

活性正离子聚合转化法合成嵌段共聚物的研究进展

何金太, 程 斌*

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:综述了国内外利用活性正离子聚合转化法合成嵌段聚合物的研究进展。

关键词:活性正离子聚合; 嵌段聚合物; 聚合转化

前言

合成结构明确、结构参数可控的聚合物一直是高分子化学家孜孜追求的目标。经过六十多年的不懈努力, 高分子工作者已经对聚合物合成规律有了相当的了解, 并且发现和开发了许多控制聚合物结构参数技术和方法。其中以活性聚合技术最为理想。通过活性聚合方法可以很容易地得到相对分子质量和相对分子质量分布可控的聚合物和预定结构的嵌段共聚物和接枝共聚物。活性聚合的概念是 1956 年 Szwarc 提出的, 即无终止、无转移、引发速率远大于增长速率的聚合反应。此后, 活性聚合得到了迅速发展。负离子^[1]、正离子^[2~4]、配位^[5, 6]和自由基^[7~10]等各种活性聚合的实现, 使得多种特异结构高分子的合成变为可能。

活性聚合合成嵌段共聚物可分为三种方法: (1) 顺序加入单体: 此法是利用活性聚合合成嵌段共聚物最简单易行的一种方法。先进行一种单体的活性聚合, 待单体转化完全时, 加入第二种单体, 实现从第一种单体活性聚合向第二种单体活性聚合的嵌段过渡, 然后第二种单体不断增长; (2) 活性偶合法: 两种不同聚合方法所得的活性聚合物通过适当的偶联剂可合成嵌段共聚物。这种方法要求端基活性匹配, 必须有能溶解两种均聚物的溶剂, 须掌握好定量配比, 因有副反应, 偶联效率受多种因素的影响, 不易提高; (3) 聚合转化法: 通过某个化学反应改变聚合物的链末端, 进而引发另一单体发生与第一单体不同的聚合反应。Richards^[11] 在上世纪 70 年代首次提出聚合转化反应的概念。利用此法可以集各种聚合机理的特点于一体, 弥补单一机理之不足, 使不同聚合性质的单体能相互结合, 得到单一聚合方法难于合成的特异结构和性质的高分子, 如特种嵌段、接枝、梳状、星状等形态的高分子。

活性正离子聚合的发现已经有近 20 年的历史。采用活性正离子转化法可以将某些独特性能、只能采用正离子聚合方法合成的聚合物与其它聚合物结合, 制备性能独特优异的新材料。在正离子聚合的主要单体(异丁烯、苯乙烯类、乙烯基醚、环状醚及其它环化物等)中, 较早用于聚合转化研究的是四氢呋喃(THF)。80 年代以来, 随着日本京都大学东村敏延研究组对乙烯基醚和苯乙烯类单体以及美国 Akron 大学 Kennedy 研究组对异丁烯等单体活性聚合的研究成功, 也扩大了用于正离子转化聚合的研究范围。本文将介绍利用活性正离子转化法合成嵌段聚合物的最新研究成果。

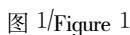
1 正离子转为自由基

此类转化方法通过两个途径来实现: 第一个是运用某种化学试剂来终止正离子聚合, 生成大分子自由基引发剂, 进而引发自由基聚合。另一个是运用双功能性引发剂, 先引发正离子聚合, 然后引发自由基聚合, 如下式。后一种方法灵活, 适用面广, 但在共聚物生成的同时, 往往会有一些均聚物的生成污染。^[12, 13]

作者简介:何金太(1978—), 男, 硕士研究生, 主要从事活性正离子/自由基聚合的研究。

* 通讯联系人: 北京化工大学 52 信箱, chengb@mail.buct.edu.cn。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>



1.1 含聚乙烯基醚类嵌段聚合物

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{OBu} \xrightarrow[\text{MeOH, Tr=CPh}_3]{\text{TrBF}_4/\text{THF-S}} \text{Tr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{BuO})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBu})_n \xrightarrow{\text{加热}} \left[\text{Tr}' + \text{H}_2\text{C}'-\text{CH}(\text{BuO})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBu})_n \right] \\ \xrightarrow{\text{MMA}} \text{Tr}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBu}) \right]_m \left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OBu}) \right]_n \end{array}$$

