

活性开环歧化嵌段共聚合法合成聚合物的研究进展

王庆伦 王钰莹 殷仲墨 任红霞* 李 弘
(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 综述了近年来利用活性开环歧化嵌段共聚合法合成聚合物的研究工作进展。

关键词: 开环歧化; 活性聚合; 嵌段共聚物

中图分类号: O6; G64

Progress on Copolymers via Ring-Opening Metathesis Polymerization

WANG Qing-Lun WANG Yu-Ying YIN Zhong-Mo REN Hong-Xia* LI Hong
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: In this paper, the recent research progresses of copolymer via ring-opening metathesis polymerization were reviewed.

Key Words: Ring-opening metathesis; Active polymerization; Block copolymer

近年来活性开环歧化聚合反应在合成具有优异性能新材料及裁制具有规整、确切结构和特异微观形态大分子方面取得的成就已经引起了广泛的关注, 本文综述了活性开环歧化嵌段共聚合法合成聚合物近年来的研究进展。

1 嵌段聚合物概述

嵌段共聚物的合成是高分子化学的一个重要研究内容, 设计、合成各种具有明确结构的嵌段共聚物并且研究它们的物理化学性能, 一直以来都是高分子科学领域的研究热点。在过去的十年里, 活性/可控自由基聚合技术的飞速发展, 为利用多种单体合成结构、相对分子质量可控及窄相对分子质量分布的嵌段共聚物提供了极大的便利。活性/可控自由基聚合主要包括引发-转移-终止剂法、原子转移自由基聚合和可逆加成-断裂链转移自由基聚合等。聚合物合成的控制主要是指聚合物的结构和相对分子质量的控制, 而活性聚合可以得到相对分子质量分布极窄的聚合物, 是控制聚合物相对分子质量和相对分子质量分布最理想的方法。通过活性聚合还可以获得预定结构和序列的嵌段共聚物、接枝共聚物及结构更复杂的聚合物。因此, 活性聚合的研究一直受到高度重视。

2 活性聚合

活性聚合是1956年由美国科学家 Szwarc^[1]在进行苯乙烯的阴离子聚合时首先提出来的。在无水、

*通讯作者, Email: csxh3605@sina.com.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(21204039)

无氧、无杂质、低温、四氢呋喃作溶剂的条件下, 萘钠引发的苯乙烯(St)阴离子聚合不存在任何链终止和转移反应, 得到的聚合物溶液在低温下存放数月(高真空条件下), 其活性物种浓度仍保持不变, 若再加入 St, 聚合反应继续进行, 得到更高相对分子质量的聚苯乙烯。若加入第二种单体, 如丁二烯, 可得到 100% 纯丁二烯-苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物。基于此发现, Szwarc 等^[2]第一次提出了活性聚合(living polymerization)的概念。所谓活性聚合是指那些不存在任何使聚合链增长反应停止或不可逆转副反应的聚合反应。其主要特点是: 1) 无不可逆转移及链终止的连锁聚合过程, 相对分子质量随着转化率而线性增加; 2) 所有聚合链以等同的速率增长; 3) 聚合物呈现低分散性(泊松分布); 4) 聚合物链具有活性末端, 在转化率达到 100% 时仍然存在, 在补加同种或异种单体时还能发生进一步的反应, 因而能够进行嵌段、接枝、星形或超支化聚合。但在其后的 30 年中, 烯类单体的活性聚合一直局限于进行阴离子聚合。直到 1984 年, Higoshimura 和 Sawamoto^[3]率先报道了烷基乙烯基醚的活性阳离子聚合。之后, Faust 和 Kennedy^[4]实现了异丁烯的活性阳离子聚合, 活性聚合技术迅速发展。目前在合适的条件之下, 阴离子、阳离子、开环、配位以及自由基聚合都实现了活性或可控聚合。

3 开环歧化聚合(ROMP)

