

活性自由基聚合研究进展

邓坤学, 盛亚平, 马利福, 赵扬锋, 李俊拔, 黄启谷*, 杨万泰

(化工资源有效利用国家重点实验室, 材料科学与工程学院 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 本文对引发-转移-终止活性自由基聚合 (INIFERTER)、可逆-加成-断裂-链转移活性自由基聚合 (RAFT)、原子转移活性自由基聚合 (ATRP)、氮-氧调控活性自由基聚合 (NMP) 的研究进展进行了综述。

关键词: INIFERTER RAFT ATRP NMP

活性聚合方法主要有活性阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、配位聚合和基团转移聚合等。与其它类型聚合反应相比, 自由基聚合有可聚合的单体多、反应条件温和和易控制等优点。目前活性自由基聚合的研究已经取得了许多成果。活性自由基聚合方法主要有INIFERTER、RAFT、ATRP和NMP。本文对这几种方法的研究进展进行综述。

1 引发-转移-终止法

Otsu^[1]提出了INIFERTER概念并用于分子结构设计中, 使自由基活性/可控聚合进入一个新的发展时期。Iniferter自由基聚合分为热分解和光分解两种类型。热分解类型的有三苯甲基偶氮苯 (PAT) 和四乙基秋兰姆 (TD), 它们分别依靠偶氮键和S—S键分解产生自由基外, 其余均是含C—C键的对称六取代乙烷类化合物。PAT热分解聚合机理如图1。

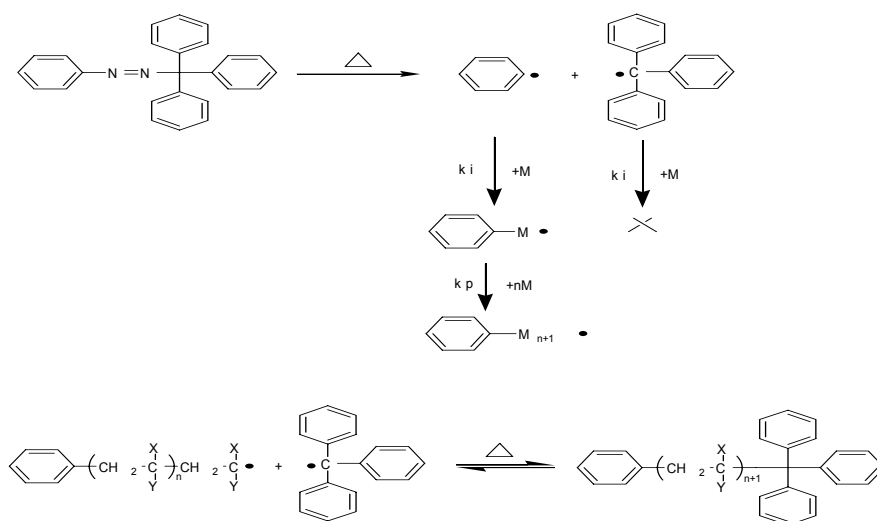


图1 PAT热分解聚合机理

光分解iniferter主要是指含有二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)基团的化合物。有N,N-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC)、双(N,N-二乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XDC)等。Qin^[2]将六取代乙烷型C—C键和DC基团设计到同一个分子中,合成了一种新型的多功能iniferter—DDDCS[2,3-二氰基-2,3-二(对二乙基二硫代氨基甲酰氧基甲基)苯基丁二酸二乙酯]。DDDCS集光引发转移终止剂和热引发转移终止剂的优点于一体,能分别在加热和紫外光照的作用下引发单体聚合。钦曙辉^[3]用DDDCS制备了醋酸乙烯酯-苯乙烯-醋酸乙烯酯三嵌段共聚物(PVAc-b-PSt-b-PVAc)。Tsuji^[4]研究了INIFERTER法制备温敏性聚合物时,接枝链PNIPAM长度和结构对温敏性聚合物的影响。接枝链PNIPAM很长时,在33℃时聚合物颗粒直径会有一个大突变;如果在接枝链PNIPAM中引入丙烯酸单元时得到的温敏性聚合物具有吸收蛋白质的功能,并且吸收力可以由温度控制;可以通过控制接枝链PNIPAM的单体单元的分布来影响对蛋白质的收集。

2 可逆-加成-断裂-链转移聚合

RAFT可控自由基聚合技术关键是采用了链转移常数高且结构特殊的链转移剂,如双硫酯类化合物,通过改变单体浓度与链转移剂初始浓度,可有效地控制聚合物相对分子质量及其分布。RAFT不仅适用于苯乙烯、甲基丙烯酸酯类、丙烯腈、乙酸乙烯酯等常用单体,还适用于功能性单体,如丙烯酸、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯酸卡一羟乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯等,可在60~70℃的低温下进行聚合。Ladaviere^[5]实现了在水溶液中RAFT聚合丙烯酸。所用链转移剂结构如图2所示,但所得聚合物分子量很低($M_n \leq 3500 \text{g/mol}$),且分子量分布宽($I_p \leq 1.9$)。

