

基于高真空实验技术活性阴离子聚合方法学研究进展

马红卫, 李 杨*, 张春庆, 王玉荣

(精细化工国家重点实验室, 辽宁省高分子科学与工程重点实验室,
大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要:活性阴离子聚合能够得到分子量及分布可控的模板聚合物, 是环状、树枝状以及多臂星形等复杂拓扑结构聚合物的重要合成方法。高真空实验技术能够使反应环境彻底封闭、杜绝杂质影响从而得到更加精确的实验数据, 因此成为活性阴离子聚合理论研究的重要手段。本文对基于高真空实验技术的活性阴离子聚合方法学研究进行了总结, 通过多官能引发剂、“大单体”方法、量化偶联方法、环状聚合物以及新型功能化聚合物合成以及活性阴离子至点击化学的转化等方面的简要介绍, 基本阐述了近期国内外在高真空条件下的活性阴离子聚合研究方面的进展情况。

关键词:活性阴离子聚合; 高真空实验技术; 方法学研究

无终止、活性、可控的阴离子聚合理论建立至今已有近六十年之久, 在理论研究以及工业应用方面已得到长足发展^[1~4]。在工业生产方面, 迄今已有多种基于阴离子聚合的产品问世, 如溶聚丁苯橡胶 SSBR、苯乙烯系热塑性弹性体 SBS 以及 SIS 等。阴离子聚合已成为工业生产中重要的生产方法。在理论研究方面, 经过 Szwarc、Fetters、Morton、Hadjichristidis 以及 Hirao 等一大批优秀科研人员的不断努力, 通过活性阴离子聚合方法已合成多种结构新颖的新型聚合物^[3~10, 14, 19], 成果令人瞩目。

普遍意义上的活性阴离子聚合活性中心为碳负离子, 近年来, 氧负离子活性中心在聚合研究中被发现以及广泛应用, 而这一发现极大地丰富了适用于活性阴离子聚合的单体种类, 使得活性阴离子聚合的应用前景更为广阔, 为大量新型聚合物的合成开发奠定了基础。同时, 阴离子聚合与其它聚合机理之间的转移也被广泛关注, 如阴离子聚合转化为 ATRP、阳离子以及点击化学(Click Chemistry)方法等, 这些研究也成为活性阴离子聚合方法的应用热点, 使聚合物合成方法得到拓展。

1 高真空实验技术研究进展

活性阴离子聚合的反应中心(主要是碳负离子)活性高, 极易与水、氧等杂质发生副反应, 从而终止活性链, 因此, 聚合实验对反应体系的杂质控制非常严格, 经过多年来的发展, 实验方法普遍为 Schlenk 实验技术和高真空实验技术两种。

普通的惰性气氛保护方法, 也被称为 Schlenk 技术, 主要利用双排管、真空泵及惰性气体路径来实现反应体系除杂以及活性聚合保护的无水无氧实验操作, 这一实验技术可满足大部分的活性阴离子聚合实验需要, 而涉及到一些复杂结构聚合物的合成时, 往往需要滴加操作来实施反应, 这一活性种浓度较稀情况下的实验, Schlenk 技术难以使体系杂质彻底去除, 微量杂质的存在是造成反应失败以及重复性较差的主要原因。因此, 高真空实验技术成为活性阴离子聚合理论研究所必需的实验方法^[8~11]。

20 世纪五六十年代期间, Szwarc 以及 Bywater 等在进行活性阴离子聚合理论研究探索时, 就已经开始了高真空实验技术的应用^[6~8], 并建立了基本的高真空操作方法, 具体所用装置如图 1 所示。

收稿: 2011-07-17; 修回: 2011-07-21;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21034001, 20874008);

作者简介: 马红卫(1981—), 男, 甘肃平凉人, 博士研究生, 从事高真空条件下的活性阴离子聚合理论研究, Email: mahoswell@yahoo.com.cn;

* 通讯联系人: E-mail: liyang@dlut.edu.cn.

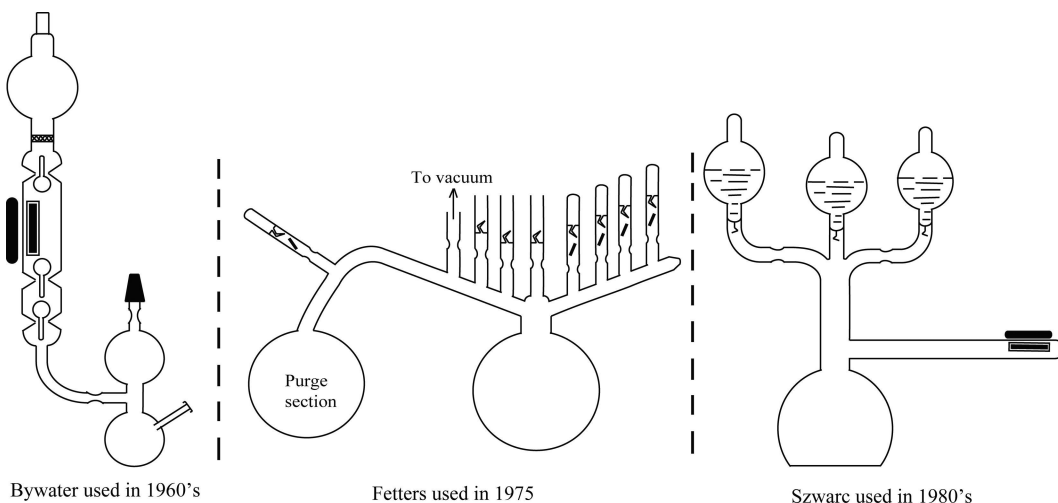


图 1 早期高真空条件下的活性阴离子聚合实验装置

Figure 1 Apparatus of living anionic polymerization under high vacuum conditions in the earl stage

在此阶段,高真空技术体系已基本形成,随后 Morton 和 Fetters 等对高真空实验技术进行了应用研究,为高真空条件下的活性阴离子合成操作建立了标准方法^[8]。随着活性阴离子聚合研究与应用的逐步发展,高真空实验技术的应用也在逐渐被扩展,广泛应用于分子结构更为复杂的聚合物合成中,随后 Hadjichristidis 以及 Mays 等对这一技术进行了开发研究^[9,10],使其更适用于活性阴离子聚合研究的发展状况,并依据主要的研究工作,形成了两种技术模式,如希腊技术(Hellenic Technique)中 Hadjichristidis 等设计的偶联方法以及加拿大技术(Canidian Technique)中被广泛应用的一系列合成方法^[9,10],具体装置如图 2 所示。

