

## 自由基聚合的调控及其在聚合物分子设计中的应用

杨玉良\* 何军坡 华峰君

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

**摘要** 可控自由基聚合可以对聚合物的分子量、分子量分布和分子结构进行有效控制,因此对高分子合成具有重要意义.本文对稳定自由基调控的自由基聚合的机理、动力学及其在合成特殊结构聚合物中的应用作一专题报道.

**关键词** 活性自由基聚合,动力学,分子量分布,可控支化聚合物,嵌段共聚物

## The Control of Radical Polymerization and Its Application in Macromolecular Design

YANG Yu-Liang HE Jun-Po HUA Feng-Jun

(Department of Macromolecular Science, The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Fudan University, Shanghai, 200433)

**Abstract** Controlled free-radical polymerization is an effective means to synthesize polymers of predetermined molecular weight, narrow molecular weight distribution and well-defined architecture. In this paper, the mechanism and kinetics of stable free-radical mediated radical polymerization (SFRP), as well as the application of SFRP in the synthesis of well-defined polymers are reviewed.

**Keywords** controlled free-radical polymerization, kinetics, molecular weight distribution, well-defined branched polymers, block copolymers

自由基聚合是聚合物生产的主要方法.近年来,人们发现了多种控制自由基聚合的方法,如稳定自由基 2,2,6,6-四甲基-1-氧化哌啶(2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny-1-oxyl; TEMPO)<sup>[1]</sup>、过渡金属离子<sup>[2]</sup>、以及双硫酯<sup>[3]</sup>等调控的自由基聚合.相对于阴离子活性聚合而言,这些方法可以在比较温和的条件下控制产物的分子量、分子量分布以及链结

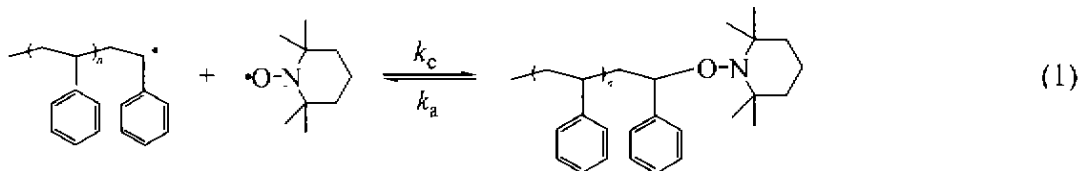
构.

可控自由基聚合的主要机理是抑制增长自由基双基终止的发生.由于碳自由基之间双基终止的活性很高,致使普通自由基聚合产物的分子量很难控制,分子量分布也很宽,且不能继续增长.为此,人们应用多种方法来保护增长自由基,以 TEMPO 调控的苯乙烯聚合为例<sup>[1]</sup>;

\* E-mail: ylyang@srcap.stc.sh.cn

收稿日期:2000-07-04, 修回日期:2000-10-08, 定稿日期:2000-11-25.国家重点基础研究专项经费(G19990648)、国家自然科学基金(29625408, 20004001)、BASF 公司科技合作基金,教育部优秀青年教师基金资助项目

(Received July 4, 2000. Revised October 8, 2000. Accepted November 25, 2000)



增长自由基被 TEMPO 捕捉形成休眠链,后者又可以可逆地解离.由于  $k_c \gg k_a$ ,可逆反应达到平衡时,体系中绝大部分的链处于休眠状态,增长自由基浓度很低,从而降低了双基终止的概率.由于 TEMPO 的调控作用,在宏观的时间尺度上每根链的增长概率相等,因此产物的平均分子量随单体转化率线性增长,表现出“活性”聚合的特征<sup>[4]</sup>.

从机理上讲,TEMPO 调控的自由基聚合不仅有别于传统的自由基聚合,也有别于理想的“活性”聚合(例如存在链终止等),这将对其动力学和分子量分布的可控性产生重要影响.我们首先用计算机模拟研究了重要的副反应对 TEMPO-调控的自由基聚合动力学和分子量分布的影响,由此发展了两种提高聚合反应速率的方法,并用稳定氮氧自由基调控的自由基聚合合成了嵌段、支化和交联聚合物.

## 1 TEMPO 调控的自由基聚合动力学及分子量分布

用解析方法对 TEMPO 调控的自由基聚合动力学及分子量分布进行研究是相当困难的.这是因为体系中有副反应,动力学方程十分复杂以致无法解析求解.若引入一系列假定如稳态假定,可能会与真实情况产生偏离.若用数值积分法求解则需要大量的计算,例如 Johnson 等<sup>[5]</sup>用超大型计算机对这种体系进行模拟,只能算到最大聚合度为 500 的体系.为了克服这一难题,并且真实准确地反映该体系的动力学、分子量和分子量分布,我们将本课题组关于聚合动力学和制备窄分布聚合物的理论工具<sup>[6]</sup>,以及由此发展起来的 Monte Carlo 模拟算法<sup>[7-12]</sup>扩展到可控自由基聚合<sup>[13-16]</sup>,它无需稳态假定,而且对计算机内存的要求很低,一般的 PC-486 完全可以胜任.限于篇幅,有关 Monte Carlo 模拟的详细算法,在此不再涉及,请读者参考有关文献<sup>[7,11,13]</sup>.在下文所有体系的动力学模型中,除了平衡(1)中的正负反应外,还有链增长(2)和链终止(3)两个基元反应:

