

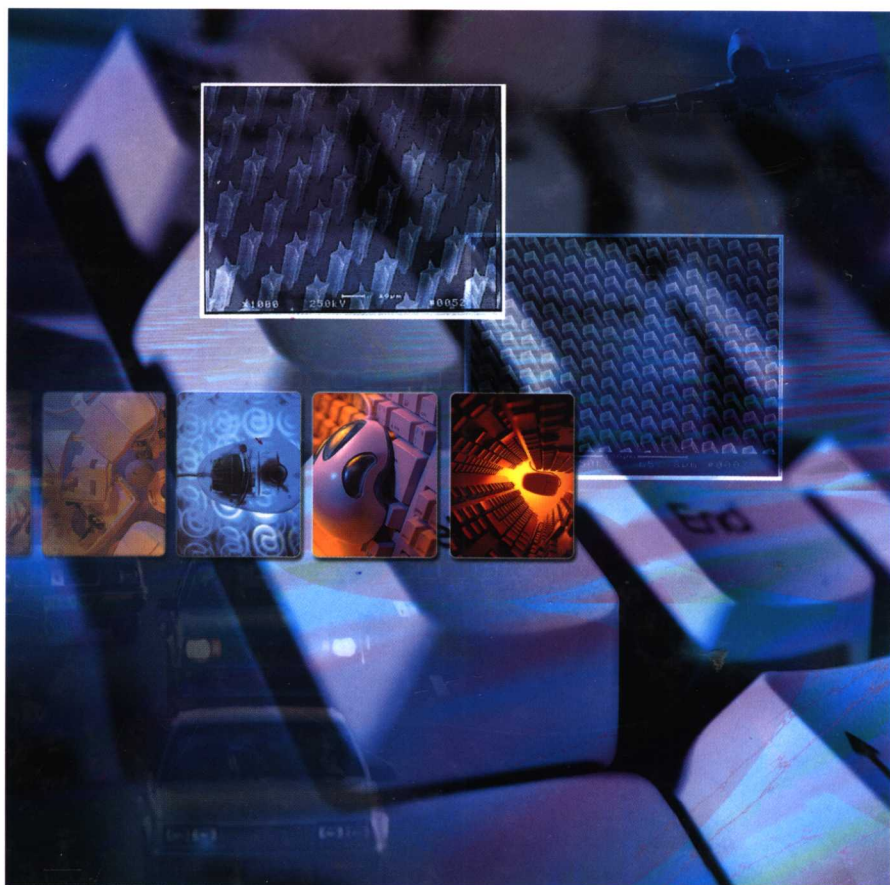
“十五”国家重点图书

化学进展丛书

结构材料化学进展

Advances in Construction Material

韩志超 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

结构材料化学进展

韩志超 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

结构材料化学进展/韩志超主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

(化学进展丛书)

ISBN 7-5025-7365-8

I. 结… II. 韩… III. 结构材料-应用化学-研究-进展-世界 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063094 号

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

结构材料化学进展

韩志超 主编

责任编辑: 梁虹 成荣霞

文字编辑: 李晓红

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 422 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7365-8

定 价: 52.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

进入 21 世纪后,人类对化学世界的探索 and 认识不断向新的深度和广度延伸和拓展,化学学科的发展将迎来新的飞跃,它必将对人类社会的进步产生更大影响。

近 20 多年来,我国化学研究的发展取得了显著成绩,正步入最好的发展时期。化学研究整体水平明显提升,2002 年 SCI 论文数量已居世界第三位,论文引用率也在快速增长。我国已组成了具有相当规模的老、中、青相结合的科研人员队伍,建立了上百个国家和部门重点实验室,涌现出一批能与国际化学界对话的研究群体。当然,我们清醒地认识到,与国际先进水平以及国家经济社会持续快速发展的需求相比,我们仍存在着不小差距,面临着极大挑战。在今后 20 年,我国化学应大幅度提高自主创新能力,加快提高综合实力,这样才有可能跻身于化学大国的前列。

为了实现上述目标,中国的化学界和出版界都在努力做出新的贡献,化学工业出版社推出的这套《化学进展丛书》就是这种努力的一个部分。“丛书”从化学发展趋势和国家持续发展的需求出发,选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者广泛关注的重要研究领域,组织编写并出版《化学学科进展》、《化学生物学进展》、《功能材料化学进展》、《结构材料化学进展》、《能源化学进展》、《环境化学进展》、《天然产物化学进展》、《药物化学进展》、《海洋化学进展》、《地球化学进展》等十本书。希望该“丛书”的出版有助于科研工作者更多地了解和掌握相关学科和领域的发展现状与未来,能对开展创新性研究工作有所指导;同时也希望“丛书”有助于青年学生增长更多的近代化学知识,以适应时代的需求。