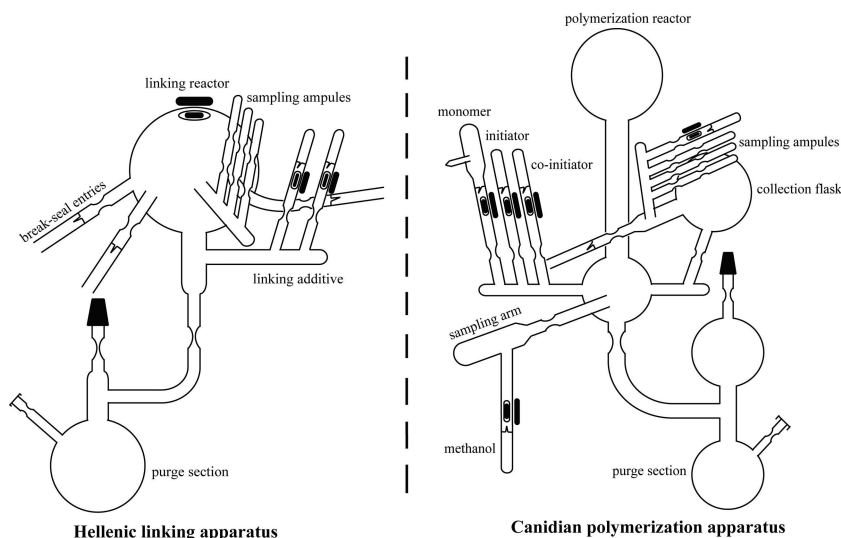


图 2 高真空技术中的希腊技术和加拿大技术实验装置

Figure 2 Appratuses of Hellenic and Candian technique in high vacuum technique

这一系列装置以及合成方法的设计都集中体现了研究人员的巧妙构思,让化学和玻璃加工技术完美结合,已成为经典的操作范例。

近期国内大连理工大学马红卫、李杨等^[11]对高真空实验技术进行了进一步得设计改进,建立了复杂实验装置的构建方法,并设计了一系列反应装置,如图 3 所示。

结合设计改进的高真空实验技术,能够实施量化滴加反应操作等反应,同时设计改进后的高真空实验技术极大地简化了实验操作难度、提高了实验安全性。

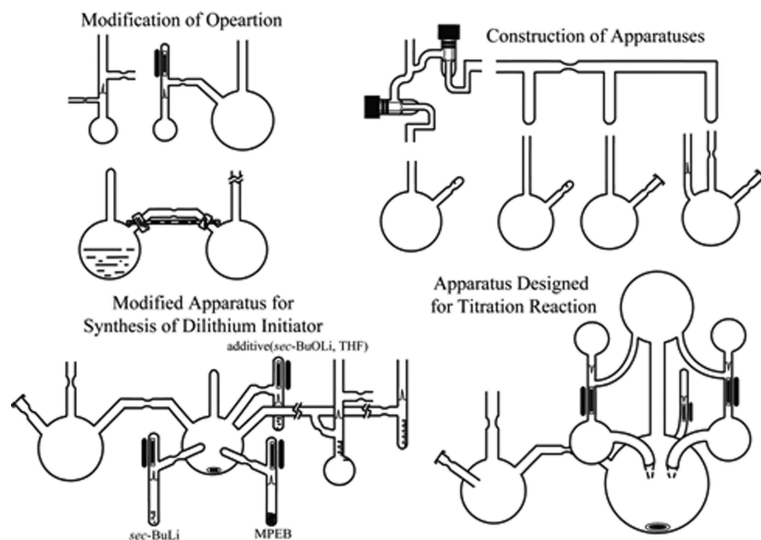


图3 设计改进的高真空实验方法和装置

Figure 3 Modification of apparatuses and method of high vacuum technique

2 基于高真空实验技术的活性阴离子聚合方法学研究进展

基于高真空实验技术,活性阴离子聚合理论研究也得到了极大地发展,形成了多种官能化聚合物以及复杂拓扑结构聚合物合成方法。Hadjichristidis、Hirao、Mays、Hogen-Esch 以及 Quirk 等广泛采用这一有力实验技术进行了大量的理论研究工作,合成了多种结构新颖的聚合物。

2.1 多官能烷基锂引发剂

多官能引发剂能够一步合成得到窄分布、端基活性的多臂聚合物分子链,而非极性溶剂可溶型多官能引发剂在热塑性弹性体合成中有非常重要的应用背景^[9,10,12~17],其合成和应用方法如图4所示。

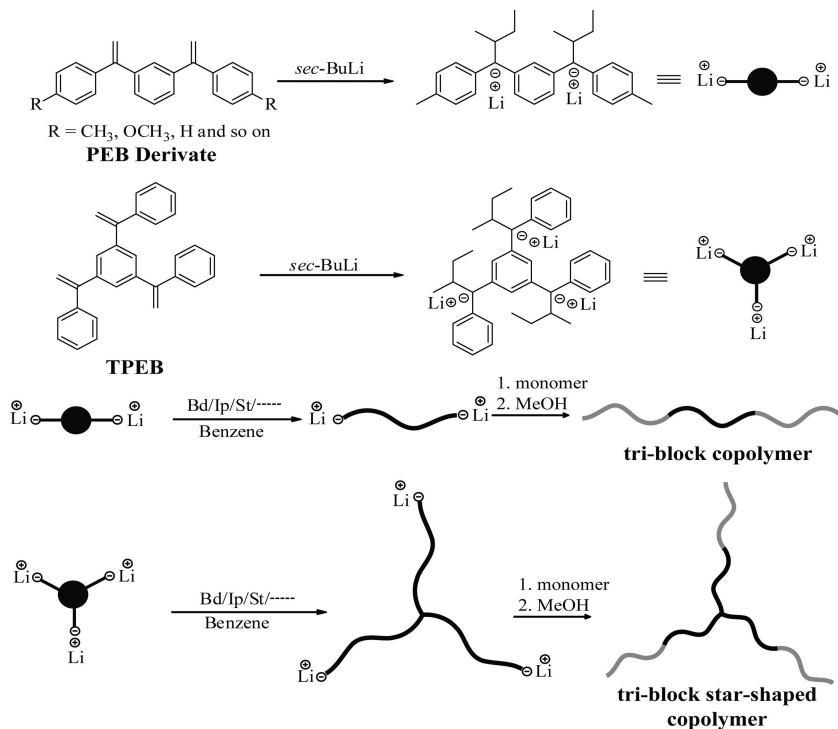


图4 多官能烷基锂引发剂合成与应用

Figure 4 Synthesis and applications of multi-functional lithium initiators

为保证所制备聚合物分子量呈窄分布,多官能引发剂的官能度控制是关键^[15],为了更好地控制多官能引发剂的官能度,高真空条件下进行引发剂合成是非常有必要的^[9,10],具体装置见图 5。

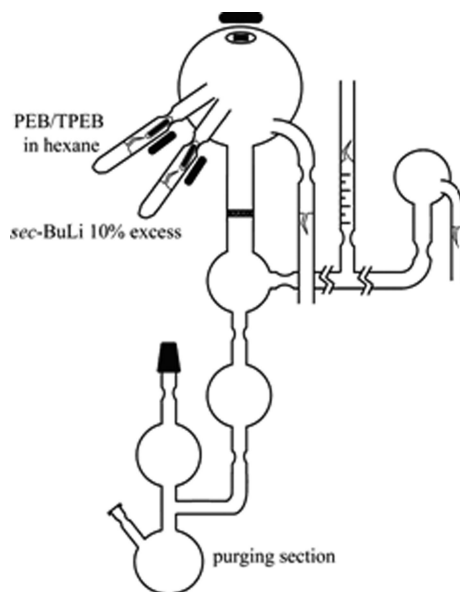


图 5 多官能烷基锂引发剂高真空合成装置

Figure 5 Apparatus for the synthesis of multi-functional lithium initiators

近期,大连理工大学马红卫、李杨等^[17]对这种非极性溶剂可溶、双烯加成型双锂引发剂进行了高真空条件下的合成改进,在保证引发剂官能度前提下($F=1.98$)使实验操作简化,一步合成得到引发剂,同时双烯 MPEB 使用效率得到极大的提高,具体装置如图 6 所示。

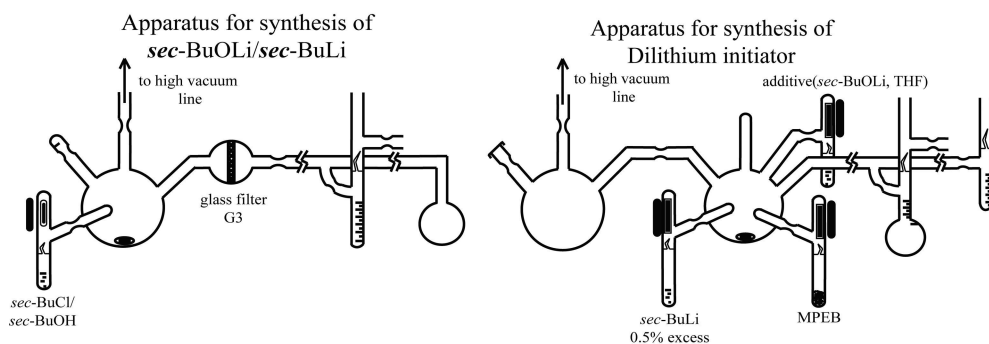


图 6 改进的双锂引发剂高真空合成装置

Figure 6 Modified apparatuses for dilithium initiator

2.2 “大单体”(Macro-monomer)方法

“大单体”方法是指采用特殊的官能化单体,偶联接枝聚合物分子链得到端基可活性阴离子反应的功能化聚合物分子链,可进一步进行均聚以及共聚合反应^[18]。

Hadjichristidis 等^[19~25]在高真空条件下,利用“大单体”(Macro-monomer)方法合成了多种复杂拓扑结构聚合物,具体装置及方法如图 7 和 8 所示。在这一合成方法中,需要量化滴加操作,以控制大单体的精确合成,而高真空实验技术所具备的纯净的实验环境,是精确合成大单体的最有效方法。

