

可聚合的氧化还原引发体系

吴蓉, 宋瑾, 翟光群*, 蒋必彪

(常州大学材料科学与工程系, 常州 213164)

摘要: 胺类具有还原性, 可以与多种氧化剂构成氧化还原引发体系, 胺类可产生自由基, 引发乙烯基单体聚合。若乙烯基单体同时含有胺类基团, 则这类自身还原性引发型单体在氧化剂存在的情况下既参与链引发又参与链增长, 因此可以形成超支化聚合物。本文首先回顾了胺类氧化还原体系及其引发机理, 然后总结自身还原性引发型单体分别与过氧化物、二芳酮、高氧化态过渡金属盐类或超高价态过渡金属络合物等构成的可聚合的氧化还原引发体系。最后, 还比较了自身还原性引发型单体的氧化还原引发自由基聚合与自身氧化性引发型单体的自缩合原子转移自由基聚合在支化结构的形成与演化方式上的差别。

关键词: 胺; 氧化还原引发; 自身还原性引发型单体; 可自由基聚合型氧化还原引发体系; 超支化聚合物

引言

氧化还原引发体系通过内层电子转移(ISET)形成自由基活性种, 从而引发乙烯基单体的聚合。上世纪30~40年代, 德、美、英等国科学家先后发现, 氧化还原体系不仅能缩短诱导期, 而且能提高聚合速率。与一般热分解的单一引发剂相比, 氧化还原体系的链引发活化能要低约40~60 kJ/mol, 从而可使聚合温度降低, 甚至可在或低于室温聚合^[1~9]。

氧化还原引发体系中的典型氧化剂有: 过氧化物、二芳酮、高氧化态过渡金属和超高价态过渡金属。其中, 过氧化物能形成具有引发能力的自由基; 二芳酮形成的自由基活性很低, 一般起链终止作用; 而高氧化态过渡金属和超高价态过渡金属均不能形成自由基。氧化还原引发体系的典型还原剂有: 过渡金属单质及其低氧化态盐、部分非金属低氧化态物质和胺类三类。其中, 第一类不能形成具有引发能力的自由基, 而后两类则可形成有引发能力的自由基^[1~4]。

绝大多数氧化还原引发体系只具有引发功能。自上世纪50年代, 尤其是80年代之后, 我国部分高分子科学家陆续报道了氧化还原引发体系中的某个组分, 特别是以带有可聚合双键的胺类还原剂(也即自身还原性引发型单体), 既能引发, 又能自由基聚合。令人惋惜的是, 此方向工作自上世纪90年代之后国内几乎已经完全放弃, 本篇论文旨在总结中国本土科学家在此方面的工作。需要强调的是, 本文所涉及的可聚合的氧化还原引发体系并不包括自身氧化性引发型单体的自缩合原子转移自由基聚合(SCATRP); 本文将在最后部分详细比较二者机理的不同。

1 胺类的氧化还原引发反应

胺类参与的氧化还原引发体系可分为三类: (1) 过氧化物-胺类体系^[5~9]; (2) 二芳酮-胺类体系^[10]; (3) 高氧化态过渡金属-胺类体系^[1~3]。

1.1 过氧化物-胺类氧化还原引发体系

三类不同的过氧化物, 即过氧化酰、氢过氧化物与过硫酸盐均能与胺类构成氧化还原引发体系; 而伯胺、仲胺与叔胺以不同的机理参与氧化还原引发。

丘坤元^[7~9]以过氧化酰、过氧化氢、过硫酸盐和伯胺(如乙二胺)或仲胺(吗啉、哌啶、五元环胺等)构

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2008142), 教育部留学回国人员科研启动基金;

作者简介: 翟光群, 男, 研究员, 硕士生导师, 主要从事活性自由基聚合物和支化聚合物的合成及性质的研究。E-mail: zhai_gq@cczu.edu.cn; Tel: 0519-86330362.

成氧化还原引发体系,成功引发了具有吸电子取代基的缺电子类乙烯基单体,如丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酰胺(AAM)等,的自由基聚合。结果发现,加入以上胺类都会提高聚合速度,聚合活化能比单独用热引发剂时要低 $10 \sim 45 \text{ kJ/mol}$ 。在结合自旋捕捉技术、电子自旋谐振等手段和端基分析结果后,丘坤元提出在以上氧化还原引发体系中,过氧化物首先将伯胺或仲胺氧化成相应的铵阳离子自由基,后者通过质子转移过程形成具有引发能力的胺自由基和 H^+ 离子,如示意图 1 所示。

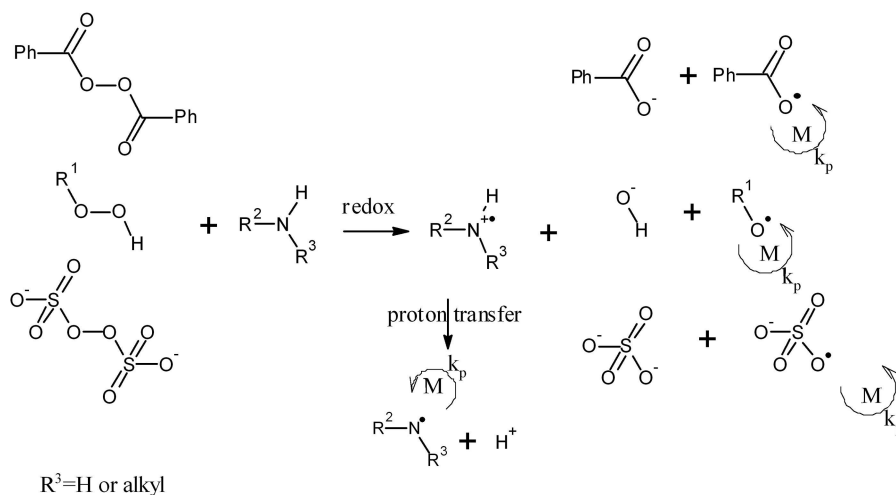


图 1 过氧化物-伯、仲胺氧化还原引发机理

Scheme 1 Peroxide-primary/secondary amine redox initiation

对于叔胺,早在 1955 年, Otsu 就以过氧化苯甲酰(BPO)-*N,N*-二甲基苯胺(DMA)引发了苯乙烯(St)的自由基聚合,但是动力学研究表明 BPO 的引发效率较低^[11]。在 70 年代, Otsu 借助自旋捕捉技术与电子自旋谐振波谱发现该聚合体系有两种自由基活性种,分别为来自过氧化物的苯甲酰自由基和来自 DMA 的氨基甲基自由基^[12]。丘坤元^[7~9]以过氧化酰、过氧化氢物、过硫酸盐分别和不同叔胺等组成引发体系引发缺电子类乙烯基单体的聚合。以前述类似手段研究了活性种与聚合物端基之后,丘坤元提出:与伯胺或仲胺类似,过氧化物首先将叔胺氧化成铵阳离子自由基,后者随即向位于氨基 α 位的 C-H 键($\text{C}_\alpha\text{-H}$)发生质子转移反应,最终形成高活性的 $\text{N-CH}_2\cdot$ 自由基($\text{C}_\alpha\cdot$),该氧化还原过程与示意图 1 类似,质子转移过程则不同,如示意图 2 所示。由此可见,过氧化物-胺类氧化还原引发体系引发聚合时都是先形成铵阳离子自由基,再由质子转移过程态形成氮自由基(仲胺与伯胺)或氨基甲基自由基(叔胺)引发单体聚合^[7~9]。

