

原子转移自由基聚合与高分子构筑

牛余忠, 陈 厚, 陈 健, 曲荣君^{*}

(烟台师范学院化学与材料科学学院, 烟台 264025)

摘要: 活性聚合反应是目前高分子合成研究最为活跃的领域之一, 原子转移自由基聚合反应(ATRP)是实现活性聚合的一种有效途径, 可实现多种单体的活性聚合和可控自由基聚合。本文介绍了原子转移自由基聚合反应机理, 重点综述了原子转移自由基聚合在聚合物合成中的应用。

关键词: 原子转移自由基聚合反应; 机理; 合成; 应用

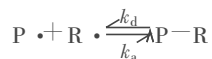
活性聚合是实现合成一系列结构不同、性能各异的聚合物的有效手段。1956 年 Szwarc 等^[1]首次提出活性聚合的概念, 他们在低温、无水条件下, 以萘钠为引发剂, 引发苯乙烯的活性阴离子聚合, 反应中不存在链终止和链转移, 生成的活性种能够长时间稳定存在而不降低活性, 从而得到高产率的聚苯乙烯。此后, 活性聚合以引发速率远大于增长速率、不存在任何链终止和链转移反应等特点, 成功合成了预定结构和分子量分布窄的聚合物, 吸引了大批研究者的目光, 而原子转移自由基聚合反应作为实现活性聚合的有效途径, 成为高分子合成领域的研究热点。

活性聚合按其引发机理可以分为活性阳离子聚合、活性阴离子聚合、活性配位聚合、活性开环聚合、活性自由基聚合等。与其它类型的聚合反应相比, 自由基聚合反应有可聚合的单体多、反应条件温和、易控制、易实现工业化生产等优点, 具有极高的研究和应用价值; 但自由基不稳定易通过偶合和歧化使反应终止, 这给实现自由基活性聚合带来了困难。

1 原子转移自由基聚合反应的建立及机理

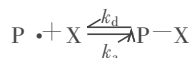
自由基活性聚合可以通过物理方法或化学方法抑制终止反应来实现, 物理方法主要指利用非均相体系, 使自由基被“包埋”或孤立而稳定, 从而抑制终止反应, 使聚合向活性聚合体系靠近的方法或过程; 化学方法则应用于均相体系中, 通过增长链自由基被可逆钝化形成休眠种来实现。目前实现自由基可控聚合的途径主要有三条^[2]:

(1) 增长自由基与稳定自由基可逆形成休眠共价化合物:



式中, k_d 和 k_a 分别为钝化反应速率常数与活化反应速率常数。目前已发现的稳定自由基 $R \cdot$ 化合物主要有氮氧自由基化合物(如 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物, TEMPO)、二硫代氨基甲酸酯、三苯甲基衍生物和二苯甲基衍生物、过渡金属化合物(如烷基卟啉钴、卤化铜/联二吡啶络合物)等。

(2) 增长自由基与非自由基物质可逆形成休眠持久自由基:



X 通常是有机金属化合物, 与增长自由基反应形成相对稳定的高配位自由基, 如烷基铝-TEMPO 络合物。

基金项目: 中国博士后基金(No. 2003034330), 山东省自然科学基金(Y2005F11), 山东省中青年学术骨干学术带头人基金(No. 000437), 烟台师院科研基金(No. 032912, 20052901.042920)资助项目; 烟台师范学院研究生教育项目(YD05001, YCX0612);

作者简介: 牛余忠(1982-), 硕士研究生, 研究方向为功能高分子。

^{*} 通讯联系人 Email: rongjunqu@sohu.com, qurongjun@eyou.com.

(3) 增长链自由基与链转移剂之间的可逆退化转移及原子转移反应：



理想的链转移剂应当具有较高的链转移常数，如常用 k_{tr} 的有机烷碘化物、双硫酯类化合物等。原子转移自由基聚合反应 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 正是建立在这一原理和有机化学中的过渡金属催化原子转移自由基加成 (Atom Transfer Radical Addition, ATRA) 的基础上，其反应机理如图 1 所示：