2.3 量化偶联方法

超枝化以及树枝状聚合物由于结构新颖,性能优越得到广泛关注,活性阴离子聚合方法也被应用到超枝化以及树枝状聚合物的合成研究。在超枝化聚合物合成方面,Hirao 等应用活性阴离子聚合方法,

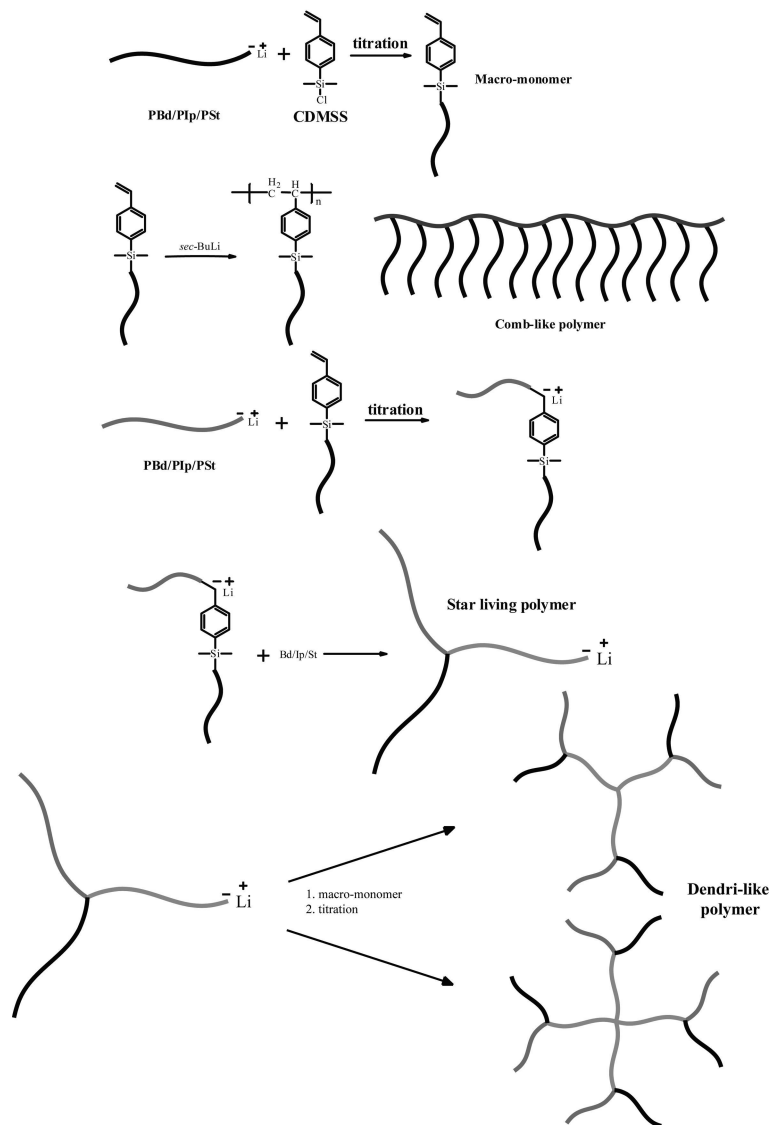


图7 大单体方法合成梳状以及树枝状聚合物

Figure 7 Synthesis of comb-like and dendri-like polymers using macro-monomer method

在高真空条件下合成了一系列枝化聚合物,并建立了一种量化精确控制偶联接枝方法^[3,26~30]。如图9所示。

同时, Hirao 等采用量化滴加偶联方法进一步合成了7臂星形以及32、64臂等杂化聚合物分子^[3,28],为这一方法拓展了应用基础,如图10所示。

Hirao 等更进一步将这一定量化滴加方法应用于树枝状聚合物的合成中^[3,30],设计并合成了结构规整的多代树枝状聚合物分子,如图11所示。

在此基础上, Hirao 采用原子力显微镜(AFM)对树枝状聚合物进行了表征,得到了直观的树枝状聚合物分子链形貌^[30],相信这一结果也能极大地促进复杂拓扑结构聚合物合成与表征研究的发展。

2.4 环状结构聚合物合成

环状聚合物特殊的分子结构在早期就吸引了广泛关注^[31]。采用活性阴离子聚合方法合成环状聚合物已有较长的研究历史^[16,32~34],这一合成方法需要在高稀释浓度下进行分子内偶联,因而高真空实验技术是最有效的环状聚合物合成方法。近期, Deffieux 等首次以原子力显微镜(AFM)表征得到直观环状分子结构形态^[35],如图12所示。