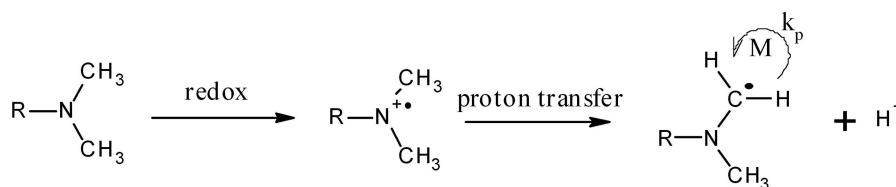


图 2 过氧化物-叔胺氧化还原引发机理

Scheme 2 Peroxide-tertiary amine redox initiation

丘坤元曾比较过具有不同取代基的叔胺对氧化还原引发体系的影响。结果发现,只有当取代基为甲基或羟乙基的叔胺才可以与过硫酸盐形成高活性的氧化还原引发体系。丘坤元在过硫酸盐-脂肪二胺氧化还原引发体系的研究中,发现乙二胺的促进作用大于甲二胺、丙二胺;二胺对乙烯基聚合的促进顺序为:叔胺 > 仲胺 > 伯胺;且甲基取代叔胺能够以更快速度被氧化产生自由基^[13~15]。由此可见胺的结构对氧化还原引发体系及聚合有显著的影响。

Otsu 与丘坤元的结果还表明,由叔胺通过氧化还原引发形成的 $C_{\alpha}^{\bullet}$ 自由基对于具有吸电子取代基团的缺电子类乙烯基单体,如 MMA、AN 与 AAM,引发效率较高、引发速率较快;而对具有推电子基团的富电子乙烯基单体,如 St 或醋酸乙烯酯等,则引发效率很低、引发速率较慢。这应是由于叔胺为强推电子性基团,因此 $C_{\alpha}^{\bullet}$ 自由基更容易与缺电子类单体的双键通过电荷转移作用形成过渡态,进而引发其聚合。

1.2 二芳酮-胺类氧化还原引发体系

1972 年 Sondner 和 Osborn^[16] 首先提出了利用二苯酮(BP)-三乙胺(Et_3N)作为紫外光诱导自由基聚合引发体系。冯新德^[17] 也以 BP- Et_3N 体系引发了 MMA 的紫外光诱导自由基聚合。Cohen^[18] 认为 BP 吸收紫外光后可与胺形成电荷转移复合物,作为给电子体的胺若含有 $C_{\alpha}-H$, 即迅速发生质子转移而形成二个自由基,其中 $C_{\alpha}^{\bullet}$ 自由基活性较高,能引发缺电子类乙烯基单体的聚合,而 α -羟基碳自由基活性较低,往往只能起链终止作用^[19], 该引发过程如示意图 3 所示。

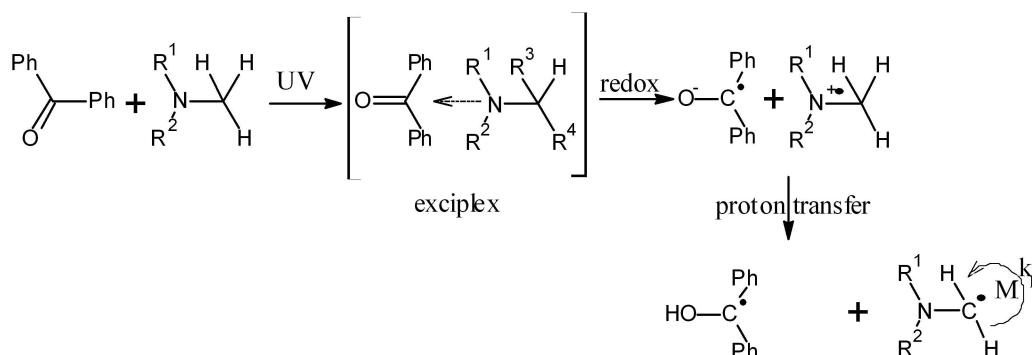


图 3 BP- Et_3N 的紫外光诱导氧化还原自由基引发机理

Scheme 3 UV-induced BP- Et_3N redox initiation

在叔胺之外,冯新德^[20] 报道了 BP-苯胺也能引发 MMA 的紫外光诱导自由基聚合,BP 与苯胺相互作用生成两个自由基,只有苯胺 N 原子中心的自由基引发聚合,聚合物 PMMA 含仲胺端基。这种仲胺端基与 BP 在紫外光诱导下,能引发 AN 聚合得到 PMMA-*b*-PAN 嵌段共聚物,如示意图 4 所示。丘坤元^[21, 22] 合成了含有芳香族叔胺或脂肪族叔胺侧基的丙烯酸酯类共聚物,BP 存在下,紫外光可诱导侧基上叔胺 $C_{\alpha}-H$ 分别经过电荷转移与质子转移后形成 $C_{\alpha}^{\bullet}$ 自由基并引发缺电子类乙烯基单体 AN 的聚合,从而得到接枝共聚物。

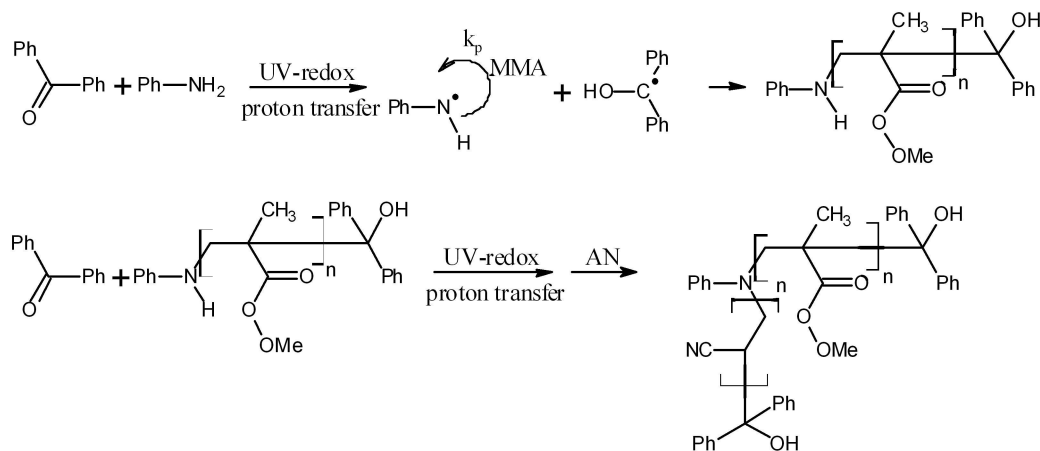


图 4 BP-苯胺的紫外光诱导氧化还原自由基引发机理

Scheme 4 UV-induced BP-aniline redox initiation

1.3 高氧化态过渡金属-胺类氧化还原引发体系

Menon^[23]曾报道过 Cu^{2+} -胍组成氧化还原引发体系引发 4MMA 的聚合反应, 并认为 Cu^{2+} 将胍氧化成以氮原子为中心的胍阳离子自由基。Otsu 在上世纪 70 年代通过电子自旋共振能谱证明, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 可将叔胺 $\text{C}_\alpha\text{—H}$ 氧化成 $\text{C}_\alpha^\bullet$ 自由基^[24]; Suzuki 的结果则表明, 无论 Cu^{2+} 还是 Ni^{3+} 都可将 $\text{C}_\alpha\text{—H}$ 氧化成 $\text{C}_\alpha^\bullet$ 自由基, 后者可进一步偶合形成亚乙基^[25]。由于 Cu^{2+} 具有氧化性, 而叔胺则具有还原性, 因此 Cu^{2+} -叔胺构成了氧化还原引发体系, 其引发机理如图 5 所示。