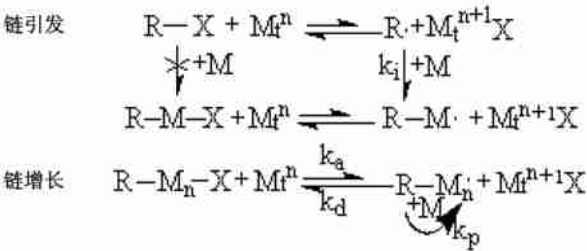


图 1 ATRP 反应机理

Scheme 1 Mechanism of atom transfer radical polymerization

它以过渡金属物种为催化剂，在引发阶段，引发剂 $R-X$ 与低价过渡金属化合物 M^n 通过氧化还原反应使卤原子发生转移，产生高价氧化物种 $M^{n+1}X$ 和烷烃自由基 $R\cdot$ 。接着烷烃自由基 $R\cdot$ 和烯烃 M 反应，生成自由基 $R-M\cdot$ 。 $R-M\cdot$ 与 $M^{n+1}X$ 反应，得到目标产物 $R-M-X$ ，同时过渡金属被还原为 M^n ，可以再次引发新一轮反应。由于反应是快速平衡反应，若活性物种浓度过大，则 $R-M\cdot$ 与高价金属氧化物逆向反应，从而保证在引发阶段同时生成浓度低的自由基活性物种，使体系有效地保持一个很低的自由基浓度，有效的抑制了双基终止反应。聚合物 $R-M_n-X$ 可与 M^n 进行原子转移反应，生成有引发活性的自由基 $R-M_n\cdot$ 。 $R-M_n\cdot$ 进行链增长反应，生成新的自由基 $R-M_{n+1}\cdot$ ，再和 $M^{n+1}X$ 反应生成相应的卤化物，而卤化物则不能和单体发生增长反应。上述机理是由王锦山等^[3]于 1995 年通过以下实验得出来的：在 130℃ 下，以 α -氯代苯乙烷为引发剂，氯化亚铜/2, 2'-联二吡啶为催化剂，进行苯乙烯的本体聚合，合成了分子量分布窄的聚苯乙烯，通过改变单体和引发剂的比率，得到不同分子量的聚合物，聚合物的分子量随单体量的改变而成线性关系。

2 原子转移自由基聚合在 高分子合成中的应用

原子转移自由基聚合以卤代烷为引发剂，通过以过渡金属为催化剂或退化转移的方式，有效地抑制了双基终止反应。与传统的活性聚合相比，原子转移自由基聚合反应既适用于极性单体，又适用于非极性单体，具有单体覆盖面广，聚合工艺简单等特点，并且可以根据要求对聚合物的分子结构进行规划设计，制备多种不同功能的新型高分子材料。许多研究者^[4~14]已对原子转移自由基聚合在 高分子合成中的应用进行过报道，本文则综述了原子转移自由基聚合在 高分子合成中的近期研究进展。

2.1 嵌段共聚物的合成

嵌段共聚物是目前研究最多、应用最广泛的一类结构规整的聚合物，由于具有独特的结构和性能，被广泛用作稳定剂、分散剂、乳化剂等，而且在聚合物的改性方面有着重要的应用价值。利用原子转移自由基聚合可以直接合成二嵌段和三嵌段共聚物，通常采用两种方法：1) 利用原子转移自由基聚合制备第一种单体的均聚物，待第一种单体反应完以后，直接加入第二单体，即可得到二嵌段共聚物；2) 利用原子转移自由基聚合制得含有卤素原子的大分子，然后用这种大分子再作为引发剂，引发第二种单体聚合，得到二嵌段共聚物，该法合成嵌段共聚物是离子型活性聚合反应不具备的。如果引发剂是双官能度的，则可用上面两种方法合成三嵌段共聚物。原子转移自由基聚合克服了阴离子聚合法合成嵌段共聚物的许多缺点，例如，反应需在超低温下进行、原料纯度要求苛刻、无水操作、反应不易控制等。

2.1.1 ABA 型嵌段共聚物 Cheng 等^[15]以 $C-X$ ($X = Cl$ 或 Br) 结尾的聚环氧乙烷 (PEO) 为大分子引发

剂,通过原子转移自由基聚合反应合成了分子量分布极窄的聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷-*b*-聚苯乙烯(PS-*b*-PEO-*b*-PS)ABA 型嵌段共聚物,并对共聚物结构进行了表征,结果表明随着引发剂的数均分子量从 2000 增加到 10000 时,共聚物的分子量分布从 1.49 降低到 1.07,且聚合反应速度变慢。

袁金颖等^[16]以 α, α' -二溴代二甲苯为引发剂,溴化亚铜/2,2'-联吡啶为催化体系,制备了分子量分布窄的双溴端基的聚苯乙烯,并以此为大分子引发剂,实现了甲基丙烯酸对硝基苯酯的原子转移自由基聚合,合成了分子量可控且分布窄的 ABA 型嵌段共聚物,水解、酸化共聚物,得到聚甲基丙烯酸-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸 ABA 型三嵌段共聚物。与之类似, Hu 等^[17]以 Cl-PS-Cl 为大分子引发剂,溴化亚铜/ N, N, N', N'', N''' -五甲基二亚乙基三胺为催化体系,采用原子转移自由基聚合反应,合成了一系列分子量不同的聚丙烯酸甲酯-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸甲酯(PMA-*b*-PS-*b*-PMA)三嵌段共聚物,通过水解 PMA-*b*-PS-*b*-PMA 三嵌段共聚物得到两亲性的聚丙烯酸钾盐-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸钾盐(PKAA-*b*-PS-*b*-PKAA)三嵌段共聚物,结果显示,PKAA-*b*-PS-*b*-PKAA 三嵌段共聚物在有机相中是 PS 的优良溶剂,而在水相中是 PKAA 的优良溶剂,并研究了共聚物的自组装行为。

许多研究者采用卤代苯基化合物以外的物质作为引发剂,成功的合成了 ABA 型三嵌段共聚物。Peng 等^[18,19]在苯基醚溶液中,以卤素功能化的双官能度的聚二甲基硅氧烷为引发剂,氯化亚铜/4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶为催化体系,通过原子转移自由基聚合反应合成了聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-聚二甲基硅氧烷-*b*-聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA-*b*-PDMS-*b*-PBMA)和聚苯乙烯-*b*-聚二甲基硅氧烷-*b*-聚苯乙烯(PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt) ABA 型三嵌段共聚物。研究表明聚合物的分子量随着单体转化率的升高成线性增长,同时对引发剂的分子量和浓度、催化剂的浓度及温度对聚合反应的影响进行了探讨,聚合反应速率随引发剂分子量的增大而减小,但随着引发剂和催化剂浓度的增大而增大。