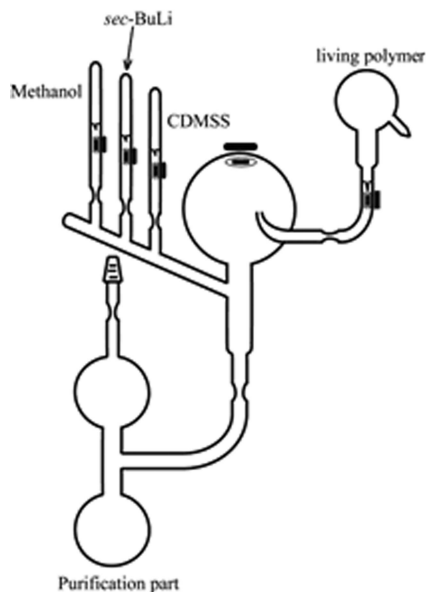


图 8 大单体方法合成装置

Figure 8 Apparatus for the macro-monomer method

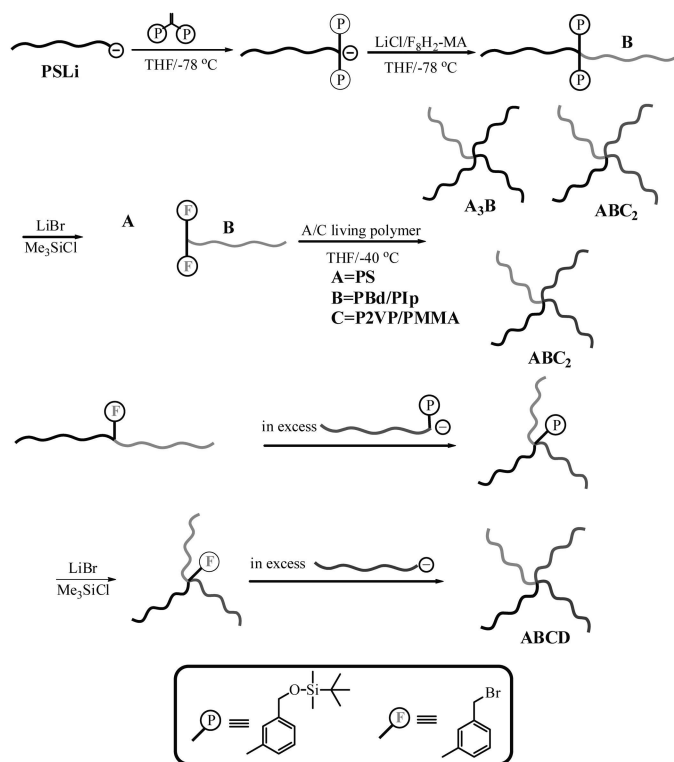


图 9 ABCD 型 4 臂星形聚合物合成方法

Figure 9 Synthesis of ABCD type 4-arm stars

研究发现,环状结构对聚合物结晶性能也有着突出影响^[36],因此环状聚合物的合成也是活性阴离子聚合方法学研究的一个重要内容。

Hogen-Esch 等在高真空条件下的活性阴离子合成研究方面做了许多工作,主要进行了多种类型

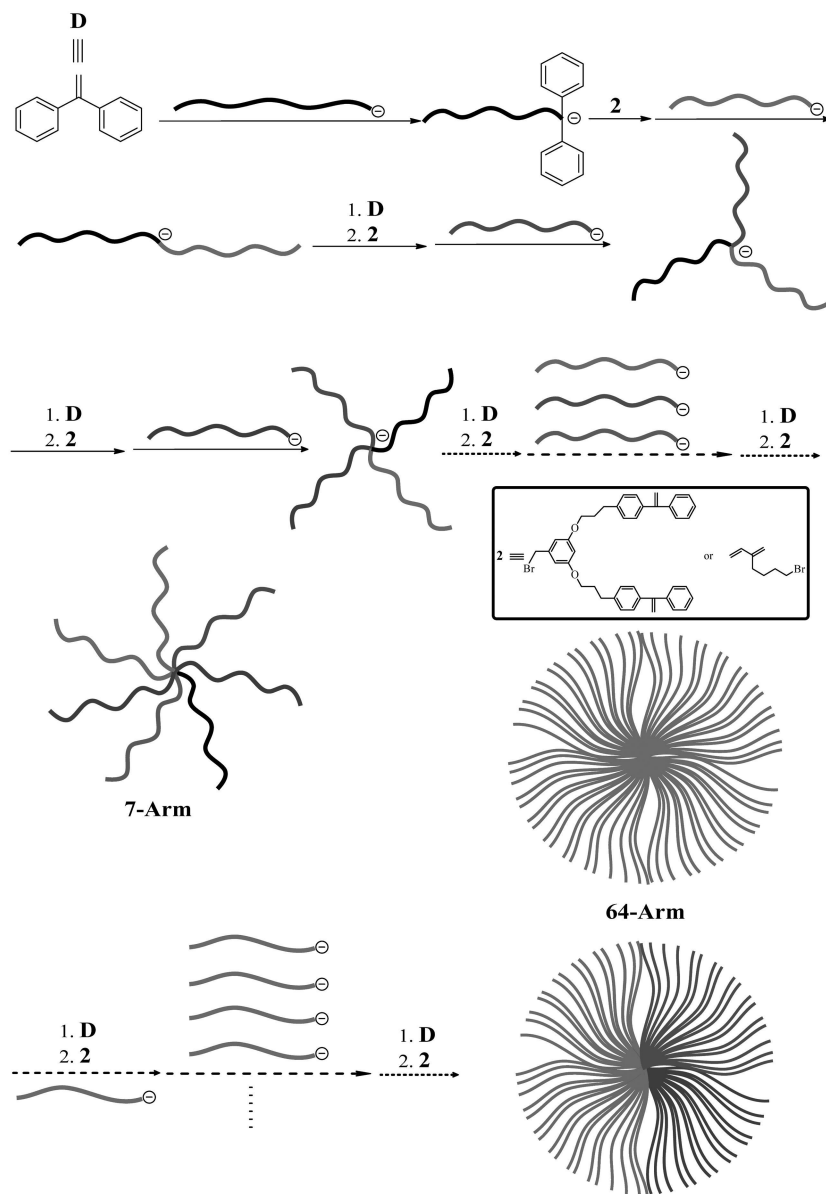


图 10 7 臂以及 64 臂星形聚合物合成方法
Figure 10 Synthesis of 7-arm and 64-arm stars

的环状结构聚合物的合成研究,如环状 PS、P2VP、PAMS、PDMVF 以及 P2VN 等环状聚苯乙烯衍生物的合成^[37~41],并对这些环状聚合物进行了紫外吸收以及热性能的研究,具体合成方法如图 13 所示。

而 Hadjichristidis 等利用一种化学活性对称型偶联剂 BDMCSE,在高真空条件写合成了环状嵌段共聚合物,并进行了中子散射表征研究^[42],具体方法如图 14 所示。

近期,大连理工大学马红卫等设计了一种新型的定量化滴加反应装置,并采用此装置进行了环状聚丁二烯合成^[17],具体装置如图 15 所示。

2.5 新型聚合物以及功能化聚合物合成方法

Mays 等同样在高真空条件下进行了活性阴离子聚合理论研究,主要以环己二烯(CHD)为单体,合成了一种新型聚合物,这种聚合物性能优异,并同时将该聚合物在不同条件下进行催化反应研究,得到一系列结构新颖的聚合物^[43],如图 16 所示。

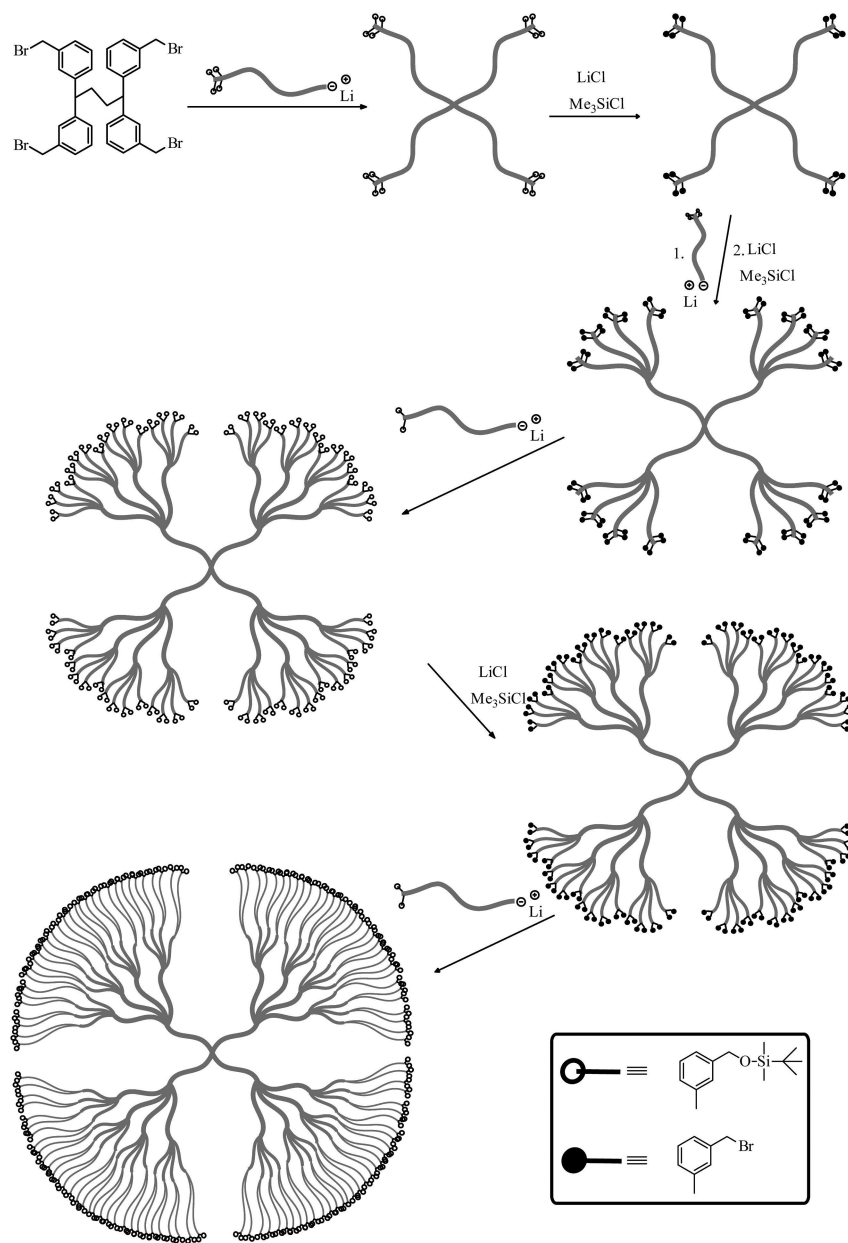


图 11 树枝状聚合物合成方法

Figure 11 Synthesis of dendri-like polymer

Hadjichristidis 等^[44, 45]采用滴加方法,将活性聚丁二烯滴加到功能化二苯基乙烯(DPE)溶液中,合成了结构可控的梳状以及星形梳状结构的聚合物,得到了一种两面性(Janus)H 型聚合物,合成方法如图 17 所示。

Quirk 等在高真空条件下进行了链中以及链端功能化聚合物的合成方法学研究^[3, 46~54]。以二乙烯基苯(DPE)类衍生物为功能化聚合物单体,实现了端基以及链中功能化聚合物的合成,方法如图 18 所示。

