

综 述

原子转移自由基聚合制备嵌段共聚物的研究进展

傅志峰 杨万泰*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 对原子转移自由基聚合(ATRP)法嵌段共聚物的合成进行了全面的综述。ATRP 法嵌段共聚物的合成可分为三种方法:将 ATRP 得到的聚合物分离后作为大分子引发剂,引发第二单体的 ATRP;端官能团聚合物末端化学改性后引入 ATRP 引发剂官能团,而后作为大分子引发剂引发第二单体的 ATRP;其它活性聚合方法得到的活性聚合物链用带有官能团的化合物封端后作为大分子引发剂引发第二单体的 ATRP。

关键词: 嵌段共聚物; 原子转移自由基聚合

中图分类号: O 631.5

在 Matyjaszewski^[1]和 Sawamoto^[2]两个研究组于 1995 年发现的过渡金属催化的原子转移自由基聚合(ATRP)中,活性自由基与休眠种之间存在可逆平衡反应,且活性自由基的失活反应速率大大高于休眠种的活化反应速率,因此体系中的自由基浓度很低,自由基之间的双基终止反应得到了有效的抑制,可成功地实现活性聚合^[3]。

与其它活性自由基聚合方法相比,ATRP 适用的单体范围非常广泛,不仅适用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、乙烯基吡啶,甚至还适用于(甲基)丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等官能单体。采用 ATRP 已成功地制备了分子量大小可控、分子量分布较窄的端功能基聚合物、大分子单体、梯度共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物以及结构复杂的星形聚合物、超支化聚合物等,本文介绍 ATRP 在嵌段共聚物合成方面的研究进展。

1 全 ATRP 法

根据 ATRP 机理,所得聚合物一端为引发剂 RX(X=Cl 或 Br)碎片 R,而另一端为卤素原子,且该卤素原子十分稳定,即使在大气环境下进行精制处理也不受影响,因此,它可以作为大分子引发剂重新引发第二单体的 ATRP,从而得到嵌段共聚物。

在铜催化的 ATRP 体系中,已成功地合成了苯乙烯(St)-丙烯酸酯^[1,4,5]、St-甲基丙烯酸-2-(全氟壬烯氧基)乙酯^[6]、St-甲基丙烯酸丁酯(*n*-BMA)^[7]等多种两嵌段共聚物。闫庆玲等^[8]先采用 ATRP 合成了窄分子量分布的苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN),然后再用它作为大分子引发剂制备了 SAN-St 两嵌段共聚物。Matyjaszewski 等^[9]合成了丙烯酸丁酯(*n*-BA)-丙烯酸三甲基硅氧乙酯(TMSHEA)两嵌段共聚物,TMSHEA 嵌段水解后转化为聚丙烯酸羟乙酯(HEA),最终得到双亲性嵌段共聚物。潘才元等^[10]合成了 St-甲基丙烯酸对硝基苯基酯(NPMA)两嵌段共聚物,NPMA 嵌段水解后得到甲基丙烯酸嵌段。Matyjaszewski 等^[11]还用 ATRP 法得到的 PMMA 作为大分子引发剂引发甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)的 ATRP,也成功地得到了 MMA-DMAEMA 两亲性嵌段共聚物。

在 ATRP 中,要得到高的引发效率和窄的分子量分布,必须使引发速率至少不小于增长速率,同样,在嵌段共聚合时,也必须考虑嵌段效率问题。傅志峰等^[12]发现,当用 ATRP 法合成 St-MMA 嵌段共聚物时,聚合顺序对嵌段效率有很大影响,当先进行 MMA 的聚合,然后再进行 St 的聚合时,得到了完全的嵌段共聚物;反之,如果改变单体的聚合顺序,则嵌段效率很低,有相当一部分的 PSt 没有引发 MMA 的聚合。作者用聚合物末端 C—X(X=Cl, Br)键的断裂能对实验结果进行了解释。Matyjaszewski 等^[13]在用末端为氯原子的聚丙烯酸甲酯引发 MMA 聚合时也遇到了类似的问题,他们提出

收稿日期: 2000-07-10

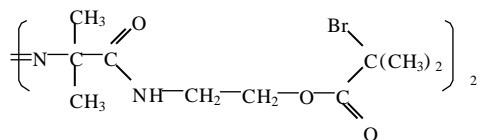
基金项目: 教育部跨世纪人才培养计划基金资助(1999)

第一作者: 男,1965 年生,工学博士,教授

*通讯联系人

AB 型两嵌段或 ABA 型三嵌段共聚物(决定于醋酸乙烯聚合时的链终止模式)。

此外,Paik 等^[31]还用含有 2-溴异丁酸酯官能团的偶氮引发剂在低温下用 CuBr/N,N,N,N,N-五甲基二乙撑三胺作催化剂进行了丙烯酸酯的 ATRP,得到了大分子型偶氮引发剂,再用它引发醋酸乙烯的常规自由基聚合,也能得到嵌段共聚物。