Zhu 等^[20]通过原子转移自由基聚合反应合成了分子量可控($M_n = 17,000 \sim 23,400$)、低分散性的(1.33~1.44)聚丙烯酸十八烷酯-*b*-聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸十八烷酯三嵌段共聚物,研究了聚合物的结晶行为和温度对反应速率的影响,结果表明随着温度的增加聚合反应速率加快。

2.1.2 两亲性嵌段共聚物 由不同链段组成的嵌段共聚物具有许多特殊的性质,因此一直是人们感兴趣的研究课题。原子转移自由基聚合技术的发展,为合成两亲性嵌段共聚物提供了有利的手段。

朱丹等^[21]以 1-溴苯乙烷(1-PEBr)为引发剂,氯化亚铜/2,2'-联二吡啶(2,2'-bpy)为催化体系,引发 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的聚合反应,得到末端含有 1 个溴原子的 *N*-乙烯基吡咯烷酮的聚合物 PVP,再以末端含溴的 PVP 为大分子引发剂, CuCl/2,2'-bpy 为催化剂,在环己酮溶剂中引发甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)进行原子转移自由基聚合,得到分子量分布较窄的 P(NVP-*b*-*t*BMA)两亲性嵌段共聚物。随后,岳玲等^[22]也采用相同的引发剂和催化体系,合成了聚苯乙烯-*b*-丙烯酸(PS-*b*-PAA)两亲性嵌段共聚物。采用荧光探针方法测定了聚合物的类胶束形成时的临界浓度,通过电镜对形成的特殊胶束形态进行了观察,清楚的看到纳米线条形成过程中由纳米小球向纳米线的转变。

Holder 等^[23]采用原子转移自由基聚合制备了两亲性的三嵌段共聚物:聚甲基丙烯酸羟乙基酯-*b*-聚甲基苯基硅烷-*b*-聚甲基丙烯酸羟乙基酯(PHEMA-PMPS-PHEMA)和聚甲基丙烯酸-2-甲氧基乙二醇酯-聚甲基苯基硅烷-*b*-聚甲基丙烯酸-2-甲氧基乙二醇酯(POEGMA-PMPS-POEGMA)。通过¹H-NMR、¹³C-NMR、SEC 对聚合物的结构和分子量进行了表征和测定,并通过 SEM、DLS 对聚合物的结构及水相中聚集体的尺寸和形态进行了研究。

华曼等^[24]以 α -溴代丙酸乙酯为引发剂,氯化亚铜/2,2'-联二吡啶为催化体系,引发苯乙烯单体聚合,合成了端基为卤原子的单分散 PS-X 预聚体,并以 PS-X 为大分子引发剂、氯化亚铜/ N, N, N', N'', N''' -五甲基二亚乙基三胺/联二吡啶为催化体系,实现了甲基丙烯酸叔丁酯的原子转移自由基聚合,制备了分子量可控且分布狭窄的聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物(PS-*b*-PtBMA),在酸性条件下水解该共聚物,得到两亲性聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸(PS-*b*-PMAA)嵌段共聚物。研究发现聚合过程符合一级动力学关系,在聚合过程中活性种的数目是一个常数,聚合物的实测相对分子质量与理论值相一致。

2.1.3 含氟嵌段共聚物 含氟聚合物具有低表面能和高表面活性等特性,广泛应用于涂料、表面活性

剂、润滑剂等,因而将含氟基团引入到嵌段共聚物中有望开发出一种新型的特殊功能材料,同时含氟的嵌段共聚物可以用作超临界 CO₂ 的表面活性剂,这对研究在超临界 CO₂ 介质中进行乳液聚合具有重要的意义。

李鲲等^[25]通过原子转移自由基聚合合成了系列含氟两嵌段共聚物:聚甲基丙烯酸正丁酯-*b*-丙烯酸全氟烷基乙酯(PBMA-*b*-PFAEM),利用¹H NMR、FEA、GPC、FTIR 对聚合物结构进行了表征,结果表明含氟嵌段共聚物膜具有低临界表面张力;通过接触角的测定研究了含氟两嵌段共聚物的憎水、憎油性能与共聚物的含氟量、热处理温度、热处理时间的关系。

李玉廷等^[26]则合成了末端含卤素的 PMMA-PS_t 双嵌段共聚物,以此共聚物为大分子引发剂,引发含氟丙烯酸酯 Fx-14 的原子转移自由基聚合,得到 PMMA-PS_t-Fx-14 三嵌段共聚物,讨论了由于 PMMA-PS_t-Fx-14 在溶液中的线团行为所产生的 GPC 测试中的特殊现象。

