

综 述

用活性阴离子聚合设计合成高分子链构造的新进展

李爱香¹, 鲁在君^{1*}, 谭业邦¹, 张其震¹, 周其凤²

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 综述了采用活性阴离子聚合方法制备新型高分子链构造的新进展, 包括“ π ”形聚合物, “H”形聚合物, “哑铃”形聚合物, ABC 杂臂星形聚合物, 超支化聚合物, 环状聚合物, “蝌蚪”形聚合物, “蜈蚣”形聚合物和“刺钢丝”形聚合物等。

关键词: 阴离子聚合; 分子设计; 高分子链构造

像自然界合成生物大分子那样, 可控地操纵原子、分子以及分子链段, 在三维空间上实现高分子各级结构的精确定位, 从而精确调控高分子材料的性质和功能, 一直是高分子合成化学中备受关注的重要发展方向之一。

目前实现可控合成的主要手段是活性聚合。1956 年, 美国科学家 Szwarc^[1] 首次提出了活性阴离子聚合的概念, 这对发展控制合成高分子链构造具有划时代的意义。随后, 人们陆续发展了其它各种活性聚合的方法, 如阳离子聚合、配位聚合、开环聚合^[2], 以及最近的原子转移自由基聚合 (ATRP)^[3] 等。尽管如此, 活性阴离子聚合仍是迄今为止进行高分子链设计、控制合成具有特定高分子链构造的最佳方法。人们已经用阴离子聚合方法设计合成了许多“经典”构造的聚合物, 例如嵌段共聚物、接枝聚合物、星形聚合物、环状聚合物等 (见图 1(a) ~ (d))。近年来, 在分子化学家的努力下, 具有更复杂构造的新型高分子链不断被合成出来, 包括“ π ”形聚合物, “H”形聚合物, “哑铃”形聚合物, ABC 杂臂星形聚合物, 超支化聚合物, 新型环状聚合物, “蝌蚪”形聚合物, “蜈蚣”形聚合物和“刺钢丝”形聚合物等 (见图 1(e) ~ (m))。本文综述在这方面的研究进展。

1 “ π ”形聚合物

“ π ”形共聚物可看作最简单的模型接枝聚合物。1996 年, Gido 等^[4] 报道了“ π ”形异戊二烯-苯乙烯共聚物 (PI-PS₂) 的合成 (如图 2 所示)。活性聚异戊二烯链与过量的甲基三氯硅烷反应得到大分子偶联剂 (PI)-SiCl₂, 随后减压除去过量的甲基三氯硅烷, 并加入活性聚苯乙烯发生偶联反应形成 (PI)-(PS)-SiCl, 最后 (PI)-(PS)-SiCl 与双官能团活性聚异戊二烯以 2:1:1 发生偶联反应, 纯化后得到结构清楚的“ π ”形 PI-PS₂ 共聚物, 其中 PI 和 PS 的长度都可以控制。

2 “H”形聚合物

1981 年, Roovers^[5] 报道了“H”形聚苯乙烯 (PS) 的合成。活性聚苯乙烯与适量的甲基三氯硅烷反应, 生成大分子偶联剂 PS₂MeSiCl, 然后加入双官能团的聚苯乙烯, 反应结束后用异丙醇终止。2001 年, Perry 等^[6] 报道用相似的方法合成了“H”形聚丁二烯 (PB) (如图 3 所示)。

Gido 等^[4] 于 1996 年报道合成了“H”形苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物 (PS₂-PI-PS₂) (如图 4 所示)。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20304005), 复旦大学重点实验室高级访问学者基金;