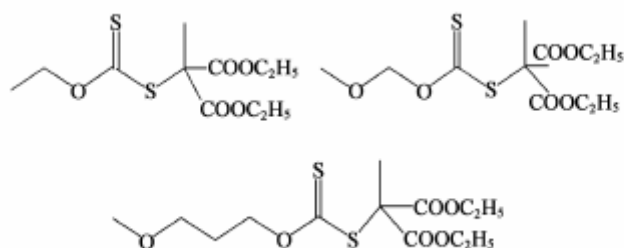


图2 水溶液中丙烯酸聚合的RAFT试剂

Zhang^[6]研究了如何使RAFT更快反应和更好的控制,他在RAFT聚合时加入光活性剂并用不同波长的紫外光辐射,对不同波长光对室温RAFT中活性的影响进行了研究,结果发现了不同波长的紫外光对链转移的影响很灵敏。Liu^[7]研究了RAFT用微乳液方法聚合时得到的聚合物的一些特点,发现了得到的乳胶离子很稳定并且其大小由链转移剂与自由基引发剂的摩尔比决定,并且分子量随转化率的提高线性的增加,这样就可以用RAFT的微乳液聚合成功的得到稳定分布的低分子量的聚合物。David^[8]通过多种方法合成了几种RAFT用的链转移剂(Trithiocarbonates等),对这几种链转移剂引发乙烯基单体聚合进行了比较。Qi^[9]对RAFT链转移剂在微乳液聚合过程中乳胶束的稳定性进行了研究,因为乳胶束的稳定性直接影响聚合过程和聚合产物,结果发现存在RAFT链转移剂时乳胶束的稳定性有所下降,过度集中的RAFT链转移剂会延迟聚合过程而使聚合物的PDI很宽。

3 原子转移自由基聚合法

Matyjaszewski^[10] 提出了 ATRP 法。原理如图 3。

Initiation:



Propagation:



图3 原子转移自由基聚合反应原理

由于其方法简单、操作方便、产率高，且聚合物分子大小和结构可控，在接枝和嵌段聚合物的合成领域有较好的应用前景。Su^[11]利用此方法将交叉连结的聚氯乙烯接枝到水膨胀性的聚丙烯酸酯上，这种聚合物对重金属离子特别是汞离子有很强的吸收能力，可以用来提取重金属离子而且其活性高。

近年来表面引发原子转移自由基聚合 (surface-initiated ATRP) 的研究较多，Li^[12]用此法成功的在极小的硅土分子上合成了热敏性的聚合物刷子，并且研究了这种热敏性刷子在水中的变化。具体合成方法是先用一种 ATRP 的引发剂将很小的硅土分子表面功能化，然后引发单体合成热敏性的聚合物刷子。He^[13]研究了聚合物单体通过表面引发 ATRP 方法聚合时，在 DNA 分子存在的情况下会加速的现象，并利用此特点研究了在金属表面应用此现象合成聚合物并取得了成功。Hu^[14]利用表面引发 ATRP 法解决了生物学上的一个难题。一般地，有磁性的微小颗粒被用做生物药剂治疗损坏的细胞，但是这种生物药剂容易吸收血浆里的蛋白质而失去效用，Hu 用一种 ATRP 引发剂将这种生物药剂的表面功能化，引发 PEG 聚合形成了一层保护膜，从而使这种生物药剂能进入目标细胞。

4 氮-氧调控自由基聚合

NMP 是第一种成功实现的可控自由基活性聚合，2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 及其衍生物、以及最终形成的环状氮氧化合物常被用作自由基调控剂。如图 4。唐^[15]将稳定自由基对 NMP 的影响进行了新的研究，对 Fischer^{[16][17][18][19]}传统的 NMP 方程进行了检验，他将 NMP 的动力学过程分成了新的三部分 (preequilibrium, transition period, and quasi-equilibrium)，对三部分都分别做了研究，并提出了新的 NMP 方程。Mchale^[20]成功的通过该方法实现了苯乙烯的高转化率，具体办法是在超临界二氧化碳环境中，加入一种稳定剂 (PDMS-b-PMMA) 在 110℃ 条件下反应聚合苯乙烯，并对制得的聚合物进行

