

知识介绍

大分子单体的制备方法

李林峰, 刘群峰, 何卫东^{*}

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:最常见的大分子单体是末端含碳-碳双键的烯类大分子单体,除此以外还有可开环聚合、可氧化偶联和可开环易位聚合的大分子单体等。本文介绍了大分子单体常用的制备方法。

关键词:大分子单体; 活性聚合; 制备

大分子单体是末端含可聚合基团的线形聚合物,通过大分子单体的共聚可以非常方便地获得支链分子量均一的接枝共聚物,改变大分子单体的加入量能够控制接枝共聚物的支化密度,大分子单体还可以用于合成嵌段共聚物和聚(大分子单体)高接枝密度的支化聚合物,因此大分子单体在合成结构规整共聚物方面占据非常重要的地位。大分子单体可以通过多种方法来制备,如果要合成分子量单分散的大分子单体,活性聚合则是首选。本文关于大分子单体的命名采取末端可聚合基团置于前,聚合物链部分的名称置于后。

1 烯类型大分子单体

烯类型大分子单体末端基团可为(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基和二烯基等),它的合成可通过活性聚合引发剂法、活性聚合终止剂法、自由基聚合链转移法来完成。

1.1 活性聚合引发剂法

1.1.1 阴离子聚合 用带有碳-碳双键的引发剂引发单体进行活性聚合,生成的大分子单体官能度可达到 100%,这是其它合成方法无法实现的。在聚合过程中,引发剂的碳-碳双键应有足够的稳定性,不能参与聚合反应,此外引发剂的引发速率也是获得高功能度和单分散性大分子单体的关键。一般而言这种引发剂的制备较为复杂。

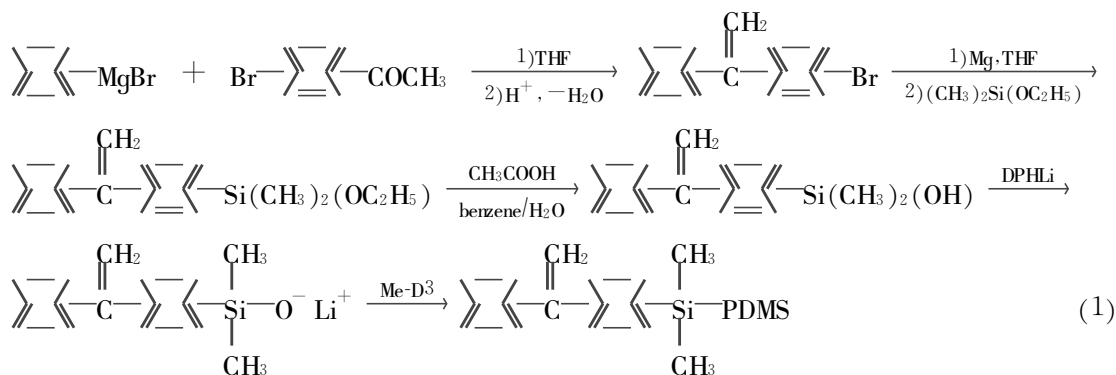
氧阴离子引发剂用于环单体聚合,可以避免引发剂的碳-碳双键参与聚合反应。例如,对异丙烯基苯甲醇钾可引发环氧化物聚合,生成 α -甲基苯乙烯型的聚环氧乙烷大分子单体^[1]。张洪敏等制备了可引发六甲基环三硅氧烷进行活性阴离子聚合的引发剂——1-苯基-1-(对-二甲基硅醇基)苯基乙烯,进而得到 1,1-二苯基乙烯型聚二甲基硅氧烷大分子单体。这种大分子单体不能进行自聚,但是在合成接枝共聚物和 ABC 星形嵌段共聚物等方面显示出独特性,制备过程如式(1)所示,其中 DPHLi 为 1,1-二苯基己基锂^[2]。络合-插入开环聚合只具有阴离子性,引发体系为 ROH/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^[3~5]或 ROH/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (2-乙基己酸锡)^[6],合成大分子单体时使用甲基丙烯酸 2-羟乙酯作

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20104006);

作者简介:李林峰(1981—),中国科学技术大学高分子科学与工程系 1999 级本科生;