为本“丛书”撰稿的专家学者以无私的奉献精神,付出了辛勤的劳动,在此对他们表示衷心的感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅、精心编排和修改,做了大量工作,在此对他们一并表示诚挚的谢意。

朱道本

2005 年 3 月

前 言

近半世纪以来,高分子材料除了在人类传统的衣、食、住、行四大需求上占有了不可取代的地位,逐渐地取代了传统的金属材料,而成为使用量(以容积算)最大的材料类;同时也在医用、通讯、光电等方面发展成为必需性而不只是辅助性的材料。现在,尤其在中国正面临着经济的快速增长,成为世界生产大国的同时,也要面对人民生活进入小康,面临民生需求的增加等问题,这一切都发生在这能源缺乏、油价高涨的时期,这就对从事高分子材料科研上的每一位工作人员提出了更高的要求,不但要开发出更新的材料、更新的产品,同时也要能做到高分子材料的高性能化、高功能化以及在生产加工、应用回收上的节能及环境友好性。

在朱道本院士的组织下,我们承担了《结构材料化学进展》一书的编写任务。此书有幸得到了海内外十一位专家的同意,由他们及他们的同事共同为本书撰写了个人专业的一章。每一章都代表了近年来高分子材料科学上的一个重点,包括:可控结构聚合物的合成;嵌段共聚物自组装及其纳米图案化;聚合物结晶过程中的焓和熵引起的位垒;实验、理论及新的进展;聚合物纳米复合材料;聚烯烃结构材料的改性及其催化新材料进展;高性能热塑性复合材料技术的研究与发展;特种工程塑料;聚合物凝胶的研究进展;超临界 CO_2 中聚合物的合成与加工;特殊浸润性表面的研究;高分子复杂流体相行为的介观理论。

本书一方面综述了近年来高分子材料的发展背景及概论,更重要的是希望能为读者介绍一下国内外在几大重点方向上的进展及前景。

编者

2005年5月

目 录

第 1 章 可控结构聚合物的合成	黄葆同	1
1.1 引言		1
1.2 可控/“活性”自由基聚合		1
1.2.1 概况		1
1.2.2 原子转移自由基聚合(或称金属催化自由基活性聚合)		3
1.2.3 稳定自由基活性聚合(或称氮氧基调控自由基活性聚合)		5
1.2.4 可逆加成-断裂链转移聚合		6
1.3 单一活性中心配位聚合中的几个问题		8
1.3.1 过渡元素与配体的组合		8
1.3.2 活性聚合		9
1.3.3 乙烯/极性单体共聚		10
1.3.4 乙烯的水相聚合		11
1.4 高聚物的构筑		12
1.4.1 接枝共聚物、嵌段共聚物、梳状聚合物、星形聚合物		12
1.4.2 聚乙烯的支化——短支链和长支链		14
1.4.3 超支化聚合物和树枝状聚合物		15
参考文献		19
第 2 章 嵌段共聚物自组装及其纳米图案化	姜世梅, 沈家骢	24
2.1 引言		24
2.2 嵌段共聚物微相分离		25
2.3 嵌段共聚物本体形貌表征方法		27
2.4 嵌段共聚物本体自组装		28
2.4.1 两嵌段共聚物		28
2.4.2 ABC 线形三嵌段共聚物		28
2.4.3 不同的连接方式对 ABC 线形三嵌段共聚物相行为的影响		30
2.4.4 ABC* 星形三嵌段共聚物		32
2.5 嵌段共聚物共混		33
2.5.1 化学相同嵌段间的共混		34
2.5.2 化学不相同嵌段间的共混——氢键在嵌段共聚物共混中的作用		41
2.6 嵌段共聚物自组装在制备纳米材料中的应用		44
参考文献		48
第 3 章 聚合物结晶过程中的焓和熵引起的位垒: 实验、理论及新的进展	程正迪, Bernad Lotz, 郑如青, 陈尔强	53

