

· 综述 ·

氧负离子聚合在超支化聚合物合成中的应用*

杜 娟 周永丰** 颜德岳**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 近年来,氧负离子聚合得到较快发展,单体种类已经由酯基的 β 位上含有供电性杂原子的甲基丙烯酸酯类扩展到环氧类、甲基丙烯酸羟酯类单体. 氧负离子引发这两类单体聚合,可以得到新型结构的超支化聚合物. 对氧负离子引发合成超支化聚合物的机理及其应用进行了综述.

关键词 氧负离子聚合, 超支化聚合物, 环氧, 甲基丙烯酸羟酯

活性聚合可以有效地控制所得聚合物的分子量、分子量分布、端基结构、侧基结构、单体的排列顺序及某些聚合物的立构规整性等,还可通过分子设计合成各种各样具有特定功能的共聚物或具有特殊几何形状的聚合物等. 因此活性聚合已经成为聚合物分子设计及可控合成的重要手段,在近年来得到了迅速发展.

活性负离子聚合^[1]是开发最早、发展最快、成果最多的一种活性聚合方法. 该聚合方法除了具有上述活性聚合方法所具有的特点之外,还有一些独到之处^[2],其适用单体类型较多,包括(a)非极性单体^[3],如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、共轭二烯等;(b)极性单体^[4],如 α -甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯、2-丁烯酸酯等;(c)环状单体^[5],如环氧烷、环硫烷、环氧硅烷、内酯等. 目前,围绕极性单体(甲基丙烯酸酯类等)进行的活性负离子聚合的研究工作异常活跃,但由于活性负离子聚合条件非常苛刻,并且甲基丙烯酸酯类单体中有反应性较强的羰基的存在,极易与负离子型引发剂发生亲核性副反应,而使引发效率大大下降,甚至不能引发聚合.

1997年日本科学家 Nagasaki 等^[6,7]发现了一种新型的活性负离子聚合体系——氧负离子聚合(oxyanionic polymerization)或称为氧负离子引发聚合(oxyanion-initiated polymerization). 他们发现利用醇钾(ROK)在极性溶剂(如 THF)中生成的

氧负离子(RO^-)可以在室温下引发甲基丙烯酸酯类单体聚合,反应的活性中心是氧负离子,而不是传统负离子聚合中的碳负离子. 随后,Armes 研究小组^[8]对这个反应体系进行了深入的研究,发现此种聚合方法具有明显的活性聚合的特征,反应单体的转化率与分子量呈线性增长关系,且能用于合成嵌段共聚物.

氧负离子聚合引发剂为醇钾,种类很多,解决了负离子聚合引发剂种类少,且具有危险性的问题;氧负离子聚合反应条件没有负离子聚合苛刻,聚合更容易实现;同时,氧负离子聚合对 β 位含供电性原子的甲基丙烯酸酯类单体可控性很好,解决了负离子聚合对分子内含羰基的这类单体活性不高的问题. 因此近年来引起了广泛关注.

一般认为氧负离子只能引发 β 位含供电性原子的甲基丙烯酸酯类单体的聚合. Nagasaki 等^[6]认为是由于酯基的 β 位上的氮、氧等具有供电性的杂原子与活性中心的反离子 K^+ 发生配位络合提高了 RO^- 的亲核性增加了反应活性,如图1所示. 2003年,倪沛红等^[9]对 β 位含供电性原子的甲基丙烯酸酯类单体的氧负离子聚合进行了综述,总结了氧负离子聚合在合成分子量及其分子量分布可控的线型甲基丙烯酸酯类均聚物、嵌段共聚物、功能性的大分子单体上的应用. 近年来,氧负离子聚合的单体范围有了新的扩展,一些环氧类、甲基丙烯酸羟酯类单体均实现了氧负离子

* 2009-09-27 收稿,2009-11-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 50633010, 20774057, 20874060, 50873058)、国家基础研究计划(项目号 2007CB808000, 2009CB930400)、上海市科学技术委员会基础科研基金(基金号 07DJ14004)、上海市重点学科建设项目(项目号 B202)资助; ** 通讯联系人, E-mail: yfzhou@sjtu.edu.cn; dyyan@sjtu.edu.cn

聚合,特别是在合成超支化聚合物领域有很好的应用前景,但是目前对这一方面的研究还少有系统综述. 本文将结合本课题组的工作,详细综述氧负离子聚合在合成超支化环氧类聚合物和甲基丙烯酸羟酯类聚合物中的应用.

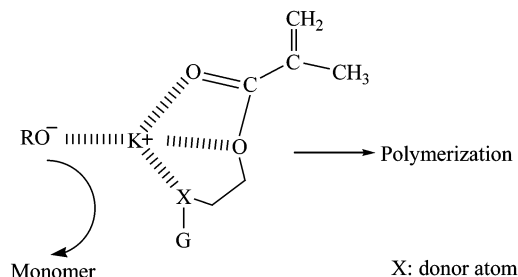


Fig. 1 Proposed chelation structure for oxanionic polymerization

1 氧负离子聚合的引发剂

氧负离子聚合的引发剂是小分子的醇钾或带有端羟基的聚合物与强碱反应生成的醇钾. 小分子引发剂包括乙醇、叔丁醇、苯甲醇、及乙烯基苯甲醇等的钾盐^[6~8,10];大分子引发剂为聚乙二醇、单甲基封端的聚乙二醇、聚丙二醇、遥爪的 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO 三嵌段聚合物以及超支化的聚 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷 (PEHO) 等的钾盐^[8,11,12]. 对于醇钾的生成,目前共有 3 种方法,(1)商品化的小分子醇钾是目前使用较多的氧负离子引发剂,如甲醇钾、乙醇钾、叔丁醇钾等,可以与其他醇(如 1, 1, 1-三羟甲基丙烷)反应生成引发剂,自身也可以做为引发剂引发单体聚合;(2)KH 可以直接与羟基反应,生成醇钾引发剂;(3)在 KH 的基础上,Armes 等又引入了极性的二甲亚砜(DMSO)与 KH 生成 $\text{DMSO}^- \text{K}^+$,再与苯甲醇等反应,生成醇钾引发剂. 这种引发剂优点明显, $\text{DMSO}^- \text{K}^+$ 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^[8]. 这也是目前用的比较多的氧负离子引发剂,但与 KH 相比, $\text{DMSO}^- \text{K}^+$ 要自己合成,且产物后处理中,要除掉三苯基甲烷指示剂. 利用这些引发体系,人们实现了环氧类单体和丙烯酸羟乙酯的氧负离子聚合,制备了一系列超支化聚合物.