^{*} 通讯联系人。

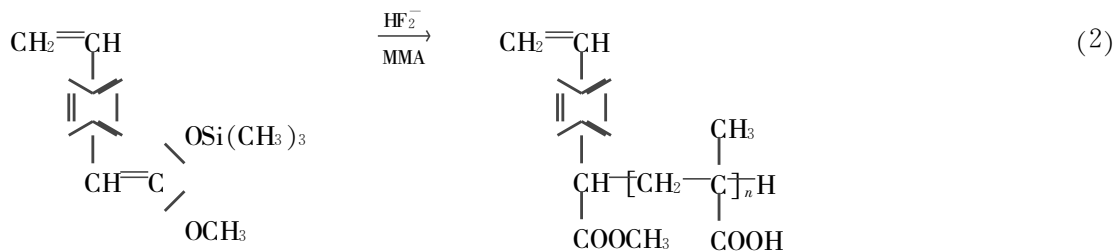
为引发剂,由此制备出甲基丙烯酰型的聚乙交酯和聚丙交酯大分子单体^[5]以及聚 ϵ -己内酯和聚 δ -戊内酯大分子单体^[3,6]。



氧阴离子可以在室温下引发甲基丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯聚合, Lascelles 等使用 4-乙烯基苄醇钾作为引发剂进行上述单体及其它含叔胺的甲基丙烯酸酯的聚合, 获得苯乙烯型大分子单体, 功能度为 1^[7]。

1.1.2 阳离子聚合 以(甲基)丙烯酸(2-乙烯基氧)乙酯或烯丙基(2-乙烯基氧)乙基醚作为起始物, HI 选择性地与乙烯基的双键加成而生成官能性引发剂, 在 I_2 或 ZnI_2 存在下引发乙烯基醚和对烷氧基苯乙烯进行活性阳离子聚合, 从而制备出相应的大分子单体^[8~10]。以(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯/ SnCl_4 / $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 组成阳离子活性聚合引发体系, 进行甲基苯乙烯聚合, 生成聚甲基苯乙烯大分子单体^[11,12]。Miyashita 等以甲基丙烯酸 β -羟乙酯作为起始剂, 使用 $\text{HCl}/\text{SnCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 引发苯乙烯和 p -对甲氧基苯乙烯进行阳离子聚合, 制备出甲基丙烯酰型大分子单体具有窄的分子量分布, 功能度接近 1^[13]。以甲基丙烯酸(2-乙烯基氧)乙酯或乙烯基对(乙烯基)苄基醚作为起始物, HI/ ZnI_2 作为引发剂, 以多功能度硅醇醚作为终止剂制备出星型的甲基丙烯型和苯乙烯型的聚乙烯醚的大分子单体^[14]。

Dubreuil 等使用三氟甲磺酸与含碳碳双键的醇反应成酯进而引发四氢呋喃进行活性阳离子聚合以制备大分子单体, 丙烯酸与二氟甲磺酸定量反应, 生成的酯能很好控制 THF 聚合, 形成烯丙基型聚四氢呋喃大分子单体; (甲基)丙烯酸 2-羟乙酯在成酯的同时, 还会发生分子间的成醚反应; 丙烯酸 4-羟丁酯的成酯反应定量进行, 由此获得丙烯酰型的 PTHF 大分子单体^[15]。Biedron 等以丙烯酸 2-羟乙酯为引发剂, 通过活化单体增长机理进行环氧丙烷和环氧氯丙烷的阳离子开环聚合, 在聚合度较低时, 功能度为 1, 分子量分布指数小于 1.2^[16]。



1.1.3 基团转移聚合 基团转移聚合也可用于合成大分子单体, 例如以含苯乙烯的烯硅酮缩醛作为引发剂合成苯乙烯基型聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体^[17], 反应如式(2)所示。使用 4-甲基丙烯酰氧基苯甲醛和 4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯甲醛引发乙烯氧基三乙基硅进行羟醛基团转移聚

合,经水解脱硅基得到甲基丙烯酰型聚乙烯醇大分子单体^[18]。

1.1.4 “活性”自由基聚合 可控自由基聚合的出现为制备大分子单体提供了新的途径。Zeng 等尝试了用原子转移自由基聚合制备大分子单体,以 2-溴异丁酸烯丙酯为引发剂生成烯丙基型聚甲基丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯大分子单体,并研究了配体、溶剂和温度对功能度的影响^[19];以 2-溴异丁酸 2-乙氧基氧乙酯和 5-乙氧基氧戊酯为引发剂制备出乙烯型聚(甲基)丙烯酸酯和聚苯乙烯大分子单体,前者只有在低转化率下才能得到^[20]。Matyjaszewski 等使用烯丙基氯/CuCl/联吡啶、氯代乙酸乙烯酯/CuCl/联吡啶作用引发体系,分别制备了烯丙基型和乙酸乙烯酯型的聚苯乙烯大分子单体^[21]。