图 2/Figure 2

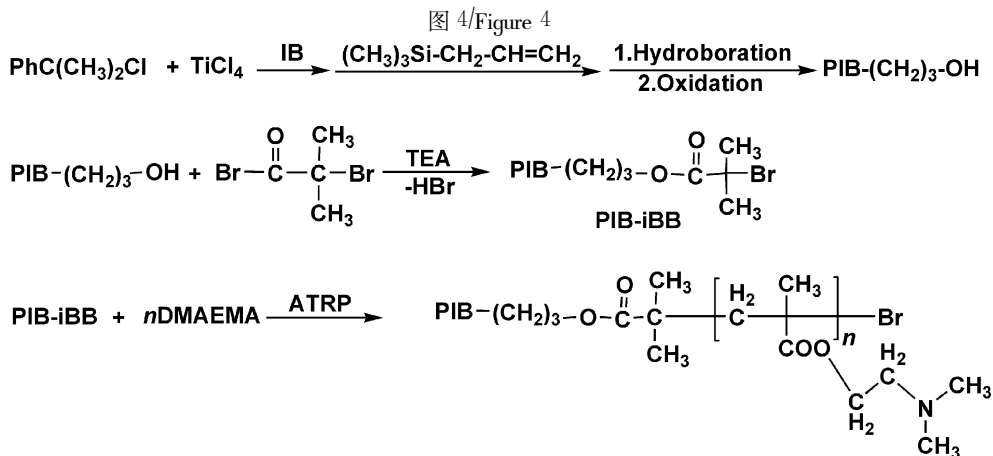
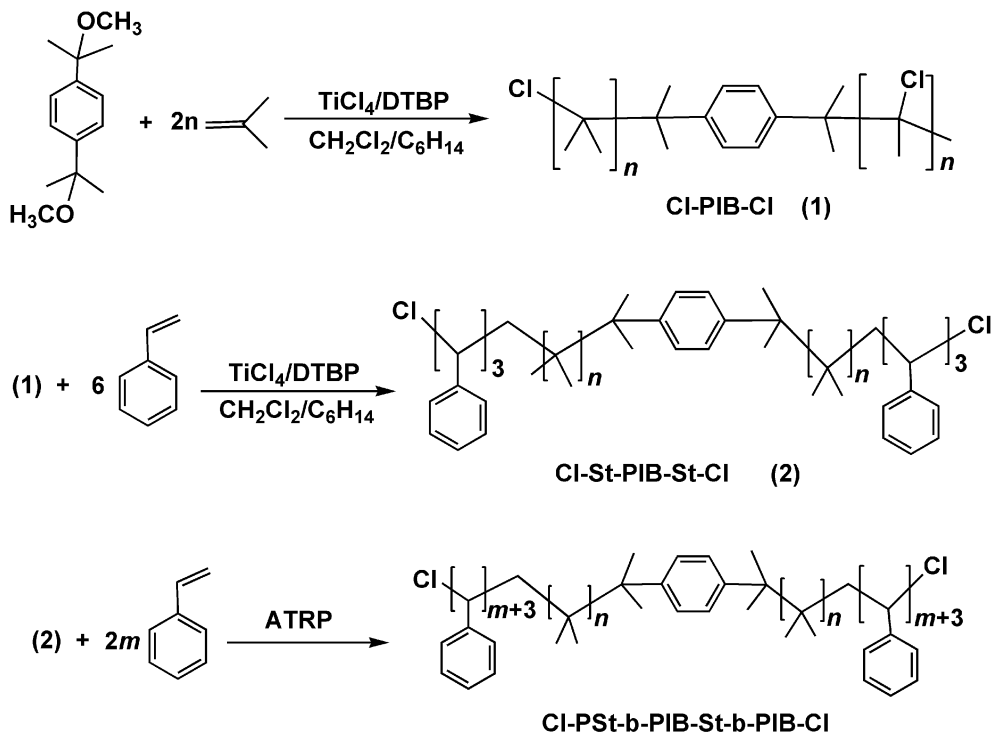
1.2 含聚苯乙烯类嵌段聚合物

$$\text{Styrene} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CHClPh/SnCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{NCI}} \text{Polymer} \xrightleftharpoons{\text{CuCl/bpy}} \text{Polymer} \xrightarrow{\text{单体}} \text{Polymer}$$

图 3/Figure 3

1.3 含聚异丁烯类嵌段聚合物

Kennedy 等^[17]利用活性正离子聚合得到末端是叔氯的聚异丁烯,然后经过脱氯化氢、硼氢化、氧化反应得到 $\text{PIB}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OH}$, 其与 2-溴异丁酰溴反应得到 ATRP 的引发剂 $\text{PIB}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, 进而引发 *N,N*-二甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)聚合, 得到嵌段共聚物 $\text{PIB}-b\text{-PDMAEMA}$ 。