2 环氧类单体开环聚合制备超支化聚合物

2.1 环氧类单体

Frey 等^[13]最早报道缩水甘油氧负离子开环聚合制备脂肪族超支化聚醚. 目前文献已经报道的适合氧负离子聚合的环氧类单体有环氧乙烷 (EO)、环氧丙烷 (PO)、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷 (EHO)、3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷 (MHO)、缩水甘油等^[13~22],分子结构式见图 2. 通过氧负离子引发这些环氧单体的开环聚合,可以得到很多新型的超支化聚醚.

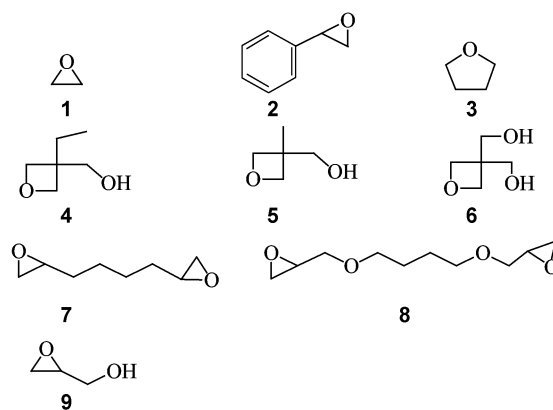


Fig. 2 Oxetane monomers for oxanionic polymerization

1) Ethylene oxide; 2) Styrene oxide; 3) Butylene oxide; 4) 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetane; 5) 3-Methyl-3-hydroxymethyl oxetane; 6) 3,3-Bis(hydroxymethyl) oxetane; 7) 1,2,7,8-Diepoxyoctane; 8) 1,4-Butanediol diglycidyl ether; 9) Glycidol

2.2 氧负离子开环聚合制备超支化聚缩水甘油醚 (HPG) 及其接枝共聚物

1999 年, Frey 等^[13,14]通过氧负离子聚合方法实现了缩水甘油的开环聚合,得到了超支化的聚缩水甘油醚 (HPG). 聚合过程中,他们使用甲醇钾的甲醇溶液与 1, 1, 1-三羟甲基丙烷 (TMP) 反应,使 TMP 的羟基部分(约 10%)醇钾化,作为氧负离子聚合的引发剂. 然后采用本体聚合方式,缓慢往反应体系中滴加单体,得到了分子量及分子量分布可控的 HPG. 在 HPG 的氧负离子聚合过程中,除了链增长,还存在一个如图 3 所示的质子交换过程. 小分子醇钾进攻缩水甘油的三元环,生成仲醇钾,仲醇钾会与羟基发生分子内及分子间的质子交换,生成更稳定的伯醇钾,作为新的活性点. 这些活性点同样可以引发缩水甘油单体开环聚合,因此会形成超支化聚合物结构.

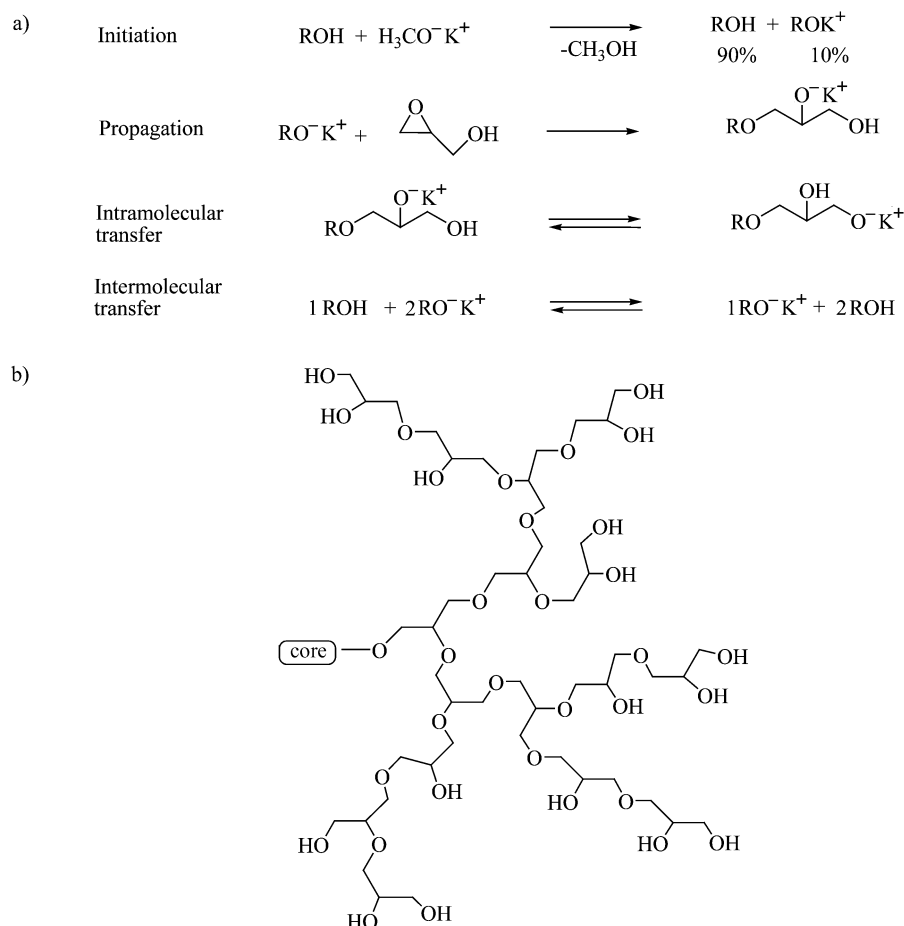


Fig. 3 (a) Mechanism of the base-catalyzed ring-opening multibranching polymerization of glycidol;
(b) Schematic structure of the resulting hyperbranched polyglycerol^[13,14]

Frey 等通过严格控制甲醇钾与 TMP 的摩尔比来控制多元醇分子羟基醇钾化的比例. TMP 部分醇钾化可以控制聚合过程中活性中心的浓度,使所有链增长同时进行;同时,反应过程中控制单体缓慢的滴加速度,可以有效抑制内环化反应,因为内环化反应只有在引发剂不存在的情况下才会产生.通过控制单体与引发剂的摩尔比例及单体滴加速度,Frey 等有效地控制了 HPG 的分子量及分子量分布 ($M_w/M_n < 1.5$).

