-乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BEDC)、双(*N*-乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XEDC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基异丁酸乙酯(MMADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基丙酸乙酯(MADC)和 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸(4-乙烯基)苄酯(VBDC)等。这些光分解型 Iniferter 多用来引发乙烯类单体活性聚合,制备端基功能化聚合物以及嵌段、接枝共聚物^[5~8]。可引发单体品种多是光分解 Iniferter 的一大优点,尤其是能实现醋酸乙烯酯和异戊二烯等单体的活性聚合,这是目前采用其它活性自由基聚合方法都难以实现的。

Otsu 等对 Iniferter 引发的活性自由基聚合机理进行了研究,提出了均相体系中“活性”自由基聚合的模型^[14]:

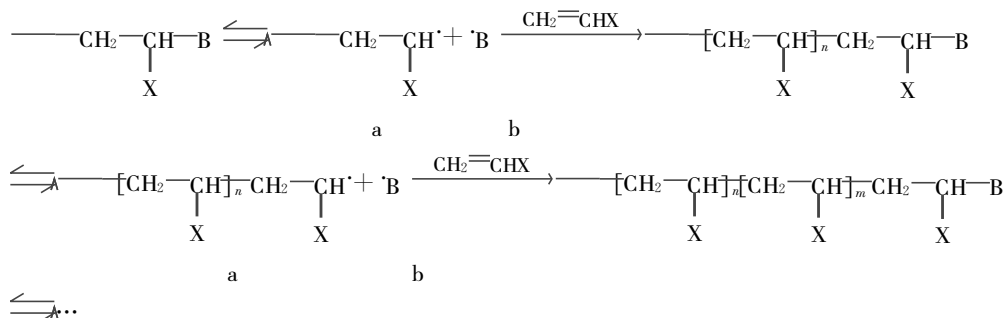


图 2 Iniferter 引发活性自由基聚合的原理示意图

增长链中的 C—B 键是 Iniferter 的特征键,它断裂形成反应性的自由基 a 和惰性的自由基 b,其中 a 引发乙烯基单体的聚合,b 则主要进行自由基终止反应和链转移反应而重新形成 C—B 键。此时若继续相遇单体,可进行同样的引发反应。由于 Iniferter 的终止反应和链转移反应相对于引发反应速率要大的多,通常自由基聚合容易发生的双分子终止反应可忽略不计,使得体系由自由基浓度

相对较低且比较恒定,因此,Iniferter 的引发反应才具有活性性质。但是由于一些副反应的存在,这类聚合反应的产物聚合物实际分子量和理论分子量有一些差距,分子量分布也较宽,通常在 1.5~2.5 之间,因此尚不是真正意义上的活性聚合。

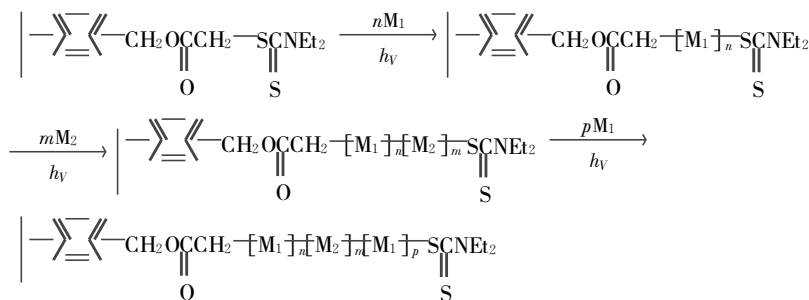
Iniferter 引发乙烯基单体聚合所形成的聚合物两端带有 Iniferter 的碎片, 被称为大分子 Iniferter, 它可继续引发同种单体进行扩链反应, 也可引发异种单体进行共聚合反应, 制得嵌段共聚物。

2 用 Iniferter 制备 ABA 型三嵌段共聚物

用 Iniferter 制备 ABA 型三嵌段共聚物是其最主要的功能之一,有两种实施方法,即三步聚合法和两步聚合法。

Otsu 等最早用 Iniferter 三步法聚合技术制备了基本上不含均聚物、两嵌段共聚物的 ABA 型三嵌段共聚物^[15]。他们将 DC(二乙基二硫代氨基甲酸酯)基团通过可水解的酯基连接到聚苯乙烯凝胶(PSG)上,然后通过光引发聚合,便可形成 ABA 型三嵌段共聚物。图 3 为反应过程示意图。