近期,Quirk 等利用硅氢功能化苯乙烯单体 4-乙烯苯基二甲基硅烷(VPDMS),合成了链中及链端硅氢功能化聚合物。由于硅氢加成反应应用范围广,因此这种链中硅氢功能化聚合物 PVPDMS 以及端基硅氢功能化聚合物能够进一步实现多种功能化聚合物的合成^[51~54],具体方法如图 19 所示。

马红卫等采用非极性溶剂可溶型双锂引发剂,进行了丁二烯和 VPDMS 的共聚合研究,得到了一种新型的硅氢功能化热塑性弹性体 PVPDMS-*b*-PBd-*b*-PVPDMS^[55],具体方法如图 20 所示。

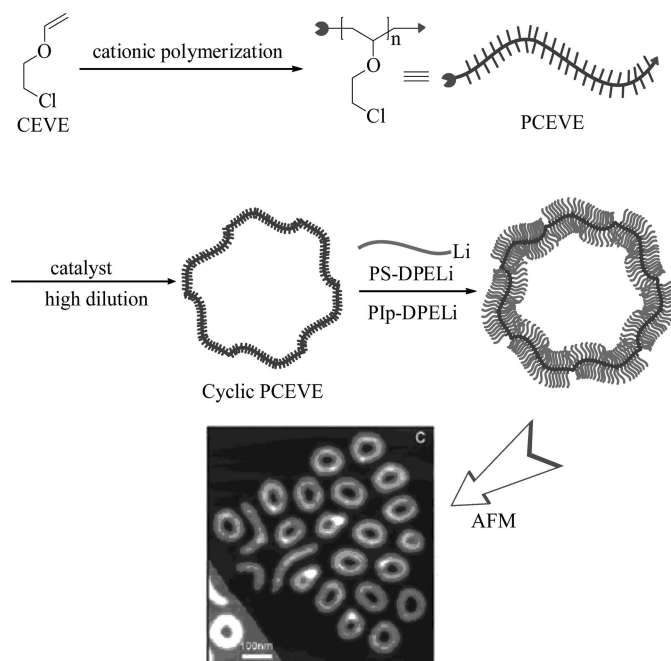


图 12 环形梳状聚合物的合成与表征

Figure 12 Synthesis and characterization of cyclic comb-like polymer

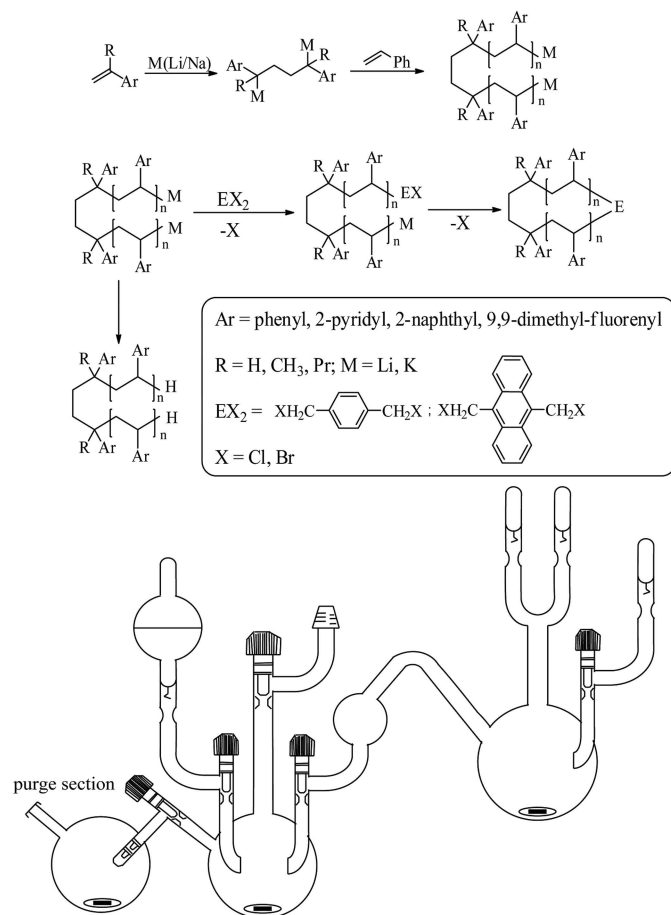


图 13 环状聚苯乙烯类衍生物合成方法

Figure 13 Synthesis of cyclic polystyrene and derivatives

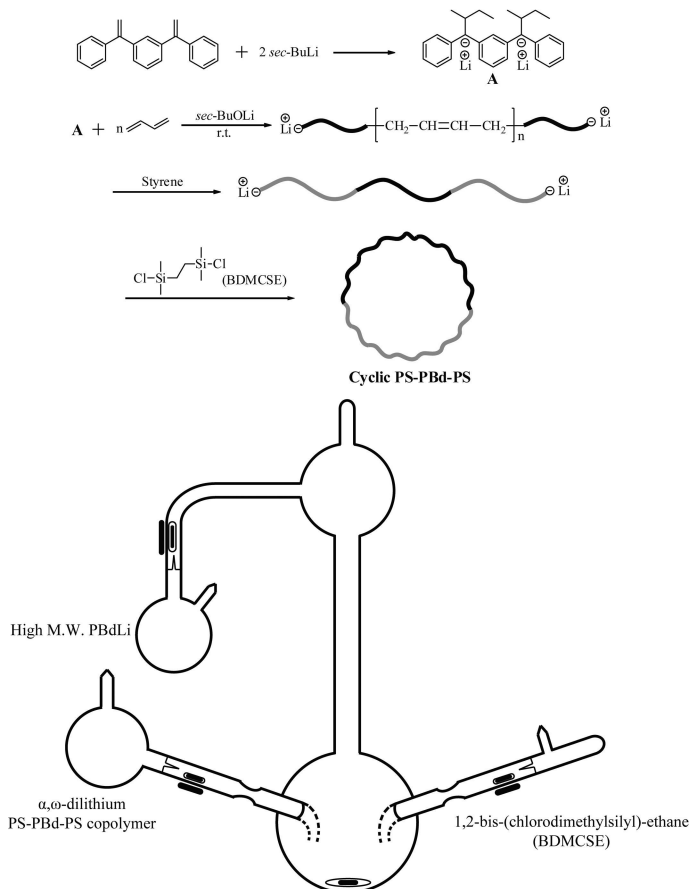


图 14 环状丁苯嵌段共聚物的合成方法

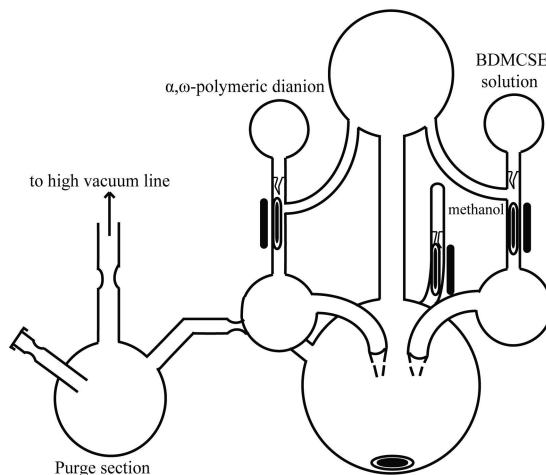
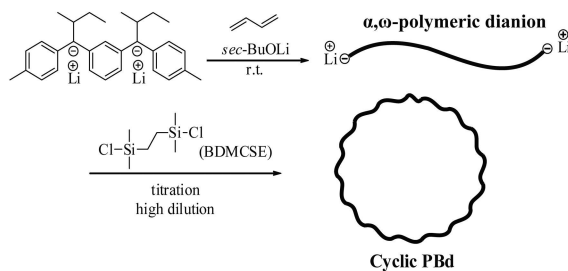
Figure 14 Synthesis of cyclic PS-*b*-PBd copolymer

