

# 一种新型的活性聚合体系——氧阴离子聚合

刘琼琼 倪沛红<sup>#\*</sup>

(徐州工业职业技术学院材料工程系 江苏徐州 221006 <sup>#</sup>苏州大学化学化工学院 江苏苏州 215006)

**摘 要** 氧阴离子聚合是新近发现的一种活性聚合。它利用醇钾(ROK)在极性溶剂中生成的氧阴离子(RO<sup>-</sup>)作为活性中心,引发在酯基的 $\beta$ -位上含有供电性的杂原子的甲基丙烯酸酯类单体进行聚合。本文对氧阴离子聚合的特点、适宜的单体及合成的聚合物进行了概述,并对这一聚合方法今后的研究方向和应用进行展望。

**关键词** 氧阴离子聚合 活性聚合 甲基丙烯酸酯

## A Novel Living Polymerization ——Oxyanion-initiated Polymerization

Liu Qiongqiong, Ni Peihong<sup>#\*</sup>

(Department of Material & Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou, Jiangsu, China 221006)

(<sup>#</sup>Department of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University., Suzhou, Jiangsu 215006)

**Abstract** A novel living polymerization, oxyanion-initiated polymerization is the polymerization of methacrylate monomers with a  $\beta$ -positioned donor group in the ester moiety using potassium alcoholate as initiator. In this paper, characteristics and applications of oxyanion-initiated polymerization are summarized, and further research and applications are prospected.

**Key words** Oxyanion-initiated polymerization, Living polymerization, Methacrylates

自从 1956 年 Szwarc<sup>[1]</sup>提出了活性阴离子聚合和活性聚合物的概念后,人们逐渐认识到了活性聚合的优越性,即在控制聚合物的一次结构上是一般聚合方法无法比拟的。因此,人们一边致力于将一些传统的聚合方法(自由基、阳离子、配位等)活性化,同时研究开发出了多种新的活性聚合方法。活性阴离子聚合是开发最早、发展最快、成果最多的一种活性聚合方法。目前,阴离子活性聚合中研究较多的为极性单体,虽然该类单体的阴离子聚合难度较大,但由于其聚合物具有优良的耐候性、装饰性、粘接性,而且易于转变为水溶性聚合物等优点,因此倍受青睐<sup>[2]</sup>。极性的 $\alpha$ -甲基丙烯酸酯类单体由于吸湿性大,阴离子型引发剂又极易与羰基发生亲核性副反应,因而它们的活性聚合一般通过使用立体位阻大、反应活性较低的引发剂(如 1,1-二苯基己基锂等),在低温下(-78℃)进行。

另外,使用添加剂(如无机盐 LiCl),可使极性单体阴离子聚合引发中心稳定性大大提高,得到的聚合物的分子量与理论分子量相吻合,分子量分布窄( $\overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$ )<sup>[3~5]</sup>。氧阴离子聚合或称为氧阴离子引发聚合是日本科学家 Nagasaki 等<sup>[6]</sup>发现的一种新型的阴离子聚合体系,它利

刘琼琼 女, 35 岁, 硕士生, 讲师, 现主要从事高分子合成的研究。 \*联系人

2003-05-16 收稿, 2003-09-09 修回

用醇钾(ROK)在极性溶剂中生成的氧阴离子( $\text{RO}^-$ )作为活性中心引发甲基丙烯酸酯类单体聚合。经过 Báñez 等<sup>[7]</sup>对其进一步的研究,发现此种聚合方法具有明显的活性聚合的特征,反应速度快,活性高,反应条件比一般的阴离子聚合温和,可以在室温下合成结构精致的、分子量分布窄的嵌段共聚物或大分子单体,也可用于制备接枝共聚物。氧阴离子聚合反应机理目前尚不清楚,单体局限于酯基的**b**-位含供电性原子的甲基丙烯酸酯类单体。