(1) 聚合



(2) 水解

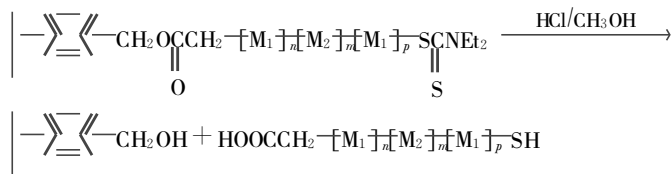


图 3 三步法聚合制备 ABA 型三嵌段共聚物示意图

在加入第二种单体聚合时,添加适量的 TD(四乙基秋兰姆)以补充在反应过程中被破坏的 DC 基团,从而提高嵌段效率,使得 PM_1 和 $\text{PM}_1\text{-}b\text{-PM}_2$ 在两步反应中都保持痕迹量,从而制得较纯净的 ABA 型三嵌段共聚物。由于此反应是三次加入单体的三步聚合反应,若加入三种不同的乙烯基单体,则可制得 ABC 型三嵌段共聚物。

用两步聚合法制备 ABA 型三嵌段共聚物,通过变换引发基团的位置,可形成不同结构的聚合物。如果引发基团在聚合物的两端,用这种聚合物来制备 ABA 型三嵌段共聚物,可以通过两端官能团反应达到。如果引发基团在聚合物中间,则它可通过插入法来得到 ABA 型嵌段共聚物。

1992年, Otsu等^[16]利用两组分 Iniferter 体系(4,4-偶氮二氰戊酸作为引发剂,二硫化二甘醇酸为链转移剂)引发苯乙烯聚合形成两端带有可反应性官能团(羧基)的聚合物,将它与聚乙二醇进行缩聚反应,即可得到 ABA 型三嵌段共聚物。在此基础上, Kroeze等^[17]将两端带有羟基的聚丁二烯(PB)通过反应,得到两端含有 DC 基团的大分子 Iniferter,然后光引发乙烯基单体聚合形成 ABA 型

三嵌段共聚物。同时,他还发现只有两端含羟基的聚丁二烯可得到大分子 Iniferter, 两端含有羧基的聚丁二烯则不行。1997 年, Qiu 等^[18,19]报道的聚乙二醇(PEG)和聚四氢呋喃(PTHF)与乙酰氯反应,使聚合物的两端带上氯原子,然后进行同样的反应,使聚合物的两端带上光引发基团 DC, 最终引发聚合形成 ABA 三嵌段共聚物,其基本思想与 Kroeze 等人的类似。

2000 年, Qin 等^[20]将六取代乙烷型 C—C 键和 DC 基团设计到同一个分子中,合成了一种新型的多功能 Iniferter—DDDCS[2,3-二氰基-2,3-二(对-二乙基二硫代氨基甲酰氧基甲基)苯基丁二酸二酯]。DDDCS 集光引发转移终止剂和热引发转移终止剂的优点于一体,能分别在加热和紫外光照的作用下引发单体聚合。因此可先作为热 Iniferter 在加热条件下引发聚合,形成了前述类似的两端含 DC 基团的聚合物,然后,光照条件下引发单体聚合形成 ABA 型三嵌段共聚物。也可反过来,先进行光分解然后热分解制备 ABA 型三嵌段共聚物^[21,22]。钦曙辉等^[23]成功地用 DDDCS 制备了醋酸乙酯-苯乙烯-醋酸乙酯三嵌段共聚物(PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc),而至今为止其他各种活性自由基聚合都无法进行醋酸乙酯的活性聚合,因此 Iniferter 法在这方面显示了它的优势。此外,通过先用 DDDCS 热引发 St 聚合,然后再进行光引发使甲基丙烯酸叔丁酯聚合的方法可制备 PtBMA-*b*-PSt-*b*-PtBMA 三嵌段共聚物。研究发现这一聚合也是活性聚合,可通过控制 tBMA 转化率制备一系列含有不同 PtBMA 链长的嵌段共聚物。这种共聚物再进一步在酸性条件下水解,可得到两端为聚甲基丙烯酸链段的两亲性嵌段共聚物^[24]。这显然是通过自由基聚合制备两亲性嵌段共聚物较简便而有效的方法之一。DDDCS 的结构式如下:

二硫化秋兰姆是一种典型的热引发型 Iniferter。Clouet 等^[25]将其引入聚二甲基硅氧烷中,形成两端为聚二甲基硅氧烷链段,中间含有引发官能团的大分子 Iniferter。然后通过加热这种大分子引发剂引发乙烯基单体聚合,