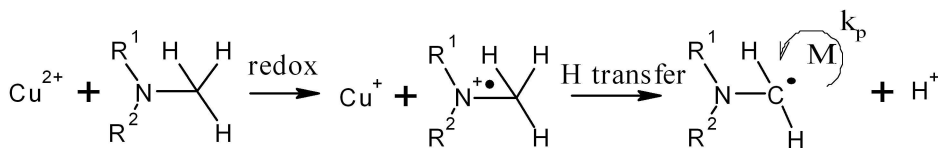


示意图 5 Cu^{2+} -叔胺氧化还原引发过程

Scheme 5 Cu^{2+} -Tertiary amine redox initiation

近年来, Matyjaszewski 宣称叔胺在电子转移活化剂再生 ATRP (activator-regenerated by electron-transfer ATRP, ARGET-ATRP) 起着还原剂的作用, 也即叔胺可以持续不断地将体系中的 CuCl_2/L 还原成 CuCl/L , 从而提高自由基浓度, 最终即使在极低催化剂浓度、催化剂纯度不高、体系未充分除氧等情况下, 该过程仍能以较快速率进行^[26~28]。在叔胺用作 ARGET-ATRP 还原剂的机理方面, Matyjaszewski 认为 CuX_2/L 首先将叔胺氧化成阳离子自由基之后, 此阳离子自由基不具有引发能力且高度不稳定, 随即迅速发生双基歧化, 形成饱和的叔胺阳离子和不饱和的亚胺阳离子^[26~29], 如图 6 所示。对比图 5 与图 6 可知, 两种结论中关于 Cu^{2+} -叔胺的氧化还原过程的说法是一致的, 差别之处在于形成的叔胺阳离子自由基的反应性。尽管尚未有明确的理论计算结果来反驳 Matyjaszewski 的结论, 但我们自己的实验观察支持 Otsu 的结论, 这方面更详细的深入研究还在进行中。

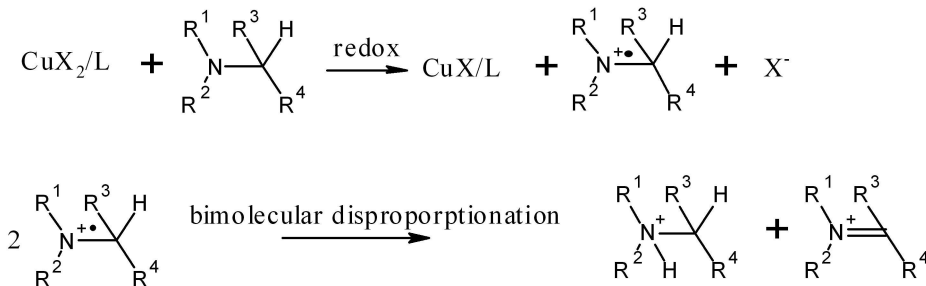


图 6 CuX_2 -叔胺的 ARGET 过程

Scheme 6 CuX_2 -Tertiary amine ARGET process

2 基于胺类单体的可自由基聚合型氧化还原引发体系

以上氧化还原引发体系中胺只参与了引发步骤, 若单体中既含有胺基又含有可聚合的双键, 即单体既参与引发又参与聚合, 形成可聚合的氧化还原引发体系, 而此类单体则可称为自身还原性引发型单体^[9]。

2.1 可聚合的过氧化物-胺类单体氧化还原引发体系

李福绵与丘坤元等从上世纪 80 年代开始陆续报道了含叔胺基自身还原性引发型单体的合成, 以及它们由过氧化物引发的自由基均聚合、或与缺电子类乙烯基单体的自由基共聚合^[30~39]。部分单体结构如图 7 所示。

李福绵与丘坤元通过对此类过氧化物-胺类单体聚合反应体系的动力学参数的测定得出结论: 过氧化物和胺类单体形成氧化还原体系可以引发聚合, 且这类含叔胺基的功能性单体既参加引发又参加聚