3.1 聚合物结晶过程简介	53
3.2 Hoffman-Lauritzen 理论的简单描述	56
3.3 在聚合物晶体生长中的成核位垒是什么	61
3.3.1 化学缺陷对结晶位垒的影响	61
3.3.2 结晶基元链段构象对成核位垒的影响	62
3.3.3 片晶厚度和整体构象对成核位垒的影响	65
3.3.4 物理环境对聚合物结晶的影响	67
3.3.5 从各向同性的熔体中和在具有预有序结构条件下的结晶	68
3.4 结论	71
参考文献	71
第4章 聚合物纳米复合材料	范家起, 漆宗能 77
4.1 引言	77
4.2 聚合物/碳纳米管复合材料	78
4.2.1 碳纳米管的结构与性能	79
4.2.2 碳纳米管的表面改性	80
4.2.3 聚合物/碳纳米管复合材料的制备	82
4.2.4 聚合物/碳纳米管复合材料的性能	83
4.3 聚合物/黏土纳米复合材料	84
4.3.1 层状无机物概述	84
4.3.2 常用黏土及其有机化改性	84
4.3.3 PCN 的制备、结构和表征	88
4.3.4 聚合物/黏土纳米复合材料的形成理论	91
4.3.5 聚合物/黏土纳米复合材料的特性	93
4.3.6 重要聚合物基体的纳米复合材料	101
4.4 聚合物/无机粒子纳米复合材料	104
参考文献	106
第5章 聚烯烃结构材料的改性及其催化新材料进展	陈伟, 张晓红, 刘东兵, 于鲁强 110
5.1 引言	110
5.2 聚烯烃的官能化	112
5.2.1 氯化反应	112
5.2.2 磺化反应	112
5.2.3 聚烯烃与马来酸酐的反应	113
5.2.4 官能化的其他反应	115
5.3 聚烯烃的接枝	115
5.3.1 聚烯烃本体接枝反应	116
5.3.2 聚烯烃表面接枝反应	118
5.4 聚烯烃的共混改性	121

5.4.1 无机纳米粒子改性聚烯烃	122
5.4.2 橡胶纳米粒子/聚烯烃复合材料	127
5.5 反应器聚烯烃合金	131
5.5.1 用于反应器聚烯烃合金的催化剂	131
5.5.2 反应器聚烯烃合金的聚合特点	132
5.5.3 反应器聚烯烃合金结构的表征	133
5.5.4 反应器聚烯烃合金产品及应用	134
5.5.5 结语	135
5.6 聚烯烃催化新材料	135
5.6.1 茂金属催化剂及其烯烃聚合物	135
5.6.2 后过渡金属催化剂及其烯烃聚合物	140
5.6.3 非茂前过渡金属催化剂及其烯烃聚合物	144
参考文献	145
第6章 高性能热塑性复合材料技术的研究与发展	
..... 益小苏, 秦明, 张万金, 陈春海	153
6.1 环状聚芳醚酮开环聚合制备的热塑性树脂基复合材料	154
6.2 可控交联型聚芳醚酮树脂基复合材料	159
6.3 高性能共混型热塑性树脂基复合材料	164
参考文献	171
第7章 特种工程塑料	刘金刚, 范琳, 杨士勇
7.1 引言	172
7.1.1 特种工程塑料的分类	172
7.1.2 特种工程塑料简介与市场概况	175
7.2 特种工程塑料的应用	178
7.2.1 航空航天领域	179
7.2.2 电子信息领域	183
7.2.3 医疗卫生领域	185
7.2.4 能源领域	187
7.3 特种工程塑料的研究与发展趋势	191
7.3.1 聚酮树脂 [聚醚醚酮(PEEK)与聚芳醚酮]	191
7.3.2 聚砜 (PS) 树脂	197
7.3.3 聚苯硫醚 (PPS)	201
7.3.4 聚酰亚胺	205
7.3.5 聚醚腈 (PEN)	210
7.3.6 其他特种工程塑料	212
7.4 结束语	212
参考文献	213
第8章 聚合物凝胶的研究进展	薛奇, 周东山
	215