Gao, Xu 等^[21]对碳纳米管表面改性,得到表面是羟基的碳纳米管.然后通过 MWNT-OH 与甲醇钾反应,生成 MWNT-OK 大分子引发剂,在二氧六环中,引发缩水甘油单体的乳液聚合,得到表面接枝超支化 HPG 的碳纳米管.接枝 HPG 的碳纳米管表面有大量的羟基,可以进一步功能化,使其在药物释放、细胞标记、分子探针领域有很好的应用前景. Gao 等还通过原位氧负离子开环聚合在 CdTe 量子点表面接枝超支化 HPG^[22]. 表面接枝

HPG 的 CdTe 量子点具有很强的荧光特性及很好的水溶性;HPG 具有很好的生物相容性,人体细胞毒性测试结果表明,表面接枝 HPG 后,CdTe 量子点毒性大大下降,且接枝率越高,毒性下降越大.这个工作对于通过生物相容性聚合物来改性量子点提供了一个新的思路.

2000 年,Frey 等^[23]通过控制引发剂活性中心浓度,并且缓慢往体系中滴加单体的方法成功合成了分子量及分子量分布可控的超支化嵌段共聚物.他们使用实验室自制的二-(2,3-二羟基丙烷)十八烷胺与甲醇钾反应,得到部分羟基醇钾化(约 10%)的引发剂,引发了缩水甘油分别与苯基环氧丙烷基醚(PGE)和烯丙基环氧丙烷基醚(AGE)的无规共聚,得到聚缩水甘油-聚苯基环氧丙烷基醚和聚缩水甘油-聚烯丙基环氧丙烷基醚的超支化无规共聚物,缩水甘油与烯丙基环氧丙烷基醚无规共聚的反应方程式见图 4. 如果按照顺序先后滴加缩水甘油和烯丙基环氧丙烷基醚单

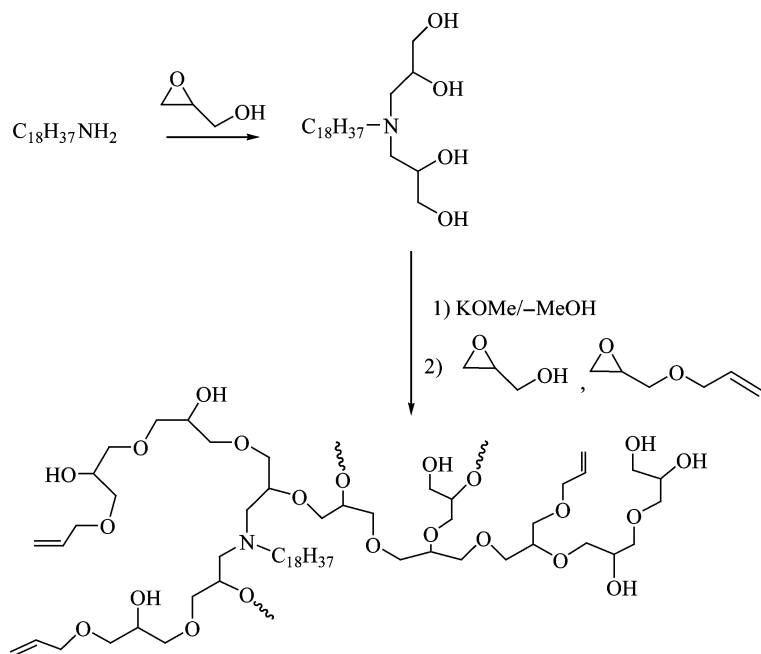


Fig. 4 Synthesis of the initiator bis(2,3-dihydroxypropyl) octadecylamine and base-catalyzed random copolymerization of glycidol and AGE^[23]

体,可以得到超支化的嵌段共聚物。

如果 HPG 部分端羟基(约 25%)与 KH 反应,得到超支化的大分子引发剂,可以进一步引发环氧丙烷开环聚合^[24],在超支化的 HPG 表面接枝聚环氧丙烷链段(HPG-*g*-PPO),具体合成过程见图 5(a)。与接枝之前的 HPG 相比,HPG-*g*-PPO 共聚物的表面羟基官能团数目并没有变化。HPG 是一种强极性聚合物分子,只能溶于极性很强的有机溶剂中,通过接枝 PPO 后,虽然羟基数目没有发生变化,但聚合物却几乎可以溶解在除了脂肪烃以外的所有有机溶剂中,可见其溶解性得到很好的改善。同时,HPG 接枝 PPO 后,玻璃化转变温度(T_g)明显降低,当接枝 PPO 链段长度达到 5 个环氧丙烷单元时,HPG-*g*-PPO 的 T_g 已经很接近 PPO 的 T_g 。

Frey 等^[24]分别使用 HPG 和 HPG-*g*-PPO 的钾盐来引发环氧乙烷(EO)开环聚合,见图 5(b)。

HPG 的钾盐溶解性不好,即使在极性溶剂,如 THF、DMSO 中,也容易发生聚集。HPG 与甲醇钾反应,表面羟基醇钾化很难超过 30%,并且只有在醇钾化不超过 5% 左右时,HPG 钾盐在 DMSO 溶剂中才能完全溶解。因此,由 HPG 钾盐引发 EO 聚合,并不能做到反应可控,聚合得到分子量很小,分子量分布较宽。但是,如果 HPG 表面接枝上聚环氧丙烷后,其钾盐在 DMSO 中溶解性

得到很大改善,醇钾化达到 25% 时在 DMSO 中仍具有很好的溶解性。因此在引发 EO 开环聚合时,可以得到分子量较大,分布($M_w/M_n < 1.5$)可控的嵌段聚合物。