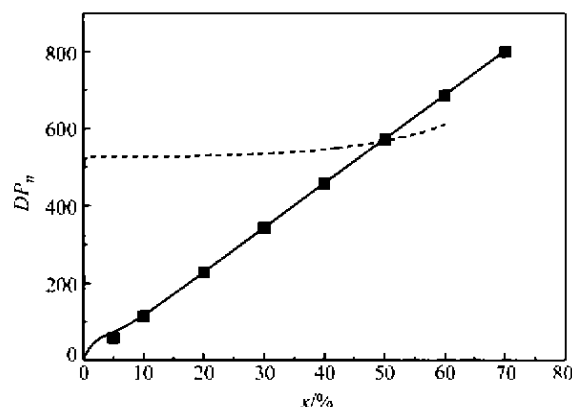
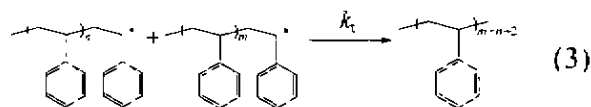
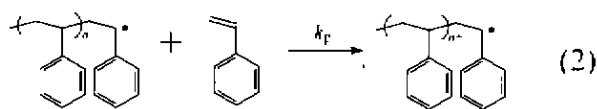


图1 Monte Carlo 模拟的数均链长(聚合度)随转化率的变化

虚线—普通自由基聚合;实线—可控自由基聚合;  
 ■—理论值(转化的单体和稳定自由基的投料量之比);  
 模拟条件(初始浓度):苯乙烯为  $8.7 \text{ mol/L}$ ,  
 AIBN 为  $3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , TEMPO 为  $7.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  
 AIBN 分解速率常数<sup>[17a]</sup>:  $k_d = 1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  
 引发效率:100%;链增长和终止速率常数<sup>[12b]</sup>分别为  $2 \times 10^3$  和  
 $10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;可逆反应平衡常数<sup>[18]</sup>:  
 $K = k_c/k_a = 1.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fig.1 Monte Carlo simulated dependence of number-averaged chain length (degree of polymerization) on monomer conversion in radical polymerization

苯乙烯自由基聚合主要通过偶合方式终止,在模拟中只考虑偶合终止.参数的选取依据 AIBN 引发的苯乙烯在  $120^\circ\text{C}$  的本体聚合,单体浓度为  $8.7$

mol/L, AIBN 的初始浓度为  $3.8 \times 10^{-3}$  mol/L, 分解速率常数<sup>[17a]</sup>  $k_d = 1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 引发效率设为 100%, 稳定自由基 TEMPO 的初始浓度  $[S]_0 = 7.6 \times 10^{-3}$  mol/L. 链增长和终止速率常数<sup>[17b]</sup> 分别为  $2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 和  $10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 可逆反应 (I) 的平衡常数<sup>[18]</sup>  $K = k_c/k_a = 1.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 假定所有速率常数与链长无关.

可控自由基聚合最重要的特征之一就是分子量随单体转化率而线性增长, 而普通自由基聚合产物分子量基本不随转化率而改变, 图 1 所示, 前者的数均聚合度 ( $DP_n$ ) 符合  $DP_n = ([M]_0 - [M]_t) / [S]_0$ , 即转化的单体和初始稳定自由基的量之比, 而后者聚合度基本恒定, 仅在聚合后期略有增长. 这种趋势与文献 [1, 18] 报道的聚合行为基本一致.

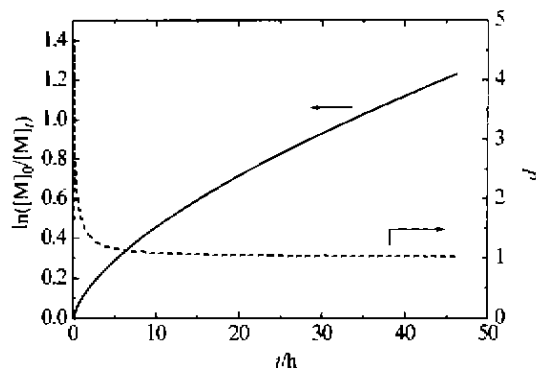


图 2 可控自由基聚合动力学以及多分散性指数随聚合时间的变化

实线—动力学曲线; 虚线—多分散性指数  $d$ ;  
体系为图 1 中的可控自由基聚合

Fig. 2 The kinetics and the time-dependent polydispersity of the resulting polymers in controlled radical polymerization

包含链引发、链增长、链终止和可逆反应 (I) 的可控自由基聚合, 并不象一般的活性聚合具有恒定的聚合速率, 而是随时间延长聚合速率逐渐降低, 如图 2 所示. 经过跟踪体系中各种化学物种浓度随时间的变化, 我们发现其原因是增长自由基浓度  $[R]$

不断下降, 而稳定自由基的浓度  $[S]$  在经过了初期的急剧下降后持续升高 (图 3). 这种变化行为是增长自由基之间不可避免的双基终止造成的. 这也说明, 稳定自由基和增长自由基的浓度并不能维持稳态水平, 稳态假定是不适用的. 这种结论得到了理论<sup>[19]</sup>和实验<sup>[20]</sup>的支持.

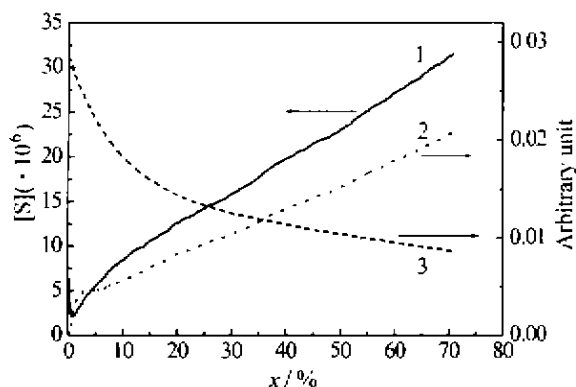


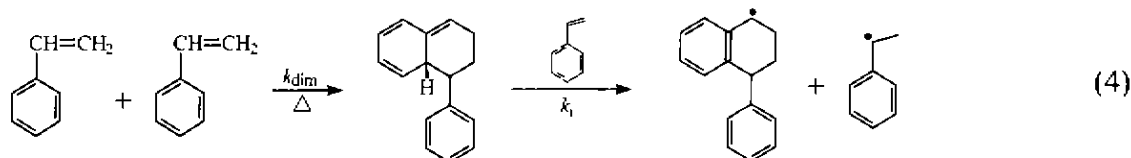
图 3 可控自由基聚合体系中各化学物种随转化率的变化

1—稳定自由基浓度  $[S]$ ; 2—死链含量  $f_p$ ;  
3—增长自由基浓度  $[R]$ ; 右侧纵坐标为任意值; 其余参数同图 1

Fig. 3 Dependence of stable and propagating radical concentrations, as well as the dead chain fraction on monomer conversion in controlled radical polymerization