8.1 凝胶结构	215
8.1.1 热敏凝胶	216
8.1.2 对 pH 值变化敏感的凝胶	218
8.1.3 电活性凝胶	219
8.1.4 光活性凝胶	219
8.2 具体实例	220
8.2.1 合成聚合物与蛋白质组装成的水凝胶	220
8.2.2 由自组装人工蛋白组成的可逆水凝胶	223
8.2.3 表面图案环境响应性凝胶设计	225
8.2.4 注射用药物释放生物可降解共聚物	227
8.2.5 辐射引发聚合物凝胶可逆相转变	229
8.2.6 可逆抗原响应水凝胶	231
8.2.7 可逆多点分子吸附	233
参考文献	235
第 9 章 超临界 CO₂ 中聚合物的合成与加工	刘志敏, 韩布兴 237
9.1 超临界流体的性质	237
9.2 超临界 CO ₂ 与聚合物的相互作用	239
9.2.1 CO ₂ /聚合物体系的相平衡	239
9.2.2 高压 CO ₂ 对聚合物的增塑作用	244
9.2.3 超临界 CO ₂ /聚合物体系中的传质现象	245
9.2.4 溶有 CO ₂ 的熔融聚合物的流变行为	247
9.2.5 CO ₂ 诱导聚合物结晶	247
9.3 超临界 CO ₂ 中高分子聚合物的合成	248
9.3.1 均相聚合	248
9.3.2 沉淀聚合	250
9.3.3 分散聚合与乳液聚合	251
9.3.4 阴、阳离子聚合	255
9.3.5 过渡金属催化的聚合	256
9.3.6 熔融缩聚	257
9.3.7 其他聚合反应	258
9.4 超临界 CO ₂ 中聚合物的加工	259
9.4.1 用超临界 CO ₂ 制备聚合物泡孔材料	259
9.4.2 超临界 CO ₂ 在聚合物微粒制备方面的应用	261
9.4.3 超临界 CO ₂ 在聚合物分离中的应用	263
9.5 用超临界 CO ₂ 制备聚合物复合材料	264
9.5.1 有机小分子/高分子功能材料	264
9.5.2 超临界 CO ₂ 溶胀聚合法制备高分子共混物	265
9.5.3 高分子金属材料	269

参考文献	269
第 10 章 特殊浸润性表面的研究	徐坚, 郭兴林 275
10.1 引言	275
10.2 材料表面的表征手段	276
10.2.1 概况	276
10.2.2 成像方法	277
10.2.3 反射方法	277
10.2.4 谱学方法	277
10.3 超疏水表面的制备	278
10.3.1 异相成核法	278
10.3.2 等离子体技术	278
10.3.3 刻蚀法	278
10.3.4 升华制孔法	279
10.3.5 溶胶凝胶法	279
10.3.6 化学气相沉积法	279
10.3.7 机械组装单分子层法	279
10.3.8 一步成膜法	282
10.3.9 模板挤出法	282
10.4 表面微观结构与疏水性之间的关系	282
10.5 超双疏表面的制备	284
10.5.1 表面浸润性的控制	285
10.5.2 表面浸润性的可逆转换	285
10.6 浸润过程的微观动力学研究	286
10.7 特殊浸润性表面的应用	287
10.8 展望	287
参考文献	288
第 11 章 高分子复杂流体相行为的介观理论	唐萍, 邱枫, 张红东, 杨玉良 290
11.1 引言	290
11.2 平衡热力学理论	291
11.2.1 热力学相容性及相界	291
11.2.2 自治平均场理论	293
11.2.3 嵌段高分子的自治平均场理论	298
11.2.4 自治场理论的数值求解方法	299
11.2.5 三嵌段共聚物自组装形态及相图	303
11.2.6 其他场论方法	305
11.2.7 自治平均场理论的其他应用	309
11.3 相分离动力学理论	310

11.3.1 Cahn-Hilliard 模型	310
11.3.2 Ginzburg-Landau 自由能泛函	311
11.3.3 Flory-Huggins-de Gennes 自由能泛函	312
11.3.4 数值求解动力学方程	312
11.3.5 Cahn-Hilliard 方程的推广	314
11.3.6 动态密度泛函理论	321
参考文献	324

第 1 章 可控结构聚合物的合成

黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

1.1 引言

高分子材料——或天然，或合成的；或结构，或性能，或用途；或以固态形式，或在溶液中——均以其化学组成、结构（构筑）和形态为特征、为依据。高分子化学有赖于高分子物理对对象物质进行深入的了解；高分子物理学家也期待高分子化学提供结构明确的聚合物，并指出达到这一目的的聚合方法和限制。

人们期望联系聚合物的结构和性能，以至其用途的关系。高分子物理的发展日渐深入，高分子化学的进展也日新月异。事物的发展从无序到有序，科学家的认识也从表面现象到理性认识。自建立高分子概念 80 年以来，随着发现的积累和认识的深化，已不断对这一目标取得极大进展，在许多方面早已能合成具有指定结构和性能的聚合物，在合成方法上仍在继续发现达到这一目标的新手段。50 年代发现烯烃配位聚合，产生了有序立体构型的概念，推出惊人的高分子结构方面的新理念（见本书第 5 章），已为人们所熟知；但整个高分子领域里，分子水平上的微结构和构筑的认知和控制，仍是人们所大力追求的。只有当高聚物结构明确，有合成方法，才能对结构-性能关系作出合理的联系，给出明智的判断和结论。