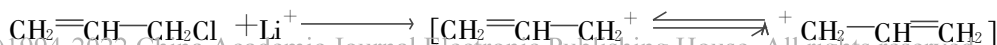
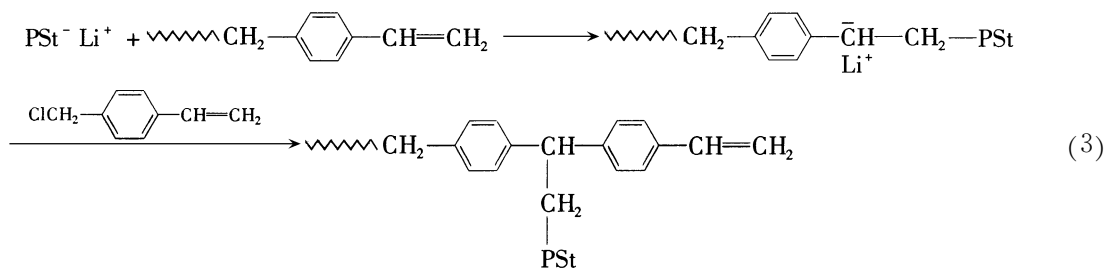
Otsu 等使用 *N,N*-二乙基-2 硫代-(4-乙氧基)苄酯引发光活化型 Iniferter 聚合,制备出苯乙烯基型大分子单体^[22]。丘坤元等使用 2-*N,N*-二乙基-二硫代甲酰基乙酸-β-甲基丙烯酰氧基乙酯作为光活化型 Iniferter,制备出甲基丙烯酰型 PMMA 大分子单体,当转化率低于 50% 时,末端功能度接近于 1,但是转化率为 65% 时,功能度为 1.44,此时 Iniferter 的双键可能参与了聚合反应^[23]。使用 2-*N,N*-二乙基氨基甲酰二硫代乙酸-β-甲基丙烯酰氧基乙酯引发苯乙烯进行 RAFT 聚合,从而制备出甲基丙烯酰型聚苯乙烯大分子单体^[24]。Nair 等则利用 RAFT 聚合制备出戊二烯型大分子单体^[25]。

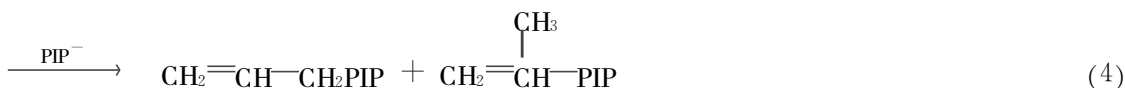
2-溴异丁酸(2-乙氧基)乙酯和 *N*-(5-乙氧基)戊基与溴化亚铜/五甲基三乙基四胺组成 ATRP 聚合的功能性引发剂,合成 MMA、DMAEMA 和 St 的大分子单体,引发剂的乙烯基在转化率为 80% 时仍然未参与反应^[26]。

1.2 活性聚合终止剂法

1.2.1 阴离子聚合 使用适当终止剂终止单锂引发剂引发的阴离子聚合,即可制备出大分子单体。Carrot 等使用对-氯甲基苯乙烯终止 *s*-BuLi 引发生成的聚苯乙烯阴离子^[27,28],终止剂用量为引发剂的 6 倍,GPC 结果显示产物在分子量区存在小的肩峰,表明存在一定程度的双分子终止反应。这种终止方式是通过单电子转移过程而进行的,如式(3)所示,而且它在非极性溶剂中较易发生。采用核磁和紫外光谱可确定大分子单体的官能度,随分子量由 2100 增大至 3500,官能度由 0.90 增加到 0.99。Endo 等向异戊二烯阴离子聚合体系中加入 1~2 倍(mol)的烯丙基卤作为终止剂,制备出相应的大分子单体^[29]。核磁端基分析表明,生成的聚苯乙烯末端不饱和双键有两种类型,两者的比例近似为 2:1,可能的反应机理如式(4)所示。