合成含氟聚合物中应用较多的引发剂仍是卤代苯基化合物。李虹等^[27]以 PS-Br 为大分子引发剂, CuBr/bpy 为催化体系,在三氟甲苯(TFB)中进行含氟单体甲基丙烯酸-2-全氟壬烯氧基乙酯的原子转移自由基聚合反应,合成了一系列不同组成的含氟嵌段共聚物(PSF),然后将 PSF 中的聚苯乙烯链段部分磺化,得到含有磺酸基的含氟嵌段共聚物离聚体(PSSF),研究了离聚体溶液的粘度及成膜后的润湿性。随后他们^[28]利用原子转移自由基聚合反应及大分子链中叔丁酯基团的水解反应,合成了一系列具有不同含氟量和羧基含量的二嵌段共聚物,考察了含氟嵌段共聚物在吡咯烷酮或水中的溶解性能、临界胶束浓度、表面活性、达到饱和吸附时每个分子在表面所占据的面积,以及成膜后的临界表面张力等性能,结果表明,含氟嵌段共聚物能显著降低吡咯烷酮和水的表面张力,成膜后表现出与聚四氟乙烯极为接近的低表面能特性。

与李虹采用的催化体系相同, Jankova 等^[29]以 1-苯基溴乙烷为引发剂,在 110℃ 下引发 2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(FS)的原子转移自由基聚合反应,合成了聚五氟苯乙烯(PFS),然后以 PFS(PFS-Br)为大分子引发剂引发苯乙烯(St)的原子转移自由基聚合得到 PS-*b*-PFS 嵌段共聚物,研究结果表明在此反应条件下, FS 能够快速发生反应得到高产率的 PFS,聚合过程符合一级动力学关系,聚合物的分子量随着单体转化率成线性增长,实测分子量与理论值相接近。同时他们^[30]以溴代异丁酸盐功能化的聚醚作为大分子引发剂,以聚乙二醇(PEG)或聚(乙二醇-co-丙二醇)(PEGPG)和聚五氟苯乙烯(PFS)为原料,通过原子转移自由基聚合反应合成了聚五氟苯乙烯-聚醚-聚五氟苯乙烯含氟嵌段共聚物(如图 2 所示),并对聚合物盐溶液的导电性进行了研究。

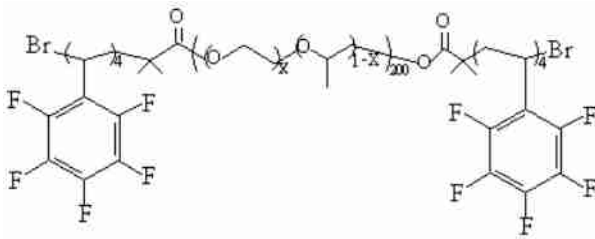


图 2 聚五氟苯乙烯-*b*-聚醚-*b*-聚五氟苯乙烯嵌段共聚物

Figure 2 Polypentafluorostyrene-*b*-polyether-*b*-Polypentafluorostyrene block copolymers

2.2 接枝共聚物的合成

接枝共聚物是一类很有应用价值的聚合物材料,它可以通过改变接枝共聚物中单体的类型来改变聚合物的物理机械性能,制得多种不同性能的聚合物材料,与同类型的嵌段共聚物相比,其性能更优越,可以用作表面活性剂、相转移催化剂、乳化剂、增容剂、生物医学材料等。

冯松等^[31]以正丁基溴为引发剂,卤化亚铜/联吡啶(bpy)为催化剂,研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)与末端为丙烯酰胺基的聚氧化乙烯(PEO)的原子转移自由基聚合反应,合成了实测分子量与理论分子量相近、分子量分布较窄、有预期结构的接枝共聚物。研究了单体总浓度、投料比、引发剂及反应时间对共聚物的组成和分子量的影响。

刘兵等^[32]通过苯乙烯(St)与 4-对氯甲基苯乙烯(CMS)进行氮氧稳定自由基共聚合反应,制备了二元共聚物 P(St-co-CMS),以此共聚物引发丙烯酸丁酯进行原子转移自由基聚合,合成了结构明晰的以聚苯乙烯为主链、聚丙烯酸丁酯为支链的接枝共聚物,并表征了接枝共聚物平均侧链数目和平均侧链长度,研究了聚合反应动力学。

Masar 等^[33]以聚 4-甲基苯乙烯-co-聚 4-溴甲基苯乙烯和聚{苯乙烯-co-[4-(1-(2-溴丙酰氧基)乙基)苯乙烯]}为大分子引发剂,溴化亚铜/ N, N, N', N'', N''' -五甲基二亚乙基三胺为催化体系,引发丙烯酸叔丁酯的原子转移自由基聚合,合成了两种单分散性的接枝共聚物:聚 4-甲基苯乙烯-g-聚丙烯酸叔丁酯和聚 4-甲基苯乙烯-g-聚丙烯酸叔丁酯。研究表明,聚合物的分子量随着单体转化率的升高而增大,且实测分子量与理论值相接近。

许多自然界中广泛存在的天然材料如壳聚糖、纤维素等经过加工处理,也可用于原子转移自由基聚合的有效引发剂。Tahlawy 等^[34]首先在嘧啶存在下,通过 2-溴异丁酰溴与壳聚糖反应得到大分子引发剂,以溴化亚铜/联吡啶(bpy)为催化剂,通过原子转移自由基聚合反应,在水相中将聚乙二醇接枝到壳聚糖上,得到接枝共聚物,研究了引发剂浓度、催化剂浓度对聚合反应的影响。而 Shen 等^[35]首先通过 2-溴异丁酰溴与纤维素双乙酸酯(CDA)反应得到 2-溴异丁基功能化的 CDA,并以此为大分子引发剂,PMDETA/CuBr/1,4-二氧六环为催化体系,在 70℃ 下引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原子转移自由基聚合反应得到纤维素双乙酸酯(CDA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的接枝聚合物。