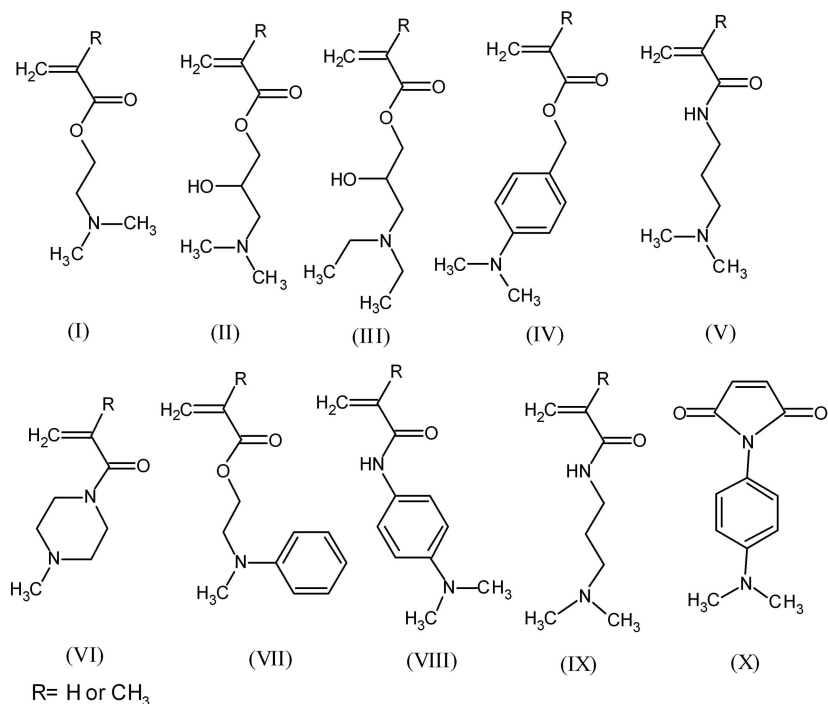


图7 部分自身还原性引发型单体

Scheme 7 Intrinsically reducing inimers

合。以BPO-甲基丙烯酸对(*N,N*-二甲基)苄酯(DMABMA, 单体IV)组成的氧化还原引发体系的聚合过程如图8所示。在以上过程中在自由基双基终止之外还至少发生了以下几个不同的反应: (1)BPO与DMABMA构成氧化还原引发体系分别形成苯甲酰自由基与低分子量C_α·自由基, 两者各自引发DMABMA的自由基聚合, 并形成高分子量PDMABMA; (2)高分子量PDMABMA侧基上的叔胺作为大分子多官能度引发剂与BPO构成氧化还原引发体系, 分别形成被束缚于PDMABMA链侧基上的高分子量C_α·自由基与苯甲酰自由基, 两者各自引发DMABMA的自由基聚合, 并形成更高分子量的支化PDMABMA和更高分子量的线型PDMABMA链; (3)末端含有来自DMAEMA不饱和双键的增长自由基向另一增长自由基上的不饱和双键加成, 从而形成超支化PDMABMA; (4)由于二甲氨基具有较大链转移常数, 自由基向DMAEMA或PDMABMA链转移, 均最终导致形成支化PDMABMA结构。由此可见, 过氧化物-自身还原性引发型单体的氧化还原引发自由基聚合均可形成具有一定支化结构的聚合物。

由于丘坤元等已经证实, 只有当胺基上有甲基或羟乙基取代时才能形成高活性的C_α·自由基, 因此, 甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等不能作为还原剂与过氧化物构成氧化还原引发体系。显然以上聚合过程也适用于加入其它单体的共聚。需要强调的是, 并非所有自身含有C_α-H的单体均可与过氧化物构成可自由基聚合型氧化还原引发体系。如前所述, C_α·自由基一般只能引发缺电子类乙烯基单体的聚合, 因此对(*N,N*-二甲基)氨基苯乙烯等即使不能与过氧化物形成氧化还原引发体系时引发自身聚合, 但可引发其它烯类单体进行共聚^[40]。

2.2 可聚合的二芳酮-胺类单体氧化还原引发体系

三川^[41]首先进行了以BP引发甲基丙烯酸(*N,N*-二甲基)乙酯(DMAEMA, 单体I)的紫外光诱导自由基本体聚合, DMAEMA含有的脂肪叔胺基与BP构成了光氧化还原引发体系。因为DMAEMA是一个自身还原引发型单体, 与BP所构成的紫外光诱导自由基聚合体系, 不仅可以得到有一定支化程度的PDMAEMA, 还可以避免小分子紫外光氧化还原引发体系中游离的小分子胺残留在聚合物内的问题。李福绵^[42]以茚酮-DMAEMA引发了AN的紫外光诱导自由基聚合, 如上文所述, DMAEMA也进入了聚合物链中。此体系机理如图9所示, 其中叔胺基产生的自由基引发自身及烯类单体的聚合。值得注意的

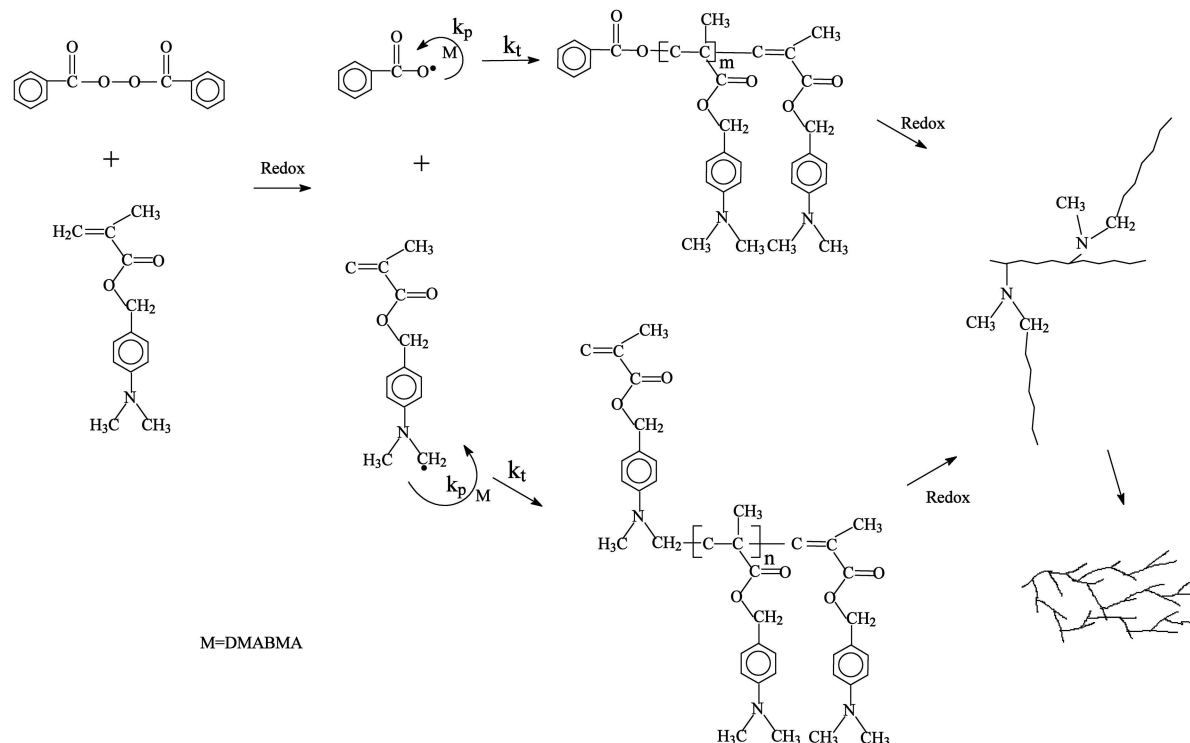


图 8 BPO-DMABMA 可聚合氧化还原体系聚合过程
Scheme 8 BPO-initiated radical polymerization of DMABMA

是,李福绵认为质子转移发生在与 N 相连的亚甲基上,与丘坤元等产生氨基甲基自由基的结论不同,但是作者并未提供直接证据支持其说法。

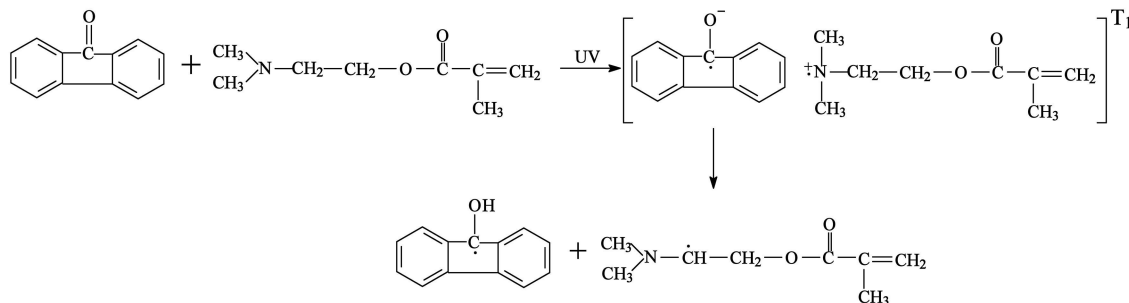


图 9 芴酮-DMAEMA 氧化还原引发机理
Scheme 9 Fluorenone-initiated radical polymerization of DMAEMA