2.3 超支化 PEHO、PMHO、PBHO 的合成

聚 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(PEHO)是一类新型的超支化聚醚,本课题组在 PEHO 的阳离子开环聚合及含 PEHO 的嵌段共聚物的合成及自组装方面做过大量工作^[25~27]。2004 年, Morita 等^[28,29]通过氧负离子聚合方法,用叔丁醇钾和甲醇钾引发单体 3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷(MHO)、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(EHO)、3,3-二羟甲基氧杂环丁烷(BHO)聚合,得到超支化的 PMHO、PEHO 及其 PBHO,其氧负离子聚合反应过程见图 6。他们在反应体系中加入冠醚(18-冠-6),利用 18-冠-6 与钾离子很好的络合作用,使聚合反应在均相体系中进行,有效提高了分子量。温度是影响 EHO 氧负离子聚合的一个很重要因素。Morita 等发现,120℃ 时,NMP 溶剂中 EHO 不会发生聚合;随温度升高,分子量和转化率逐渐升高,当温度达到 180℃ 时,EHO 转化率可以达到 85%, M_n 可达到 3120。但是,高温条件下,环氧类单体本身就有可能开环自聚合,因此,180℃ 下,EHO 有可能会部分发生热聚合,Morita 对此没有进一步的研究。另外研究表明引发剂会对 PEHO

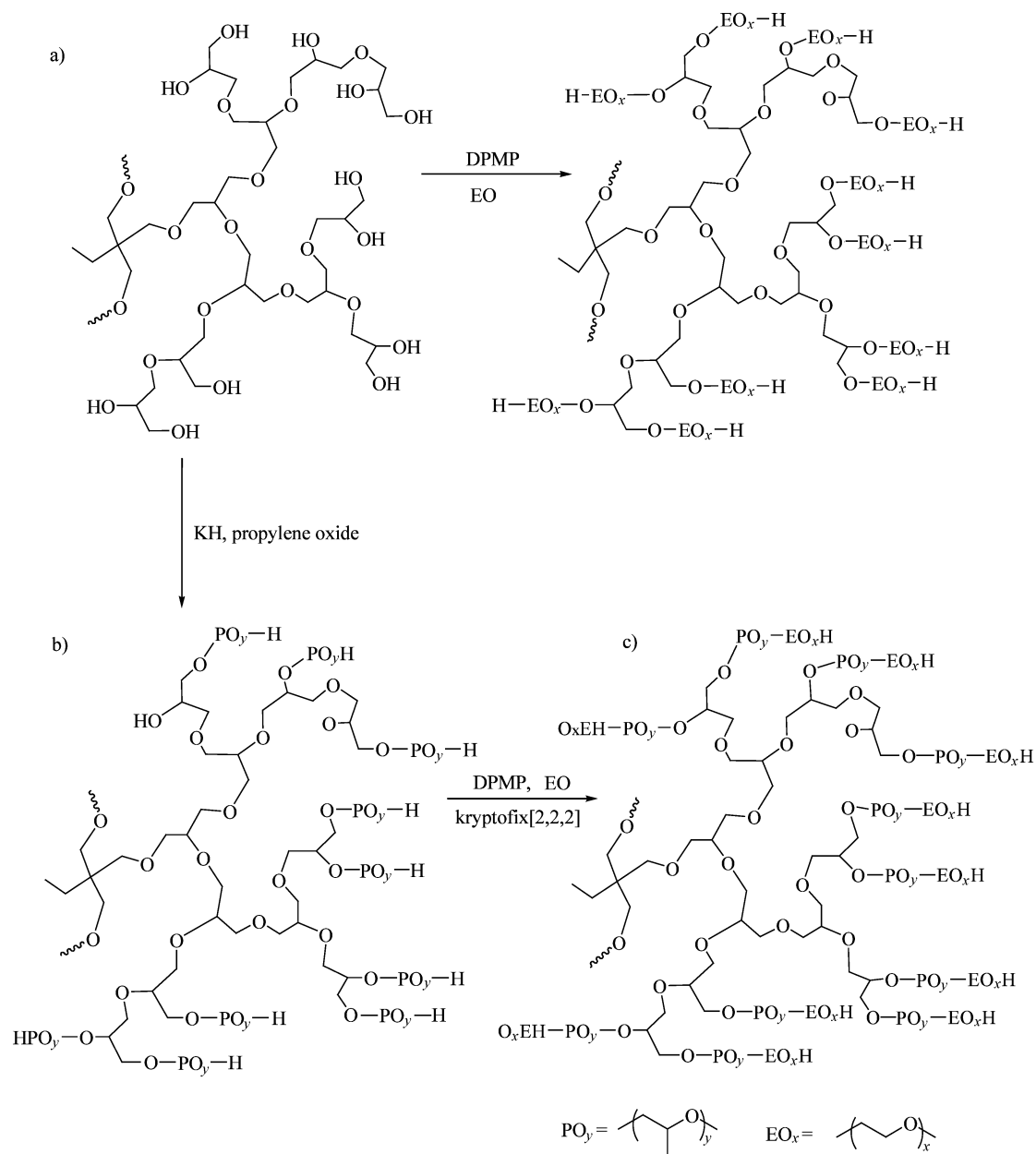


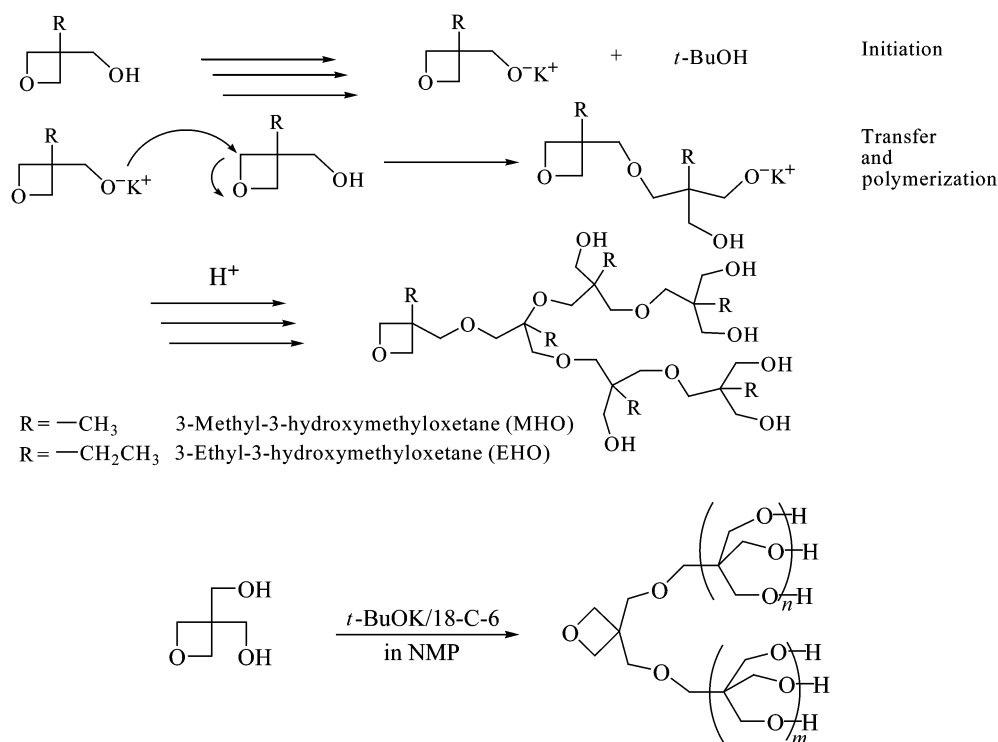
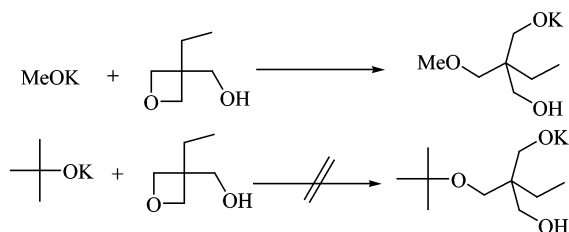
Fig. 5 Synthesis of poly (glycerol-*b*-ethylene oxide) and poly (glycerol-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide) starting from a polyglycerol (a) or poly (glycerol-*b*-propylene oxide) (b) , respectively^[24]