1.4 含聚四氢呋喃嵌段聚合物

Matyjaszewski 等^[18]以 2-溴丙酰溴/三氟甲磺酸银为引发体系进行了四氢呋喃的正离子开环聚合,得到末端是 C—Br 的大分子引发剂,然后在 CuCl/dNbipy 催化下进行 St、MA、MMA 的 ATRP 聚合,合成 AB 型两嵌段共聚物。用同样的合成路线,以 2-溴丙酰溴/三氟甲磺酸酐(Tf₂O)为引发体系可以得到 ABA 型嵌段共聚物。

Acar 等^[19]用 Tf₂O 为引发剂、N,N-二甲基硫代氨基甲酸钠(Et₂N—CS—SNa)为终止剂的引发体系实现了四氢呋喃活性正离子聚合,得到末端是 Et₂—N—CS—S 的大分子引发剂;在紫外光的作用下可以引发 MMA 进行引发转移终止(Inferter)聚合,进而生成 ABA 型嵌段共聚物。

Yoshida 等^[20]以 Tf₂O 为引发剂,室温下引发四氢呋喃聚合 7min 后,加入 TEMPO-ONa 封端,从而生成末端是 2,2,6,6-四甲基-1-吡啶氧化物(TEMPO)的 PTHF,在过氧化苯甲酰(BPO)的催化下引发苯乙烯进行自由基聚合,得到 PSt-*b*-PTHF-*b*-PSt。见下式:

Bernaerts 等^[21]以 Tf₂O/DtBP(2,6-二叔丁基吡啶)为引发体系进行了四氢呋喃的正离子聚合得到末端是 C—Br 的大分子引发剂,在 CuBr/dNbipy 的催化下,引发苯乙烯发生 ATRP,从而生成 AB 型嵌段共聚物。