图 15 设计改进的环状聚丁二烯合成装置与方法

Figure 15 Developed apparatus and synthetic method of cyclic polybutadiene

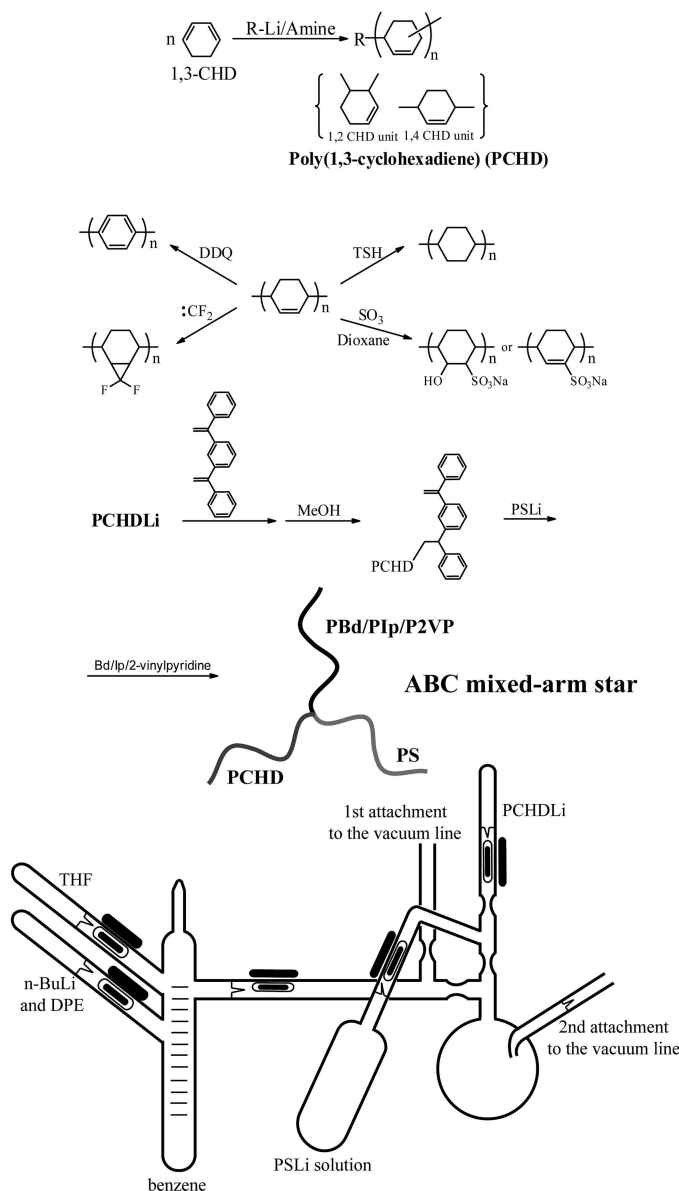


图 16 基于环己二烯单体的新型聚合物合成方法

Figure 16 Synthesis of new polymers with 1,3-cyclohexadiene as monomer

近期, Mays 等在低温条件下, 对单体 4-氰基苯乙烯(4-Cyanostyrene)进行了活性阴离子聚合研究^[56], 如图 21 所示。实验发现氰基取代位置对聚合有关键影响, 邻位活性种不稳定, 间位取代氮孤对电子使反离子稳定存在, 不具有聚合活性, 而当氰基在对位时, 聚合能够进行, 此时已不同于一般意义上的活性阴离子聚合, 活性中心在反应过程中转化为氮负离子, 聚合物结构也已不同于一般的取代聚苯乙烯, 这一结果相信对活性阴离子聚合的理论研究有重要意义。

Hirao 等建立了一种新型活性阴离子聚合反应体系, 进行二乙烯基苯(DVB)聚合^[57], 具体如图 22 所示。

采用活性阴离子聚合方法,得到窄分布 DVB 聚合物 PDVB,这种链中含有可反应双键的功能化聚合物具有广阔的应用前景。

2.6 机理转移方法

近期, Hadjichristidis 和 Mays 等^[58, 59]在高真空条件下合成了一种新型炔基官能化引发剂, 应用该引

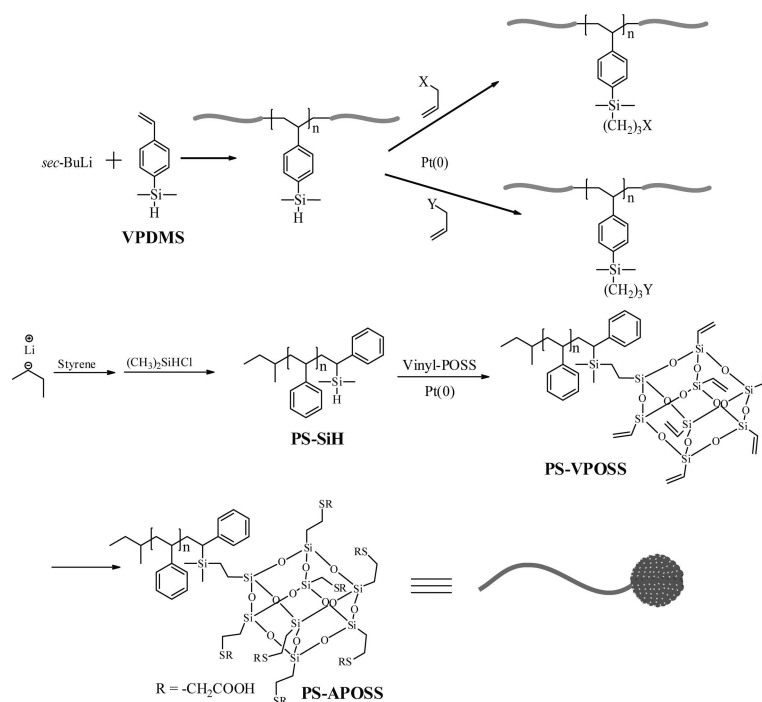
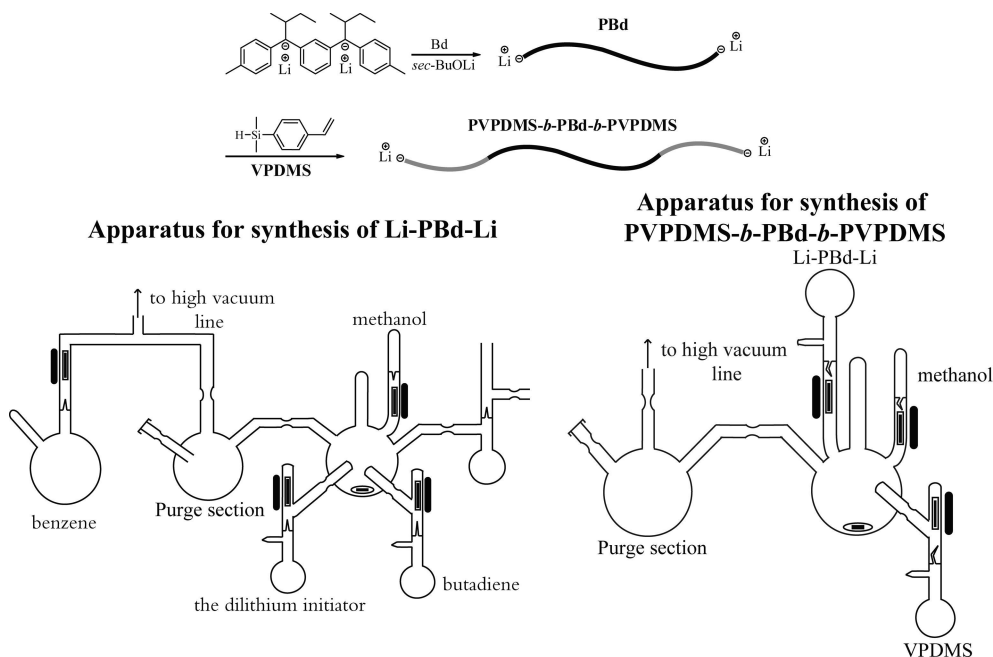


图 19 基于 4-乙烯苯基二甲基硅烷的功能化聚合物合成方法

Figure 19 Synthesis of functionalized polymers with VPDMs as monomer

图 20 硅氢功能化 PVPDMS-*b*-PBd-*b*-PVPDMS 合成方法Figure 20 Synthesis of PVPDMS-*b*-PBd-*b*-PVPDMS functionalized tri-block copolymer

发剂能够合成端基功能化聚合物,并通过功能化基团,将点击化学(Click chemistry)方法应用到复杂结构聚合物的合成中。引发剂合成装置及方法见图 23 及 24。