作者简介: 李爱香 (24 岁), 女, 博士生, 主要从事活性聚合与分子设计的研究。

* 联系人, E-mail: z.lu@sdu.edu.cn

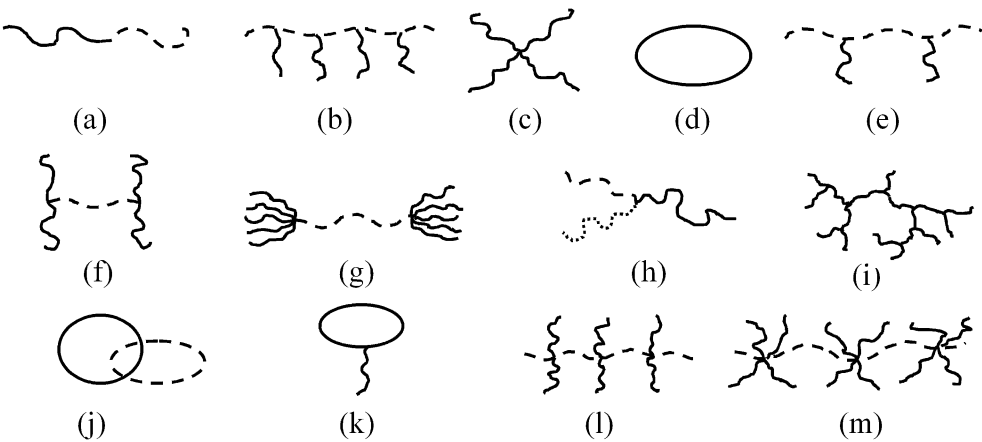


图 1 分子链构造

(a) 一嵌段, (b) 梳形, (c) 星形, (d) 一环状, (e) “π”形, (f) “H”形, (g) “哑铃”形, (h) 杂臂星形, (i) 超支化, (j) 双环, (k) “蝌蚪”形, (l) “蜈蚣”形, (m) “刺钢丝”形

Figure 1 Macromolecular architectures

(a) block, (b) “comb”, (c) star, (d) monocyclus, (e) “π”, (f) “H”, (g) “dumbbell”, (h) miktoarm star, (i) hyperbranched, (j) bicyclic, (k) “tadpole”, (l) “centipede”, (m) “barbed wire”

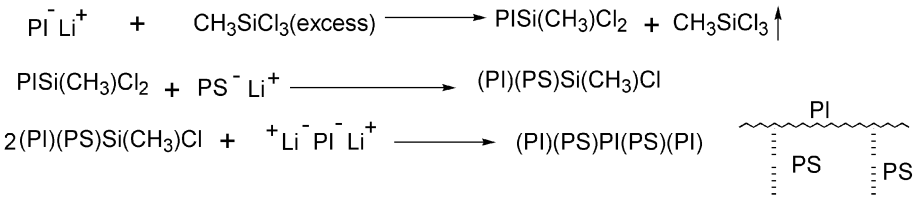


图 2 “π”形 PI-PS₂ 共聚物的合成

Figure 2 Synthesis of π-shaped PI-PS₂ copolymer

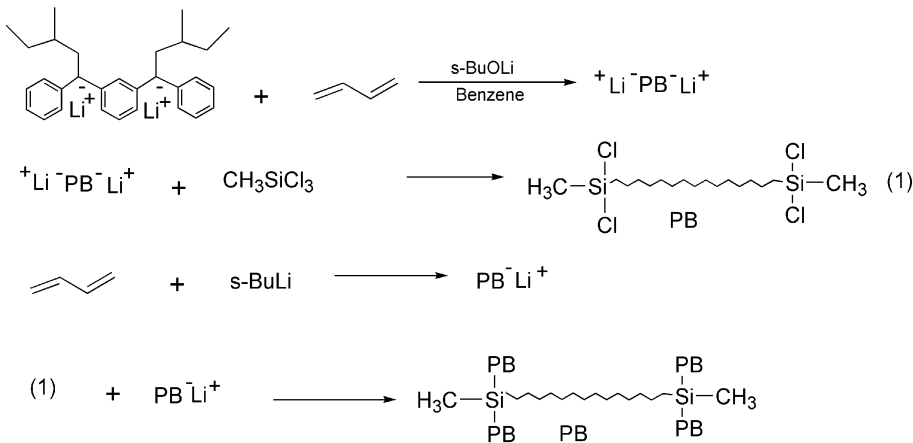


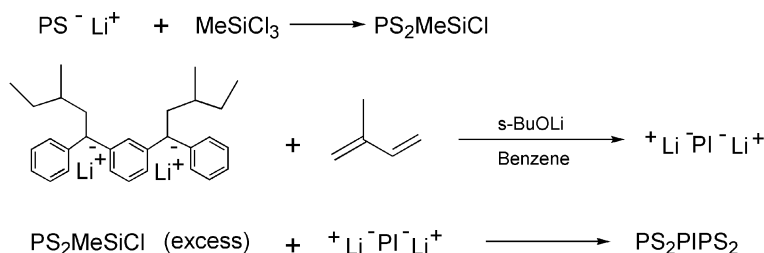
图 3 “H”形 PB 的合成

Figure 3 Synthesis of H-shaped PB

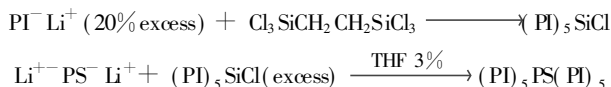
活性聚苯乙烯和甲基三氯硅烷按 2 : 1 : 1 反应, 由于空间位阻, 只有两个 Cl 原子被取代, 得到大分子偶联剂 PS₂MeSiCl, 再与二官能团的活性聚异戊二烯链反应, 得到“H”形共聚物。