## 1 氧阴离子聚合机理

一般来说,醇的碱金属盐由于它的亲核性较低,不能引发甲基丙烯酸酯类单体进行阴离子聚合。在氧阴离子聚合体系中,醇钾之所以能够引发酯基的**b**-位含供电性原子的甲基丙烯酸酯类单体聚合, Nagasaki 等<sup>[6]</sup>将此种聚合反应的成功归结于酯基的**b**-位上的 N、O 等具有供电性的杂原子与活性中心的反离子  $\text{K}^+$  发生配位络合,提高了  $\text{RO}^-$  的亲核性,增加了反应活性,如图 1 所示。乙醇钾引发甲基丙烯酸 2-(二甲基叔丁基硅氧基)乙基酯聚合时,间规聚合物占多数的实验事实说明了络合结构的存在。但此种聚合机理仍存在较大疑点,因为若是用碱金属  $\text{Na}^+$  代替  $\text{K}^+$ ,反应不会发生;酯基的**b**-位同样含供电性 O 原子的甲基丙烯酸四氢吡喃乙基酯(THPMA)和丙烯酸氨基乙酯都不能发生聚合<sup>[7]</sup>。

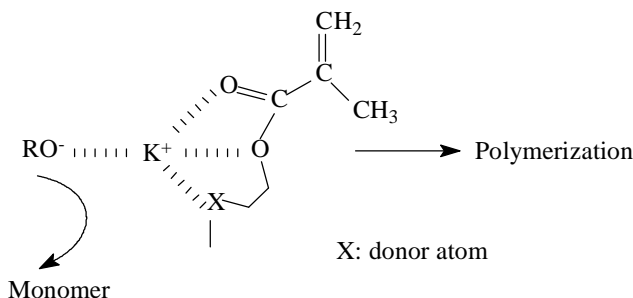


图 1 氧阴离子聚合络合示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Proposed chelation structure for oxyanionic polymerization<sup>[6]</sup>

## 2 氧阴离子聚合引发剂

氧阴离子聚合的引发剂是小分子醇或带有羟端基的聚合物与强碱反应形成的醇钾。Nagasaki 等<sup>[6]</sup>最初是用萘钾与醇反应,由于存在萘对聚合物的污染,且不易除去,因而 Armes 等先用 KH 代替萘钾,然后又在此基础上引入极性的二甲亚砜(DMSO)与 KH 生成  $\text{DMSO}^-\text{K}^+$ ,再与醇反应。 $\text{DMSO}^-\text{K}^+$ 是强碱,可以方便地用三苯基甲烷作指示剂进行准确滴定,而且 DMSO 是极性溶剂,有利于亲核性反应, $\text{DMSO}^-\text{K}^+$ 的引发效率高,在生成的聚合物中检测不出残存的引发剂<sup>[7]</sup>。

氧阴离子聚合反应时,不论用哪种方法生成醇钾,保持醇与钾盐等摩尔反应是必须的。因为若是醇过量,会存在醇的污染;若是钾盐过量,无论是萘钾、KH 还是  $\text{DMSO}^-\text{K}^+$ 都是强碱,会引发单体反应形成双活性中心,造成均聚物的污染,这对合成大分子单体、嵌段共聚物和接枝共聚物尤其不利。

醇钾的生成一般在冰水浴或室温下进行,溶剂多选择极性的 THF。生成小分子醇钾反应时间一般为 0.5~1h,而生成大分子引发剂所需反应时间较长,如羟端基的聚二甲基硅氧烷(PDMS)生成醇钾时的反应温度为 30°C,反应时间为 3 h<sup>[8]</sup>。

### 3 氧阴离子聚合单体

目前文献报道的氧阴离子聚合的单体都是一些酯基中**b**-位上含 N、O 等具有供电性杂原子的甲基丙烯酸酯类单体, 如图 2 所示。

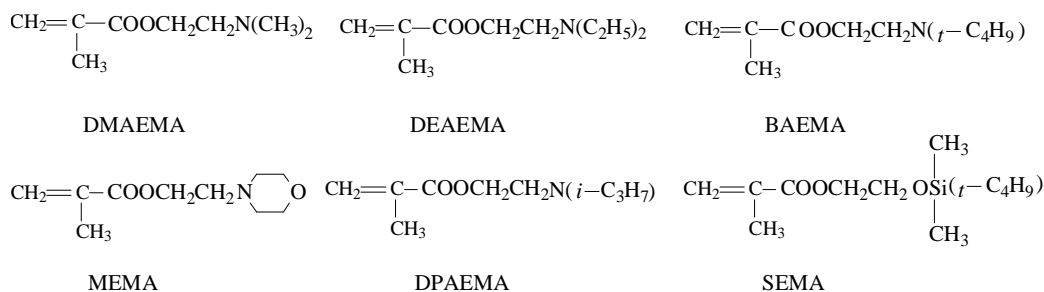


图 2 氧阴离子聚合单体

Fig.2 Monomers studied for oxyanionic polymerization

### 4 氧阴离子聚合应用

采用氧阴离子聚合合成了许多结构明确、分子量分布窄的聚合物。这些聚合物中有些已通过低温阴离子聚合、基团转移聚合(GTP)或活性自由基聚合(如 ATRP)得到, 而有些新型结构的聚合物则是利用氧阴离子聚合首次获得。