2.3 可聚合的高氧化态过渡金属-胺类单体氧化还原引发体系

我们最近陆续发现,在 DMAEMA 本体或水溶液中只加入 CuCl 及相应络合剂之后,即能发生聚合;通过动力学与机理研究之后,我们认为在以上过程中首先 O_2 将 CuCl 氧化成 $[\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}]^+$, 后者将同 DMAEMA 构成可自由基聚合型氧化还原引发体系^[43~45]。为了更直接地反驳 Matyjaszewski 关于 Cu^{2+} -叔胺氧化还原不会形成可引发型自由基的说法,我们分别进行了以下两项工作:(1)以 CuCl_2 络合物催化 DMAEMA 的本体氧化聚合;(2)以 CuSO_4 催化 DMAEMA 于水溶液中的氧化聚合。

在以 CuCl_2 络合物催化 DMAEMA 的本体氧化聚合中,动力学研究表明,单体转化率与聚合物分子量都随着反应时间的延长而逐渐上升,聚合物在低转化率下分子量分布较窄,但随着分子量的增加而逐渐变宽。 CuCl_2 络合物在该反应中扮演多种角色:(1) CuCl_2 络合物作为氧化还原引发体系中的氧化剂将 DMAEMA 的叔胺氧化成 $\text{C}^\bullet$ 自由基,从而引发 DMAEMA 的自由基聚合,而自身则被还原成 CuCl 络合

物; (2) CuCl_2 络合物作为可逆失活剂将由 $\text{C}_\alpha^\bullet$ 自由基向 DMAEMA 加成形成的增长自由基可逆钝化为末端为 $\text{C}-\text{Cl}$ 的休眠种, 而自身则被还原为 CuCl 络合物。在以上聚合过程中, 必然存在的 O_2 持续不断地将以上两个步骤中形成的 CuCl 络合物演化成 CuCl_2 络合物, 同时 CuCl 络合物还通过 ATRP 活化反应将末端为 $\text{C}-\text{Cl}$ 的 PDMAEMA 休眠种活化为增长自由基, 再引发 DMAEMA 的聚合, 而自身则被氧化为 CuCl_2 络合物, 该过程如图 10 所示。该机理已经被以下结果所证实: (1) 在以 CuCl_2 络合物催化 DMAEMA 的氧化聚合中低转化率下所得低聚物 PDMAEMA 经核磁共振波谱分析证实含有未反应的甲基丙烯酰氧乙基和 $\text{C}-\text{Cl}$ 基团; (2) 以上所得 PDMAEMA 可引发由 CuCl 络合物催化 MMA 的 ATRP, 并得到超支化 PMMA^[46, 47]。

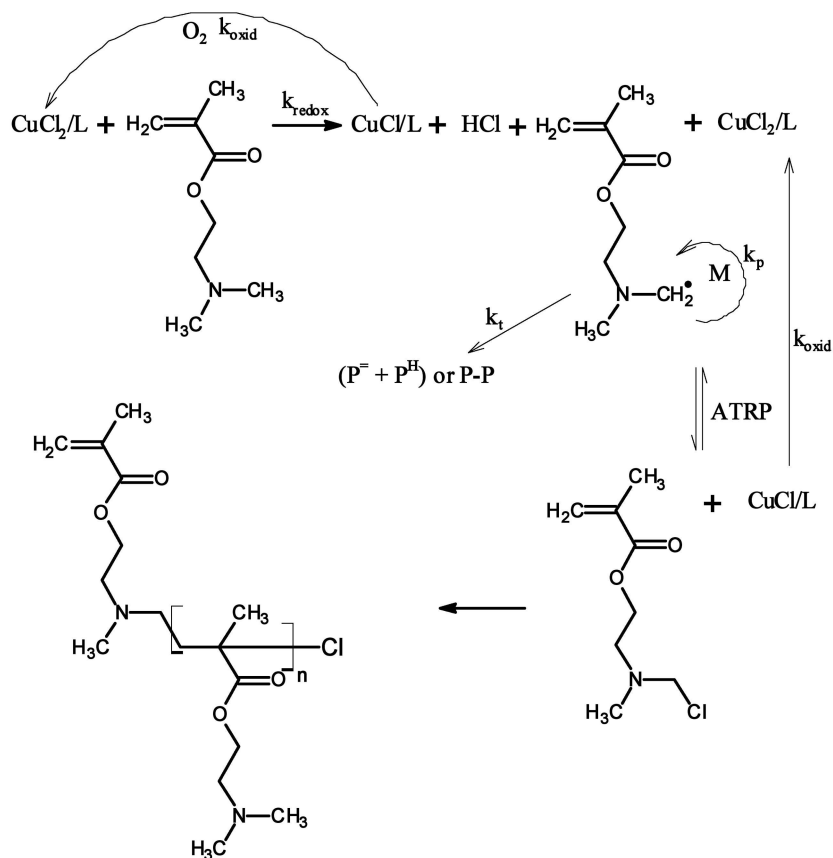


图 10 CuCl_2 /配体络合物催化 DMAEMA 的自引发 ATRP

Scheme 10 CuCl_2 /Ligand-catalyzed self-initiation ATRP of DMAEMA

在 CuSO_4 催化 DMAEMA 的水溶液氧化聚合工作中, 即使相对于单体 ppm 级浓度的 CuSO_4 也可催化 DMAEMA 的超快速氧化聚合, 单体转化率往往在 30min 即超过 90%, 且 PDMAEMA 分子量随着聚合时间的延长而逐渐上升, 而分子量自始至终维持宽分布。这显然是由于 Cu^{2+} 将大量的 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 氧化成 $\text{C}_\alpha^\bullet$ 自由基, 引发 DMAEMA 的链增长, 同时还还原产物 Cu^+ 可以被反应体系中的 O_2 氧化成 Cu^{2+} , 如此循环往复, 也就是说, 在只需加入极少量 Cu^{2+} 催化剂, 利用 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ 的双向可逆循环再生, 可以实现 $\text{Cu}^{2+}-\text{C}_\alpha-\text{H}$ 的持续氧化还原引发, 如图 11 所示。从而使得极低浓度的 CuSO_4 可以循环再生、反复氧化、不断引发, 并最终得到高分子量且支化的 PDMAEMA, 如图 12 所示^[48]。

由上可知, DMAEMA 作为一种自身还原型引发型单体, 可以在氧化剂存在下形成活性种并引发自身的聚合, 从而最终得到超支化聚合物。也就是说, DMAEMA 也可以被认为是一种引发型单体 (inimer), 其在氧化剂存在下的自由基即得到超支化聚合物^[49~55]。这一结论也反驳了 Matyjaszewski 在进行 DMAEMA 的 ARGET-ATRP 时认为活性中心只来自于引发剂的说法^[29]。此外, 考虑到结构相似