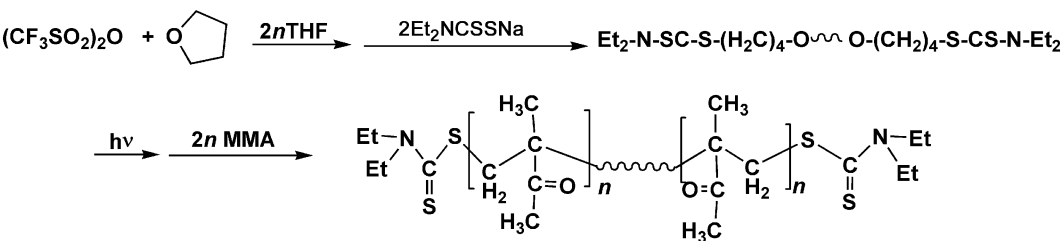


图 6/Figure 6

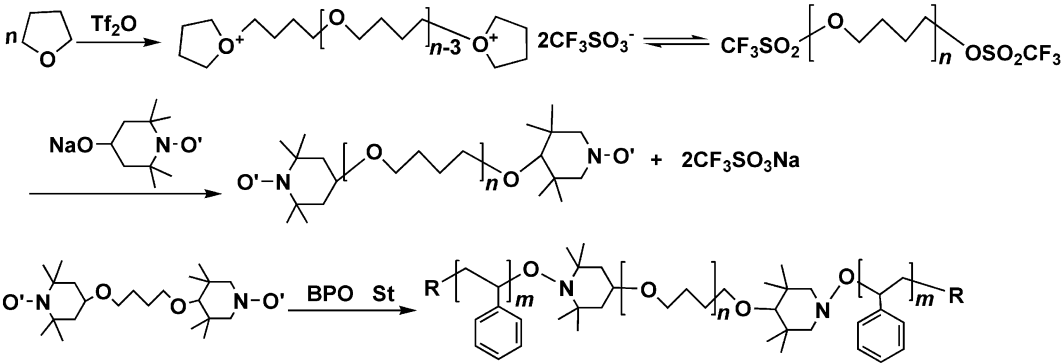


图 7/Figure 7

机理如下：

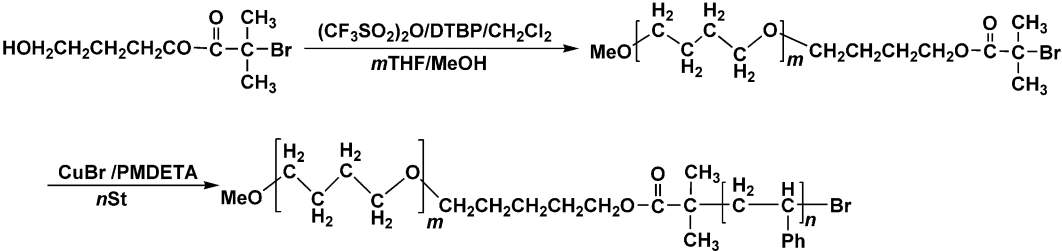


图 8/Figure 8

潘才元等^[22]以 C-(CH₂OCH₂BrCOCl)₄/AgClO₄/THF 为反应体系进行正离子开环聚合，得到 (PTHF)₄Br₄，在 CuCl/dNbipy 的催化下引发苯乙烯进行 ATRP 聚合可以生成 A₄B₄ 型嵌段共聚物 (PSt)₄(PTHF)₄。

1.5 含聚氧化环己烯的嵌段聚合物

Yagci 等^[23]以氧化环己烯/二氯甲烷/盐/蒽为反应体系，在 λ=350nm 光强照射下发生聚合反应，反应后期加入 TEMPO，从而生成末端是烷氧基胺的聚氧化环己烯，其可以引发苯乙烯进行稳定自由基聚合 (SFRP)，进而合成 AB 型嵌段共聚物。

2 正离子转为负离子

正离子聚合转化为负离子聚合首先要中止正离子聚合，然后将相应的末端基转化为负离子聚合的引发剂，引发负离子聚合。

2.1 含聚四氢呋喃嵌段聚合物

早期的方法常用苯胺或醇锂等碱性化合物将正离子活性末端终止，然后进一步将此末端转化为负离子^[24]。近年来，远藤等^[25]以 MeOTf/SmI₂/HMPA/THF 为反应体系可以得到末端是 SmI₂ 的聚四氢呋喃；其可定量引发甲基丙烯酸特丁脂、ε-己内酰胺等单体的负离子聚合，进而生成 AB 型嵌段共聚物。运用上述的方法，以 Tf₂O 为引发剂可以得到 ABA 型嵌段聚合。整个反应过程为一釜(one-pot)反应，省去了中间物的分离过程。机理如下：