3 “哑铃”形聚合物

1999 年 Velis^[7] 报道了“哑铃”形(或叫 pom pom 形)异戊二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物[(PI)₂PS-
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 4 PS₂-PI-PS₂“H”形共聚物的合成Figure 4 Synthesis of H-shaped PS₂-PI-PS₂ copolymer

(PI)₅]的合成(如图5所示)。过量的活性聚异戊二烯与六官能团的氯硅烷反应,生成含五个PI链的大分子偶联剂,然后加入双官能团的活性聚苯乙烯,就可得到目标产物。

图 5 “哑铃”形(PI)₅-PS-(PI)₅共聚物的合成Figure 5 Synthesis of dumbbell (PI)₅-PS-(PI)₅ copolymer

1994年Bayer和Stadler^[8]合成了“哑铃”形环氧乙烷-苯乙烯-环氧乙烷共聚物(PEO-PS-PEO);Frechet^[9]制备了含有四代树枝状大分子的“哑铃”形PS;Ederle等^[10]以C₆₀为核PS为桥链合成了“哑铃”形PS;最近Houli等^[11]又报道合成了两端为32臂星形聚合物的“哑铃”形聚丁二烯(PB),中间的连接桥链为PS。

4 ABC 杂臂星形聚合物

星形聚合物的突出特性是熔融粘度与聚合物的总分子量无关,仅取决于每条臂的分子量大小,这一特性在理解和预言结构和性能的关系方面具有重要的意义。各种各样的星形聚合物被合成出来,包括同臂星形聚合物和杂臂星形聚合物。其中ABC杂臂星形聚合物合成技术难度较高,是近年来的研究热点。

ABC杂臂星形聚合物的三条臂各不相同,已发展的合成方法主要有氯硅烷法和1,1-二苯基乙烯衍生物法。

4.1 氯硅烷法

自从Fetters等提出氯硅烷方法以来,这种方法就被广泛的应用于星形聚合物的合成。1992年Iatrou等^[12]用这种方法合成了苯乙烯-异戊二烯-丁二烯杂臂星形聚合物(PS-PI-PB),合成路线见图6。活性聚异戊二烯链与大约十倍过量的甲基三氯硅烷反应,蒸去过量的氯硅烷,再加入等当量的活性聚苯乙烯,反应完毕后再加入稍过量的活性聚丁二烯,分级除去均聚物后得到产物。这个反应中,各个链与大分子偶联剂的反应顺序非常关键,空间位阻大的聚苯乙烯必须首先加入,而位阻小的聚丁二烯最后加入。

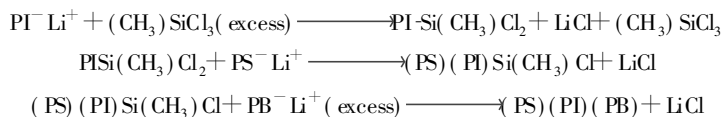


图 6 PS-PI-PB 杂臂星形聚合物的合成

Figure 6 Synthesis of PS-PI-PB miktoarm star copolymer

最近,Zioga^[13]和Bellas^[14]用相似的方法分别合成了苯乙烯-异戊二烯-2-乙烯基吡啶杂臂星形共聚物(PS-PI-P2VP)和异戊二烯-苯乙烯-二甲基硅氧烷杂臂星形共聚物(PI-PS-PDMS)。

4.2 1,1-二苯基乙烯衍生物法

1992年Fujimoto^[15]提出了利用1,1-二苯基乙烯衍生物的另一方法,并成功制备了苯乙烯-二甲基硅氧烷-特丁基丙烯酸甲酯杂臂星形共聚物(PS-PDMS-*t*BuMA),合成路线见图7。先制备二苯基乙烯衍生物的锂盐引发剂,开环聚合D3得到产物(1),然后与活性聚苯乙烯进行偶联反应,产生的碳负离子引发特