为方便讨论, 我们将可以继续增长的链称为活性链, 包括增长链自由基和休眠链. 由于活性链的增长概率受平衡 (I) 调控, 因此聚合初期多分散性指数  $d = DP_w / DP_n$  (重均与数均聚合度之比) 较高, 随着聚合进行,  $d$  不断下降, 在转化率较高时  $d$  低于 1.1, 几乎接近阴离子活性聚合的水平 (图 2 中虚线), 这说明随着聚合时间的延长, 活性链的增长概率有一种平均化的效应, 宏观表现为几乎所有的活性链同步增长.

值得注意的是, 在 TEMPO 调控的苯乙烯自由基聚合中, 人们观察到聚合速率基本恒定, 且与初始休眠物种的浓度无关. 这是因为苯乙烯单体可以自引发<sup>[21]</sup>:



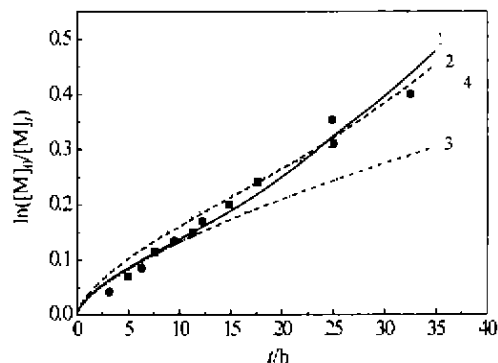


图4 热引发对 TEMPO 调控的自由基聚合动力学的影响

线—模拟结果;点—文献[23]中实验结果  
(苯乙烯 90℃本体聚合);■—引发剂浓度  $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  
●—引发剂浓度  $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;1,2—有热引发;  
3,4—没有热引发;引发剂浓度:  $3.7 \times 10^{-3}$  (1,3),  
 $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2,4);模拟中参数的选取参照实验体系

Fig. 4 The effect of thermal self-initiation of styrene on kinetics of TEMPO-mediated radical polymerization

将上述基元反应包括在动力学模型中,并设  $k_{\text{dum}} = 3 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_1 = 5 \times 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [22], 得到了与实验 [23] 比较一致的结果.图 4 和图 5 还表明,考虑热引发时(曲线 1 和 2),聚合速率基本恒定,不受初始引发剂烷氧基胺的浓度影响,但分子量却与初始烷氧基胺的浓度成反比,可见,苯乙烯的热

引发与双基终止之间可以建立一种动态平衡,使增长自由基浓度达到稳态,从而维持相对恒定的聚合速率.但是,再引发和终止只是极小一部分,体系中活性链的数目基本不变,故分子量仍取决于初始引发剂的浓度.

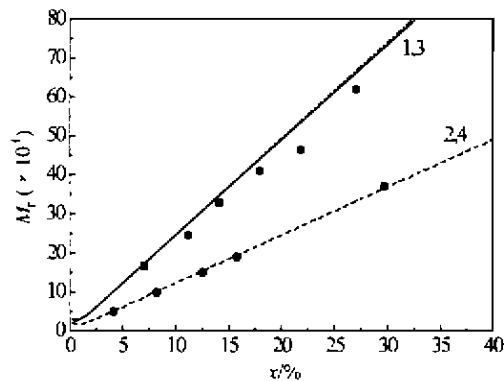
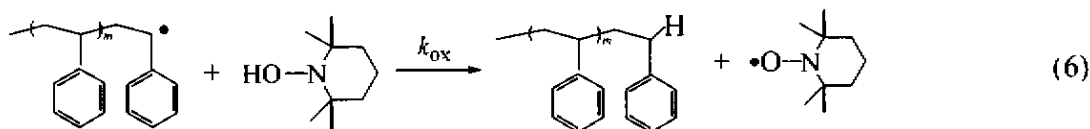
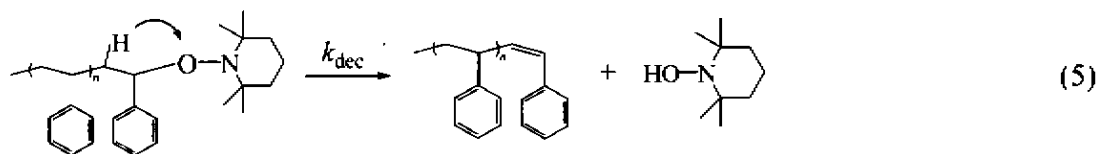


图5 热引发对分子量( $M_n$ )~转化率( $x$ )的依赖性的影响  
(图注同图 4)

Fig. 5 The effect of thermal self-initiation of styrene on conversion-dependent molecular weight in TEMPO-mediated radical polymerization

近年来,研究又发现休眠链可以按(6)式通过氢转移进行热分解 [24],生成的羟基胺又可被另一碳自由基氧化成原来的氮氧自由基 [25].总的结果是使两个活性链失去活性;



氢转移反应对聚合动力学无疑具有重要影响.我们发现,氢转移和热引发对聚合结果的影响互相抵消 [26],两者必须综合考虑.图 6 和图 7 是三种体系的动力学和分子量分布.比较图中曲线 1 和曲线 2 可以发现,当体系中没有热引发时,氢转移反应使聚合速率明显降低,转化率达到约 50% 以后聚合基本停止,同时多分散性指数升高,这是因为氢转移反应导致链终止概率增加,终止链的含量大大增加,聚合

结束时几乎全部为终止链(图 7b).