的聚合产生很大影响. 用叔丁醇钾引发 EHO 聚合时, 随引发剂浓度增加, 聚合物的分子量和转化率是增大的, 但使用甲醇钾时, 结果相反. 这是由于叔丁醇钾的空间位阻较大, 聚合时, 叔丁醇钾并不能引发聚合, 而是先与 EHO 单体形成 $\text{EHO}^- \text{K}^+$ 引发剂, 再引发 EHO 单体聚合; 而甲醇钾却可以直接引发单体聚合, 得到 PEHO. 具体反应过程见图 7 所示.

2.4 其他环氧单体的氧负离子聚合

2006 年, 本课题组由商品化的单体 1, 2, 7, 8-二环氧辛烷 (DEO)、1, 4-丁二醇缩水甘油醚

(BDE)、聚丙二醇二缩水甘油醚 (PPG-DGE), 分别和多元醇通过氧负离子聚合, 制备了一系列的温度响应性超支化聚合物^[30~32]. 图 8 是 BDE 与三元醇的氧负离子聚合反应机理图^[30], 使用的三元醇包括三羟甲基丙烷 (TMP) 和三羟甲基乙烷 (TME). 在聚合反应过程中, 首先三元醇 **1** 与 KH 反应, 形成醇钾 **1***. 醇钾盐引发 BDE 的环氧开环生成 **2***, **2*** 的仲醇钾可以通过质子转移形成更稳定的伯醇钾 **2.2** 和 **2*** 可以进一步引发环氧单体的聚合, 最后得到端羟基的超支化聚醚 **3**.

Fig. 6 Anionic ring-opening polymerization of EHO, MHO, and BHO^[28,29]Fig. 7 Anionic ring-opening polymerization of EHO initiated by MeOK and *t*-BuOK respectively^[28]

BDE 与三元醇的聚合反应以 DMSO 作溶剂, 聚合温度控制在 40℃, 聚合反应为均相反应, 随时间增加, 聚合体系的黏度逐渐增加. 一般的 A₂ 和 B₃ 型单体的缩聚反应易产生凝胶, 但在我们的聚合过程中, 并没有凝胶发生. 通过改变 TMP 和 TME 的配比, 以及 BDE 和 TME 的投料比, 制备了一系列的超支化聚合醚. 发现这一类超支化聚合物都具有温敏特性, 而且其最低临界溶解温度 (LCST) 可以通过改变单体和多元醇的配比, 不同多元醇的投料比和超支化聚合物的分子量加以调节, 可以控制在 6.5 ~ 77.4℃ 之间.

3 甲基丙烯酸羟酯的氧负离子聚合

3.1 可用于氧负离子聚合的甲基丙烯酸羟酯类单体

自缩合乙烯基聚合 (SCVP) 是合成超支化聚合物的经典方法. 2005 年, 本课题组^[33,34] 首次采用氧负离子来引发特殊丙烯酸羟酯单体的 SCVP, 制备了一系列超支化共聚物. 所使用的商品化乙烯基单体包括甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEG-MA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA). 如图 9 所示, 从结构上看, 这 4 种单体的 β 酯位上均连有一个供电子基团 (氧原子), 因此符合氧负离子聚合条件.

3.2 甲基丙烯酸羟酯类单体的氧负离子聚合

以 HPMA 为单体的氧负离子聚合反应过程如图 10 所示^[33]. 在 THF 中, KH 与单体 HEMA、HPMA、PEG-MA 中的羟基反应, 形成醇钾引发剂, 醇钾进一步引发单体双键的聚合, 原位形成 AB₂ 型中间体, 从而通过 SCVP 的机理制备超支化聚合物.