丁基丙烯酸甲酯聚合, 最终得到杂臂星形聚合物。这种方法比氯硅烷法容易控制。

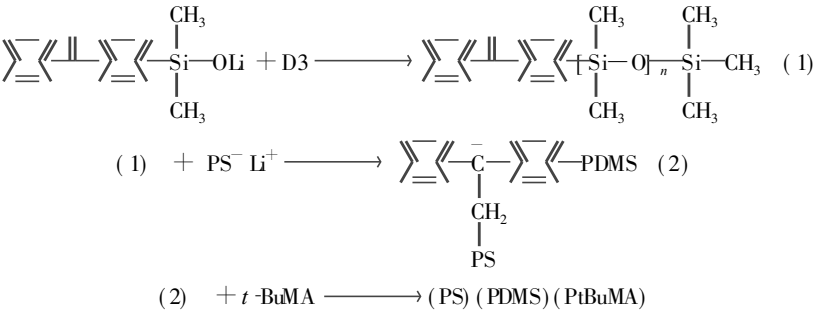


图 7 PS-PDMS-PtBuMA 杂臂星形聚合物的合成

Figure 7 Synthesis of PS-PDMS-PtBuMA miktoarm star copolymer

随后, Stadler 等用相似的路线合成了苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯杂臂星形共聚物(PS-PB-PMMA)^[16]和苯乙烯-丁二烯-2-乙烯基吡啶杂臂星形共聚物(PS-PB-P2VP)^[17]; Dumas^[18]发展了这种方法, 制备了苯乙烯-环氧乙烷-己内酯两亲杂臂星形共聚物(PS-PEO-PεCL)。

4.3 其它方法

1997 年 Sioula 等^[19]将氯硅烷法和 1,1-二苯基乙烯衍生物法相结合, 制备了 PI-PS-PMMA 杂臂星形聚合物; Lu 等^[20]用活性阴离子与光引发电荷转移聚合相结合的方法, 也成功制备了 PEO-PS-PMAA 杂臂星形聚合物。

5 超支化聚合物

自从 Vogtle 等^[21]开展结构清晰的三维有序分子的研究工作以来, 树枝状和超支化聚合物引起了人们的很大重视。树状大分子结构清晰精致, 分子的体积和形状都可精确控制, 但是合成起来比较麻烦、产率较低, 并且由于空间位阻的作用, 只能合成低代数的树状大分子。

超支化聚合物是人们感兴趣的另一类高分子。超支化大分子合成方法与树枝状大分子类似, 只是在合成过程中对中间产物不作仔细纯化, 聚合条件也不如树枝状大分子严格, 产物结构允许出现缺陷。与树枝状大分子相比, 合成方法更简单, 更容易工业化。合成这类分子主要采用具有高产率的有机缩合反应, 最近出现了用活性阴离子聚合方法制备超支化聚合物。

Gauthier 等^[22]用活性阴离子方法制备了超支化乔木状 PS-PEO 接枝共聚物。Wang 等^[23]制备了 PS-PB 或 PS-P2VP 的伞状超支化聚合物。

2001 年, Hasan 等^[24]采用收敛法结合阴离子聚合的方法制备了超支化聚苯乙烯(如图 8 所示)。活性 PS 齐聚物与 4-二甲基氯硅烷基苯乙烯和苯乙烯(摩尔比为 1:10)反应, 带活性端的 PS 既可以聚合苯乙烯单体, 也可以与 -SiCl 或 -CH₂Cl 基团反应。最近, Knauss 等^[25]又用相似的方法合成了星形超支状聚苯乙烯。

6 新型环状聚合物

环状聚合物具有特殊的溶液、流变和表面性质。要得到窄分子量分布的环状聚合物, 一般首先合成含有两种相同或不同官能团的线形大分子前体, 然后通过官能团的偶联反应形成环状结构。实验证明, 聚合物溶液越稀, 环化反应越容易进行; 在相同分子量的条件下, 不同双官能团比相同双官能团的环化容易。

1983 年 Hild 等^[26]报道用 1,4-二溴甲基苯为偶联剂合成环状 PS, 随后许多其它环状均聚物也被制备出来, 最近又发展了环状嵌段共聚物和双环聚合物。