由于丙烯酸酯类单体聚合时没有象苯乙烯那样的热引发过程,并且氢转移反应可能更加显著 [27],因此将没有热引发但有氢转移的体系对应于丙烯酸酯在 TEMPO 存在下的自由基聚合是很有意义的.迄今为止,用 TEMPO 调控丙烯酸酯类单体进行自由基聚合不是很成功,聚合很难达到高转化率,只能得到低聚物.图 6 和图 7 中的曲线 2 所表示的模拟结果

为这种实验现象找到了一种合理的解释。

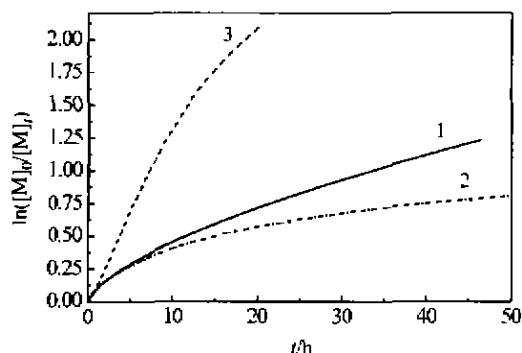


图6 氢转移反应对可控自由基聚合动力学的影响

1—既无热引发又无氢转移;2—无热引发但有氢转移;

3—既有热引发又有氢转移;模拟条件:  $k_{dec} =$

$1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 70 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [24,25];

(其余参数同图1)

Fig.6 The effect of hydrogen transfer reactions (HTR) on kinetics of controlled radical polymerization

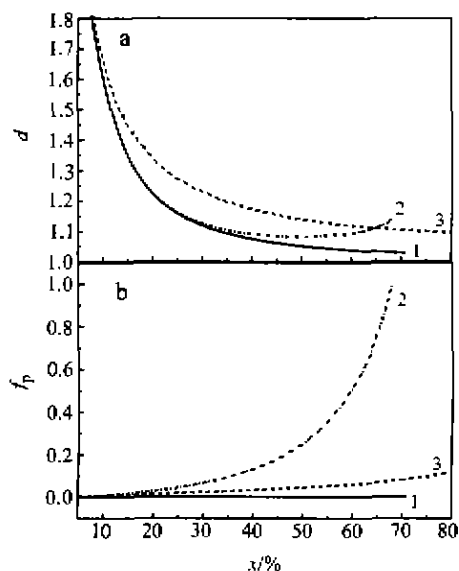


图7 考虑氢转移时产物的多分散性指数  $d$  以及终止分率  $f_p$  随转化率  $x$  的变化

(图注同图6)

Fig.7 Dependence of polydispersity index  $d$  and termination fraction  $f_p$  on conversion  $x$

当体系中有热引发时,热引发对动力学的影响超过了氢转移的影响,表现为聚合速率大大加快(图6中曲线2和曲线3),但分子量分布指数及失活链的含量皆保持在很低的水平。这是苯乙烯活性自由基聚合可以顺利进行的原因之一。

综上所述,在 TEMPO 调控的自由基聚合中,由

于双基终止不可避免,反应后期游离的 TEMPO 量将大大过剩,增长自由基的浓度急剧下降,从而聚合反应速率越来越慢。在苯乙烯聚合中,单体自引发产生的自由基与双基终止可以达到动态平衡,导致中前期的匀速聚合,氢转移反应破坏活性自由基聚合反应的正常进行,降低聚合速率、限制产物分子量的增长,并使多分散性指数上升。

## 2 可控自由基聚合的加速方法

根据上节的讨论,TEMPO 调控的自由基聚合速率慢的主要原因是稳定自由基的积累,这是由双基终止和氢转移反应引起的。实际上,自从此种体系诞生以来,提高其聚合速率一直是人们关心的课题<sup>[28,29]</sup>。从机理上讲,改变反应(1)的平衡常数来提高增长自由基的浓度,降低随反应时间而升高的 TEMPO 的浓度、或适量补充增长自由基数目,都可以起到加速作用。当然,上述方案的前提是要保证 TEMPO 调控的自由基聚合的“活性”特征和窄的产物分子量分布。我们在计算机模拟的帮助下,找到了两种提高聚合速率的方法。

### 2.1 有持续引发的体系<sup>[30~32]</sup>

该方法是基于持续不断地补充因双基终止而减少的增长自由基。关键是自由基的补充应当是可控的,才能明显提高聚合速率,又使分子量分布保持在较窄的水平。

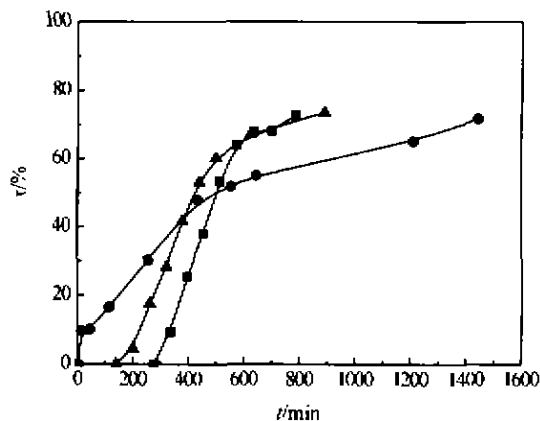


图8 利用引发剂滴加加快活性自由基聚合速率的实验结果

●—引发剂一次加入;■—引发剂在13 h内加入;

▲—引发剂在15 h内加入;聚合条件:苯乙烯 120℃本体聚合;

投料量:苯乙烯:120 g (1.15 mol), AIBN:0.35 g (2.13 mmol);

稳定自由基:0.40 g (2.33 mmol)

Fig.8 Rate - enhancement of controlled radical polymerization by continuous feed of initiator