Se 等使用 *p*-(2-氯乙基)-α-甲基苯乙烯终止聚 α-甲基苯乙烯单阴离子,得到的大分子单体分子量在 2000~7100 之间,分子量分布指数为 1.09~1.12,终止效率不小于 0.98^[30]。使用(甲基)丙烯酰氯来终止活性阴离子聚合也可以制备出大分子单体,但是聚合物阴离子还会与终止剂的羰基发生反应,变更的作法是先加入环氧乙烷将增长链末端转变成氧负离子,可以大大降低上述副反应的程度^[30~32]。





Maynard 等使二甲基乙烯基氯硅烷作为终止剂,通过阴离子聚合制备出二甲基乙烯基聚二甲基硅氧烷(PDMS)大分子单体和聚苯乙烯的大分子单体,终止剂用量为引发剂用量的 10 倍。在制备 PDMS 大分子单体时,由于存在末端的尾咬反应和重排反应,因此无法准确控制分子量,分子量分布也较宽,如在低转化率即结束反应,可获得分布较窄的 PDMS 大分子单体^[33]。Mera 等则使用 3-甲基丙烯酰氧丙基-二甲基氯硅烷终止 $s\text{-BuLi}$ 引发的环三硅氧烷阴离子聚合,从而制备出甲基丙烯酰型 PDMS 以及含氟聚硅氧烷的大分子单体^[34]。

使用 5-溴-1,3-戊二烯和 7-溴-1,3-庚二烯终止聚苯乙烯和聚异戊二烯活性阴离子,可以得到共轭二烯型大分子单体,前者的终止效率只有 65%~80%,后者可以定量终止^[35]。

1.2.2 阳离子聚合 阳离子聚合所使用的终止剂可以为含 $\text{C}=\text{C}$ 双键的硅烷,如三甲基烯丙基硅、三甲基甲基丙烯酰氧基硅^[36],例如 Miyashita 等以 1-氯乙苯/ SnCl_4 / $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 引发苯乙烯聚合,以上述有机硅化合物作为终止剂得到了相应的大分子单体,官能团不小于 0.9。也可以使用取代的丙二酸酯阴离子定量终止活性阳离子增长链^[37,38],如 2-(2-乙烯基氧乙基)丙二酸钠。以 HI/ZnI_2 引发 p -烷氧基苯乙烯聚合,用甲基丙烯酸羟乙酯终止也可以生成相应的大分子单体,分子量分布指数小于 1.1,功能度接近 1^[9,10]。

GTP 终止法也可用于合成大分子单体,可以使用对-溴甲基苯乙烯终止 GTP 活性链的偶联法^[17,39]。

1.3 自由基聚合的链转移

离子型聚合和基团转移聚合虽然可以很好地控制大分子单体的分子量,但是它们的实验合成条件一般都苛刻,因此许多研究涉及采用自由基聚合制备大分子单体。

在自由基聚合中含官能团的链转移剂如巯基乙酸,通过链转移反应生成末端含羧基的聚合物,进一步与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应则生成甲基丙烯酰型的大分子单体^[40],采用该方法已制备出 N -异丙基烯酰胺^[41]大分子单体。直接使用烯丙基硫醇可以一步制备出烯丙基型大分子单体;使用巯基乙醇作为链转移剂可合成出端羟基聚合物,进一步与甲基丙烯酸酰氯反应生成甲基丙烯酰型的大分子单体^[42]。

Teodorescu 则使用 α -碘乙酸乙烯作为链转移剂,制备出乙酸乙烯酯基型聚苯乙烯大分子单体,另一末端为苄碘,该大分子单体加入 NaN_3 后,4.65ppm 处的苄碘质子峰消失^[43]。Nair 等使用 5-叔丁基-1,3-戊二烯或作为苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的链转移剂,由此制备出双烯型的大分子单体^[44]。实际上,上述方法是利用烯类单体的功能团与聚合物端基功能团反应来制备大分子单体的,这种方法可以推广。例如,聚乙二醇单甲醚在苯中以氢化钠使之转变成烷氧基阴离子,进一步在 25℃ 与马来酞酐反应 6h,用乙醚沉淀后进行柱色谱纯化,核磁氢谱测定大分子单体的功能度为 1.00^[45]。

2 其它类型的大分子单体

除烯类型大分子单体以外,还有可进行开环聚合的内酯型和环醚型大分子单体、可进行开环易位聚合的降冰片烯型大分子单体、可进行氧化偶联的吡咯型和噻吩型大分子单体以及可进行缩聚反应的大分子单体,只要是存在的小分子单体,皆可以通过适当的高分子合成手段获得相应的大分