本章试图略微回顾合成可控结构高聚物的某些进展：或新的聚合方法，合成已知聚合物的新手段；或出现指定结构、新型构筑聚合物的合成。高分子种类繁多，用途各异，研究着眼点迥异，对其他学科的基础要求也不同，文献浩如烟海。本章只涉及部分有选择的内容，将不包括缩聚聚合物（树枝状聚合物除外）和功能高分子。因篇幅所限，本章除给出必要的历史发展背景外，较为注重总结性文献和较近期文献，在一定程度上跟上发展极快的学科进展，以期尽量避免重述基础知识，期望由此或从给出的有限较近期参考文献，继续进行追溯。

1.2 可控/“活性”自由基聚合

1.2.1 概况

活性聚合指引发速率大于生长速率，没有（或极少）链转移、链终止和其他中

断反应等副反应的链式反应,这使得结构明确聚合物的相对分子质量(MW)、相对分子质量分布(MWD)和结构,在一定程度上是可控的。Szwarc 1956年首次发现阴离子活性聚合,^[1]使聚合物MW可控,MWD很窄;阳离子活性聚合于20世纪80年代确立^[2]。过去十年中,活性聚合研究飞速发展,不仅阴离子^[3,4]、阳离子^[5,6]活性聚合内容日见丰富,自由基聚合^[7,8]、开环聚合、开环易位聚合以及配位聚合均有活性或可控聚合。之所以有时称可控/“活性”,是有别于直称活性聚合,因而与那些完全活性的聚合相比,总难免带有些链转移或链终止反应。本文将均统称之为活性聚合。

自由基聚合,历史最为悠久,极性基团或杂质干扰较少,广为实验室和工业应用于各种高分子材料的合成。过去知道,自由基一般是活泼的、短寿命的,由双基结合和歧化而致双基终止,以致聚合过程不易控制,聚合物结构不明确,MW和MWD难以控制。而过去十年间合成高分子领域的最大成就之一,莫过于实现了自由基可控/“活性”聚合,这是对传统链式聚合的一场革命,由其可以合成各种结构明确、甚至以前在结构上难以合成或不能合成的聚合物,近年发展尤为迅速。自由基活性聚合在单体类型、聚合物结构设计和实验条件要求方面,都有着更大的灵活性;要求苛刻的阴离子聚合,虽然严谨,却是不能满足普遍要求的。

实现自由基活性聚合,目前主要有下列3种方法,细节上各具不同机理:

(1) 原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP, 1995),或称金属催化活性自由基聚合(metal-catalyzed living radical polymerization, 1995),用过渡金属化合物/卤化物^[7,8];

(2) 稳定自由基聚合(stable free radical polymerization, SFRP, 1995),或称氮氧基调控的(nitroxide-mediated)自由基聚合,用氮氧基^[9];

(3) 可逆加成-断裂链转移聚合(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT, 1998),用双硫酯^[10]。

这3种自由基活性聚合方法中,多年来(1)和(2)发展很快,尤以(1)应用得更普遍些,因为相对方便易行;(3)则是稍后才出现的,但也发展迅速。

可控聚合的特征是:①引发反应速度快于增长反应(k_i/k_p 可达几十倍);②对

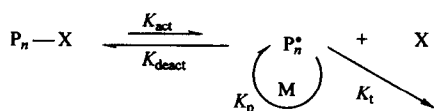


图 1-1 自由基活性聚合中的动态平衡

单体为一级反应;③聚合度随时间呈线性增长;④聚合物结构明确;⑤MWD窄,一般 M_w/M_n 近于1:1。活泼自由基之所以能进行可控聚合,从机理方面看,以上3种方法的共同关键之处就在于:都有着活化

和去活化(休眠态)两个物种,很少量生长链 $\text{P}_n^{\bullet}$ 和大量休眠态之间进行着很快的动态平衡,从而控制了单体向生长聚合物链上的加成(见图1-1)。在单体存在下,瞬间只有少量(约5%)高分子自由基可进行生长,直至被去活化,以至再活化,每一个链都经过无数次如此反复循环而生长。由于瞬间的自由基浓度极低,