Endo 等^[26]以 MeOTf/KI/THF/Cp^{*}Sm[双(五甲基环戊二烯基)钐]为反应体系，得到末端是 Cp^{*}Sm 的

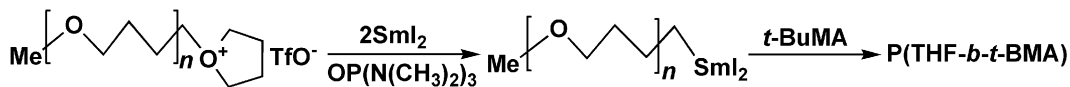


图 9/Figure 9

聚四氢呋喃,其可以引发 MMA、EtMA(甲基丙烯酸乙酯)、BnMA(苄基丙烯酸甲酯)等进行负离子聚合从而生成 AB 型嵌段共聚物。

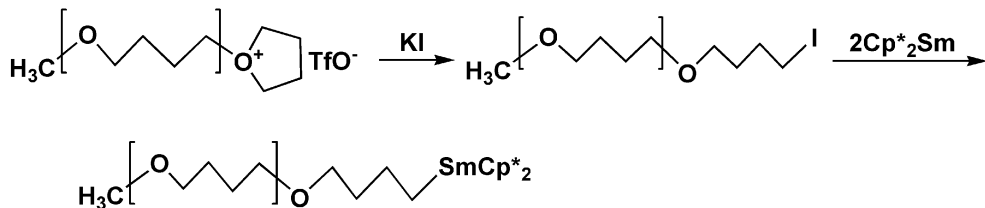


图 10/Figure 10

2.2 含聚异丁烯嵌段聚合物

通过正离子聚合向负离子聚合转化合成含聚异丁烯的嵌段共聚物在正离子活性聚合发现以前就已经有很多工作。当时的基本方法是:将氯端基聚异丁烯的氯端基转化为可引发负离子聚合的官能团,如: $\text{Cl}^+\text{PIB-Cl}^+ \rightarrow \text{HO-PIB-OH} \rightarrow \text{LiC-PIB-CLi}$ 活性正离子聚合技术出现后,仍可采取该路线。如 Hatada 等^[27]利用异丁烯正离子活性聚合的到双端叔氯聚异丁烯后,经一系列反应将链末端定量转化,得负离子型引发剂,然后引发能进行负离子聚合的单体进行负离子聚合,得到三嵌段共聚物 PMMA-PIB-PMMA。Kennedy 等^[28]以 $t\text{-Bu-DiCumOMe/DMA}$ (二甲基乙酰胺)/ $\text{TiCl}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 为引发体系得到 Cl-PIB-Cl^+ ,在正己烷/甲苯中,与三氯化铝发生烷基化反应,然后通过发生金属化反应,从而得到负离子引发剂 $\text{CH}_2\text{Ph-PIB-PhCH}_2^-$,在 -78°C 引发 MMA 聚合,得到 ABA 型嵌段共聚物。Kennedy 等^[29]运用异丁烯正离子活性聚合得到末端叔氯聚异丁烯,其在叔丁醇钾($t\text{-BuOK}$)/正丁基锂中发生脱氯化氢-金属化反应,末端变成 $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2^- \text{Li}^+$ 的大分子引发剂,从而引发丁二烯进行负离子聚合得到 AB 型嵌段共聚物。Chung 等^[30]将末端是不饱和双键的聚异丁烯通过硼氢化氧化反应变成 PIB-OH, 100°C 以辛酸锡为催化剂,引发己内酯的负离子开环聚合,从而合成 AB 型嵌段共聚物。

随着对活性聚合研究的不断深入,近几年又涌现出一些新的转化方法。如:Ivan 等^[31]以 2,4,4-三甲基-2-氯代戊烷(TMPCl)/DMA/ $\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DiBP}/\text{IB}$ 为反应体系,在反应后期加入 1,1-二苯基乙烯(DPE)得到末端是 $-\text{CH}=\text{C}\Phi_2$ 或 $-\text{C}\Phi_2\text{-OCH}_3$ 的聚异丁烯;在四氢呋喃溶剂中,与锂发生金属化反应,末端变成 $-\Phi_2\text{C}^- \text{Li}^+$;在 -78°C 四氢呋喃中引发叔丁基丙烯酸甲酯($t\text{-BMA}$)进行活性负离子聚合,得到 AB 型嵌段共聚物。运用上述的方法,以 $t\text{-Bu-DiCumCl}$ 或 TriCumCl 为引发剂,可以生成星形嵌段共聚物。Faust 等^[32]通过活性正离子聚合向开环负离子聚合的转化合成两嵌段 PIB- b -PPVL(新戊内酯)共聚物。先 DPE 将活性聚异丁烯链封端,然后用 1-甲氧基-1-三甲基硅氧丙烯(MTSP)终止反应,得到末端是碳酸酯的聚异丁烯;其在碱溶液中发生水解反应末端变成碳酸钾,进而引发新戊内酯开环聚合。

3 正离子转化为缩聚反应

Akro 等^[33]先通过活性正离子聚合合成末端是叔氯基的三臂星形聚异丁烯,然后经脱氯化氢和硼氢化氧化反应生成末端是羟基的聚异丁烯,其与过量甲苯二异氰酸酯反应生成预聚物,预聚物、表面活性剂、催化剂、溶剂四氢呋喃和二氯甲烷、少量水在室温下反应固化从而得到聚氨酯泡沫。与传统的聚氨酯泡沫相比,含有聚异丁烯链段的聚氨酯泡沫具有良好的阻尼性能、低的水渗透性、优异的抗水解稳定性和极好的热、氧稳定性,因而可被广泛用于密封条、绝缘件和减震器。

Gaymans 等^[34]以 2,5-二甲基-2,5-二甲氧基己烷/三氯化硼/二氯甲烷/正己烷/异丁烯为反应体系制得末端是叔氯的聚异丁烯,其在四氢呋喃中, $t\text{-BuOK}$ 为催化剂发生脱氯化氢反应,末端变成异丁烯基 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,其再与马来酸酐(MA)发生加成反应从而生成末端是马来酸酐的聚异丁烯,以 MA-

PIB-MA、1,4-丁二醇、DMT(对苯二甲酸二甲酯)为原料,高温下发生酯化反应,进而合成 PBT-*b*-PIB-*b*-PBT 嵌段共聚物。该共聚物有较低的玻璃化转变温度是-65℃和较高的熔点 200℃,剪切模量随 PBT 含量的不同而在 0.4~900MPa 之间变动,因而可以大大拓宽聚异丁烯的应用范围。