刘群峰等^[36]通过酰基化、还原、酯化和卤代反应,在聚苯乙烯上引入 α -卤烷基,并通过 FTIR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 GPC 等对产物进行表征,结果表明基团转化可以完全进行,整个过程中无交联等副反应;并以 α -溴乙基聚苯乙烯作为引发剂,引发丙烯酸正丁酯进行原子转移自由基聚合生成聚(苯乙烯-g-丙烯酸正丁酯)接枝共聚物。

随着对原子转移自由基聚合研究的深入,Xu 等^[37]以含有弱键 S-Cl 的取代芳基磺酰氯作为引发剂合成了具有导电性的接枝共聚物,拓宽了引发剂的选择范围。他们首先通过在氢结尾的 Si(100)表面与 4-乙烯基苯胺(VAn)、苯胺、氯磺酸的多步反应制备了表面含有磺酸基的 Si-VAn-PANi 主链,然后引发 4-磺酸钠苯乙烯发生原子转移自由基聚合反应合成了 Si-VAn-PANi-g-P(NaStS)接枝共聚物(如图 3 所示),水解共聚物得到具有表面导电性的 Si-VAn-PANi-g-PSSA 接枝共聚物。动力学研究表明,接枝共聚物的浓度随着反应时间的增长而变大。

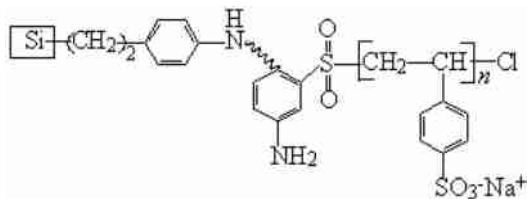


图 3 Si-VAn-PANi-g-P(NaStS) 接枝共聚物

Figure 3 Si-VAn-PANi-g-P(NaStS) grafted copolymers

2.3 树形大分子/超支化聚合物的合成

树形大分子(Dendrimer)是当前正在蓬勃发展的一类三维的,高度有序的新型高分子材料,由于具有高度支化的结构、大量的端基以及分子内存在空腔等特点,与传统的线团聚合物相比,它有许多独特的物理性质和化学性质,具有非常广泛的用途,可以作为缓释药物载体、信息储存材料、导电材料、高效催化剂、高吸水材料、纳米材料、液晶材料、污水处理材料等^[38]。

朱麟勇等^[39]通过原子转移自由基聚合反应,采用中心端基溴化的聚苄醚树枝体合成聚苄醚-聚丙烯酸甲酯树形嵌段共聚物(PMA-Dendr-PBE),然后在温和的条件下,将 PMA 嵌段经水解反应转化为 PAA 嵌段(合成路线见图 4)。

Jiang 等^[40]以环己酮或苯甲醚为溶剂,溴化亚铜/2,2'-联二吡啶为催化体系, p -氯甲基苯乙烯(CMS)和环己基顺丁烯二酰亚胺(NCMI)为原料,采用原子转移自由基聚合反应,合成了超支化共聚物 P(CMS-co-

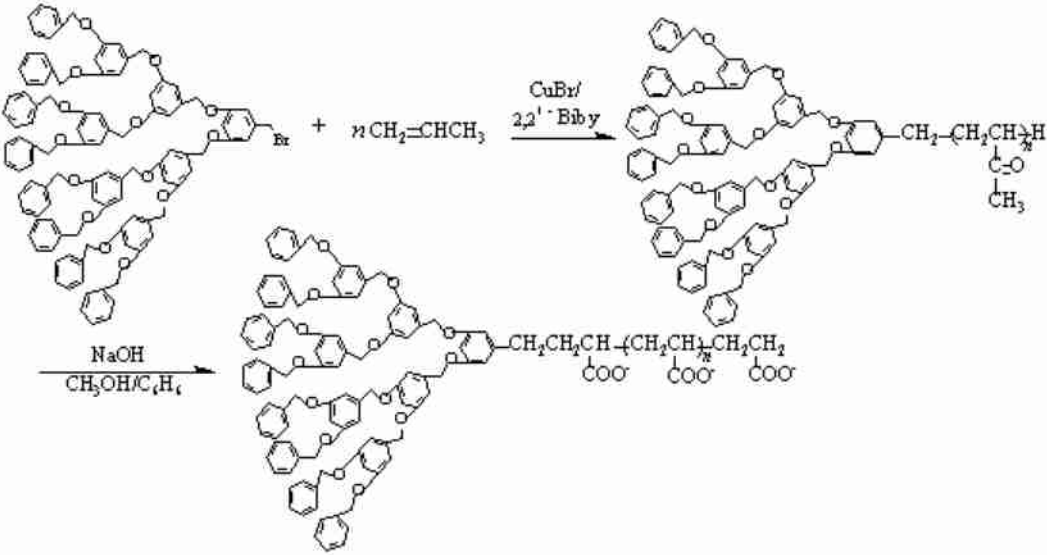


图 4 PMA-Dendr·PBE 的合成路线
Figure 4 Synthetic route of PMA-Dendr·PBE

NCMI),超支化共聚物的玻璃化温度随单体 NCMI 投料比的增加而增加,表明聚合物的耐热性随 NCMI 成分的引入有所改善。将得到的超支化共聚物进一步用作大分子引发剂引发苯乙烯溶液中的原子转移自由基聚合反应得到星形共聚物 P(CMS-co-NCMI)/PS。