双基终止的机会极小, 低于聚合速度。由于引发速度大于链增长速度, 视活性物种和休眠态物种间之比而调节了 MW; 每条生长链的反应速率是均等的, 因而 MWD 是很窄的。

活性自由基聚合出现后, 对其含意和界定曾有一次集中大讨论^[11], 可见其影响之不一般。其实还有其他一些经试探、但不那么成功的“活性”聚合体系(文献 8 中有提及), 主要是因为不能对引发和可逆终止这两步反应进行完全控制, 不能成为较好的“可控”聚合。现较为成功的, 也多是经反复探索改进, 甚或如氮氧基体系本是着眼于捕捉碳自由基而发展起来的。

早期 Otsu 于 1982 年提出的 Iniferter 法 (*initiator-transfer agent-terminator*)^[12,13], 是提出较早的自由基“活性”聚合, 因应用较少, 发展较慢。其深层原因是, 引发剂分解中的另一个片段也有引发作用, 引发和可逆中止均不能很好地控制。但这个方法对后来活性自由基聚合的发展起了重要作用, 因篇幅关系, 本文对其将不作介绍。

在自由基活性聚合机理和动力学这类基本问题上, 有个持续自由基 (*persistant free radicals*) 的概念^[14], 即那部分调控自由基不参与偶合失活而参与了聚合, 具体工作中一般不需要使用。颜德岳对不同两物种体系下非理想活性聚合反应, 进行了动力学概括处理, 给出 M_n 、 M_w 和 MWD 在稳态条件下的通解, 结论与文献实验现象相符^[15]。

国内近期综述性文章见 [16,17]。下面分别概述上述 3 种自由基活性聚合的发展、机理和应用情况。

1.2.2 原子转移自由基聚合 (或称金属催化自由基活性聚合)

题目中的两个提法, 只是不同作者 Matyjaszewski 和 Sawamoto 对同一类型、同一机理的反应分别使用的不同名称。本文将不加区别, 任意使用, 只是多按引用文献的用法。最近这两位作者分别发表了有关的总结性文献^[7,8]。

下列作者几乎同时在 1995 年, 实现了不同催化体系下同一机理的自由基活性聚合。

① Wang (王锦山), Matyjaszewski (1995)^[18], 命名“原子转移自由基聚合” (*atom transfer radical polymerization*, ATRP)。初例用 1-苯乙基氯/CuCl/bpy, 用于苯乙烯聚合 (bpy=bipyridyl)。

② Sawamoto (1994, 1995)^[19], 使用“金属催化活性自由基聚合”一词。初例用 $\text{CCl}_4/\text{RuCl}(\text{Ph}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ [ODBP=*bis*(2,6-*di-tert*-butylphenoxide)], 用于 MMA 聚合。

③ Percec (1995)^[20]。初例用 *p*-R- $\text{PhSO}_2\text{Cl}/\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}$, 用于苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯聚合。

在 ATRP 中, 卤代烷基化合物用作为引发剂, 过渡金属化合物则促进原子的转移, 反应过程的表达如图 1-2 的中部所示 (上部属“反 ATRP”, 见下)。

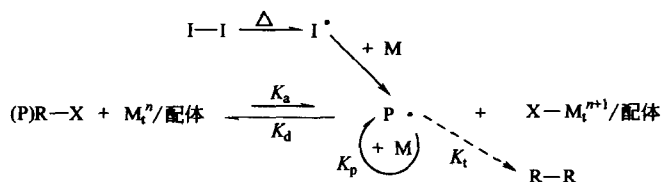


图 1-2 ATRP 和反 ATRP 的反应机理

反应一开始, 引发剂卤化物 ($R-X$) 与过渡金属化合物 (M_t) 反应, 产生较高价态金属的卤化物及高浓度自由基, 此时产生的少量聚合物的 MW 和多分散性——如无控聚合; 由于自由基浓度高, 终止也是大量的。但马上过剩的卤化物作为旋转阱 (spin trap) 与自由基反应, 形成休眠态 ($P-X$)。此反应极快, 例如对于苯乙烯, 在某 Cu/Br 催化剂下, $110^\circ C$ 时 $k = 1.1 \times 10^7 L/(mol \cdot s)$ 。休眠态过渡金属化合物, 通过可逆氧化还原反应, 经 1 个电子氧化, 并失去一个卤族元素, 而生成自由基。活化及去活化中都伴有一个原子转移。如此反复, MW 随转化率而增长, 多分散性近乎 1:1。MW 可控的代价则是聚合速度慢了。注意, 金属化合物并不直接为聚合链生长循环的一部分。