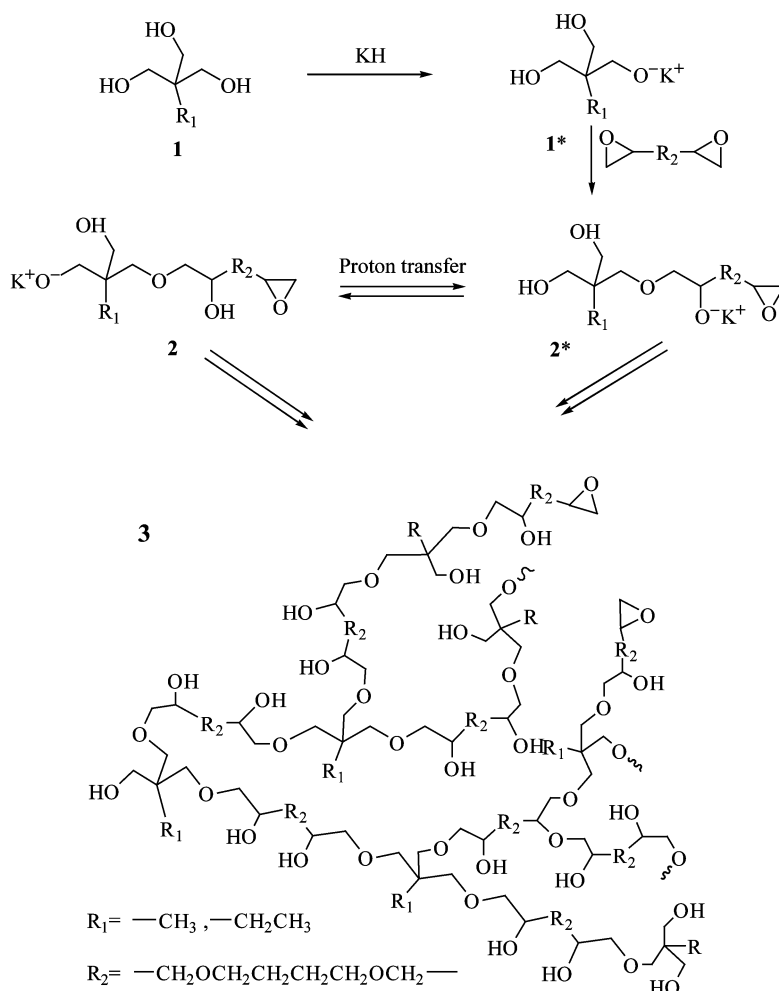


Fig. 8 Schematic representation of proton-transfer polymerization of 1,4-butanediol diglycidyl ether and triol^[30]

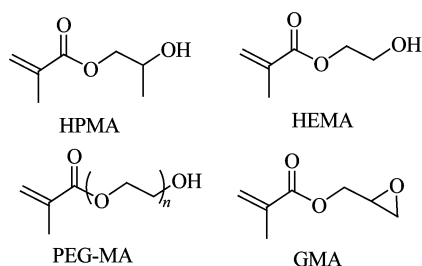
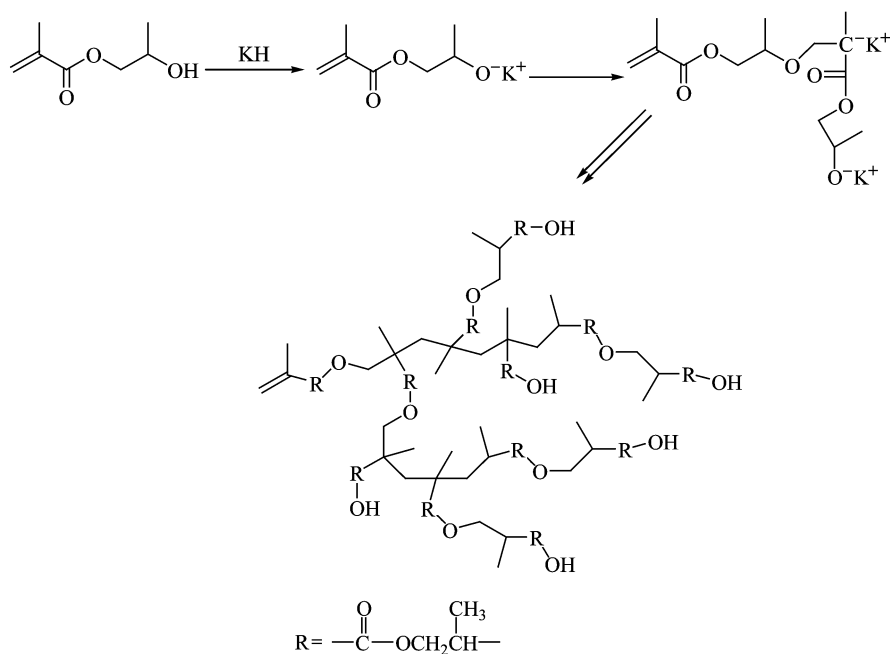
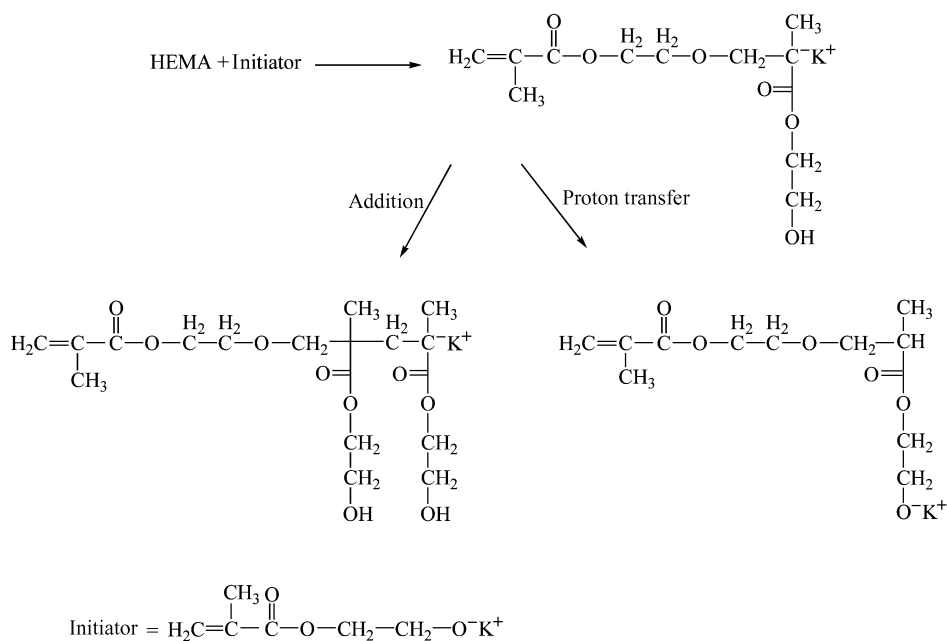


Fig. 9 Methacrylate monomers with hydroxyl group (HPMA, HEMA, PEG-MA) and glycidyl group (GMA) for oxyanionic polymerization

研究发现,聚合物分子量较小,延长反应时间并不能使聚合物的分子量增加,反而会导致生成聚合物凝胶.产物的分子量较小是由于反应生成的中间产物中含有钾离子,不溶于 THF 并以沉淀析出,影响反应的继续进行.为了提高产物的分子量,我们在聚合体系中加入与 KH 等摩尔当量的

18-冠-6. 18-冠-6 与钾离子的络合作用,增加了聚合物在有机溶剂中的溶解性,可以有效提高聚合物的分子量.另外,冠醚与钾离子的络合作用可以增加负离子的亲核性,也有利于聚合反应的进行.