结束语

综上所述,活性正离子聚合转化法是合成嵌段共聚物的有效途径。实现聚合物活性链末端转化的关键是对聚合反应过程的有效控制。利用活性正离子聚合而引入功能性末端,进而实现转化是当前研究的热点。可以期望,随着对各种聚合反应的更有效控制和活性链末端转化反应的灵活运用,人们将能合成出更加丰富多彩的高分子材料,更好地为国民经济建设和人民生活服务。

参考文献:

[1] Szwarc M. Nature,1956,176,1168.
[2] Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci,Polym Chem Ed,1987,25,1847.
[3] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules,1984,17,265.
[4] Fodor Z, Gyor M, Wang H C. J Macromol Sci-Pure Appl Chem,1993,A30,349.
[5] Doi Y, Keii T. Adv Polym Sci,1986,74/74,201.
[6] Doi Y, Ueki S, Keii T. Macromolecules,1979,12,1359.
[7] Otsu T, Yoshida M, Kuriyama D. Polym Bull,1982,7,45.
[8] Solomon D H, Rizzardo E,Cacioli P. USP 4581429,1986.
[9] Greszt D, Mardare D, Matyjaszewski K. Macromolecules,1994,27,638.
[10] Ando M, Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules,1996,29,1070.
[11] Burgess F J, Cunliffe V A, Richards D H. J Polym Sci, Polym Lett Ed,1976,14,471.
[12] Cakmak I, Ayas A. Angew Makromol Chem,1996,238,55.
[13] Onen A, Atmaca L. Angew Makromol Chem,1998,258,45.
[14] Acar M H, Kucukoner M. Polym,1997,38,2829.
[15] Coca S, Matyjaszewski K. Macromolecules,1997,30,2808.
[16] Coca S, Matyjaszewski K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1997,35,3595.
[17] Zheng Fang, Kennedy J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,2002,40,3662.
[18] Kajiwara A, Matyjaszewski K. Macromolecules,1998,31,3489.
[19] Acar M H, Gulkanat A, Seyren S. Polym,2000,41,6709.
[20] Yoshida E, Sugita A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1998,36,2059.
[21] Bernaerts K V, Schacht E H, Goethals E J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,2003,41,3206.
[22] Guo Y M, Pan C Y, Wang J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,2001,39,2134.
[23] Tuba G Y, Yesim H, Yagci Y. Polym,1999,40,3885.
[24] Richards D H, Cohen P. Polym,1982,23,1105.
[25] Nomura R, Endo T. Macromolecules,1996,29,2354.
[26] Nomura R, Shibasaki Y, Endo T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1998,36,2209.
[27] Kitayama T, Nishiura T, Hatada K. Polym Bull,1991,26,513.
[28] Kennedy J P, Price J L, Koshimura K. Macromolecules,1991,24,6567.
[29] Nemes S, Kennedy J P. J Macromol Sci Chem,1991,A28,311.
[30] Gorda K R, Peiffer D G, Chung T C. Polym Commun,1990,31,286.
[31] Feldthusen J, Ivan B, Muller H A. Macromolecules,1998,31,578.
[32] Faust R, Kwon Y. Macromolecules,2002,35,3348.
[33] Akro M, Kennedy J P. J Appl Polym Sci,1989,37,1351.
[34] Walch E, Gaymans R J. Polym,1994,35,636.

(下转 81 页)

The Research of a Sort of Propene Polymerization
Catalyst Made by Composite Carrier

ZHAO Hai-ying¹, WANG ZHe², LI Wei¹, ZHENG Guo-tong¹, WANG Huan¹, XIAO Shi-jing³
(¹ Liaoning Xiangyang Chemicals Group, The institute of polymer science, yingkou 115005, China;
² Petrochemical Plant of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060, China;
³ ICCAS, Beijing 100080, China)

Abstract:A catalyst was synthesized for propene polymerization using SiO₂-MgCl₂ composite as carrier. The effect of activation condition of SiO₂, SiO₂/MgCl₂ mass ratio and different manufacture process of this catalyst was tested. It was found that the isotactic index of resin could be achieved without addition of ex-donor in propene polymerization using this catalyst through a test of hydrogen adjusting and polymerization time.

Key words:Composite carrier; Polypropylene; Donor compound; Catalyst; Isotactic index

(上接 65 页)

Research Progress in Synthesis of Block Copolymer by Transformation of
Living Cationic Polymerization into other Kinds of Polymerization

HE Jin-tai, CHENG Bin
(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract:Research progress in synthesis of block copolymer by transformation polymerization of living cationic polymerization into other kinds of polymerizations was summarized.

Key words: Living cationic polymerization; Block copolymer; Transformation polymerization