6.1 环状嵌段共聚物

第一个结构清晰的环状二甲基硅氧烷-苯乙烯嵌段共聚物(PDMS-PS)是 Yin 等^[27]报道合成的。用蔡

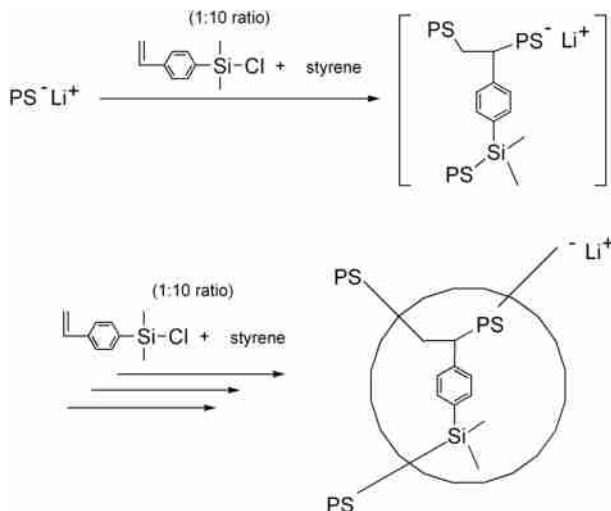


图 8 超支化 PS 的合成

Figure 8 Synthesis of hyperbranched PS

锂引发苯乙烯制得两端带有活性端基的 PS, 然后加入环状硅氧烷单体 D3 并反应 12 h, 最后通过 Me_2SiCl_2 关环制得环状 PDMS-PS 嵌段共聚物。

其它各种环状嵌段共聚物也用类似的方法相继被制备出来, Ma 等^[28] 合成了环状 PS-PB-PS; Ishizu 等^[29] 合成了环状 PI-PS-PI 嵌段共聚物; Yu 等^[30] 合成了环状环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚物 (PEO-PPO-PEO)。Iatrou 等^[31] 合成了环状 PS-PB-PS 共聚物。

2002 年, Hadjichristidis 等^[32] 用含 α -羧基 ω -氨基杂双官能团的线形嵌段聚合物前体通过分子内的酰胺化反应合成了环状 PS-PI-PMMA 三元共聚物: 先用带氨基保护官能团的引发剂制得线形 PS-PI-PMMA 三嵌段共聚物, 用带羧基保护的封端剂封端, 去保护后通过氨基与羧基的酰胺化反应成环。

6.2 双环聚合物

Antonietti 等^[33] 用多官能团硅烷的方法合成了双环 PS 均聚物。用萘钠引发苯乙烯聚合得到活性聚苯乙烯的双负离子, 在极稀溶液中用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 偶联, 得到 PS 双环均聚物。Madani 等^[34, 35] 沿着相似的路线合成了双环 PI (如图 9 所示)。这种方法得到的产率较高。如果改变条件, 偶联剂与单环活性 PI 发生逐步缩聚反应, 还可得到多环聚异戊二烯 (PI)。

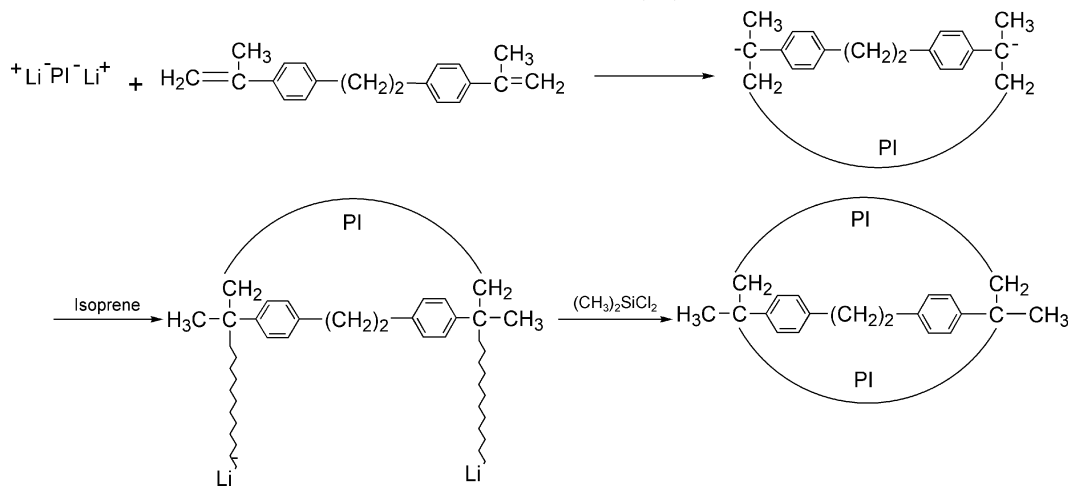


图 9 双环 PI 的合成

Figure 9 Synthesis of bicyclic PI

1998 年, Kubo 等^[36] 合成了“8”字形双环 PS。首先用 α -羧基 ω -氨基双官能团线形 PS 合成环状 PS, 然后将酰胺键上的羰基还原得到环状胺, 再与戊二酸发生酰胺化反应, 可得到“8”字形双环 PS。