环烯烃的开环歧化聚合是指环烯烃分子在催化剂作用下分子中双键开裂并以首尾相接的方式组合成线型或交联聚合物的反应过程。对这一反应机理长期深入的研究证明, 引发聚合反应的活性物种是过渡金属 Mo, W, Ru, Re 等的卡宾络合物。20 世纪 80 年代末期和 90 年代初期, Schrock 和 Grubbs 等^[5,6]的出色研究工作证明: 若干种过渡金属的卡宾络合物能引发环烯烃的活性开环歧化聚合反应, 从而可以利用活性开环歧化聚合反应进行高分子材料结构的设计和受控合成。对于同一种环烯烃单体, 选用不同的催化剂(或催化体系)通过 ROMP 反应不仅可以合成均聚合物, 也可以合成无序、嵌段、接枝共聚物, 甚至可以进行立体选择性聚合得到具有高立构规整度的聚合物。如 Schrock 等^[7-9]分别以 5-羟甲基-2-降冰片烯和 5-氯甲酰基-2-降冰片烯为起始物, 经系列转化反应制成带有接枝链的降冰片烯基大分子单体。大分子单体在施罗克络合物(ArN)Mo(Ot-Bu)₂(CHt-Bu)的催化作用下发生活性开环歧化聚合反应, 分别生成接枝共聚物, 这样合成的聚合物相对分子质量分布很窄, 例如: 由 $n = 7$ 的大分子单体合成的数均相对分子质量为 1.5×10^4 的梳形大分子, 其多分散性指数(PDI)为 1.05(图 1)。这一方法的缺点是大分子单体的纯化操作繁琐。大分子环烯烃(降冰片烯基)单体是由一系列有机反应转化而成, 由于每步有机反应均不能定量进行(通常产率 70%–80%), 因而为保证最终得到的大分子单体相对分子质量为单分散性, 在每步反应后需将产物反复加以纯化。

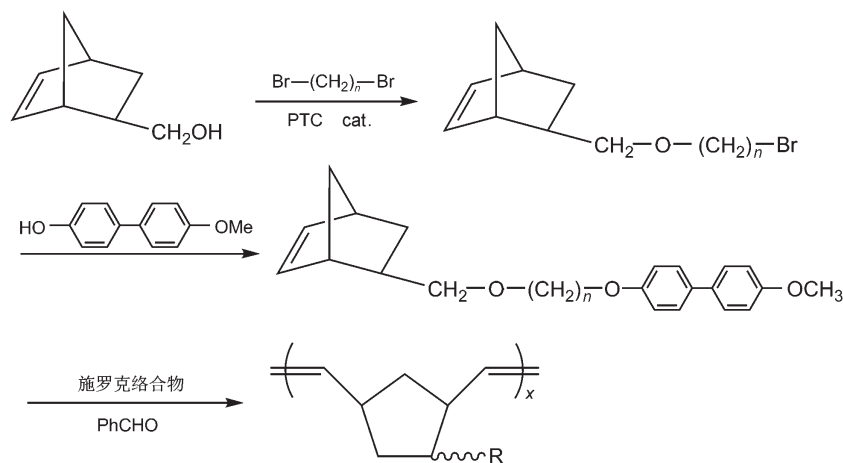


图 1 接枝共聚物的合成

由环戊二烯(CPD)与烯基化物经 Diels-Alder 反应可以合成降冰片烯及其功能基衍生物, 后者再经开环歧化聚合(ROMP)就可合成得到各种具有优异性能的新型工程材料(如: 抗冲击塑料聚双环戊二烯、降冰片烯弹性体、聚双环戊烯橡胶等)及各种功能高分子, 其中以功能基化降冰片烯为单体经活性开环歧化聚合反应可以合成得到性能优异的新型反应性功能高分子。由于采用了活性聚合的方法, 因而可以成功地进行功能高分子的设计与裁制, 围绕这一方面的研究已成为当今国际高分子化学界关注的前沿研究领域之一。李弘等^[10]利用由 C₅ 馏分中提取的低纯度 DCPD(83.9%)经精馏制成的高纯度 DCPD(98.9%)为原料, 经 Diels-Alder 反应合成了带羧酸酯基的降冰片烯衍生物 2-叔丁氧羰基-5-降冰片烯(BOCN), 以其为单体, 用钌的卡宾络合物 $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ (Grubbs complex)为引发剂, 经活性 ROMP 反应, 合成了一种带羧酸酯基的反应性功能高分子(图2)。