Frechet 等^[32,33]用“树根部”为苄基溴的树状聚合物作引发剂,在 CuX/dHbipy 催化下进行苯乙烯的 ATRP,得到了一端为树状聚合物、另一端为线形聚苯乙烯的嵌段共聚物。

3 其他活性聚合与 ATRP 间的转换

采用其它活性聚合方法制备窄分布聚合物,在其末端引入活性卤素原子,便可进一步用 ATRP 法制备嵌段共聚物。Matyjaszewski^[34]以 1-PECl/SnCl₄ 为引发剂,在 *n*-Bu₄NCl 存在下于 -15 在二氯甲烷中进行了 St 的活性碳阳离子聚合,得到了 $M_w/M_n = 1.17$,端基含氯的聚苯乙烯。将其精制后溶解在甲苯中,以 CuCl/dNbipy 为催化剂,再加入新的单体,便可进行氯原子转移自由基活性聚合,得到嵌段共聚物。他们^[35]还用双功能引发剂进行了异丁烯的阳离子聚合,然后用少量的 St 封端,得到了 Cl-St-PIB-St-Cl。以 Cl-St-PIB-St-Cl 作为大分子引发剂,在 CuCl/dNbipy 催化下,分别进行了 St、MMA、MA 和丙烯酸异冰片酯的 ATRP,得到了一系列 ABA 型嵌段共聚物。

Matyjaszewski 等^[36]还用 2-溴丙酰溴/AgOTf 为引发体系进行了四氢呋喃的阳离子开环聚合,得到大分子引发剂,然后在 CuBr/dNbipy 催化下进行 St、MMA 的 ATRP,合成了 AB 型两嵌段共聚物。

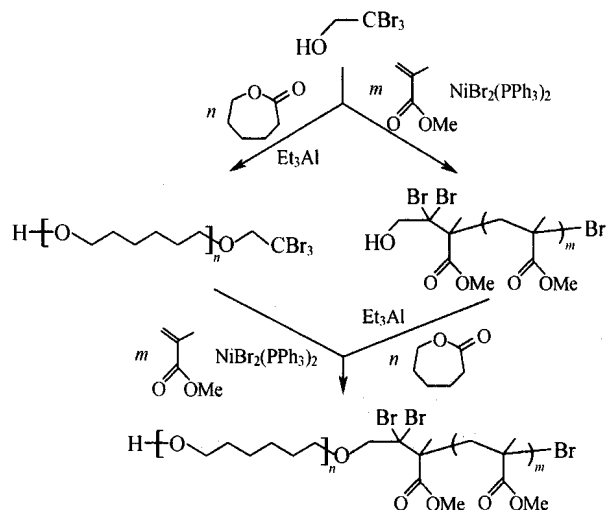
应圣康等^[37]则实现了 ATRP 向阳离子的转换,他们用 ATRP 得到的含卤端基的聚苯乙烯与 AgClO₄ 反应得到了阳离子引发剂,分别进行了 2-甲基-2-噁唑啉、四氢呋喃的阳离子开环聚合,也得到了两嵌段共聚物。

Matyjaszewski 等^[38]研究了活性开环易位聚合向 ATRP 的转换。首先以 Mo-Me(CHCPhMe₂)(NAr)(*o*-t-Bu)₂(Ar = 2,6-二异丙基苯)为引发剂,

进行降冰片烯或二聚环戊二烯的活性开环易位聚合,所得聚合物用对溴甲基苯甲醛进行处理,得到端基为苄基溴的聚合物,然后用它作为大分子引发剂,进行 St 的 ATRP,得到了嵌段共聚物。

应圣康等^[39]还实现了阴离子聚合向 ATRP 的转换,首先用活性阴离子聚合制备了聚苯乙烯-环氧乙烷两嵌段共聚物,并用氯乙酰氯、三氯乙酰氯或 2-溴异丁酰溴进行封端,得到了 ATRP 的大分子引发剂,然后在 CuX/bpy 催化下进行 St、MA 或 MMA 的 ATRP,得到了 ABA 或 ABC 型三嵌段共聚物。Winnik^[40]等则用 1-(9-菲基)-1-苯基乙烯或 1-(2-萘基)-1-苯基乙烯将异丁基锂引发得到的活性聚异戊二烯阴离子封端,然后再将其缓慢加入到过量的 -二溴(或氯)对二甲苯溶液中,使其末端进一步转化为苄基溴(或氯),最后,用它作为大分子引发剂引发 St 的 ATRP,便可得到两嵌段中间嵌有发光染料基团的嵌段共聚物。