应用这一引发剂,将活性阴离子聚合与点击化学方法紧密结合,相信通过这一方法,能够使基于活性阴离子聚合的复杂拓扑结构聚合物合成方法学研究更进一步得到发展。

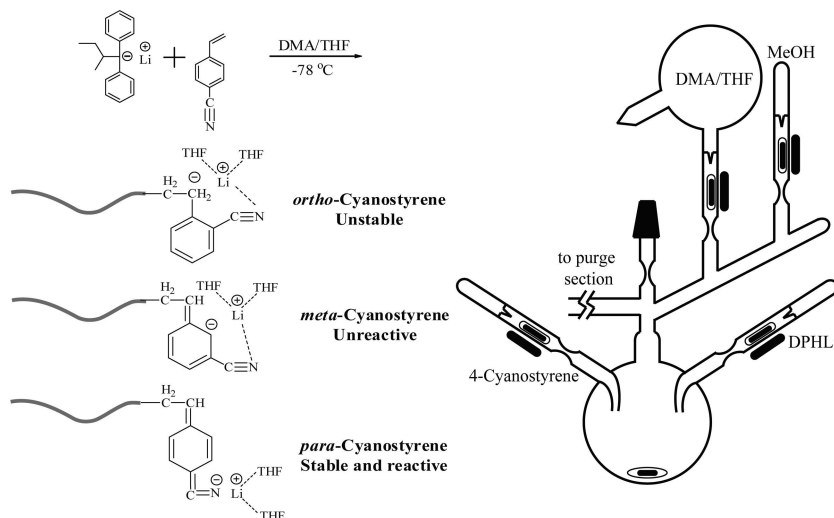
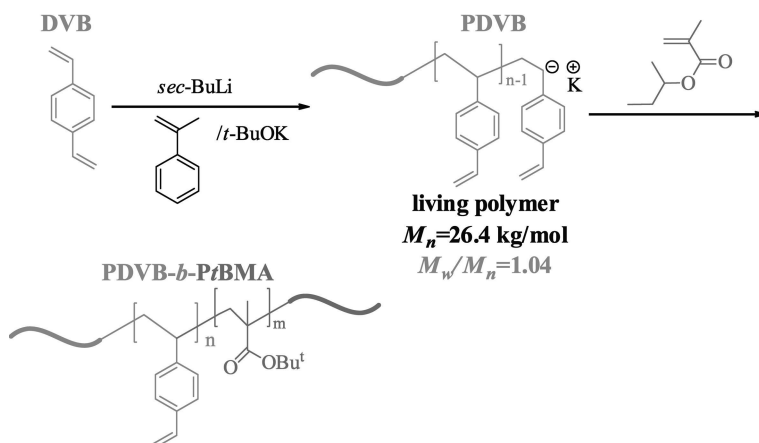


图 21 活性阴离子聚合 4-氰基苯乙烯

Figure 21 Living anionic polymerization of 4-cyanostyrene

图 22 新型聚合物 PDVB 均聚物及 PDVB-*b*-PtBNA 嵌段共聚物合成方法Figure 22 Synthesis of PDVB homopolymer and PDVB-*b*-PtBNA block copolymer with DVB as monomer

3 国内高真空实验技术应用现状

在国内,高真空实验技术早在上世纪 80 年代初期被应用于活性阴离子聚合研究,大连理工大学在这方面做了许多工作^[60,61],北京化工大学、浙江大学、中国科技大学等单位也先后应用这一技术进行了相关的活性阴离子聚合理论研究^[62~64]。由于高真空实验技术难度较大、对操作人员玻璃烧接技术要求高,同时操作实施强度高、耗时长等原因,使得国内对高真空实验技术的应用发展远远落后于国外高真空实验技术应用状况,因此很有必要大力发展高真空实验技术的应用研究。

4 结语与展望

目前,活性阴离子聚合理论与方法学的研究如火如荼,不断深入,对高真空实验技术的要求越来越高,装置设计越来越复杂。而当前活性阴离子聚合方法学研究,主要对高真空实验技术有以下几方面的应用:(1) 多级嵌段聚合物合成中的多步加料操作;(2) 大单体的合成中的滴加与反滴加操作;(3) 定量偶联中的反复滴加操作;(4) 环状聚合物合成中,高稀释浓度条件下的同步滴加操作。尤其在复杂拓扑结构聚合物的合成中,高真空条件下的滴加操作是非常必要的。

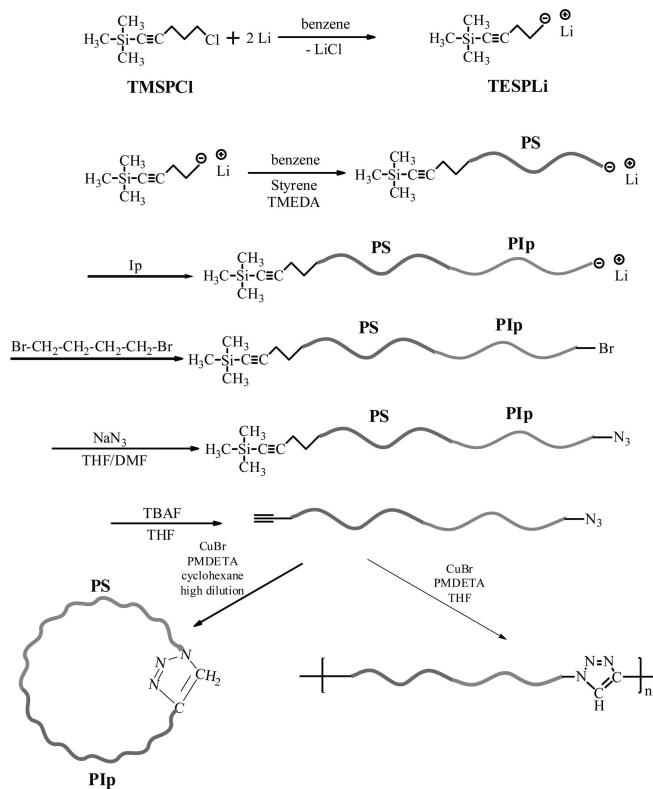


图 23 阴离子转化点击化学方法合成环状 PS-*b*-PIp

Figure 23 Synthesis of cyclic PS-*b*-PIp using the method of changing anion to click chemistry

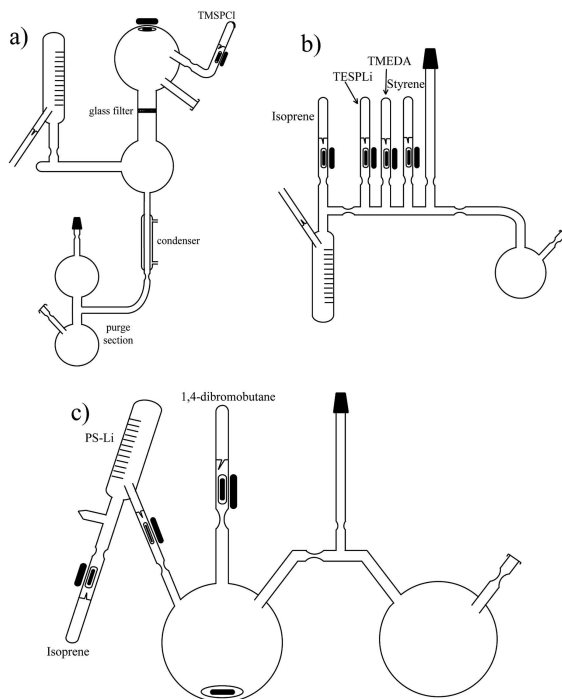


图 24 阴离子转化点击化学方法引发剂及聚合物合成装置

Figure 24 Apparatuses for functionalized initiator and polymers of the method of changing anion to click chemistry