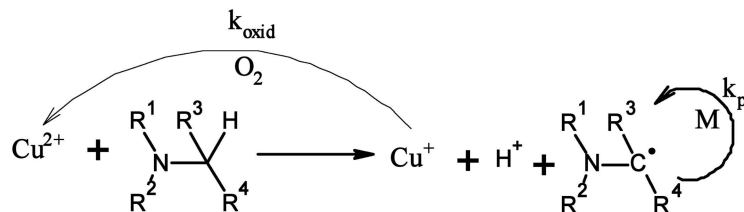


图 11 基于 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ 双向可逆再生的 Cu^{2+} -叔胺氧化还原引发

Scheme 11 Cu^{2+} -Tertiary Amine Redox Initiation Based on $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ Mutual Regeneration Process

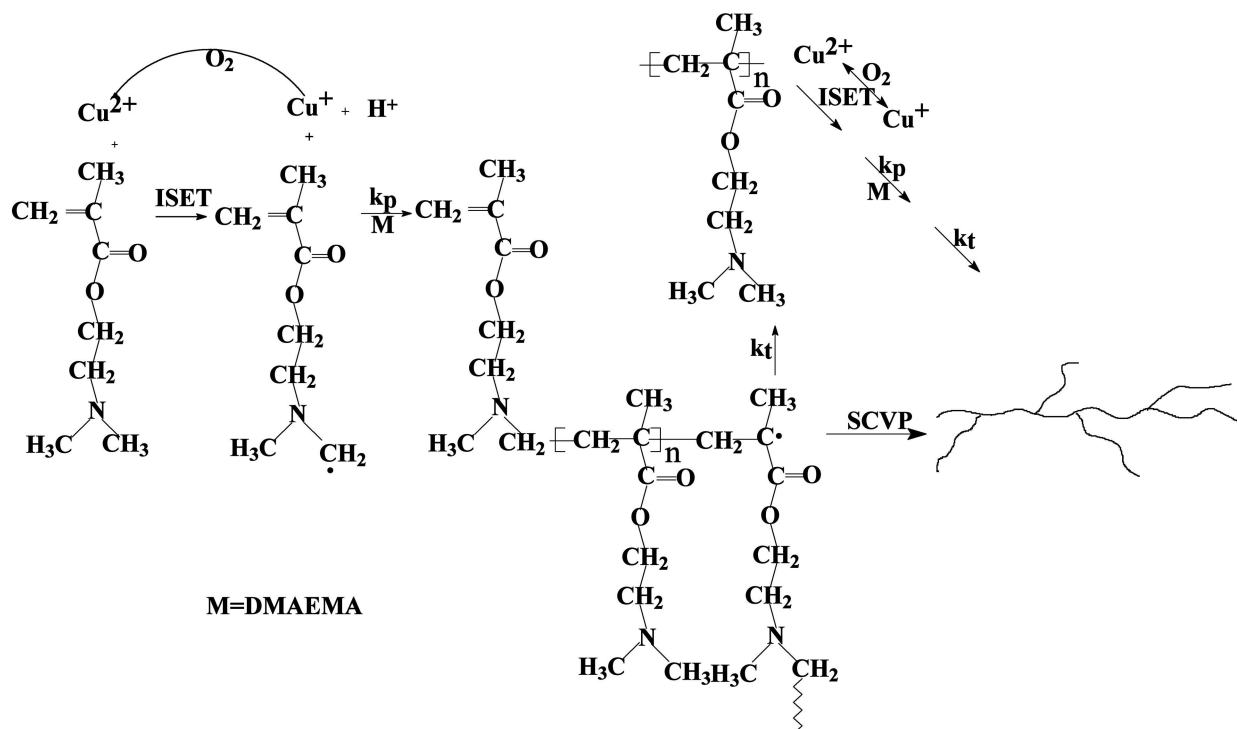


图 12 Cu^{2+} 催化 DMAEMA 的水相氧化聚合制备超支化 PDMAEMA

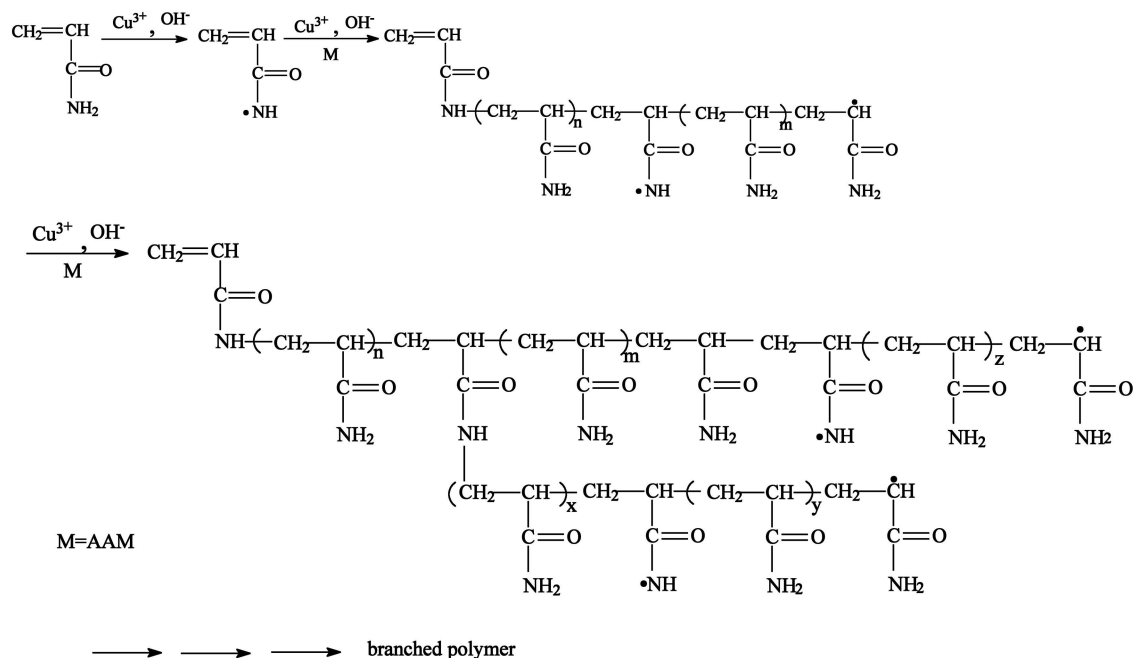
Scheme 12 Cu^{2+} -catalyzed aqueous oxidative polymerization of DMAEMA to form hyperbranched PDMAEMA

性,我们也认为示意图 7 中所列单体中的大部分在高氧化态过渡金属盐类催化下应也具有类似的特点。相对于以过氧化物或二芳酮等有机物,以高氧化态过渡金属盐类为氧化剂来催化此类自身还原性引发型单体的自由基聚合的最大优点是,高氧化态过渡金属盐类被还原为低氧化态过渡金属盐类之后可以被反应体系中必然存在的 O_2 迅速氧化再生为高氧化态过渡金属盐类,因此只需极低浓度的高氧化态过渡金属盐类即可催化 DMAEMA 等自身还原性引发型单体的氧化聚合,并且反应几乎可以无休止地进行下去。若使用过氧化物或二芳酮,以上氧化剂在消耗后得到的还原产物无法原位再生为类似氧化产物,因此在氧化剂消耗殆尽后聚合随即停止,因此无法获得高转化率或高分子量的聚合物。