杨君炜等^[41]通过 α -溴丙酰溴与 Z5(季戊四醇与 2,2-二羟甲基丙酸缩聚的产物)酯化反应制得超支化 Z5-B(约含 19 个引发点),在 100℃ 及氯化亚铜/*N,N,N',N'',N''*-五甲基二亚乙基三胺催化下,用 Z5-B 引发苯乙烯的原子转移自由基聚合,合成了超支化的聚苯乙烯,将溴端基叠氮化后与 C₆₀ 反应,获得超支化聚苯乙烯 C₆₀ 衍生物,此 C₆₀ 封端的超支化聚合物有非常好的溶解性能,可以溶于常规的有机溶剂。

2.4 星形聚合物的合成

星形嵌段共聚物的每个臂都是两嵌段或三嵌段共聚物,可以作为聚合物加工助剂、共混增容剂、环保水处理剂等。星形聚合物制备的关键在于引发剂的结构设计和选择,各臂等星的星形聚合物的制备一般是先设计合成出官能团相同的多官能团引发剂,使各官能团同时引发、同时增长制备的。如果官能团不同,分别引发、分别增长,可以制备出臂与臂之间化学结构不同的星形聚合物。

张士福等^[42]用氯乙酸季戊四醇四酯(PT-Cl)和 2-溴异丁酸季戊四醇四酯(PT-Br)引发苯乙烯的原子转移自由基聚合得到星形聚合物。结果表明产物的相对分子质量随单体的转化率增加而增加且接近理论值,呈现活性聚合特征;对合成的聚苯乙烯进行水解和醇解表征后显示,以 PT-Cl 为引发剂仅得到了两臂聚苯乙烯,而以 PT-Br 为引发剂可以得到 3~4 臂星状聚苯乙烯;同时还研究了以 PT-Br 为引发剂时产物的臂数与单体转化率的关系。

Zhang^[43]和 Deng^[44]先后以溴化亚铜/*N,N,N',N'',N''*-五甲基二亚乙基三胺为催化体系,通过原子转移自由基聚合合成了含有不同末端基、分子量分布窄的聚丙烯酸叔丁酯星形聚合物(合成路线见图 5)和以 *N*-[2-(2-溴异丁酰氧基)乙基]马来酰亚胺(BiBEMI)为中心核、聚苯乙烯(PS)为臂的星形聚合物,通过 SEC、¹H NMR、MALDI-TOF、GPC 等对聚合物的结构进行了表征。Zhang 研究了不同的催化体系、溶剂、耦联剂与大分子引发剂的比率、反应时间等对星形聚合物的形成的影响;而 Deng 的研究表明,聚合过程分为两个过程,首先是快速成核过程,其次是相对缓慢的聚苯乙烯臂的形成过程。

除了采用溴化亚铜/*N,N,N',N'',N''*-五甲基二亚乙基三胺为催化体系外,刘琳等^[45]采用氯化亚铁(FeCl₂)/亚胺基二乙酸(IDA)催化体系引发对氯甲基苯乙烯的原子转移自由基聚合,获得端基和线形单元上含有多个氯原子的超支化聚甲基苯乙烯(PCMS),并以此为大分子引发剂引发甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)进行原子转移自由基聚合,合成具有超支化核的星形接枝共聚物 P(CMS-*g*-*t*BMA),在酸性条件下

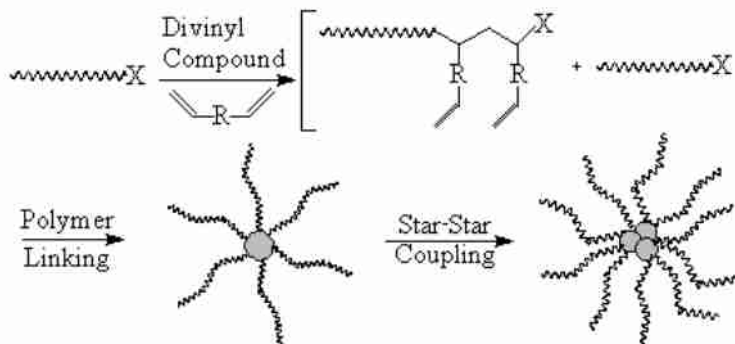


图 5 含不同末端基的聚丙烯酸叔丁酯星形聚合物的合成路线示意图

Figure 5 Schematic diagram for the preparation of poly(*tert*-butyl acrylate) star polymers with different end groups

水解共聚物得到两亲性超支化星形共聚物 P(CMS-*g*-MAA), 通过 GPC、IR、¹H NMR 等对聚合物的结构进行了表征, 结果表明所得到的星形接枝共聚物的实测分子量与理论值相接近。

2.5 刷(梳)形聚合物的合成

具有特异分子结构和优异性能的刷(梳)形聚合物是聚合物中光彩夺目的成员, 目前制备刷形聚合物的最好的方法是在固体表面通过化学改性产生可引发自由基聚合的官能团, 直接在固体表面上合成聚合物刷, 而原子转移自由基聚合反应是一种很好的合成分子量可控且分布窄的刷(梳)形聚合物的方法。