#### 4.1 合成均聚物

Nagasaki 等利用乙醇钾作为引发剂合成了甲基丙烯酸-2-(二甲基叔丁基硅氧基)乙基酯(SEMA)<sup>[6]</sup>和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)的均聚物<sup>[9]</sup>。Báñez 等<sup>[7]</sup>利用苄醇钾引发一系列单体(DMAEMA, MEMA, BAEMA)得到了它们的均聚物, 他们发现用 BzOK 作为引发剂比用 *t*-BuOK 或 EtOK 获得的聚合物分子量分布窄, 分子量分布指数( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ )范围为 1.14~1.29。上述均聚物除了 PSEMA 在弱酸性条件下进一步水解得到聚甲基丙烯酸 2-羟基乙酯(PHEMA)外, 其它都是一些亲水性的聚合物, 在水溶液中具有明显的表面活性。

#### 4.2 合成大分子单体

大分子单体是一类分子链末端带有可反应基团的聚合物, 可用于制备各种结构精致的接枝共聚物, 水溶性大分子单体的不挥发性和高溶解性使它适合作乳化剂或分散剂。活性聚合法制备大分子单体可采用引发方式或终止方式。考虑到活性种的稳定性, 引发方式相对于终止方式优越, 因为它可以保证每条分子链都含有可反应的基团。

氧阴离子聚合制备大分子单体采取引发方式, 利用功能性醇类(见图 3)生成醇钾作为引发剂, 获得一系列新型的、结构明确的、水溶性的大分子单体<sup>[9-11]</sup>, 这些大分子单体的反应活性较高, 可作为反应型的大分子乳化剂用于苯乙烯等单体的乳液聚合和分散聚合, 得到表面洁净的粒子。

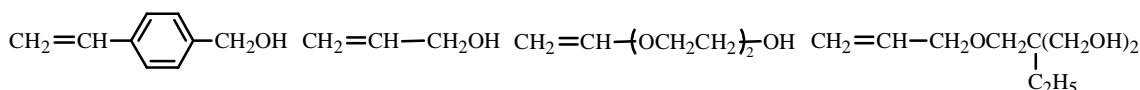


图 3 制备大分子单体的功能性引发剂

Fig.3 Functional initiators for synthesis of macromonomers

### 4.3 合成嵌段共聚物

用氧阴离子聚合法合成嵌段共聚物有两种方式：(1)利用带有端羟基的聚合物作为大分子引发剂，一端带羟基的聚合得到二嵌段共聚物，两端都带有羟基的则得到三嵌段共聚物；(2)利用氧阴离子活性聚合的特征，采用顺序加料法可获得二嵌段和三嵌段共聚物。

4.3.1 大分子引发剂直接引发合成嵌段共聚物 大分子引发剂如单端羟基的聚环氧乙烷(PEO-OH)引发 DMAEMA 等合成的 PEO-*b*-PDMAEMA、PEO-*b*-PMEMA、PEO-*b*-PDPAEMA 二嵌段共聚物<sup>[12]</sup>，反应方程式如图 4 所示。同样用两端带羟基的聚环氧丙烷(HO-PPO-OH)引发合成三嵌段共聚物 PDMAEMA-*b*-PPO-*b*-PDMAEMA<sup>[13]</sup>。

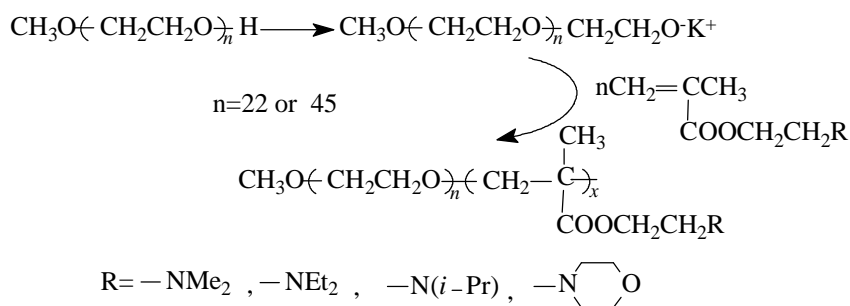


图 4 PEO-聚甲基丙烯酸氨基酯嵌段共聚物的反应方程式<sup>[12]</sup>

Fig.4 Reaction scheme for the synthesis of poly(ethylene oxide-tertiary amine methacrylate) diblock copolymers<sup>[12]</sup>