ATRP 的最大特点是适应各种单体, 如苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、双烯烃、丙烯腈等能生成稳定自由基基团的单体。动力学有赖于引发剂有机卤化物的性质和过渡金属化合物的量 (一般摩尔比为 1:1, MW 最易于控制, 或更高些), 以及活性与休眠态之间的原子转移平衡常数 $K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$ 。平衡常数小的单体, 如烯烃、卤化烯烃、乙酸乙烯酯是不易成功的。

既然反应是可控的, 就可在高分子结构上做一些设计, 合成指定结构、甚至其他方法所不易合成的聚合物。只要体系中卤素选择适当, ATRP 不但可以实现合成均匀共聚物、嵌段聚合物、接枝共聚物, 还可以合成结构异常的聚合物, 如星状聚合物、超支化聚合物、树枝状聚合物等, 它是被试探过能合成最广泛不同结构聚合物的方法。

自由基活性聚合主要在有机体系 (本体或溶液) 中进行; 因不涉及对水敏感的 $M-C$ 键, 有水存在下也能够进行, 如直接在水相中, 悬浮聚合, 乳液聚合, 微乳液聚合。对水中自由基活性聚合有专门的总结性文献^[21,22]。

虽然可用的催化剂很多, 包括: $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Re(V)$, $Mo(V)$, $Mo(III)$, $Pd(0)$, $Co(II)$, $Rh(II)$ 等前过渡、中过渡、后过渡元素的金属化合物, 最常用的仍是基于 $Cu(I)$ (Matyjaszewski) 和 $Ru(II)$ (Sawamoto) 的。据有评论称^[23], Cu 由于其催化性能和多样性, 价格低, 是最有前途的。其实, 过渡金属和配体的合理组合是 ATRP 成功的关键。过渡金属制约着提供一个电子氧化还原链生长的活化和去活化, 配体则决定着溶解度、调制金属中心的氧化还原势, 以提供适当的活性。

有所谓反 ATRP (reverse ATRP)^[24], 与通常 RX 被低价态过渡金属所活化 ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{配体}$) 不同, 由一个普通引发剂 (AIBN, BPO) 分解所产生的自由基与高价态过渡金属化合物 (如 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{配体}$) 很快反应, 产生休眠态 (RX 及或多或少的 PX) (图 1-2, 上部)。据称反 ATRP 更适用于乳液、微乳液聚合^[25]。

在茂金属催化剂仍在积极寻求新的固载化方法的同时, 也有为 ATRP 寻求载体化, 但效果并不好, 有失 ATRP 催化剂的特点。终于提出了一个新的概念: 以氢键促成自组装, 载体有如‘海绵’, 在较高温度下释出催化剂, 进行一般 ATRP 反应, 而在反应完毕、需要回收催化剂时, 载体又将催化剂收回, 这样 60℃ 下 MMA 按可控/活性聚合进行, MWD 窄至与无载体一样^[26]。

关于用 ATRP 合成接枝和嵌段共聚物的例子, 见后面 1.4.1 节。国内有关综述性文献较多, 较近期的见文献 [27]。

1.2.3 稳定自由基活性聚合 (或称氮氧基调控自由基活性聚合)

用氮氧稳定自由基调控的苯乙烯活性聚合的尝试始于 80 年代^[28], 后来成为现在广为使用的“稳定自由基活性聚合” (stable free radical polymerization, SFRP)^[29]。因为过程中涉及稳定氮氧基 (当时多为 2,2,6,6-四乙基哌啶氮氧基, 2,2,6,6-tetraethylpiperidiny-1-oxy, TEMPO), 又称“氮氧基调控聚合” (nitroxide-mediated polymerization, NMP)。Georges 等关于苯乙烯可聚合为高 MW、低分散度聚苯乙烯的工作对活性自由基聚合的发展至关重要^[30]。Hawker 等对此法进行了总结^[9]。

在整个聚合过程中, 生长的聚合物链不断与氮氧基进行可逆的结合, 生成的休眠态烷氧基胺对热不稳定, C—ON 键又不断均裂产生氮氧基自由基, 单体不断加上。活泼链的浓度极低, 使双基偶合/歧化终止的机会降至极低 (图 1-3)。