在后续的活性阴离子聚合方法学研究中,相信会有多种新型以及结构更加复杂的聚合物借助高真空实验技术进行合成,同时也能极大地促进聚合物结构与性能关系的研究。

通过国内外高真空条件下活性阴离子聚合研究进展状况,可明显看到高真空实验技术在活性阴离子聚合理论研究方面的重要性。随着活性阴离子聚合理论研究的进一步发展,相信越来越多的复杂结构聚合物将被合成,同时高真空实验技术也必将发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1] Hsieh H L, Quirk R P. Anionic polymerization: principles and practical applications. New York: Marcel Dekker, INC., 1996.
- [2] Smid J, Van-Beylen M, Hogen-Esch T E. Prog Polym Sci, 2006, 31; 1041~1067.
- [3] Higashihara T, Hayashi M, Hirao A. Prog Polym Sci, 2011, 36; 323~375.
- [4] Uhrig D, Mays J W. Polym Chem, 2011, 2; 69~76.
- [5] Szwarc M. Nature, 1956, 178; 1168.
- [6] Szwarc M. Adv Polym Sci, 1983, 49; 1~183.
- [7] Worsfold D J, Bywater S. Can J Chem, 1960, 38; 1891~1900.
- [8] Morton M, Fetters L J. Rubber Chem Technol, 1975, 48; 358~409.
- [9] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38; 3211~3243.
- [10] Uhrig D, Mays J W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43; 6179~6222.
- [11] 马红卫, 张春庆, 李杨, 王玉荣, 胡雁鸣, 赵忠夫, 申凯华. 高分子学报, 2011, 已收录, 待发表.
- [12] Tung L H, Lo G Y S. Macromolecules, 1994, 27; 1680~1684; Tung L H, Lo G Y S. Macromolecules, 1994, 27; 2219~2224; Bredeweg C J, Gatzke A L, Lo G Y S, Tung L H. Macromolecules, 1994, 27; 2225~2232; Lo G Y S, Otterbacher E W, Gatzke A L, Tung L H. Macromolecules, 1994, 27; 2233~2240; Lo G Y S, Otterbacher E W, Pews R G, Tung L H. Macromolecules, 1994, 27; 2241~2248; Gatzke A L, Green D P. Macromolecules, 1994, 27; 2249~2255.
- [13] Quirk R P, Tsai Y S. Macromolecules, 1998, 31; 8016~8025.
- [14] Quirk R P, Yoo T, Lee Y, Kim J, Lee B. Adv Polym Sci, 2000, 153; 67~162.
- [15] 李杨. 双锂体系丁二烯/异戊二烯/苯乙烯聚合物的研制. 大连: 大连理工大学化工学院, 2000.
- [16] Ma J J. Anionic synthesis of functionalized macrocyclic polystyrenes and polybutadienes. Univ. of Akron, 1991.
- [17] 马红卫, 张春庆, 李杨. 2011 全国高分子年会, 已收录, 待发表.
- [18] 赵自强. 基于阴离子聚合方法的大分子单体合成及二氧化硅接枝改性研究. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [19] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. Chem Rev, 2001, 101; 3747~3792.
- [20] Chalari I, Hadjichristidis N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40; 1519~1526.
- [21] Pantazis D, Chalari I, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2003, 36; 3783~3785.
- [22] Orfanou K, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2006, 39; 4361~4365.
- [23] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J W. Prog Polym Sci, 2006, 31; 1068~1132.
- [24] Nikopoulou A, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45; 3513~3523.
- [25] Driva P, Lohse D J, Hadjichristidis N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46; 1826~1842.
- [26] Hirao A, Hayashi M. Macromolecules, 1999, 32; 6450~6460.
- [27] Abouelmagd A, Sugiyama K, Hirao A. Macromolecules, 2011, 44; 826~834.
- [28] Hirao A, Higashihara T, Nagura M, Sakurai T. Macromolecules, 2006, 39; 6081~6091.
- [29] Hirao A, Higashihara T, Inoue K. Macromolecules, 2008, 41; 3579~3587.
- [30] Deffieux A, Schappacher M, Hirao A, Watanabe T. J Am Chem Soc, 2008, 130; 5670~5672.
- [31] Kramers H A. J Chem Phys, 1946, 14; 415~425.
- [32] 黄家贤, 李春荣, 王林富, 何炳林. 高等学校化学学报, 1985, 6; 552~556.
- [33] Roovers J, Toporowski P M. Macromolecules, 1983, 16; 843~849.
- [34] Geiser D, Hocker H. Macromolecules, 1980, 13; 653~656.
- [35] Schappacher M, Deffieux A. Science, 2008, 319; 1512~1515.
- [36] Schaler K, Ostas E, Schroter K, Thurn-Albrecht T, Binder W H, Saalwachter K. Macromolecules, 2011, 44; 2743~2754.
- [37] Alberty K A, Tillman E, Carlotti S, King K, Bradforth S E, Hogen-Esch T E, Parker D, Feast W J. Macromolecules, 2002, 35; 3856~3865.
- [38] Chen R, Zhang X, Hogen-Esch T E. Macromolecules, 2003, 36; 7477~7483.
- [39] Chen R, Nossarev G G, Hogen-Esch T E. Macromol Symp, 2004, 215; 67~69.

- [40] Chen R, Nossarev G G, Hogen-Esch T E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 5488~5503.
- [41] Hogen-Esch T E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44, 2139~2155.
- [42] Atrou H, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2002, 35, 5426~5437.
- [43] Huang T, Zhou H, Hong K, Simonson J M, Mays J W. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209, 308~314.
- [44] Christodoulou S, Driva P, Iatrou H, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2008, 41, 2607~2615.
- [45] Nikopoulou A, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47, 2597~2607.
- [46] Summers G J, Quirk R P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 1233~1241.
- [47] Quirk R P, Mathers R T. *Polym Bull*, 2001, 45, 471~477.
- [48] Quirk R P, Mathers R T, Cregger T, Foster M D. *Macromolecules*, 2002, 35, 9964~9974.
- [49] Hwang J, Foster M D, Quirk R P. *Polymer*, 2004, 45, 873~880.
- [50] Lee J S, Quirk R P, Foster M D, Wollyung K M, Wesdemiotis C. *Macromolecules*, 2004, 37, 6385~6394.
- [51] Quirk R P, Kim H, Polce M J, Wesdemiotis C. *Macromolecules*, 2005, 38, 7895~7906.
- [52] Quirk R P, Janoski J, Chowdhury S R, Wesdemiotis C, Dabney D E. *Macromolecules*, 2009, 42, 494~501.
- [53] Chowdhury S R. *Anionic synthesis of in-chain and chain-end functionalized polymers [D]*. Univ. of Akron, 2006.
- [54] Yu X F, Zhong S, Li X P, Tu Y F, Yang S G, Van-Horn R M, Ni C Y, Pochan D J, Quirk R P, Wesdemiotis C, Zhang W B, Cheng Z D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132, 16741~16744.
- [55] Ma H W, Wang B, Zhang C Q, Yang L, Hu Y M, Wang Y R. *Chin Chem Lett*, 2011, doi: 10.1016/j.cclet.2011.05.004.
- [56] Driva P, Pickel D L, Mays J W, Baskaran D. *Macromolecules*, 2010, 43, 6915~6918.
- [57] Hirao A, Tanaka S, Goseki R, Ishizone T. *Macromolecules*, 2011, 44, 4579~4582.
- [58] Touris A, Mays J W, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2011, 44, 1886~1893.
- [59] Touris A, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2011, 44, 1969~1976.
- [60] 应圣康, 郭少华. 离子型聚合. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [61] 刘炼, 顾明初, 应圣康. 高分子学报, 1987, 3, 206~211.
- [62] 易玲敏. 乙烯基单体与氟硅氧烷二嵌段共聚物的活性阴离子聚合合成与表征. 浙江: 浙江大学材料与化工学院, 2005.
- [63] 李军方. 重新检验高分子溶液的某些性质. 安徽: 中国科学技术大学化学物理系, 2007.
- [64] 张洪敏, 侯元雪, 藤本辉雄. 北京化工大学学报(自然科学版). 1993, 1, 29~35.

Progress in Studies on the Methodologies of Living Anionic Polymerization Using High Vacuum Technique

MA Hong-wei, LI Yang^{*}, ZHANG Chun-qing, WANG Yu-rong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Living anionic polymerization is the primary method to synthesize the polymers with complicated topological structure, such as cyclic, dendritic and miktoarm star polymers. High vacuum technique is a powerful tool for the theoretical researches because excellent experimental environment free from impurities can be obtained. The studies on methodologies of living anionic polymerization using high vacuum technique were summarized. Some aspects, such as multi-functional initiators, macro-monomer, iterative titration coupling method, synthesis of cyclic polymers and new type functionalized polymers and combination of anionic polymerization and click chemistry, were introduced.

Key words: Living anionic polymerization; High vacuum technique; Studies on methodologies