另外我们还发现 PHEMA 的分子结构受引发剂用量的影响.当引发剂与单体的摩尔比小于 1 时,将发生质子转移过程^[34].作为增长中心的碳负离子有两种反应的可能性,一种是双键的加成,而另外一种是通过质子转移形成氧负离子活性中心.在质子转移过程中,碳负离子将失去它的活性,新形成一个氧负离子反应,质子转移过程机理图见图 11.由于氧负离子比碳负离子更加稳定,在羟基存在时,质子转移过程会比加成反应更容易进行.聚合过程中的质子转移会导致聚合物中醚键含量增加,羟基含量减少.由于质子转移,聚合物的羟基的含量随着 KH 用量的减少而降低.

Fig. 10 Anionic ring-opening polymerization of HPMA^[33]Fig. 11 Schematic representation of proton-transfer process^[34]

超支化聚合物的支化度表征是一个国际难题,我们课题组最近提出了一种用二维核磁,结合片段划分的方法来表征超支化聚合物的支化度,并发现其具有普适性. 以 HEMA 的氧负离子聚合为例来说明支化度的表征. PHEMA 的分子结构式见图 12,它包含 8 种片段结构——4 种线性单元

(L1 ~ L4)、2 种支化单元(B1、B2)、2 种末端单元(T1、T2),见图 13. 如果用一维核磁,无论氢谱还是碳谱,都难以有效区分这 8 种片段结构,为此我们采用异核单量子相干谱(¹³C, ¹H-HSQC)对聚合物的结构进行进一步的归属.

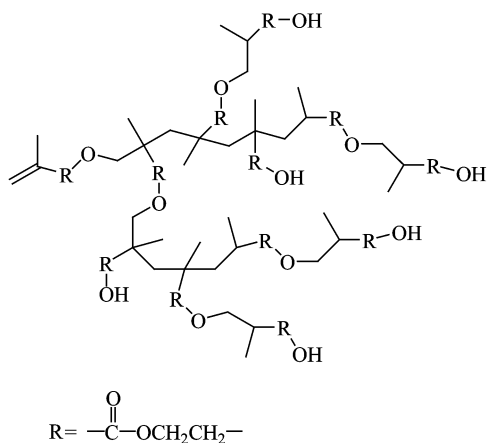


Fig. 12 Schematic structure of hyperbranched PHEMA

^{13}C , ^1H -HSQC 谱可以得到直接键连着的碳

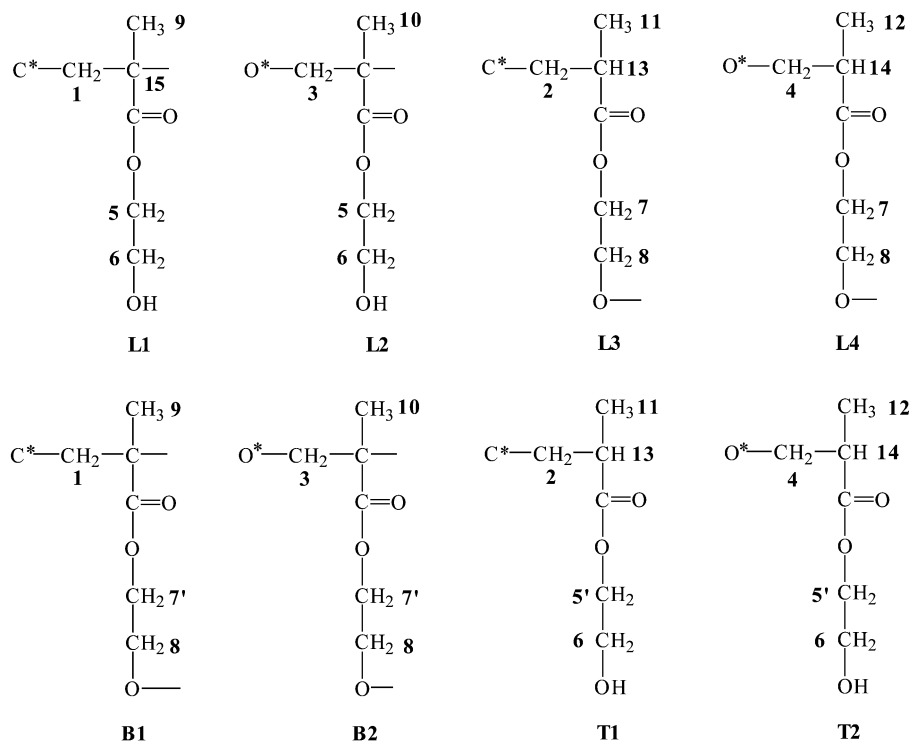


Fig. 13 Structure units of hyperbranched PHEMA

$$DB = \frac{\sum D + \sum T}{\sum D + \sum T + \sum L}$$

式中 D 、 L 、 T 分别表示超支化聚合物分子中的支化、线性、末端结构单元所占的摩尔百分比,可通过相应峰的积分面积求得,进而得到支化度。

对于 PHEMA 聚合物而言,

与氢之间的偶合关系,从 1 个已知的 ^1H 信号,通过它的交叉峰就可以找到与之相连的 ^{13}C 信号。反之,从 1 个已知的 ^{13}C 信号,通过它的交叉峰就可以找到与之相连的 ^1H 信号。图 14 为样品 PHEMA 的 ^{13}C , ^1H -HSQC 谱图, F1 方向的投影为碳谱, F2 方向的投影为氢谱。矩形的二维谱中间的峰为相关峰。它反映了直接相连的碳原子和氢原子的关联。季碳原子则无相关峰。

借助于一维核磁谱图和 ^{13}C , ^1H -HSQC 谱图,我们对聚合物的二维核磁进行准确归属,从而可以得到这 8 个片段结构的数量(积分面积),然后通过 Hawark 等^[36]提出的超支化聚合物的支化度计算公式计算支化度。

$$DB = \frac{(D1 + D2) + (T1 + T2)}{(D1 + D2) + (T1 + T2) + (L1 + L2 + L3 + L4)}$$

利用自缩合乙烯基氧负离子共聚方法,通过向反应体系中连续加入 HEMA 和甲基丙烯酸-2-(N,N -二甲氨基)乙酯(DMA)这两种单体,合成了一系列新型的超支化嵌段共聚物^[37],见图 15 所示。