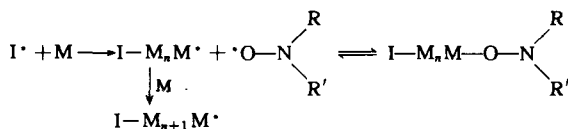


图 1-3 氮氧基活性自由基聚合示意

SFRP 与 ATRP 间的不同在于: ATRP 中, 大分子自由基和金属卤化物 (M-X) 形成以卤素为末端的休眠态, 二者间可逆平衡; 而在 SFRT 中, 一个稳定的持久自由基与生长中的高分子自由基 ($\text{P}^\bullet$) 结合, 产生休眠态, 进行可逆分解。

对于氮氧自由基法最初存在的一些问题, 主要是聚合温度高、聚合速度慢、未能体现 M_{WD} 窄的特点等, 探索了使用各种不同结构的氮氧基化合物 (文献 [9] 中即列出 40 个), 及其有效合成方法。后来抛弃了 TEMPO 基本结构; 现在其聚合效果可与 ATRP 和 RAFT 法媲美, 可将丙烯酸酯、丙烯酰胺等聚合至聚合物的 MWD 达 1.05。

模仿聚合进行中端氮氧基的结构, 合成了如下单分子引发剂^[31], 见图 1-4 (b), 代替了原来的双分子引发剂, 如图 1-4(a)。

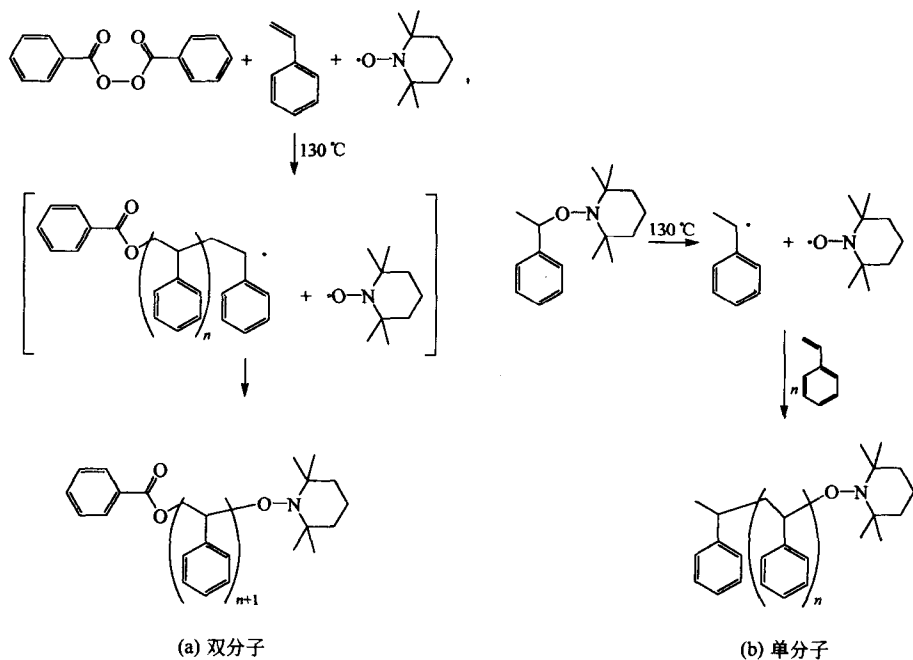


图 1-4 氮氧基自由基聚合引发剂

氧氮自由基法可用于合成无规共聚物, 嵌段聚合物, 接枝聚合物, 遥爪聚合物, 星形聚合物, 以及超支化聚合物, 和树枝状聚合物等。

用自动连续在线聚合反应监测装置 (automatic continuous online monitoring of polymerization reaction, ACOMP), 详细研究了在氮氧基情况下, 苯乙烯/丙烯酸丁酯聚合过程的变化^[32], 使对共聚过程有了全面了解。

1.2.4 可逆加成-断裂链转移聚合

可逆加成-断裂链转移聚合 (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) 出现较晚, 由 Rizzardo 于 1998 年提出^[10], 也是一个极为有用的可控自由基聚合反应, 可从不同单体合成多种高聚物, 分子结构和 MW 可控。反应如图 1-5 所示, 硫化羰基硫化物, 通过可逆加成-断裂链转移, 与一个生长中的自由基链达成动态平衡。RAFT 试剂举例如图 1-6。

R 是一个很易均裂离去为自由基 R· 的基团, R· 在 60 °C 下即可引发聚合。MW 控制是基于生长中的自由基与来自 RAFT 试剂二硫羰基休眠态间的动态平衡。有认为,^[33]RAFT 法的适用性和方便易行性, 优于其他自由基活性聚合方法, 分散度低, 适用于苯乙烯, MA 及 MMA 等的聚合。