李永胜等^[46]首次报道了以自制氯乙酸降冰片烯甲酯(NMCA)为引发剂引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基本体聚合合成梳形聚合物, 考察了单体转化率与反应时间、产物分子量及分子量分布间的关系。研究发现, 以 NMCA 为引发剂合成的甲基丙烯酸甲酯聚合物的分子量分布较宽, 实测值与理论值偏差较大; 而 NMCA 引发的苯乙烯的原子转移自由基聚合可制得分子量分布较窄、实验值与理论值基本吻合的产物。

周峰等^[47]采用表面引发室温原子转移自由基聚合的方法在金基底上原位制备了接枝聚合物刷, 其制备过程用厚度测量、ATR-FTIR、XPS 等进行了表征, 初始时聚合物刷的厚度随着聚合时间的增加线性增加, XPS 表征证明表面引发聚合后聚合物刷末端仍然存在 ATRP 反应的引发剂。与周峰的合成思路类似, Kong 等^[48]也采用在固体表面通过化学改性产生可引发自由基聚合得官能团, 直接在固体表面合成聚合物刷, 他们以功能化多层碳纳米管(MWNTs)为中心核, 通过与聚苯乙烯(PS)、丙烯酸叔丁酯(*t*BA)进行原子转移自由基聚合, 生成功能化多层碳纳米管-聚苯乙烯-*b*-丙烯酸叔丁酯(MWNT-PS-*b*-PtBA)嵌段共聚物, 然后水解聚合物生成具有两亲性的功能化多层碳纳米管-聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(MWNT-PS-*b*-PAA)梳形嵌段共聚物(见图 6 所示)。

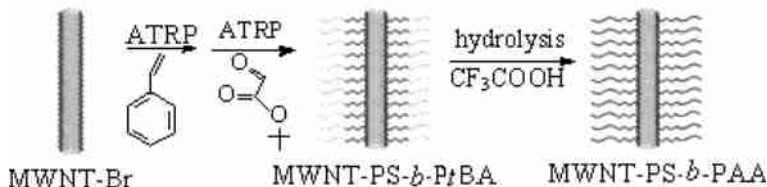


图 6 MWNT-PS-*b*-P AA 梳形聚合物的合成路线示意图

Figure 6 Schematic diagram for the synthesis of MWNT-PS-*b*-P AA polymer bushes

Edmondson 等^[49]在甲醇/水体系中, 以溴化亚铜/氯化亚铜/2, 2'-联二吡啶为催化体系, 通过原子转移自由基聚合反应, 合成了结构可控的聚甲基丙烯酸缩水甘油基酯(PGMA)和聚甲基丙烯酸缩水甘油基酯-*co*-聚甲基丙烯酸基酯(PGMA-*co*-PMMA)刷形聚合物, 厚度可达 120nm。

Kizhakkedathu 等^[50]以功能化的乳胶微粒为大分子引发剂, 以 *N*, *N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和甲氧基乙基丙烯酰胺(MEA)为原料, 通过原子转移自由基聚合反应合成了 PDMA-*b*-PNIPAM/PMEA、PMEA-*b*-PDMA/PNIPAM 和 PNIPAM-*b*-PDMA/PMEA 刷(梳)形聚合物, GPC、¹H NMR、AFM

等对刷(梳)形聚合物结构表征结果显示,链增长跟聚合单体的性质和浓度有关,含有 NIPAM 的刷形聚合物对环境的变化比较敏感,随着环境温度的升高刷形聚合物的厚度降低。

3 研究展望

原子转移自由基聚合作为一种可控聚合技术,集自由基聚合与可控聚合的优点于一体,既可以像自由基聚合那样进行本体、悬浮、溶液和乳液聚合,又可以像可控聚合那样合成各种指定结构的聚合物。而且单体适用范围广泛,几乎包括了所有适用于其他活性聚合体系的单体。但原子转移自由基聚合技术要实现工业化还有许多亟待解决的问题,主要是催化体系活性不高,用量较大,所用的卤化物不易制取、保存,对环境保护不利等。可以预见,要实现 ATRP 的工业化,今后的研究将主要集中在以下几个方面:(1) 拓宽引发剂的选择范围;(2) 改善催化体系和反应介质。提高催化剂的催化活性,开发无金属存在的、只使用极少量的催化剂且在相对低的聚合温度($40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$)下就可使单体聚合的高活性、无公害、易回收和脱除的催化体系;改善反应介质,用以合成超高相对分子质量的聚合物,实现以水为介质的 ATRP;(3) 单体范围的扩展。将聚合单体拓宽到醋酸乙烯酯、乙烯基单体以及双烯烃等多种单体,实现单体来源的广泛化,以合成多种功能化的聚合物材料。