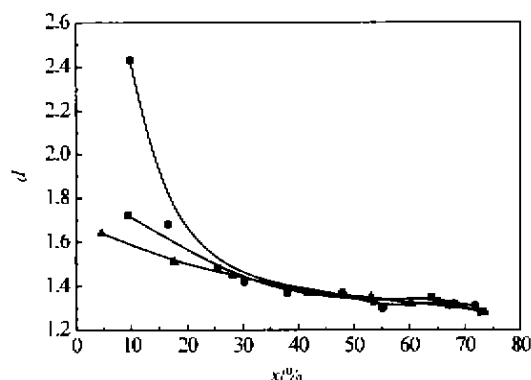


图9 产物多分散性指数随转化率的变化  
(图注同图8)

Fig. 9 Evolution of polydispersity indexes of the resulting polymers along with conversion for the system with continuous feed of initiator

我们用两种方法补充增长自由基. 其一是将少量引发剂溶液连续缓慢地滴加到聚合体系中. 例如在苯乙烯聚合中, 将引发剂量的 4/5 先加入体系以产生自由基与氮氧自由基偶合, 聚合开始后, 再将其余 1/5 的引发剂溶解后缓慢滴加到体系中. 由图 8 可见, 体系总的聚合速率明显加快, 而在高转化率时分子量分布几乎不变(图 9). 应当指出, 由于缺少精确的仪器控制滴加速度, 图 8 中曲线 2 和曲线 3 初期聚合速率很慢, 但在聚合中后期其速率均超过了空白体系.

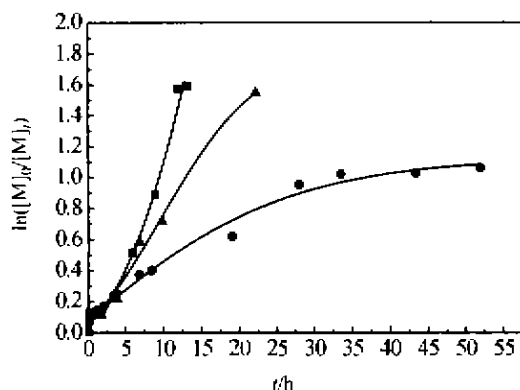


图10 复合引发剂加快活性自由基聚合速率的实验结果<sup>[20,50]</sup>

引发剂: ●—AIBN; ▲—AIBN + 7.5% DCPO; ■—AIBN + 15% DCPO; 聚合条件: 苯乙烯 120℃ 本体聚合; 投料量: 苯乙烯: 120 g (1.15 mol), 4-羟基-TEMPO: 0.8 g (4.65 mmol), AIBN 和 DCPO 总的物质的量保持在 4.25 mmol

Fig. 10 Rate-enhancement of controlled radical polymerization by using two-component initiators<sup>[20,50]</sup>

第二种方法是用分解速率常数低的引发剂如过

氧化二异丙苯(DCPO, 120℃时  $k_d = 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [17a]) 来提供增长自由基. 但若引发剂全部是 DCPO, 又将使初期出现很长的诱导期. 因此, 应用双组分引发剂如 AIBN/DCPO, 不仅使诱导期消失, 且使聚合速率加快. 图 10 和图 11 表明, DCPO 占引发剂总量的物质的量的分率为 7.5% 和 15% 时, 都使苯乙烯聚合大大加速, 同时分子量随转化率线性增长, 分子量分布较窄.

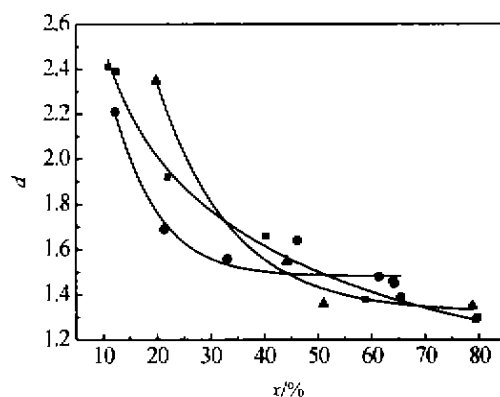


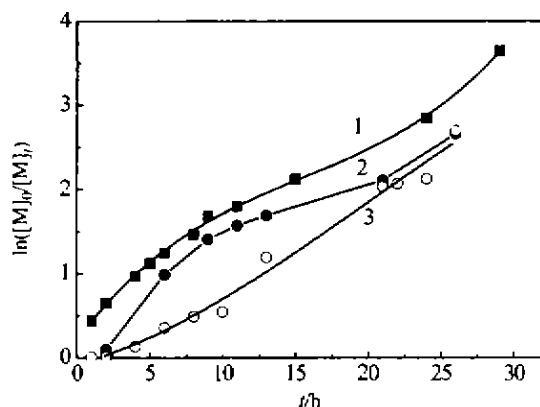
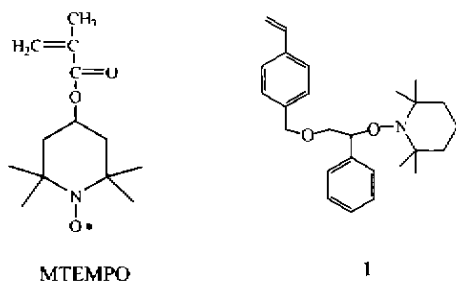
图11 复合引发剂加快聚合速率对分子量分布的影响  
(图注同图10)

Fig. 11 Evolution of polydispersity indexes of the resulting polymers along with conversion for the system using two-component initiator