索烃聚合物是结构更复杂的环连体聚合物。它是由两个或多个环分子相互穿过连接而成的,它们之间的连接不是化学键而是拓扑结构,每个环可以独立旋转。1999 年,Stoddart^[37] 对这类大分子做了介绍。2002 年, Gan 等^[38] 采用活性阴离子聚合的方法制备了 PS-P2VP 互穿环索烃(如图 10 所示)。用萘锂引发剂引发乙烯基吡啶聚合,然后在环状聚苯乙烯的存在下,与 1,4-二溴甲基苯偶联闭环。为了提高产率,环状 PS 的浓度相对要高。索烃的分离和表征是关键步骤,这篇文章对此做了详细的报道。

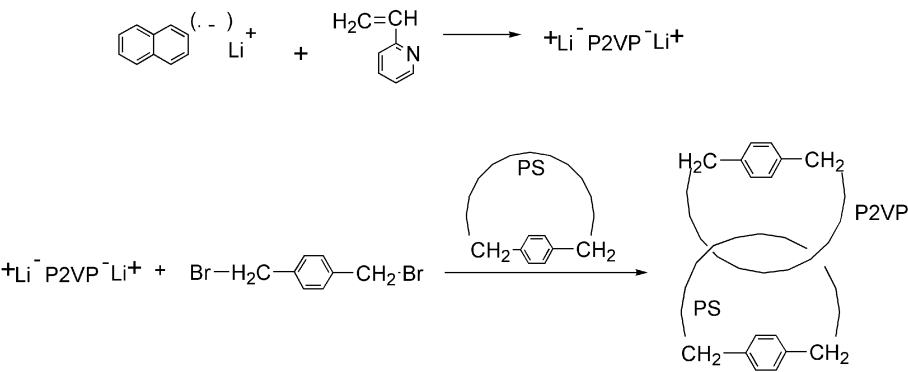


图 10 PS-P2VP 索烃的合成
Figure 10 Synthesis of PS-P2VP catenane

7 其它

结合合成嵌段共聚物、环状聚合物和星形聚合物的各种方法,人们还制备了其它一些新奇构造的聚合物。

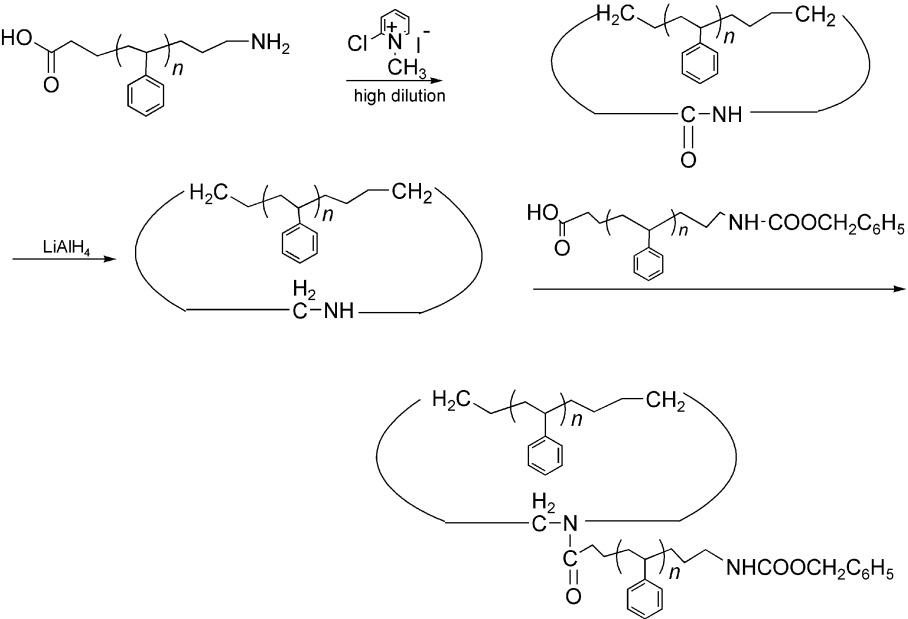


图 11 PS“蝌蚪”形聚合物的合成
Figure 11 Synthesis of tadpole PS

Quirk 和 Ma^[39] 在制备环状聚合物的基础上合成了带有环状 PB 和两个 PS 直链的“蝌蚪”形聚合物。活性 PS 链与 1,3-双(1-苯基乙烯基)苯(PEB)发生偶联反应,产生的双碳负离子引发聚合丁二烯,最后用二氯二甲基硅烷偶联环化就可以得到“蝌蚪”形共聚物。与此相似,2002 年, Lepoittevin 等^[40] 合成了高分子量的“蝌蚪”形聚苯乙烯均聚物,不同的是环化所用的偶联剂为 PEB。1998 年, Kubo 等^[39] 合成了含一个 PS 环和一条 PS 链的“蝌蚪”形聚合物。先用 α -羧基 ω -氨基双官能团线形 PS 制得了环状 PS,然后将酰胺

键上的羰基还原, 再与 α -羧基 ω -保护氨基的线形 PS 进行酰胺化反应制得“蝌蚪”形聚合物 (如图 11 所示)。

Iatrou 等^[41]报道合成了“蜈蚣”形 PS-PI-PS 共聚物 (如图 12 所示)。活性聚苯乙烯与 SiCl_4 反应, 生成大分子偶联剂 $(\text{PS})_2\text{SiCl}_2$, 然后与聚异戊二烯双阴离子进行逐步缩聚反应, 得到“蜈蚣”形聚合物。

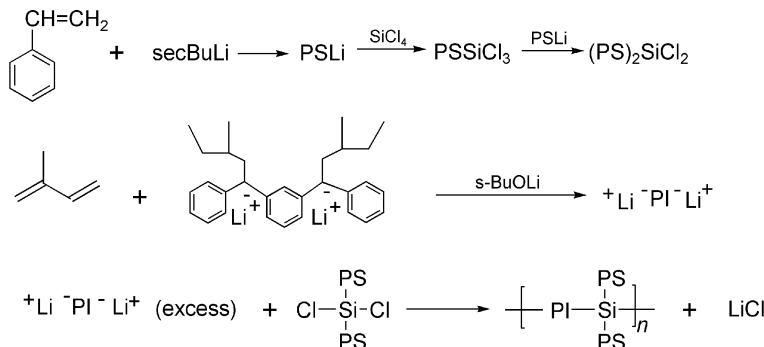


图 12 PS-PI-PS“蜈蚣”形聚合物的合成

Figure 12 Synthesis of centipede PS-PI-PS copolymer

2002 年, Uhrig 等^[42]报道合成了“刺钢丝”形 PI-PS 共聚物 (如图 13 所示)。活性聚苯乙烯阴离子与计量的 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$ 反应, 得到星状大分子偶联剂, 然后与聚异戊二烯双锂阴离子进行缩聚反应, 制得“刺钢丝”形 PI-PS 共聚物。