一端带有卡必醇和两端均带有卡必醇的聚二甲硅氧烷(PDMS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 和 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PDMS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)作为大分子引发剂引发 DMAEMA，合成 PDMS-PDMAEMA 的二嵌段或三嵌段共聚物<sup>[8]</sup>。通过上述方法合成的二嵌段共聚物在水溶液中表现出明显的表面活性。

4.3.2 顺序加料法合成嵌段共聚物 氧阴离子聚合是活性聚合，可采用顺序加料法合成嵌段共聚物。以苄醇钾为引发剂，通过两次加入不同单体的方式合成了嵌段共聚物，如：BzO-PBAEMA-*b*-PDMAEMA、BzO-PBAEMA-*b*-PMEMA、BzO-PMEMA-*b*-PBAEMA、BzO-PDEAEMA-*b*-PDMAEMA 等<sup>[7]</sup>。图 5 为 PMEMA-*b*-PDMAEMA 的自组装行为示意图<sup>[14]</sup>，这些亲水性的二嵌段共聚物在水溶液中表现出可逆的胶束化自组装行为，不像小分子那样，通过调节溶剂的性质形成胶束，而是嵌段共聚物的比例适当时，在水溶液中通过调节溶液的 pH、电解质的浓度、温度达到自组装。

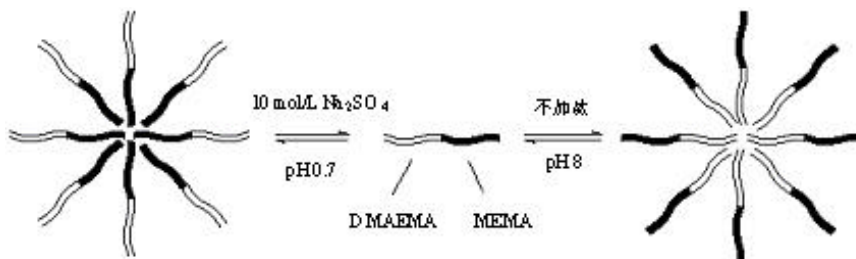


图 5 AB 型二嵌段共聚物的可逆胶束化行为<sup>[14]</sup>

Fig.5 Schematic representation of the formation of micelles and reverse micelles for an AB block copolymer<sup>[14]</sup>

PEO 氧阴离子作为大分子引发剂引发 DMAEMA 后, 继续加入 MEMA 或 BAEMA, 合成了 PEO<sub>45</sub>-DMAEMA<sub>57</sub>-MEMA<sub>62</sub>、PEO<sub>45</sub>-DMAEMA<sub>157</sub>-MEMA<sub>172</sub> 和 PEO<sub>45</sub>-DMAEMA<sub>49</sub>-MEMA<sub>71</sub> 三嵌段共聚物<sup>[7]</sup>。此类亲水三嵌段共聚物, 可以通过壳交联而形成 SCK 胶束(shell cross-linked “knedel” micelles), 见图 6。

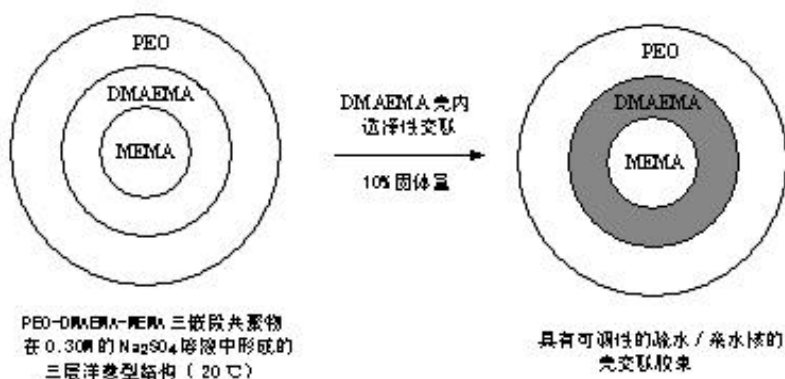


图 6 PEO-DMAEMA-MEMA 三嵌段共聚物形成 SCK 胶束示意图<sup>[15]</sup>

Fig.6 Schematic formation of SCK micelles at high solids using the PEO-DMAEMA-MEMA triblock copolymers<sup>[15]</sup>