3 其它可自由基聚合型氧化还原引发体系

除胺类单体之外,文献中还零星报道了其它自身还原性引发型单体的氧化聚合。早在 1957 年,马瑞德^[56]报道了在乙烯吡啶中加入 BPO,在室温下无论除氧与否均可聚合形成聚乙烯基吡啶,作者还发现,即使未加入 BPO,只将乙烯吡啶在空气中室温下放置数天也得到了稠厚浆状的聚合物。作者认为乙烯基吡啶与 BPO 或 O₂ 组成氧化还原引发体系,引发自身的聚合,其引发过程如图 13 所示。

尽管尿素或硫代尿素参与的氧化还原自由基引发体系已有一些报道,但是一般认为酰胺无法与 BPO 等常见氧化剂形成氧化还原自由基引发体系。刘盈海^[57, 58]在上世纪 80 年代开始陆续探索了超常

图 15 Cu^{3+} -AAM 氧化还原引发 AAM 聚合形成超支化聚合物Scheme 15 Cu^{3+} -Catalyzed redox-initiated radical polymerization of AAM to form hyperbranched PAAM

出现同分异构体, 而当聚合度达到 4 时即开始出现支化; 随着聚合的继续进行, 所得聚合物的聚合度逐渐上升, 而支化度也缓慢增加。由此可见, 在快引发-慢增长的聚合过程中, 在低聚合度时即开始形成支化结构, 而支化度随着分子量的增加而同步上升。

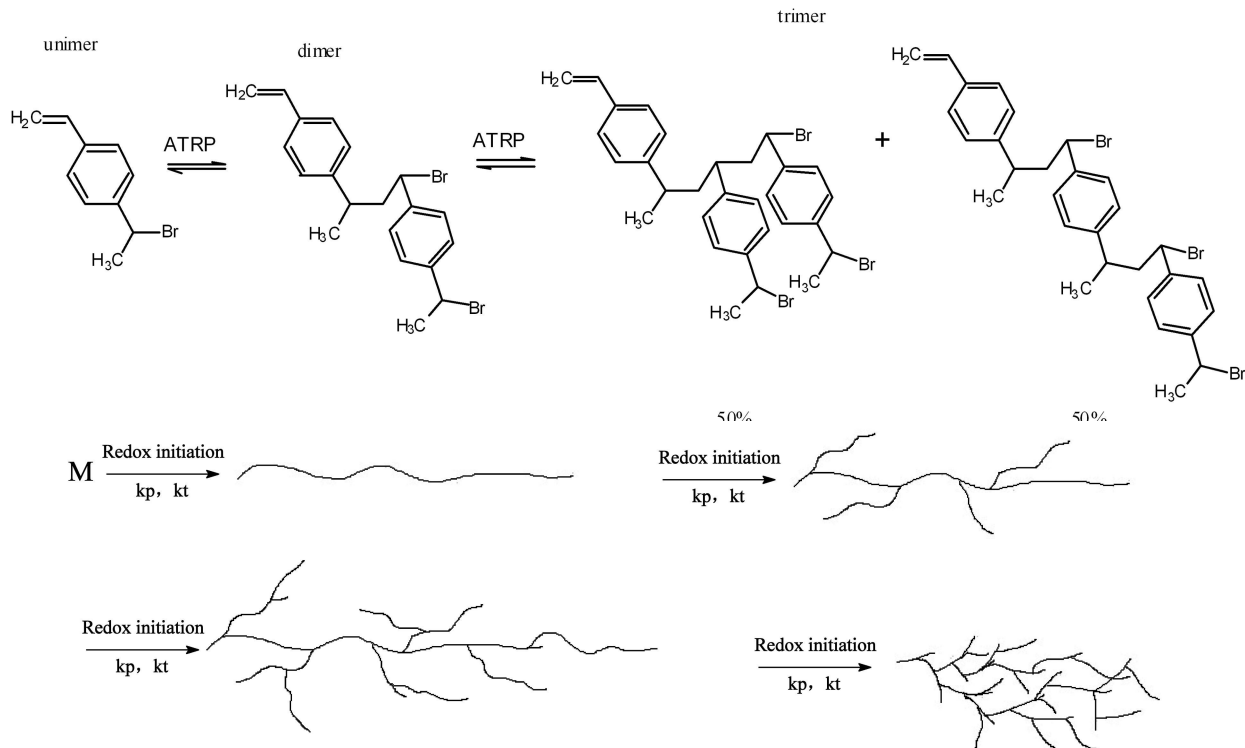


图 17 自身还原性引发性单体的氧化聚合中支化结构的形成与演化

Scheme 17 Formation and development of the branching architecture in redox-initiated oxidative polymerization of intrinsically reducing inimers

但是对于本文所讨论的自身还原性引发型单体的聚合过程, 由于缺乏可逆链终止与可逆链转移步骤, 只是一个普通自由基聚合。由于普通自由基聚合具有的慢引发、快增长特点, 体系中一旦产生一个自由基后, 即迅速链增长为长链, 并通过双基终止成为死链; 然后, 该聚合物作为大分子量多官能度链引发剂的形式被氧化剂再次氧化, 形成接枝聚合物, 如此循环, 直至氧化剂完全消耗, 最终得到超支化聚合物。由此可见, 此聚合过程中, 在聚合初期即得到高分子量线型聚合物, 随后此聚合物再次链引发, 得到有更高分子量和一定支化度的聚合物。因此只有在聚合后期或者所得聚合物中的高分子量组分, 才具有超支化结构, 如图 17 所示。