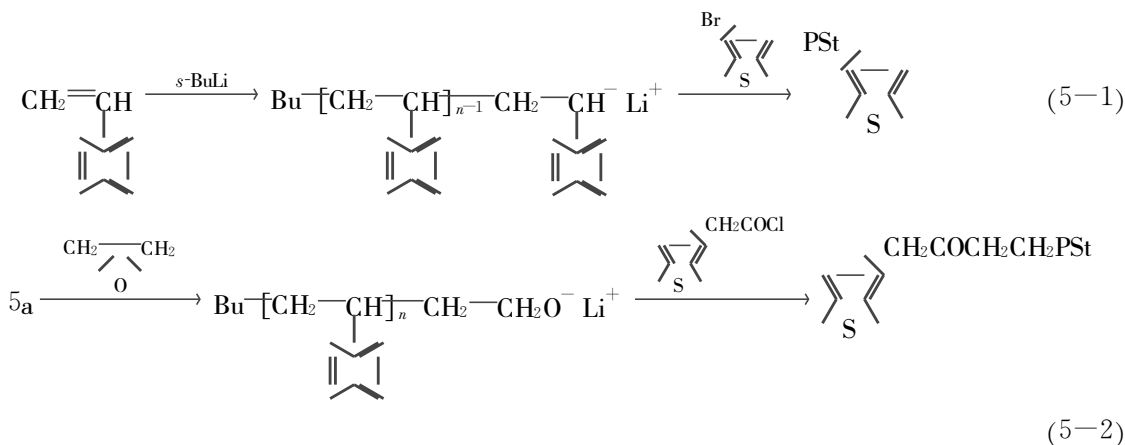
子单体。

2.1 冰片烯型大分子单体 (norbornene)

Mohsin 等用 *exo*-5-降片冰片烯-2-甲酰氯作为终止剂, 与活性聚苯乙烯阴离子反应从而制备出降片冰片烯型聚苯乙烯大分子单体。采用类似方法他们还制备出 5-降冰片烯-2, 3-反-双(聚苯乙烯甲酰氯基)大分子单体, 这两种大分子单体皆可以在 Schrock 钼催化剂 [$\text{Mo}(\text{N}-2, 6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OCMe}_3)(\text{CHR}), \text{R}=\text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Ph}]$ 作用下进行活性开环易位聚合反应。大分子单体的聚合度为 12~130, 具有较窄的分子量分布 (1.04~1.13), NMR 结果表明由烯-氢和苯环氢摩尔比计算的分子量与 GPC 结果非常接近^[46]。此外, Fontanille 也进行了该方面的研究工作^[47]。

2.2 可氧化偶联的大分子单体

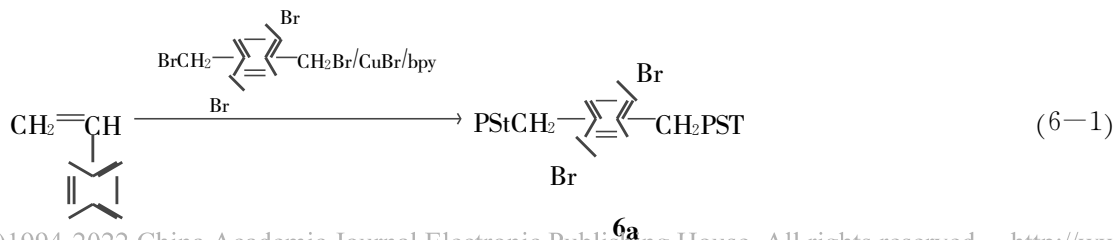
聚苯乙烯阴离子以 3-溴噻吩终止则生成末端带 3-噻吩基的聚苯乙烯大分子单体, 但是有双分子终止剂反应发生; 用环氧乙烷将碳阴离子转变成氧负离子, 再加入 3-噻吩基乙酰氯, 可避免副反应的发生, 如式(5)所示^[48]。