SCK 的性质介于胶束、微凝胶、纳米粒子和树形分子之间, 在生物和医药领域有着潜在的用途。制取 SCK 时为了防止粒子间的交联, 一般要在较低浓度下进行(固含量 0.1%~0.5%), 而上述的三嵌段共聚物在水溶液中形成洋葱型结构, 外层的 PEO 具有立体位阻作用, 在固含量高达 10% 时制备 SCK 都不会出现粒子间的交联现象, 这有利于 SCK 商业化<sup>[15]</sup>。

#### 4.4 合成接枝共聚物

倪沛红等<sup>[16]</sup>将末端带有羟基的超支化聚合物通过氧阴离子聚合接枝上 DMAEMA, 合成了一种具有“温度/pH”响应性的新型聚合物。

### 5 氧阴离子聚合的展望

氧阴离子聚合是新近发现的一种活性聚合体系, 尽管反应机理目前尚不清楚, 但是优点表现明显。对于今后氧阴离子聚合的研究和应用, 在许多方面有待于进一步探索: (1)探索氧阴离子聚合机理, 开发新型单体。新的单体开发包括两个方面: 一是将现有的常用单体应用于氧阴离子聚合体系, 研究它们的适用性及聚合特征; 二是合成一些新型的多功能单体, 用氧阴离子聚合合成结构明确的、窄分布的功能高分子。

(2)新的功能性小分子醇或含羟基齐聚物的使用。制备醇钾的醇类可采用一些新结构的小分子多元醇或含羟基的齐聚物, 合成各种拓扑结构的聚合物, 实现高分子的设计。

(3)材料表面接枝改性。表面接枝改性是改善和提高材料性能常用的方法, 例如炭黑是涂料、胶乳、油墨中常用的一种颜料, 为了改善其在水溶液中的分散性, 常利用炭黑的表面活性基团接枝上亲水单体进行改性<sup>[17]</sup>。利用炭黑表面的羟基在较温和的条件下采用氧阴离子聚合反应进行表面接枝, 控制接枝长度, 从而达到控制分散性的目的。

总之, 随着研究的不断深入, 氧阴离子聚合将有着较大的理论研究价值和应用前景。

## 参考文献

- [1] M Szwarc, M Levey, R Milkovich. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78: 2656~2660.
- [2] 张洪敏, 侯元雪 编著. 活性聚合. 北京:中国石化出版社, 1998: 103~104.
- [3] S Antoun, J S Wang, R Jerome et al. *Polymer*, 1996, 37(25): 5755~5759.
- [4] S Antoun, Ph Teyssie, R Jerom. *Macromolecules*, 1997, 30(6): 1556~1561.
- [5] S Creutz, Ph Teyssie, R Jerome. *Macromolecules*, 1997, 30(1): 6~9.
- [6] M Iijima, Y Nagasaki, M Kato et al. *Polymer*, 1997, 38(2): 1197~1202.
- [7] M V Báñez, K L Robinson, V Butum et al. *Polymer*, 2001, 42: 29~37.
- [8] M V Báñez, K L Robinson, S P Armes. *Macromolecules*, 2000, 33: 451~456.
- [9] Y Nagasaki, Y Sato, M Kato. *Macromol. Rapid Commun.*, 1997, 18: 827~835.
- [10] S F Lascelles, F Malet, R Mayada et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 2462~2471.
- [11] 倪沛红, 潘祺晟, 府寿宽. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 748~750.
- [12] M Vamvakaki, N C Billingham, S P Armes. *Macromolecules*, 1999, 32: 2088~2090.
- [13] P Ni, Q Pan, L Zha et al. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(4): 624~631.
- [14] V Butun, N C Billingham, S P Arme. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120: 11818~11819.
- [15] V Butun, X S Wang, M V Báñez et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 1~3.
- [16] 倪沛红, 曹新培, 颜德岳 等. 科学通报, 2001, 46(21): 1774~1778.
- [17] 蒋子铎, 周爱军, 吴壁耀. 武汉化工学院学报, 1996, (1): 16~20.