此外,Hawker 和 Jerome 等^[41]用 2-羟基-1,1,1-三溴乙烷作引发剂,在三乙基铝催化下利用羟基引发己内酯的阴离子开环聚合,而在 NiBr₂(PPh₃)₂ 催化下用 -CBr₃ 引发 MMA 的 ATRP,制得了 AB 型嵌段共聚物。



ATRP 具有选用单体范围宽、实施条件温和的优点,在嵌段共聚物的合成领域占有重要地位。特别是 ATRP 可以实现乳液或悬浮聚合^[42],最近文献^[43]报道了采用乳液聚合来制备 MMA-St-MMA、*n*-BA-MMA、*n*-BA-St 和 St-*n*-BA-St 等嵌段共聚物。

参 考 文 献

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/living radical

- polymerization. ATRP in the presence of transition metal complexes. *J Am Chem Soc*, 1995, 114: 5614~5615
- [2] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of MMA with $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ initiating system. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721~1723
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 1995, 28: 7901~7910
- [4] 傅志峰, 石艳, 焦书科, 等. 苯乙烯原子转移自由基聚合及嵌段共聚物合成. *北京化工大学学报*, 1999, 25(2): 16~21
- [5] Assebras M, Pascual S, Polton A, et al. Synthesis of di- and triblock copolymers of St and *n*-BA by ATRP. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 261~264
- [6] Ying S K, Zhang Z B, Wang S R, et al. Novel fluorinated block copolymers for the construction of low energy surfaces. *Polym Prepr*, 1999, 40(1): 1501~1502
- [7] 邹友思, 邱志平, 庄荣传, 等. 甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯的原子转移自由基聚合. *高分子学报*, 1999, (2): 146~149
- [8] 闫庆玲. 嵌段共聚物的合成: [学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2000
- [9] Muhlebach A, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Synthesis of block copolymers by ATRP. *Macromolecules*, 1998, 31: 6046~6052
- [10] Liu Y, Wang L, Pan C. Synthesis of block copoly (styrene-*b*-*p*-nitrophenyl methacrylate) and its derivatives by ATRP. *Macromolecules*, 1999, 32, 8301~8305
- [11] Zhang X, Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined amphiphilic block copolymers with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate by ATRP. *Macromolecules*, 1999, 32: 1763~1766
- [12] 傅志峰, 石艳, 焦书科, 等. 原子转移自由基聚合制备 PMMA-*b*-PS 嵌段共聚物时单体聚合顺序对嵌段效率的影响. *高分子学报*, 1999, (6): 692~696
- [13] Shipp D A, Wang J L, Matyjaszewski K. Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using ATRP. *Macromolecules*, 1998, 31: 8005~8008
- [14] Granel C, Dubois P, Jerome R, et al. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a $\text{Ni}[o, o-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Br}$ complex and different activated alkyl halides. *Macromolecules*, 1996, 29: 8576~8582
- [15] Kotani Y, Kato M, Kamigaito M, et al. Living radical polymerization of alkyl methacrylates and synthesis of their block copolymers. *Macromolecules*, 1996, 29: 6979~6982
- [16] Jo S M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Homo- and ABA block polymerization of acrylonitrile, *n*-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate using ATRP. *Polym Prepr*, 1996, 37(2): 272~273
- [17] Fu Z F, Shi Y, Jiao S K, et al. Synthesis of poly (styrene-*b*-butyl acrylate-styrene) by ATRP. *合成橡胶工业*, 1998, 21(6): 360
- [18] Moineau C, Minet M, Teyssie P, et al. Synthesis and characterization of PMMA-*B*-*P**n*BA-PMMA by two-step controlled radical polymerization (ATRP). *Macromolecules*, 1999, 32: 8277~8282
- [19] Fu Z F, Liu H T, Shi Y, et al. Bifunctional initiator for ATRP of styrene. In: Preprints of the 6th Pacific Polymer Conference, Guangzhou, China, 1999-12-07
- [20] 傅志峰, 刘海涛, 石艳, 等. α -二溴乙酸乙酯作双官能引发剂 ABA 型嵌段共聚物的合成. *高等学校化学学报*, 1999, 21(6): 980~982
- [21] Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Development of novel attachable initiator for living radical polymerization and synthesis of polysiloxane block copolymer. *Polym Prepr*, 1996, 37(2): 270~271
- [22] Nakagawa Y, Miller P J, Matyjaszewski K. Development of novel attachable initiators for ATRP. *Polymer*, 39: 5163~5170
- [23] Nakagawa Y, Miller P, Pacis C, et al. Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators by ATRP. *Polym Prepr*, 1997, 38(1): 701~702
- [24] Miller P J, Matyjaszewski K. ATRP of (meth)acrylate from poly(dimethylsiloxane) macroinitiator. *Macromolecules*, 1999, 32: 8760~8767
- [25] Gaynor S G, Matyjaszewski K. Step-growth polymers as macroinitiators for living radical polymerization: synthesis of ABA block copolymers. *Macromolecules*, 1997, 30: 4241~4245
- [26] Jankova K, Chen X, Kops J, et al. Synthesis of amphiphilic PS-*b*-PEG-*b*-PS by ATRP. *Macromolecules*, 1998, 31: 538~541
- [27] Bednarek K M, Biedron T, Kubisa P. Synthesis of block copolymers by ATRP of *tert*-butyl acrylate with poly(oxyethylene) macroinitiators. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 59~65
- [28] Jankova K, Kops J, Chen X, et al. Synthesis by ATRP of poly(ethylene-*co*-butyllene)-*b*-polystyrene and poly(ethylene-*co*-butyllene)-*b*-poly(4-acetoxystyrene). *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 219~223
- [29] Tzolakis P K, Koulouri E G, Kallitsis J K. Synthesis of rigid-flexible triblock copolymers using ATRP. *Macromolecules*, 1999, 32: 9054