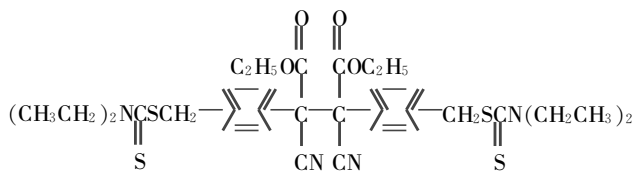


图 4DDDCS 结构式

合,形成 ABA 型三嵌段共聚物。这种方法为聚二甲基硅氧烷的改性提供了有效而简单的途径。

1996 年, Mahesh 等^[26]通过官能团逐步反应合成了两端含有异氰酸基的聚氨酯,再与四苯基乙二醇进行逐步反应形成六取代乙烷型的大分子 Iniferter。将这种大分子引发剂加热引发乙烯基单体聚合,可制得两端为聚氨酯,而中间为乙烯基聚合物的 ABA 型三嵌段共聚物,实现了聚氨酯与乙烯基聚合物的结合。

3 用 Iniferter 制备接枝共聚物

自从 iniferter 问世以来,所有工作基本上都是围绕嵌段共聚物的制备开展的。1986 年, Otsu^[27]曾报道了 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸对乙烯基苄酯(VBDC)分子中既有可聚合的双键,又存在可引发聚合的 DC 基团,因此既能与第二单体共聚合,而后光照下进行接枝共聚,也可先进行光引发其他单体聚合,然后再与其他单体共聚得到接枝共聚物。但此后未见 Otsu 在这类 iniferter 的接枝共聚方面有进一步的报道。1999 年至 2001 年期间,钦曙辉等人^[28~30]设计合成了两类新的可聚合光引发型 Iniferter,它们分别为甲基丙烯酸酯型和烯丙酯型:2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸 β-甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)和 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸烯丙酯(ADCA)。以此引发 MMA 和 St 聚合,产物为相应的大分子单体。将这种大分子单体与第二单体共聚即可得到梳状接枝共聚物。同样,也可先将上述可聚合光引发型 Iniferter 与 MMA 等单体进行共聚,然后再

利用侧链上的 DC 基团在光照作用下引发第二单体聚合得到接枝共聚物。以 MAEDCA 为例,上述聚合过程如图 5 所示^[31]。

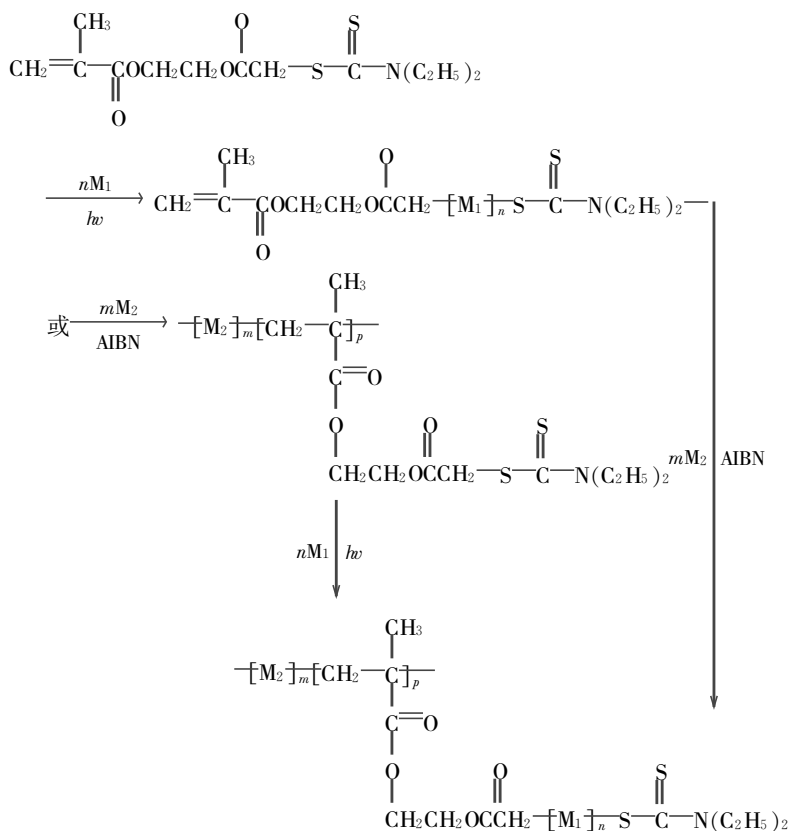


图 5 用 MAEDCA 制备接枝共聚物示意图

MAEDCA 和 ADCA 引发 MMA 和 St 聚合均为活性自由基聚合过程。研究发现,在聚合过程中,达到高转化率时所产生的大分子单体会参与共聚,使聚合结果偏离活性聚合的规律,但仍可通过调节单体和引发剂的配比以及控制聚合反应转化率,制备一系列结构明确、相对分子质量可控的大分子单体。当大分子单体与第二单体共聚制备接枝共聚物时,所用大分子单体的相对分子质量和浓度对聚合过程有一定的影响^[32,33]。