了研究, 聚合物的分子量分布很窄 ($M_w/M_n=1.12-1.43$), 数均分子量和理论值非常符合。在转化率为 85% 时取出的聚合物粉末数均直径为 150nm。Chauvin^[21]对NMP的聚合过程进行了全面的研究, 重点研究了烷氧基胺引发剂稳定的分解速率常数对单体活性和聚合可控性的影响, 用不同烷氧基胺引发剂引发进行多种方法聚合苯乙烯, 用PREDICI软件对实验数据分析, 通过对全部的动力学分析, 发现烷氧基胺稳定而且快的分解速率主要作用是生成氮-氧稳定自由基, 而这是可控聚合所必须的; 并且分析结果还表明了聚合环境 (单体的纯度, 反应容器的洁净度) 对成功的可控活性聚合的重要性。

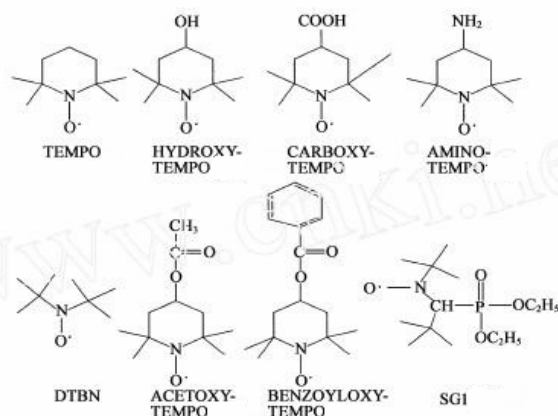


图4 作自由调控剂的氮氧化合物

5 结语

活性自由基聚合适用单体广、操作条件温和, 可通过本体、悬浮、乳液、溶液多种途径聚合; 可以借助活性末端引进功能基团合成星型、线型、刷型、嵌段聚合物。但活性自由基聚合在工业上的应用还存在困难, 如INIFERTER法需要合成集引发、转移、终止于一体的试剂并且对聚合过程的控制不太理想; RAFT链转移剂双硫酯类化合物市场供求困难, 制备需要多步有机合成, 聚合体系中也存在双基终止, 聚合产物的链端为活性基团、在反应最后阶段需进行基团转化; ATRP现有催化剂活性低, 研究重点将放在合成高活性的催化体系、扩宽聚合单体面、采用无金属存在的催化体系代替有金属存在的催化体系; NMP对单体纯度和反应容器的要求高, 不易实现工业化。总之, 虽然活性自由基聚合在高分子合成领域已显示出了重要地位, 但是实现工业化应用仍需努力奋斗。

参考文献

- [1] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. A model for living radical polymerization. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3(2): 133.
- [2] Qin S H, Qiu K Y. *Polym Bull*, **2000**, 44(2):123.
- [3] 钦曙辉, 丘坤元. 高分子学报, **2002**, (2): 127.
- [4] Sakiko Tsuji, Haruma Kawaguchi. *Macromolecules* **2006**, 39, 4338.

- [5] Ladaviere C ,Dorr N ,Claverie J ,*Macromolecule* , **2001** ,34 :5370.
- [6] Lican Lu ,Haijia Zhang ,Nianfa Yang ,Yuanli Cai *Macromolecules* **2006**, 39, 3770.
- [7] Shiyong Liu ,Kevin D ,Hermanson, Eric W Kaler *Macromolecules* **2006**, 39, 4345.
- [8] Murray R ,Wood ,David J ,Duncalf ,Steven P , Rannard ,Sebastien Perrier *Org. Lett.*, Vol. 8, No. 4, **2006**, 553.
- [9] Gengeng Qi and F. Joseph Schork *J Am Chem Soc*, **2006**, on web 09 21 2006.
- [10] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, **1995**, 117:5614
- [11] Peng Liu ,Yushan Liu ,Zhixing Su, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2255-2260
- [12] Dejin Li, Gregory L. Jones, John R. Dunlap, Fengjun Hua, and Bin Zhao, *Langmuir* **2006**, 22, 3344.
- [13] Xinhui Lou and Lin He, *Langmuir* **2006**, 22, 2640.
- [14] Feixiong Hu, Koon Gee Neoh, Lian Cen, and En-Tang Kang, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 809.
- [15] Wei Tang, Takeshi Fukuda ,Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 4332-4337
- [16] Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, 30, 5666.
- [17] Fischer, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885.
- [18] Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581.
- [19] Fischer, H.; Souaille, M. *Macromol. Symp.* **2001**, 174, 231.
- [20] Ronan McHale, Fawaz Aldabbagh ,Per B Zetterlund Hideto Minami Masayoshi Okubo, *Macromolecules* **2006**, 39, 6853.
- [21] Florence Chauvin ,Pierre Emmanue Dufils ,Didier Gimes ,Yohann Guillaneuf ,Sylvain R A Marque ,Paul Tordo Denis Bertin, *Macromolecules* **2006**, 39, 5238.