## 2.2 利用可聚合的氮氧稳定自由基<sup>[33-35]</sup>

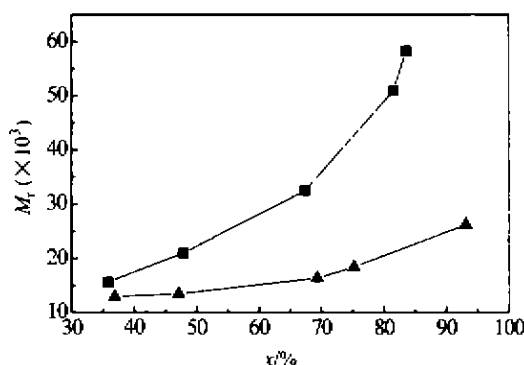
早期的研究表明, 氮氧自由基捕捉碳自由基是扩散控制的反应<sup>[36]</sup>. 如果能够降低 TEMPO 的扩散速度, 就能够降低捕捉反应的速度, 从而提高聚合速率. 由于聚合过程中游离的 TEMPO 是逐步积累起来的, 相应地, 可以逐步降低 TEMPO 的活动能力. 因此我们设想将 TEMPO 进行化学修饰, 使其带上双键. 由于双键可以与单体共聚, 形成带有高分子长链的氮氧稳定自由基, 随着高分子链的增长, 聚合到链上的稳定自由基的空间位阻越来越大, 而其扩散能力随之降低, 从而降低其与增长自由基的结合能力. 我们用 MTEMPO 作为可聚合稳定自由基, 以 BPO 引发苯乙烯在 120℃ 聚合, 得到了预期的加速结果. 图 12 表明, 与空白体系 4-羟基-TEMPO 调控的聚合相比, 用量相同的 MTEMPO 导致较快的聚合速率, 若 MTEMPO 用量较高, 虽然前期聚合速率较慢, 但后期却转化率将与空白体系持平. 然而, MTEMPO 调控的体系的产物分子量随转化率的增加不是线性的, 而是越到后期分子量增长越快(图 13), 凝胶渗透色谱(GPC)显示出宽的多重峰(图 14), 分子量分布指数高达 6.0 左右. 对产物的结构分析表明, 聚合产物的

分子结构不同于 TEMPO 调控的体系,不再是线型结构而是在聚合过程中产生了支化点.产物的结构分析详见下节.



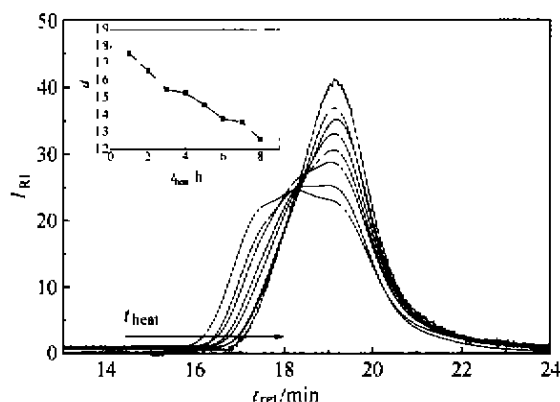
**图 12** 可聚合稳定自由基加快活性自由基聚合速率  
 ●—4-羟基-TEMPO (0.026 mol/L) 调控的体系 (空白体系);  
 ■—MTEMPO (0.026 mol/L) 调控的体系;  
 ○—MTEMPO (0.052 mol/L) 调控的体系; 聚合条件:  
 苯乙烯本体聚合, 引发剂过氧化二苯甲酰  
 (BPO) 初始浓度为 0.026 mol/L

**Fig. 12** Rate-enhancement of controlled radical polymerization by using a polymerizable stable radical



**图 13** 苯乙烯在 MTEMPO 存在下 120℃ 自由基本体聚合的产物分子量随转化率的变化  
 MTEMPO 的初始浓度为 0.0261 mol/L; ■—用抗坏血酸处理前的样品; ▲—用抗坏血酸处理后的样品

**Fig. 13** Dependence of molecular weight on conversion in a styrene polymerization at 120℃ in the presence of 0.026 mol/L MTEMPO



**图 14** 支化聚苯乙烯的 GPC 曲线随样品和抗坏血酸共热时间  $t_{\text{heat}}$  的变化

主图: 横坐标—保留时间  $t_{\text{ret}}$ ; 纵坐标—RI 检测器响应强度  $I_{\text{RI}}$ ;

插图—多分散性指数  $d$  随  $t_{\text{heat}}$  的变化;

聚合条件: 苯乙烯 120℃ 自由基本体聚合,

MTEMPO 和 BPO 的初始浓度皆为 0.026 mol/L

**Fig. 14** GPC profiles of branched polystyrene samples at different treating time,  $t_{\text{heat}}$ , with ascorbic acid

### 3 合成特殊结构的聚合物

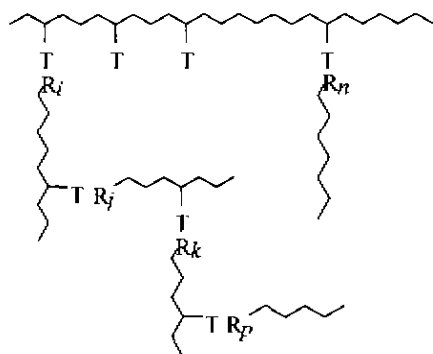
迄今为止, TEMPO 调控的自由基聚被广泛应用于具有各种特殊结构聚合物的合成, 例如嵌段<sup>[37]</sup>、接枝<sup>[38]</sup>和超支化<sup>[39]</sup>等聚合物, 它使得某些功能单体的可控聚合成为现实. 这类合成研究的一个特点是, 可以预先制备特殊结构的烷氧基胺作为引发剂, 例如 Hawker 等<sup>[39]</sup>用化合物 1 在加热时自聚, 得到了超支化的聚合物. 我们将稳定自由基作了某些化学修饰, 并用其制备了可控支化和可逆交联聚合物及嵌段共聚合物.