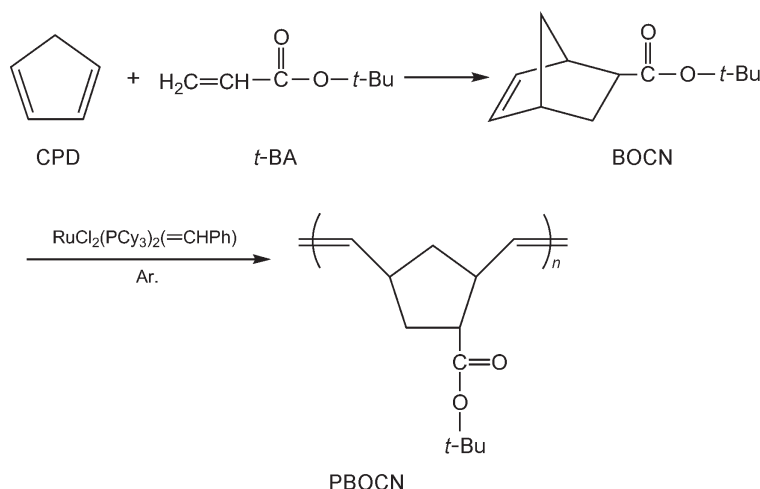


图2 PBOCN的合成

4 开环歧化与其他聚合方法联用

活性聚合反应的一个重要用途是进行嵌段和接枝聚合物的分子设计和组装。近年来在国际高分子化学界关于活性聚合反应的研究已取得了长足的进步。除活性阴离子聚合外, 活性阳离子聚合, 活性自由基聚合, 活性配位聚合及活性开环歧化聚合反应相继被研究开发成功。为了获得性能更优异的新材料, 利用两种或两种以上活性聚合反应设计、裁制嵌段或接枝共聚物是目前研究工作的最新趋势之一。

开环歧化聚合与其他聚合方法结合, 可以制备多种类型的嵌段共聚物, 由于每种活性聚合方法适用的单体种类都是有限的, 将不同的聚合方法结合可以制得多种新型的聚合物^[11-17]。Feast等^[18]开创了用活性阴离子聚合(合成带聚苯乙烯基降冰片烯大分子单体)和活性开环歧化聚合(ROMP)联用法合成梳形接枝共聚物的新颖方法, 从而带动了这一领域的研究工作。其方法如下: 先进行苯乙烯的活性阴离子聚合得到活性的聚苯乙烯增长阴离子, 然后与环氧丙烷反应, 将增长大分子碳阴离子调变为大分子烷氧阴离子, 再与 5,6-双氯甲酰基-2-降冰片烯反应, 即得到大分子单体 5,6-双聚苯乙烯烷氧羰基降冰片烯($M_n = 1200$, $n = 4$, $\text{PDI} = 1.06$), 它在施罗克络合物催化作用下发生活性开环歧化聚合反应, 得到梳形接枝共聚物($M_n = 17520$, $n = 15$, $\text{PDI} = 1.09$)(图3)。Fontanille等^[19]采用类似的方法合成了带单个低聚苯乙烯取代基的降冰片烯系大分子单体($M_n = 2.7 \times 10^3$, $\text{PDI} = 1.04$), 继而合成了“齿距”较大的单分散性的梳形接枝共聚物($M_n = 6.8 \times 10^4$, $\text{PDI} = 1.2$)(图4)。

但活性阴离子聚合对实验操作条件和技术要求颇为苛刻, 而近年的原子转移自由基活性聚合(ATRP)法对聚合条件的要求则相对温和。基于此, 李弘等^[20]首次采用活性原子转移自由基及活性开

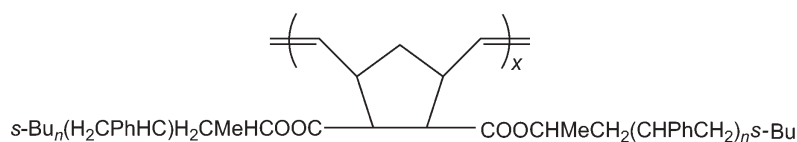


图3 双取代梳形接枝共聚物

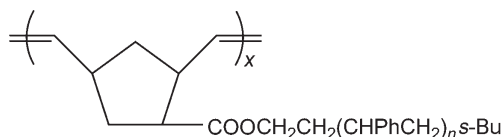


图4 单取代梳形接枝共聚物

环歧化聚合联用法(ATRP-ROMP)合成了梳形反应性功能高分子。首先以双环戊二烯为起始原料,经Diels-Alder反应合成了降冰片烯基甲醇,后者与氯乙酸反应制成氯乙酸降冰片烯基甲酯。以其为引发剂进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的ATRP反应,合成得到了带PMMA链段的降冰片烯基大分子单体(图5)。以它为单体,络合物为引发剂进行ROMP合成得到了一种梳形功能高分子。