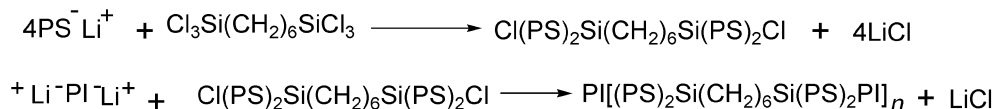


图 13 “刺钢丝”形 PI-PS 共聚物的合成

Figure 13 Synthesis of barbwire PI-PS copolymer

8 结束语

综上所述, 用活性阴离子聚合方法可制备一系列各种各样的分子构造, 预计具有更复杂构造的分子链将不断被合成出来。另一发展趋势是将阴离子聚合和其它活性聚合结合在一起构建高分子链构造。例如 Muchtar 等^[43]把阴离子和活性阳离子聚合结合在一起, 合成了超支化 PS-PE 嵌段共聚物。这可扩大可选用单体的范围, 连接更多种类的分子链段。

这些具复杂构造高分子链的设计合成, 一方面促进了高分子合成化学的发展, 另一方面为高分子物理研究提供了结构清楚的模型分子链, 对发现新性能、探索新材料具有重要意义。

参考文献:

- [1] Szwarc M, Levey M, Milkovich R. J Am Chem Soc, 1956, 78: 2656~2657.
- [2] Stridsberg K M, Ryner M, Albertson A, Albertson A C. Advances in Polymer Science, 2002, 157: 42~65.
- [3] Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101: 2921~2990.
- [4] Gido S P, Lee C, Pochan D J, et al. Macromolecules, 1996, 29: 7022~7028.
- [5] Roovers J, Toporowski P M. Macromolecules, 1981, 14: 1174~1178.
- [6] Penny S, Allaier J. Macromolecules, 2001, 34: 5408~5415.
- [7] Velis G, Hadjichristidis N. Macromolecules, 1999, 32: 534~536.
- [8] Bayer U, Stadler R. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2709~2722.
- [9] Gitsov I, Frechet J M J. Macromolecules, 1994, 27: 7309~7315.
- [10] Ederle Y, Mathis C. Macromolecules, 1999, 32: 554~558.
- [11] Houli S, Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2002, 35: 6592~6597.
- [12] Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 1992, 25: 4649~4651.