#### 3.1 可控支化<sup>[33~35]</sup>和可控交联<sup>[35,40]</sup>聚合物的合成

如前所述, 我们在聚合加速的研究中发现, 用 MTEMPO 调控的苯乙烯自由基聚合产物的 GPC 结果呈现很宽的多重峰. 这可能是由于 MTEMPO 既有双键, 又有可以捕捉增长链的稳定自由基, 起到了支化剂 (branching agent) 的作用. 而每个支化点上较弱的 C—O—N 键, 加热时可以部分解离为链自由基和连接在聚合物链上的氮氧自由基, 两者都可以被抗坏血酸所还原, 因此可将产物与抗坏血酸共热进行断链分析. 图 14 是 MTEMPO 调控的苯乙烯自由基聚合产物与抗坏血酸共热不同时间的 GPC 结果. 随着加热时间的增加, 高分子量部分所占比重逐渐降低,

原来的多重峰逐渐变窄,加热 8 h 以后基本变成一较窄的单峰,这是产物中支化点逐步解离的缘故.从图 13 中断链后的结果可以看出,分子量随单体转化率而近似线性增加,这说明高度支化结构中的初级链的增长是可控的.

支化的发生说明聚合后的氮氧稳定自由基仍然有捕捉链自由基的能力,捕捉反应是生成支化点的途径之一;另一途径是休眠链作为大分子单体(端基带有双键)参与聚合,结果形成了如下所示的高度支化的聚合物:



其中 T 表示聚合到链上的氮氧基,  $R_i$  表示链长为  $i$  的活性链.值得注意的是,由于加热时部分 C—O—N 键解离,因此上述结构对温度具有依赖性.

利用支化点对温度的敏感性,我们合成了一种可溶性的聚苯乙烯凝胶<sup>[35,40]</sup>.其方法是,将苯乙烯单体在少量二乙烯基苯(交联剂)和 MTEMPO 的存在下进行自由基聚合,二乙烯基苯的加入量要控制在形成凝胶的临界条件以下.此时产物中链与链之间的化学连接有两种方式,其一是由二乙烯基苯聚合而形成的永久性交联点,但其数目不足以形成交联网状结构.其二是 MTEMPO 所形成的弱的 C—O—N 支化点.两种连接点的共同作用使产物在常温下不溶于线型聚苯乙烯的良溶剂如四氢呋喃、甲苯等,只能溶胀,表明产物是一种交联网状结构.

但是产物又不同于普通的交联聚合物,而是在高温下(120℃)可溶.产物与抗坏血酸供热后,甚至在常温下也变为可溶.而且,初步的实验表明,产物的流变性质既不同于交联网状聚合物,也不同于线型聚合物,如图 15 所示,在低频区出现了一个剪切模量的极小值,可能是由于 C—O—N 键的解离所造成的,但确切的机理有待于更加系统的实验来证实.可以预见,这种具有特殊性质的交联和高度支化的聚合物将具有潜在的应用前景.

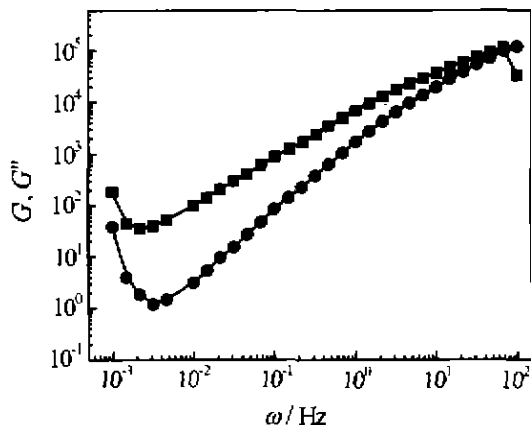


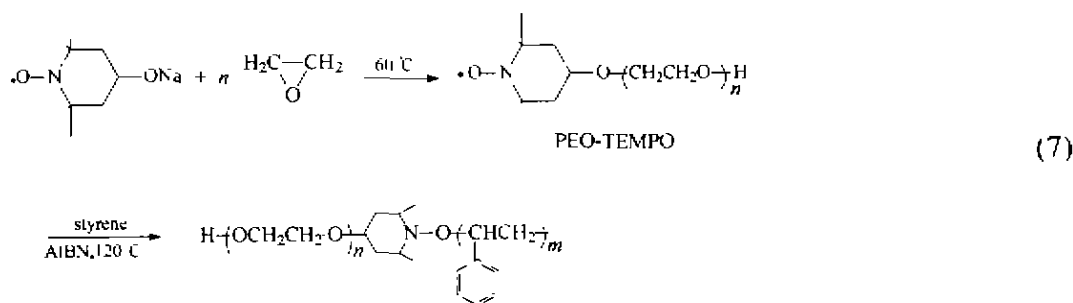
图 15 苯乙烯自由基聚合产物 170℃ 模量随剪切频率的变化

●—贮存模量( $G'$ ); ■—损耗模量( $G''$ );聚合条件:苯乙烯 20.8 g, 二乙烯基苯 0.130 g, BPO 0.145 g, MTEMPO 0.187 g;聚合温度 120℃

Fig. 15 Rheology of a thermally-reversible crosslinked polystyrene measured at 170℃

### 3.2 具有弱键连接的嵌段共聚物的合成<sup>[41]</sup>

嵌段共聚物的合成及应用正在引起越来越多的重视.如果两嵌段的性质之间存在巨大反差,如亲水-亲油,产物将具有很多特殊性能.我们用稳定自由基调控的自由基聚合,合成了聚环氧乙烷-*b*-聚苯乙烯两嵌段共聚物,路线如下:





即第一步合成了带有聚环氧乙烷链的氮氧自由基(PEO-TEMPO), 第二步是用其调控苯乙烯的自由基聚合. 当大分子的稳定自由基捕捉聚苯乙烯链增长自由基时, 即生成嵌段共聚物. 聚合结果表明, 产物的分子量随单体转化率的增加而增长, 表现出可控聚合的特征, 如图 16 所示(各体系的第一个点是带有稳定自由基的聚环氧乙烷链分子量). 各体系所得产物分子量的多分散性指数也比较低, 低于自由基聚合的理论极限 1.5.