4 结束语

原子转移自由基聚合技术适用面广,聚合工艺简单,可以像自由基聚合那样不需经过复杂的合成路线就可以进行多种聚合反应,合成具有指定结构的聚合物,可以想象,随着研究的不断深入,原子转移自由基聚合在技术和材料开发上必定会有前所未有的突破,具有十分广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 2656~2657.
- [2] 王国建. 高分子合成新技术. 北京: 化学工业出版社, 2004, 71~72.
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614~5615.
- [4] 王晓松, 应圣康. 合成橡胶工业, 1998, 21(3): 129~134.
- [5] 郭建华, 韩哲文, 吴平平. 高分子通报, 1998, 3: 30~36.
- [6] 徐祖顺, 袁建军, 程时远. 湖北化工, 1998, 6: 1~4.
- [7] 傅志峰, 石艳, 刘海涛, 焦书科. 胶体与聚合物, 1998, 17(1): 28~35.
- [8] 袁金颖, 楼旭东, 潘才元. 化学通报, 2000, 3: 10~16.
- [9] 廖正福, 沈家瑞. 功能材料, 2000, 31(3): 241~242.
- [10] 华静, 荆雄科, 陈滇宝. 化工科技, 2001, 9(4): 52~58.
- [11] 华静, 张一峰, 陈滇宝. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 21~24.
- [12] 廖明义, 李可可. 合成树脂及塑料, 2002, 19(3): 63~67.
- [13] 汤志忠, 高保娇. 华北工学院学报, 2004, 25(4): 271~276.
- [14] 易运红, 张力. 化工技术与开发, 2005, 34(3): 29~33.
- [15] Cheng S Y, Xu Z S, Yuan J J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 2882~2888.
- [16] 袁金颖, 魏高原, 王延梅, 等. 高分子学报, 2001, 5: 625~628.
- [17] Hu D J, Cheng Z P, Wang G, et al. *Polymer*, 2004, 45(19): 6525~6532.
- [18] Peng H, Cheng S Y, Fan Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 532~538.
- [19] Peng H, Cheng S Y, Fan Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 3794~3770.
- [20] Zhu X L, Gu Y R, Chen G J, et al. *J App Polym Sci*, 2004, 93: 1539~1545.
- [21] 朱丹, 黄韩英, 王国建. 建筑材料学报, 2002, 5(3): 248~252.
- [22] 岳玲, 张晓宏, 吴世康. 高分子学报, 2004, 2: 236~239.
- [23] Holder S J, Rossi N A A, Yeoh C T, et al. *J Mater Chem*, 2003, 13 (11): 2771~2778.
- [24] 华曼, 薛乔, 陈明清, 等. 江南大学学报(自然科学版), 2004, 3(1): 79~82.
- [25] 李颀, 郭建华, 李欣欣, 等. 高分子学报, 2002, 2: 235~241.
- [26] 李玉廷, 王瑾珊, 张岩, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 52~55.

- [27] 李虹, 张兆斌, 胡春圃, 等. 高分子学报, 2003, 5: 738~741.
- [28] 李虹, 张兆斌, 胡春圃, 等. 化学学报, 2004, 62(2): 213~218.
- [29] Jankova K, Hvilsted S. *Macromolecules*, 2003, 36: 1753~1758.
- [30] Jankova K, Jannasch P, Hvilsted S. *J Mater Chem*, 2004, 14 (19): 2902~2908.
- [31] 冯松, 李庆海, 杜宝辉, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 98~104.
- [32] 刘兵, 胡春圃. 高分子学报, 2002, 1: 47~52.
- [33] Masar B, Janata M, Vlcek P, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2930~2936.
- [34] Tahlawy K E, Hudson S M. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 901~912.
- [35] Shen D, Huang Y. *Polymer*, 2004, 45(21): 7091~7097.
- [36] 刘群峰, 何卫东, 叶芳茂, 等. 高分子学报, 2004, 2: 171~176.
- [37] Xu F J, Xu D, Kang E T, et al. *J Mater Chem*, 2004, 14 (17): 2674~2682.
- [38] 谭惠民, 罗运军. 树枝形聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2002, 11~12.
- [39] 朱麟勇, 童晓峰, 李妙贞, 等. 化学学报, 2000, 58(6): 609~611.
- [40] Jiang X L, Zhong Y L, Yan D Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1992~1997.
- [41] 杨君炜, 汪长春, 明伟华. 高等学校化学学报, 2004, 25: 174~178.
- [42] 张士福, 罗宁, 应圣康. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 588~590.
- [43] Zhang X, Xia J H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 2340~2345.
- [44] Deng G H, Chen Y M. *Macromolecules*, 2004, 37: 18~26.
- [45] 刘琳, 夏平, 王国建. 同济大学学报, 2003, 31(11): 1382~1386.
- [46] 李永胜, 李弘, 何炳林. 化学学报, 2002, 60(8): 1485~1489.
- [47] 周峰, 牟宗刚, 于波, 等. 化学学报, 2004, 62(15): 1437~1442.
- [48] Kong H, Gao C, Yan D Y. *J Mater Chem*, 2004, 14 (9): 1401~1405.
- [49] Edmondson S, Huck W T S. *J Mater Chem*, 2004, 14 (4): 730~734.
- [50] Kizhakkedathu J N, Kumar K R, et al. *Polymer*, 2004, 45(22): 7471~7489.

Atom Transfer Radical Polymerization and Polymer Synthesis

NIU Yuzhong, CHEN Hou, CHEN Jian, QU Rong-jun^{*}

(*School of Chemistry and Materials Science, Yantai Normal University, Yantai, 264025, China*)

Abstract: Living polymerization is one of the most active fields in polymer synthesis. Atom transfer radical polymerization (ATRP) has been widely used as an effective method for living polymerization of various kinds of monomers. ATRP is a simple process for controlled living radical polymerization leading to well-defined homopolymers and copolymers. In this article, the polymerization mechanism of ATRP was introduced, the application of atom transfer radical polymerization were summarized.

Key words: Atom transfer radical polymerization; Mechanism; Synthesis; Application