MAEDCA 与 MMA 以任意比混合进行共聚所得的无规共聚物侧链中含有 DC 基团。采用此无规共聚物作为大分子引发剂引发 St 聚合,也是一活性聚合过程^[31]。因此可以通过控制 St 的转化率来控制接枝链的长度。同时,接枝点的位置也是固定的。这是制备结构明确的接枝共聚物的一种十分简便的方法。

4 结束语

综上所述,用 Iniferter 制备 ABA 型三嵌段共聚物和接枝共聚物是一种简单而有效的方法。尽管与其他活性自由基聚合相比,Iniferter 法对聚合过程的控制尚不是很理想,但随着研究工作的深入,用 Iniferter 法制备 ABA 型三嵌段共聚物和接枝共聚物的技术将不断改进,其优点也将不断显露,工业化前景十分良好。

参考文献:

- [1] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. J Am Chem Soc, 1956, 78; 2656~2659.
- [2] Otsu T, Yoshida M. Macromol Chem Rapid Commun, 1982, 3; 127~132.
- [3] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. Macromolecules, 1993, 26(11); 2987~2988.
- [4] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117; 5614~5615.
- [5] Otsu T, Matsunaga T, Doi T, et al. Eur Polym J, 1995, 31(1); 67~78.
- [6] Otsu T. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38; 2121~2136.
- [7] Otsu T, Tazaki T. Polym Bull, 1986, 16(4); 277~284.
- [8] Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A, et al. Eur Polym J, 1989, 25(7/8); 643~650.
- [9] Otsu T, Matsumoto A, Tazaki T. Polym Bull, 1987, 17(4); 323~330.
- [10] De Leon M E, Gnanou Y, Guerrero R. Polym Prepr, 1997, 38; 667~668.
- [11] Bledzki A, Braun D, Titzschkau K. Makromol Chem, 1983, 184; 745~754.
- [12] Bledzki A, Braun D, Titzschkau K. Makromol Chem, 1981, 182; 1047~1056.
- [13] Bledzki A, Balard H, Braun D. Macromol Chem Phys, 1988, 189(12); 28074~2822.
- [14] Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A, et al. Eur Polym J, 1989, 25; 643~650.
- [15] Otsu T, Ogawa T, Yamamoto T. Macromolecules, 1986, 19(7); 2087.
- [16] Otsu T, Yoshioka M, Tanaka T. Eur Polym J, 1992, 28(11); 1325.
- [17] Kroeze E, Boer B, Brinke G, et al. Macromolecules, 1996, 29(27); 8599~8605.
- [18] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1997, A34; 793~805.
- [19] Yang X M, Qiu K Y. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1997, A34; 991~1001.
- [20] Qin S H, Qiu K Y. Polym Bull, 2000, 44(2); 123~128.
- [21] Qin S H, Qiu K Y. Polymer, 2001, 42(1); 3033~3042.
- [22] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2001, (4); 549~552.
- [23] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2002, (2); 127~136.
- [24] Qin S H, Qiu K Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2001, 39(9); 1450~1455.
- [25] Clouet G, Kayser D. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1993, 31; 3387~3396.
- [26] Mahesh G N, Sivaraman A, Tharanikkarasu K, et al. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1997, 35(7); 1237~1245.
- [27] Otsu T, Yamashita K, Tsuda K. Macromolecules, 1986, 19; 287~290.
- [28] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 1999, (4); 509~512.
- [29] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2000, (3); 375~378.
- [30] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2001, 59; 1776~1782.
- [31] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 2002, (1); 102~107.
- [32] Qin S H, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 75; 1350~1356.
- [33] Qin S H, Qiu K Y. Eur Polym J, 2001, 37; 711~717.

Preparation of Block and Graft Copolymer with Iniferters

CHEN Huan, WANG Guo-jian

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The concept of iniferter and the principle of “living” radical polymerization initiated by the iniferter were introduced. And the application and development of the iniferter in the preparation triblock copolymer of ABA type and graft copolymer were summarized.

Key words: Iniferter; Living radical polymerization; ABA type triblock copolymer; Graft copolymer