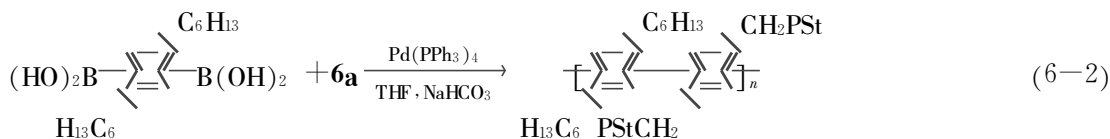


Mecerreyes 等使用 *N*-2-羟乙基吡咯和辛酸亚锡组成引发体系, 引发 ϵ -己内酯开环聚合, 制备出吡咯型聚 ϵ -己内酯大分子单体^[49]; Cirpan 等则用吡咯钾作为终止剂, 终止 3-甲基噻唑啉的阳离子聚合, 从而制备出吡咯型聚 3-甲基噻唑啉大分子单体^[50]。

2.3 Suzuki 偶联反应的大分子单体

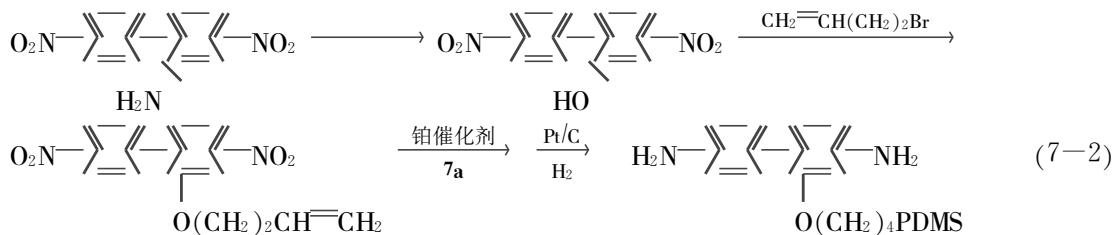
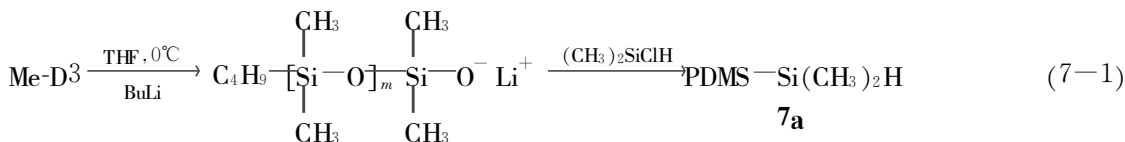
Suzuki 偶联反应是用于制备聚(亚苯基)的反应, 对-二溴苯和苯-1, 4-二硼酸在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下即可偶联形成聚亚苯基。Yagci 等制备出两种类型的 Suzuki 偶联反应大分子单体, 首先利用 1, 4-二溴-2, 5-二溴甲基苯/ CuBr /联吡啶引发苯乙烯聚合, 制备出相应的聚苯乙烯大分子单体; 然后 2, 5-二乙基苯-1, 4-二硼酸发生 Suzuki 偶联聚合, 制备出可溶性的聚(亚苯基-*g*-苯乙烯), 反应过程如式(6)所示。他们还使用 1, 4-二溴-2, 5-二溴甲基苯与 AgSbF_6 组成引发体系, 进行 THF 开环聚合, 从而制备出 PTHF 的大分子单体^[51]。





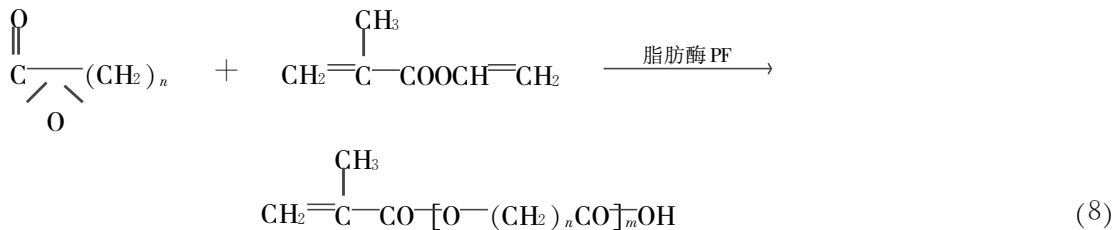
2.4 可进行缩聚聚合的大分子单体

实际上,许多遥爪聚合物可视为线形的、可进行缩聚反应的大分子单体,主要用于合成嵌段共聚物;另一类缩聚型大分子单体的两个功能团在链的同一端,如2-(聚二甲基硅氧硅烷)四亚甲基氧-4,4'-联苯二胺,则是通过式(7)所示反应制备的^[53]。通过1-烯丙基氧-2,2'-二(苄氧甲基)丁烷与氢封端的聚二甲基硅氧烷的硅-氢加成反应和还原法消除苄基制备出2,2'-二(羟甲基)丁氧丙基封端的PDMS^[53]。