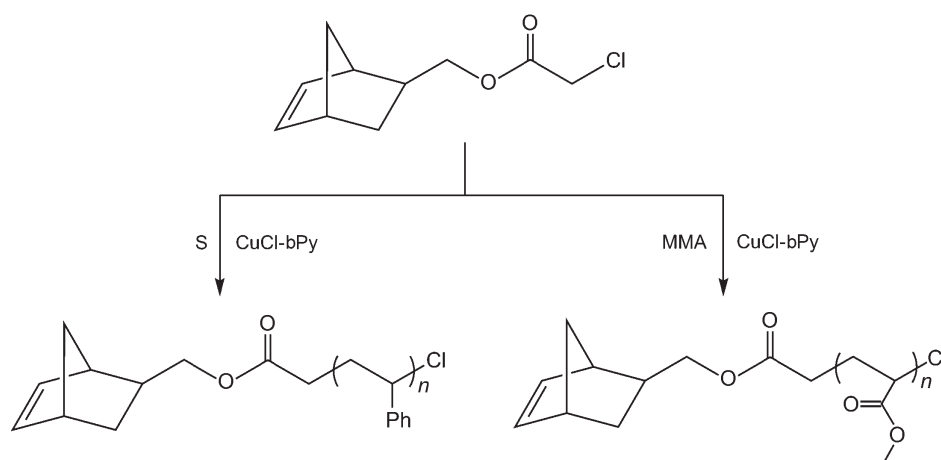


图5 降冰片烯基大分子单体的合成

最近他们又利用开环歧化聚合-悬浮成形-热致自由基聚合联用合成珠状高分子试剂(氯化亚铜(Cu-Cl)/五甲基二亚乙基三胺(PMDTA)为催化体系),反应后可再生,并可用于柱式反应器连续操作(图6)^[21]。

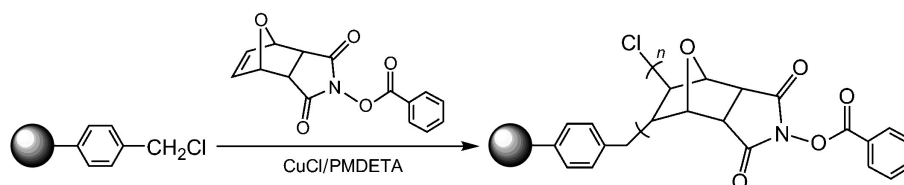


图6 高分子酰化剂的合成

5 总 结

嵌段共聚物是分子结构规整聚合物中研究最多、应用最广泛的一类聚合物,只有活性聚合反应才能合成不含均聚物、相对分子质量及组成均可控的“纯”嵌段共聚物,不论是二嵌段还是三嵌段

共聚物的合成, ATRP方法均可使用。而开环歧化聚合与此聚合方法的结合, 可以制备出多种类型的嵌段共聚物, 在制备立构规整的聚合物方面取得了突破性进展, 为材料科学界提供了一种制备各种指定拓扑结构和功能化的聚合物材料的新技术。

参 考 文 献

- [1] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78 (11), 2656.
- [2] 范浩军, 石 碧, 李 玲. 皮革科学与工程, **1999**, No. 9, 1.
- [3] Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, 17 (3), 265.
- [4] Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.(Berlin)* **1986**, 15 (4), 317.
- [5] Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Redan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (10), 3875.
- [6] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (10), 3974.
- [7] Komiya, Z.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1993**, 26 (6), 1393.
- [8] Komiya, Z.; Pugh, C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1992**, 25 (24), 6586.
- [9] 李 弘. 化学通报, **2002**, No. 1, 24.
- [10] 李 弘, 仝 浩, 王春伟, 宋立明, 张文芳, 朱晓夏. 离子交换与吸附, **2005**, 21 (4), 358.
- [11] 洪春雁, 潘才元. 化学通报, **2004**, No. 5, 317.
- [12] 郑云龙, 管 涌, 蒋 锂, 代 文, 危大福, 李书召, 郑安呐. 高分子材料科学与工程, **2012**, No. 7, 95.
- [13] 程广楼, 胡春圃, 应圣康. 高分子学报, **2000**, No. 2, 210.
- [14] 李 弘, 王 征, 金雪冰, 何炳林. 离子交换与吸附, **1997**, 13 (2), 216.
- [15] 李 弘, 王 征, 何炳林. 离子交换与吸附, **1997**, 13 (3), 302.
- [16] 钟雪丽. 嵌段共聚物的合成及其溶液性质的研究和应用[D]. 开封: 河南大学, 2008.
- [17] 李 光, 白如科. 高分子通报, **2007**, No. 7, 1.
- [18] Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Johnson, A. F. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1997**, 115 (1), 37.
- [19] Breuning, S.; Heroguez, V.; Gnanou, Y. *Macromol. Symp.* **1995**, 95 (1), 151.
- [20] 李永胜, 李 弘, 何炳林. 化学学报, **2002**, 60 (8), 1485.
- [21] 李 弘, 庞子博, 任红霞, 王玉琴. 球状高分子酰化试剂及其制备方法: 中国, ZL2009102280345. 2011.