5 结 论

自身具有还原性的乙烯基单体可与氧化剂构成可自由基聚合型氧化还原引发体系, 还原性基团被氧化成自由基, 引发自身均聚合或共聚合, 并得到超支化聚合物。对此类体系中可聚合的单体进行合理的分子设计, 即可以较简单的方法得到超支化聚合物, 可见该方法有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Misra G S, Bajpai U D N. Prog Polym Sci, 1982, 8: 61 ~ 131.
- [2] Sarac A S. Prog Polym Sci, 1999, 24: 1149 ~ 1204.
- [3] Denisov E T, Denisova T G, Pokidova T S. Handbook of Free Radical Initiators, John Wiley & Sons, Inc New Jersey, 2003, 421 ~ 654.
- [4] Matyjaszewski K, Davis T P. Handbook of Radical Polymerization, John Wiley & Sons, Inc New Jersey, 2002, 77 ~ 116.
- [5] Moad G, Solomon D H. The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd ed, Elsevier Science, Oxford, 2006.
- [6] Bamford C H. Comprehensive Polymer Science, 1989, 3: 123 ~ 140.
- [7] 丘坤元. “自由基聚合新引发体系”, 周其凤, 胡汉杰主编,《高分子化学》, 第 2 章, 化学工业出版社, 北京, 2001: 13 ~ 30.
- [8] 冯新德, 丘坤元. 高分子通报, 2005, (4): 23 ~ 34.
- [9] 丘坤元. 高分子通报, 2008, (7): 15 ~ 28.
- [10] Pappas S P. Comprehensive Polymer Science, 1989, 4: 338 ~ 344.
- [11] Imoto M, Otsu T, Ota T. Die Makromolekulare Chemie, 1955, 16: 10 ~ 20.
- [12] Sato T, Kita S, Otsu T. Die Makromolekulare Chemie, 1975, 176: 561 ~ 571.
- [13] 冯新德, 丘坤元, 毛善庆, 王德信. 高分子通讯, 1965 7(2): 96 ~ 103.
- [14] 郭新秋, 刘赟桥, 丘坤元, 冯新德. 高分子学报, 1991, (4): 493 ~ 497.
- [15] Guo X Q, Qiu K Y, Feng X D. Die Makromolekulare Chemie, 1990, 197: 577 ~ 587.
- [16] Sondner M R, Osborn C L, Trecker D J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1972, 10: 3173 ~ 3181.
- [17] 王尔鉴, 李妙贞, 康红, 冯新德. 高分子通讯, 1981, (5): 379 ~ 384.
- [18] Cohen S G, Parole A, Parsons G H. Chem Rev, 1973, 73: 141 ~ 161.
- [19] Hutchinson J, Lambert M G, Ledwith A. Polymer, 1973, 14: 250 ~ 254.
- [20] 李檀, 曹维孝, 冯新德. 中国科学, B 辑, 1987, (5): 457 ~ 462.
- [21] Qiu K Y, Feng X D. Handbook of Engineering Polymeric Materials, In Cheremisinoff NP ed, Marcel Dekker, New York, 1997, 541 ~ 553.
- [22] Si K, Qiu K Y. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 2403 ~ 2413.
- [23] Menon C C, Kapur S L. J Polym Sci, 1961, 54: 45 ~ 51.
- [24] Sato T, Takada M, Otsu T. Die Makromolekulare Chemie, 1971, 148: 239 ~ 249.
- [25] Suzuki M. Acc Chem Res, 2007, 40: 609 ~ 617.
- [26] Kwak Y W, Matyjaszewski K. Polym Int, 2009, 58: 242 ~ 247.
- [27] Tang H D, Shen Y Q, Li B G, Radosz M. Macromol Rapid Commun, 2008, 29: 1834 ~ 1838.
- [28] Tang H D, Radosz M, Shen Y Q. Macromol Rapid Commun, 2006, 14: 1127 ~ 1131.
- [29] Dong H C, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2008, 41: 6868 ~ 6870.
- [30] 李福绵, 顾忠伟, 叶卫平, 冯新德. 高分子通讯, 1983 (2): 122 ~ 126.
- [31] 李福绵, 李燕燕, 申继民, 冯新德. 高分子通讯, 1981 (6): 454 ~ 460.
- [32] 李福绵, 叶卫平, 冯新德. 高分子通讯, 1982, (5): 397 ~ 400.
- [33] 李福绵, 王林, 冯新德. 高分子通讯, 1984, (3): 237 ~ 240.

- [34] 李福绵, 王林, 冯新德. 高分子学报, 1987, (2): 144~148.
- [35] Li F M, Wang L, Ding Y W, Feng X D. Polym Commun, 1985, 2: 140~149.
- [36] Qiu K Y, Guo D J, Guo X Q, Feng X D. Chin J Polym Sci, 1990, 8(4): 363~370.
- [37] 司堃, 郭新秋, 丘坤元. 高分子学报, 1995, (4): 508~512.
- [38] Si K, Guo X Q, Qiu K Y. Macromol Reps, 1995, 32: 1149~1159.
- [39] 蔡辉, 李福绵. 高分子学报, 1993, (3): 370~374.
- [40] 李福绵, 崔强, 冯新德. 高分子学报, 1983, (5): 396~400.
- [41] Jiang G J, Shiota S, Mikawa H. Polym Photochem, 1986, 7: 311~317.
- [42] 张举贤, 许志献, 曹维孝, 李福绵. 高分子学报, 1989 (4): 493~498.
- [43] 展燕, 倪灿艳, 夏有贵, 陈华峰, 翟光群, 孔立智. 高分子学报, 2010, (2): 185~191.
- [44] 翟光群, 倪灿艳, 夏有贵, 陈华峰, 俞强, 蒋必彪. 全国高分子学术论文报告会, 中国, 成都, 2007, 30.
- [45] 孙燕, 展燕, 江琼, 石圆圆, 王强, 孔立智, 翟光群. 高分子学报, 2010(10): 1218~1224.
- [46] 宋瑾, 翟光群, 蒋必彪, 陈建海. 中国科学, B辑, 2010(11): 1619~1630
- [47] Song J, Sun Y, Zhai G Q, Chen J H, Jiang B B. Macromol Chem Phys 投稿
- [48] Sun Y, Zhai G Q. Polym Int 投稿
- [49] Fréchet J M J. Science, 1994, 263: 1710~1715.
- [50] Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. Science, 1995, 269: 1080~1083.
- [51] Hawker C J, Fréchet J M J, Grubbs R B, Dao J L. J Am Chem Soc, 1995, 117: 10763~10764.
- [52] Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29: 1079~1081.
- [53] Matyjaszewski K, Gaynor S G, Kulfan A. Macromolecules, 1997, 30: 5192~5194.
- [54] Weimer M W, Fréchet J M J, Gitsov I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 955~970.
- [55] Mori H, Delphine C S, Lechner H, Zhang M F, Müller A H E. Macromolecules, 2002, 35: 9270~9281.
- [56] 马瑞德, 朱秀昌. 科学通报, 1957, (16): 498~499.
- [57] 刘盈海, 商亚娟, 李卫平, 王辰红, 邓奎林. 高分子学报, 2000, (2): 235~238.
- [58] Liu Y H, Li J B, Yang L Y, Shi Z Q. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 2003, 40: 1107~1117.
- [59] Suzuki M, Ii A, Saegusa T. Macromolecules, 1992, 25: 7071~7072.
- [60] Zhang X, Liu W H, Chen Y M, Gong A J, Chen C F, Xi F. Polym Bull, 1999, 43: 29~34.

Polymerizable Redox Initiating Systems

WU Rong, SONG Jin, ZHAI Guang-qun^{*}, JIANG Bi-biao

(Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Amines, as a class of reducing agents, can yield highly-active radicals via redox initiation with oxidizing agents. Thus, certain amine-containing vinylic monomers, defined as intrinsically reducing imines, would be involved in both redox initiation and radical propagation steps, finally leading to hyperbranched polymers. In this review, we summarized the amine-involved redox-initiation systems and their mechanisms, subsequently followed by the redox-initiated radical polymerization of intrinsically reducing imines in the presence of peroxides, diarylketones, high oxidation-state transition metal salts and supernormal valence transition metal complexes. At last, the formation and development of the branching architecture in the redox-initiated radical polymerization of intrinsically reducing imines were discussed in the context of the self-condensing atom transfer radical polymerization of intrinsically oxidizing imines.

Key words: Amine; Redox initiation; Intrinsically reducing imine; Radically polymerizable redox initiating system; Hyperbranched polymer