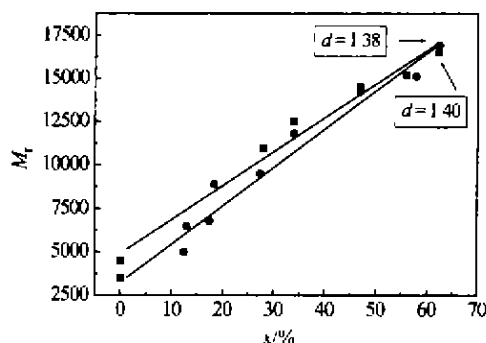


图 16 嵌段共聚物分子量随苯乙烯单体转化率的增加  
●—分子量为 4500 g/mol 的 PEO-TEMPO; ■—分子量为 4500 g/mol 的 PEO-TEMPO; 聚合条件: 苯乙烯 120℃ 本体聚合; PEO-TEMPO、引发剂 AIBN 和苯乙烯投料的物质的量之比为 1.2:1:300

Fig. 16 The molecular weight increase of block copolymers with styrene conversion

## References

- Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987.
- Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614.
- Chieffari, J.; Chung, Y. K.; Ercole, F.; Kristina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559.
- He, J.-P.; Chen, J.-M.; Cao, J.-Z.; Li, C.-M.; Zhang, H.-D.; Yang, Y.-L. *J. Fudan Univ. (Nat. Sci. Edn.)*, **1997**, *36*, 394 (in Chinese).
- Johnson, H. J.; Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Vearring, D. J. *Aust. J. Chem.*, **1990**, *43*, 1215.
- Yang, Y.-L.; Zhang, H.-D.; He, J.-P. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **1995**, *4*, 953.
- Yang, Y.-L.; Zhang, H.-D. "Monte Carlo Methods in Polymer Science", Fudan University Press, Shanghai, **1993**, p. 237 (in Chinese).
- Yang, Y.-L.; Yu, T.-Y.; Tang, A.-Q. *Science in China (Ser. B)*, **1988**, *31*(12), 1418.
- Zhang, H.-D.; Lu, J.-M.; Yang, Y.-L. *Science in China (Ser. B)*, **1994**, *37*(4), 385.
- Tong, W.-D.; Lu, J.-M.; Sun, M.; Yang, Y.-L. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1991**, *12*, 979 (in Chinese).
- Lu, J.-M.; Zhang, H.-D.; Yang, Y.-L. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **1993**, *2*, 747.
- He, J.-P.; Zhang, H.-D.; Yang, Y.-L. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **1995**, *4*, 811.
- He, J.-P.; Zhang, H.-D.; Chen, J.-M.; Yang, Y.-L. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8010.
- He, J.-P.; Zhang, H.-D.; Li, L.; Li, C.-M.; Cao, J.-Z.; Yang, Y.-L. *Polymer J.*, **1999**, *31*(7), 585.
- Li, L.; He, J.-P.; Yang, Y.-L. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2000**, *21*, 1146 (in Chinese).
- He, J.-P.; Li, L.; Yang, Y.-L. *Macromol. Chem., Theory Simul.* (in press).
- (a) Masson, J. C. "Polymer Handbook", Eds.: Brandrup, J.; Immergut, E. H., Wiley-Interscience, 2nd Edn., New York, **1975** (b) Koros, R.; O'Driscoll, K. F. *ibid.*
- Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 673.
- Fischer, H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5666.
- Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, K.; Akaiki, T. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1064.
- Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1289.
- Gresata, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7661.
- Catala, J. M.; Bubel, F.; Hamouch, S. O. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8441.
- Li, I. Q.; Howell, B. A.; Matyjaszewski, K.; Shigemoto, T.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 6692.
- Gridnev, A. A. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7651.
- He, J.-P.; Li, L.; Yang, Y.-L. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2286.
- Georges, M. K.; Listigovers, N. A.; Odell, P. G.; Hamer, G. K.; Quinlan, M. H.; Veregin, R. P. N. *Polym. Prepr.*, **1997**, *38*(1), 454.
- Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7228.
- Malstrom, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15525.
- Yang, Y.-L.; He, J.-P.; Cao, J.-Z.; Chen, J.-M.; Li, C.-M. *PCT Int. Appl. O. Z. 0050/49642*, **1999**.
- He, J.-P.; Chen, J.-M.; Li, L.; Pan, J.-Y.; Li, C.-M.; Cao, J.-Z.; Tao, Y.-E.; Hua, F.-J.; Yang, Y.-L.; McKee, G.; Brinkmann, S. *Polymer*, **2000**, *41*, 4573.
- He, J.-P.; Ph. D. Thesis, Fudan University, Shanghai, **1999** (in Chinese).
- Yang, Y.-L.; He, J.-P.; Cao, J.-Z.; Chen, J.-M.; Li, C.-M. *PCT Int. Appl. O. Z. 0050/49643*, **1999**.
- Li, C.-M.; He, J.-P.; Li, L.; Cao, J.-Z.; Yang, Y.-L. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7012.
- Li, C.-M. Ph. D. Thesis, Fudan University, Shanghai, **1999** (in Chinese).

- 36 Beckwith, A. L. J.; Bowry, V. W.; Ingold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4983.
- 37 Yang, Y. - L.; He, J. - P.; Li, C. - M.; Cao, J. - Z. *Patent* (in application).
- 38 Li, I. Q.; Howell, B. A.; Dineen, M. T.; Kasl, P. E.; Lyons, J. W.; Meunier, D. M.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5195.
- 39 Hawker, C. J.; Mecerreyes, D.; Elce, E.; Dao, J.; Hedrick, J. L.; Barakat, I.; Dubois, P.; Jerome, R.; Wolkstein, W. *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 155.
- 40 Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763.
- 41 Hua, F. - J. *Post - Doctorate Report*, Fudan University, Shanghai, **2000** (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)

## 更正启事

由于通讯联系人疏忽,误将“铜与苯并-1,3-噻唑-2-硫酮配合物的电化学合成与晶体结构”一文(《化学学报》**2000**, 58(10), 1270~1274)第二作者马美华工作单位“南京教育学院化学系”写为“江苏教育学院化学系”,特此更正。

作者:顾建胜 马美华等