- [13] Zioga A, Sioula S, Hadjichristidis N. *Macromol Symp*, 2000, 157: 239~250
- [14] Bellas V, Iatrou H, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2000, 33: 6993~6997.
- [15] Fujimoto T, Zhang H, Kazama T, et al. *Polymer*, 1992, 33: 2208~2213.
- [16] Huckstadt H, Abetz V, Stadler R. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 599~606.
- [17] Huckstadt H, Gopfert A, Abetz V. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 296~307.
- [18] Lambert O, Dumas P, Hutz G, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 343~351.
- [19] Sioula S, Tselikas Y, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1997, 30: 1518~1520
- [20] Lu Z, Chen S, Huang J. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 394~400.
- [21] Buleier E, Wehner W, Vogtle F. *Synthesis*, 1978: 155~158.
- [22] Gauthier M, Tichagwa L, Downey J, et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 519~527.
- [23] Wang F, Roovers J, Toporowski P. *Macromol Rep*, 1995, A32: 951~958.
- [24] Hasan A, Muallem A, Knauss D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 152~161.
- [25] Knauss D M, Huang T. *Macromolecules*, 2003, 36: 6036~6042.
- [26] Hild G, Kohler A, Rempp P. *Eur Polym J*, 1983, 19: 721~727.
- [27] Yin R, Hogen-Esch T E. *Macromolecules*, 1993, 26: 6952~6957.
- [28] Ma J. *Macromol Symp*, 1995, 91: 41~49.
- [29] Ishizu K, Ichimura A. *Polymer*, 1998, 39: 6555~6558
- [30] Yu G, Garrett C, Mai S, et al. *Langmuir*, 1998, 14: 2278~2285.
- [31] Iatrou H, Hadjichristidis N, Meier G. *Macromolecules*, 2002, 35: 5426~5437.
- [32] Pantazis D, Schulz D N, Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A*, 2002, 40: 1476~1483
- [33] Antonietti M, Folsch K. *Macromol Chem, Rapid Commun*, 1988, 9: 423~430
- [34] Madani A E, Favier P, Hemery P, et al. *Polym Int*, 1992, 27: 353~357.
- [35] Hemery P, Boutillier J M, Madani A E, et al. *Polym Prep*, 1994, 35: 478~479.
- [36] Kubo M, Hayashi T, Kobayashi H. *Macromolecules*, 1998, 31: 1053~1057
- [37] Stoddart J F. *Chem Rev*, 1999, 99: 1643~1664.
- [38] Gan Y, Dong D, Hogen-Esch T E. *Macromolecules*, 2002, 35: 6799~6803.
- [39] Quirk R P, Ma J. *Polym Prepr*, 1988, 29: 10~11
- [40] Lepoittevin B, Hemery P. *Polym Adv Technol*, 2002, 13: 771~776.
- [41] Iatrou H, Mays J W, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1998, 31: 6697~6701.
- [42] Uhrig D, Mays J M. *Macromolecules*, 2002, 35: 7182~7190.
- [43] Muchtar Z, Schappacher M, Deffieux A. *Macromolecules*, 2001, 34: 7595~7600

Recent Progress in Design and Synthesis of Macromolecular Architecture via Living Anionic Polymerization

LI Ai xiang¹, LU Zai jun^{1*}, TAN Ye bang¹, ZHANG Qi zhen¹, ZHOU Qi feng²

(¹ *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;*

² *College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract: The recent progress in design and synthesis of macromolecular architecture via living anionic polymerization has been reviewed in this article, including π -shaped copolymer, H-shaped polymer, dumbbell copolymer, ABC miktoarm star copolymer, hyperbranched polymer, cyclic polymer, tadpole polymer, centipede copolymer, and barbwire copolymer.

Key words: Anionic polymerization; Molecular design; Macromolecular architecture