- [30] Destarac M, Boutevin B. Cu-catalyzed ATRP of styrene initiated by vinyl acetate telomers. *Polym Prepr*, 1999, 40(1): 407 ~ 408
- [31] Paik H J, Teodorescu M, Xia J, et al. Block copolymerization of vinyl acetate by combination of conventional and ATRP. *Macromolecules*, 1999, 32: 7023 ~ 7031
- [32] Leduc M R, Hayes W, J M J Frechet. Controlling surfaces and interfaces with functional polymers: preparation and functionalization of dendritic-linear block copolymers by metal catalyzed living free radical polymerization. *J Poly Sci (Part A Polym Chem)*, 1998, 36: 1
- [33] Leduc M R, Hawker C J, J M J Frechet. Dendritic initiators for living radical polymerization: A versatile approach to the synthesis of dendritic-linear block copolymers. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11111
- [34] Coca S, Matyjaszewski K. Block copolymers by transformation of living carbocationic into living radical polymerization. *Macromolecules*, 1997, 30: 2808 ~ 2810
- [35] Coca S, Matyjaszewski K. Block copolymers by transformation of living carbocationic into living radical polymerization: II ABA-type block copolymers comprising rubbery polyisobutene middle segment. *J Poly Sci (Part A Polym Chem)*, 1997, 35: 3595 ~ 3061
- [36] Kajiwar A, Matyjaszewski K. Formation of block copolymers by transformation of cationic ring-opening polymerization to ATRP. *Macromolecules*, 1998, 31: 3489 ~ 3493
- [37] Liu Y, Ying S, Wan X. Synthesis of block copolymers via transformation of living free radical polymerization into living cationic ring-opening polymerization. *Polym Prepr*, 1999, 41(1): 1053 ~ 10545
- [38] Coca S, Paik H J, Matyjaszewski K. Block copolymers by transformation of living ring-opening metathesis polymerization into controlled/ living ATRP. *Macromolecules*, 1997, 30: 6513 ~ 6516
- [39] Liu F, Ying S, Luo N, et al. The synthesis of block copolymer through the combination of living anionic polymerization and controlled radical polymerization. *Polym Prepr*, 1999, 41(1): 1032 ~ 1033
- [40] Tong J D, Ni S, Winnik M A. Synthesis of polyisoprene-*b*-polystyrene block copolymers bearing a fluorescent dye at the junction by the combination of living anionic polymerization and ATRP. *Macromolecules*, 2000, 33: 1482 ~ 1486
- [41] Hawker C J, Hedrick J L, Malmstrom, et al. Dual living free radical and ring opening polymerizations from a double-headed initiator. *Macromolecules*, 1998, 31: 213 ~ 219
- [42] Gaynor S G, Qiu J, Matyjaszewski K. Controlled/ living radical polymerization applied to water-borne systems. *Macromolecules*, 1998, 31: 5951
- [43] Wan X, Ying S. Synthesis of block copolymers by emulsion living/ controlled radical polymerization of vinyl monomers in sequence. *Polym Prepr*, 1999, 41(1): 1049 ~ 1050

Synthesis of block copolymers by atom transfer radical polymerization

FU Zhi-feng YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The synthesis of block copolymers with controlled block lengths by atom transfer radical polymerization (ATRP) was reviewed in detail with 43 references. Three different methods were discussed: 1) synthesis of a defined molecular weight block by atom transfer radical polymerization which is isolated and subsequently used as a macroinitiator for the reinitiation by atom transfer radical polymerization of a second monomer. 2) synthesis of a macroinitiator by introduction of initiating groups onto polymers by chemical modification and use in atom transfer radical polymerization to initiate a second block. 3) combination of atom transfer radical polymerization with other living/ controlled polymerizations and even conventional radical polymerization.

Key words: block copolymer; atom transfer radical polymerization