3 生物合成制备大分子单体及其它官能性聚合物

脂肪酶可作为脂肪酸化合物水解的催化剂,但是通常在水溶液中进行。另一方面,某些脂肪酸在有机溶剂中能够稳定存在,并可用于酯化和酯交换反应的催化。Kobayashi等则系统研究了脂肪酶的催化活化和酶催化的聚合反应,如脂肪酶PC(*Pseudomonas cepacia*)催化的癸二酸和辛二醇的缩水聚合反应、*Pseudomonas*族脂肪酸催化的内酯的开环聚合反应。以脂肪酶PF(*Pseudomonas Fluorescens*)作为催化剂,在乙烯基酯存在下进行内十二酯的开环聚合,即可赋予聚内酯特定的功能团,其中大分子单体合成如式(8)所示,另一端基为羧基。这种酶催化的开环聚合反应是通过活化单体机理进行的^[54]。



Cordova等以*Candida antarctica* lipase B作为催化剂,通过引发和终止反应制备了末端带不同功能团的聚(ε-己内酯),其中包括以(甲基)丙烯酸酯基为末端的大分子单体^[55]。

参考文献:

[1] Masson P, Beinert G, Frana E, et al. Polymer Bulletin 1982, 7, 17.

- [2] 张洪敏, 侯元雪, 藤本辉熊. 北京化工学院学报, 1993, 20(1): 29.
- [3] Furch M, Equiburu J L, Fernandez-Berridi M J, et al. Polymer, 1998, 39(10): 1977.
- [4] Equiburu J L, Fernandez-Berridi M J, Roman J S. Polymer, 1996, 37(10): 3615.
- [5] Dubois P, Jerome R, Teyssie P. Macromolecules, 1991, 24 (5): 977.
- [6] Liu Y, Schulze M, Albertsson A C. J Macromol Sci Pure, 1998, A32(2): 207.
- [7] Lascelles S F, Malet F, Mayada R, et al. Macromolecules, 1999, 32 (8): 2462.
- [8] Aoshima S, Hasegawa O, Higashimura T. Polymer Bulletin, 1985, 13: 229.
- [9] Shohi H, Sawamoto M, Higashimura T. Makromol Chem Macromol Chem Phys, 1992, 193 (7): 1783.
- [10] Shohi H, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1992, 25 (1): 53.
- [11] Miyashita K, Kamigaito K, Sawamoto M, et al. Macromolecules, 1994, 27(5): 1093.
- [12] Miyashita K, Kamigaito K, Sawamoto M, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1994, 32(13): 2531.
- [13] Miyashita K, Kamigaito K, Sawamoto M, et al. Macromolecules, 1994, 27: 1093.
- [14] Fukui H, Sawamoto M, Higashimura T. J Polym Sci Polym Chem, 1994, 32 (14): 2699.
- [15] Dubrenil M F, Goethals E J. Macromol Chem Phys, 1999, 198(10): 3077.
- [16] Biedron T, Brzezinska K, Kubisa P, et al. Polym Inter, 1995, 36(1): 73.
- [17] Asami R, Kondo Y, Takaki M. Polym Prepr, 1986, 27(1): 186.
- [18] Takasu A, Ohmori S, Yamauchi Y, et al. J Polym Sci Polym Chem, 2002, 40 (24): 4477.
- [19] Zeng F Q, Shen Y Q, Zhou S P, et al. Macromolecules, 2000, 33(5): 1628.
- [20] Shen Y Q, Zhu S P, Zeng F Q, et al. Macromolecules, 2000, 33(15): 5399.
- [21] Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Polym J, 1998, 30(2): 138.
- [22] Otsu T, Matsunaga T, Doi T, et al. Eur Polym J, 1995, 31 (1): 67.
- [23] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, 1999, 4: 509.
- [24] Qin S H, Qiu K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 75 (11): 1350.
- [25] Nair C P R, Chaumont P. J Macromol Sci Pure, 1995, A32: 723.
- [26] Shen Y Q, Zhu S P, Zeng F Q, et al. Macromolecules, 2000, 33 (15): 5399.
- [27] Carrot G, Hilborn J, Knauss D M. Polymer, 1997, 38 (26): 6401.
- [28] Ishizu K, Sunahara K. Polymer, 1995, 36: 4163.
- [29] Endo K, Senoo K, Takakura Y. Eur Polym J, 1999, 35: 1413.
- [30] Se K, Suzuki M, Mastuo T, et al. Kobunshi Ronbunshu, 1992, 49(10): 817.
- [31] Tsukahara Y, Yai K, Kaeriyama K. Polymer, 1999, 40: 729.
- [32] Nagasaki Y, Ogawa R, Yamamoto S, et al. Macromolecules, 1997, 31 (21): 6489.
- [33] Maynard H D, Lyu S P, Fredrickson G H, et al. Polymer, 2001, 42: 7567.
- [34] Mera A E, Goodwin M, Pike K J, et al. Polymer, 1999, 40: 419.
- [35] Mizawa T, Taenaka K, Shiomi T. J Polym Sci Polym Chem, 1999, 37(17): 3463.
- [36] Miyashita K, Kamigaito K, Sawamoto M, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1994, 32: 2531.
- [37] Fukui H, Sawamoto M, Higashimura T. J Polym Sci Polym Chem, 1993, 31 (6): 1531.
- [38] Shohi H, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1992, 25(1): 58.
- [39] Radke W, Muller A H E. Makromol Chem-Macromol Symp, 1992, 54—5: 583.
- [40] Tsukahara Y, Nakanishi Y, Yamashita Y, et al. Macromolecules, 1991, 24 (9): 2493.
- [41] Berlinova I V, Dimitrov I V, Vladimirov N G, et al. Polymer, 2001, 42: 5963.
- [42] Ohnaga T, Sato, Polymer, 1996, 37 (16): 3729.
- [43] Teodorescu M. Eur Polym J, 2001, 37: 1417.
- [44] Naif C P R, Chaumont P, Chamot D, J Polym Sci Polym Chem, 1995, 33 (16): 2773.
- [45] Ishizu K, Shen X X. Polymer, 1999, 40(11): 3251.
- [46] Rizmi A C, Khosravi E, Feast W J, et al. Polymer, 1998, 39(25): 6605.

Recent Progress on Fibers of Poly (*p*-phenylene terephthalamid) and its Copolymer

YOU Xiu-lan, LIU Zhao-feng

(*Institute of Chemical Fiber, East China University, Shanghai 200051, China*)

Abstract: *p*-Phenylene terephthalamid (PPTA) fiber is a kind of high tenacity and high modulus fiber, which is produced by dry-wet spinning through liquid crystal solution and is the most important high-tech fiber currently. New technique and varieties of PPTA fiber have been developing by the factories and institutes of the same field to make it better properties and reduce the cost as low as possible with the increasing demand of PPTA fiber and market competition. In this paper, the new technologies and varieties having different special function of the PPTA fiber are reviewed and the structure, property and developing prospect of PPTA fiber are introduced in brief.

Key words: Poly (*p*-Phenylene terephthalamid) fiber; Aramid fiber; Aromatic polyamide fiber

(上接第 64 页)

- [47] Heroguez V, Gnanou Y, Fontanille M. *Macromolecules*, 1997, 30 (17): 4791.
- [48] 何卫东, 梁万里, 王智宇. *高分子学报*, 2002, 5: 587.
- [49] Mecereyes D, Stevens R, Nguyen C, et al. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 173.
- [50] Cirpan A, Alkan S, Toppare L, et al. *Eur Polym J*, 2001, 37: 2225.
- [51] Yagci Y, Canga I. *Eur Polym J*, 2002, 38: 695.
- [52] Nagase Y, Mori S, Egawa M, et al. *Makromol Chem-Rapid Commun*, 1990, 11(4): 185.
- [53] Yamazaki H, Ihara M, Kinoshita A, et al. *Kobunshi Ronbunshu*, 2000, 57 (10): 685.
- [54] Kobayashi S, Uyama H, Namekawa S. *Macromolecules*, 1998, 31 (17): 5655.
- [55] Cordova A, Iversen T, Hult K. *Polymer*, 1999, 40 (24): 6709.

Preparation Methods of Macromonomers

LI Lin-feng, LIU Qun-feng, HE Wei-dong

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Besides the common macromonomers containing $C=C$ double bond as the end group, there are other macromonomers such as the undergoing ring-opening polymerization, oxidation polymerization and methanesis ring-opening polymerization. The synthesis methods of macromonomers are introduced in this review.

Key words: Macromonomers; Living polymerization; Preparation