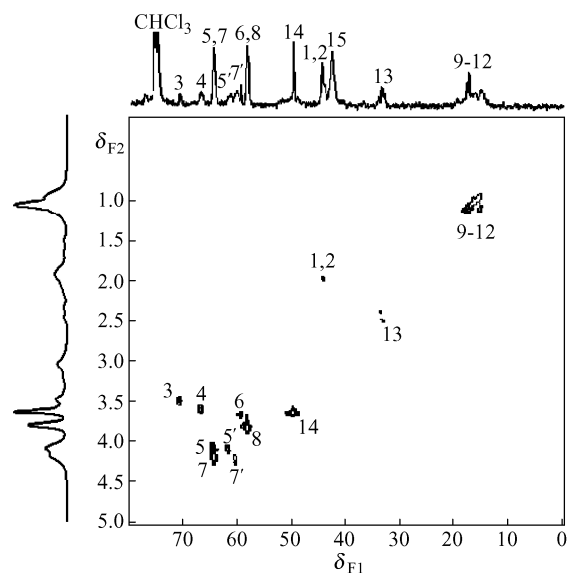


Fig. 14 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC spectrum of hyperbranched PHEMA^[35]

3.3 甲基丙烯酸缩水甘油酯的氧负离子聚合

GMA 是一种双官能单体,它同时具有乙烯基双键和环氧基团. GMA 单体的 β 酯位上连有一个供电子基团(氧原子),符合 Nagasaki 提出的氧负离子聚合条件,同时,环氧类单体也可以进行氧负离子聚合. 因此, GMA 的乙烯基双键和环氧基团都可以通过氧负离子引发聚合. 2005 年,本课题组^[35, 38]实现了 GMA 与二元醇的氧负离子聚合,反应的机理见图 16. 反应时,首先将二元醇 **1** 与 KH 反应,形成醇钾盐 **2**,由醇钾盐 **2** 引发 GMA 聚合. 由于 GMA 含有 1 个乙烯基双键和 1 个环氧基团,因此醇钾盐 **2** 既可以引发双键加成生成 **3**,又可以引发环氧开环生成 **4**.

通过 NMR 方法考察 80℃ 下 GMA 与二元醇的聚合反应,可以发现环氧基团与醇钾引发剂的

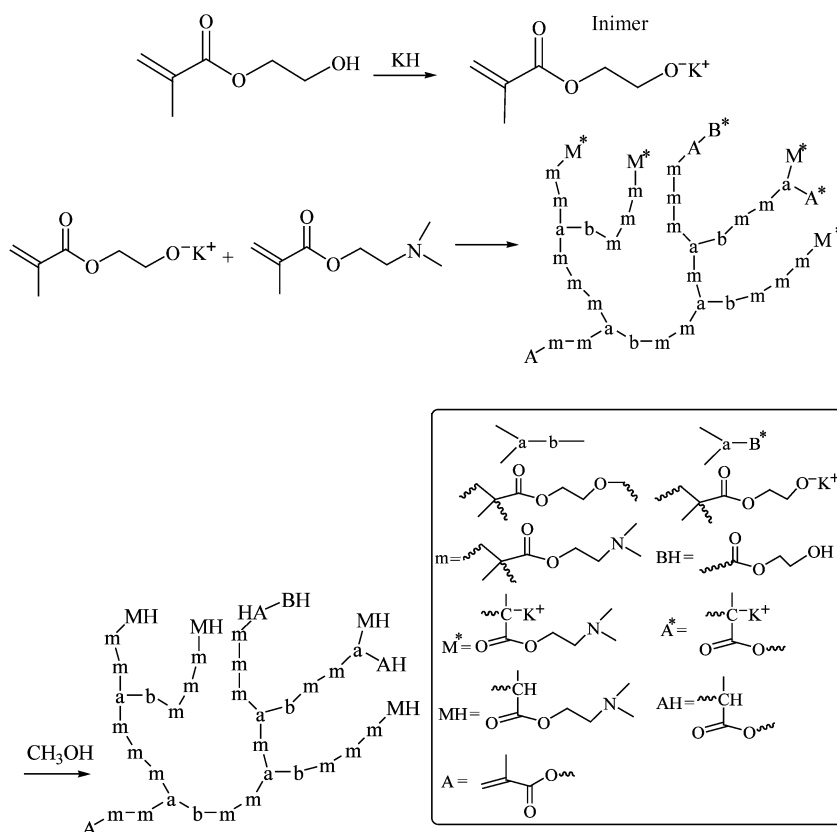


Fig. 15 The synthesis process of the branched HEMA-DMA copolymer

反应速度比双键与引发剂的反应快,生成的中间产物以 **4** 为主. **3**、**4** 分别含有碳负离子(C^-K^+)和仲醇钾($\text{R}_2\text{CHO}^-\text{K}^+$),可以发生质子转移生成更为稳定的 **3*** 和 **4***. **3**、**4**、**3***、**4*** 都含有一个可

聚合的官能团(乙烯基或环氧基团)和一个负离子活性中心. 进一步引发单体聚合就可以得到端羟基的超支化聚合物 **5**.

REFERENCES

- 1 Szwarc M, Levey M, Milkovich R. *J Am Chem Soc*, 1956, 78(11): 2656 ~ 2660
- 2 Zhang Hongmin(张洪敏), Hou Yuanxue(侯元雪). *Living Polymerization(活性聚合)*. Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 1998. 103 ~ 104
- 3 Chen Fei(陈绯), Ying Shengkang(应胜康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1991, (6): 672 ~ 677
- 4 Cao Junkui(曹俊奎), Shen Jiacong(沈家骢). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1990, (5): 613 ~ 617
- 5 Lü Yingying(吕英莹), Chen Shangtao(陈商涛), Hu Youliang(胡友良), Chung T C(Mike). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (6): 437 ~ 441
- 6 Iijima M, Nagasaki Y, Kato M, Kataoka K. *Polymer*, 1997, 38(5): 1197 ~ 1202
- 7 Nagasaki Y, Sato Y, Kato M. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18(9): 827 ~ 835
- 8 Bñez M V, Robinson K L, Büttin V, Armes S P. *Polymer*, 2001, 42(1): 29 ~ 37
- 9 Liu Qiongqiong(刘琼琼), Ni Peihong(倪沛红). *Chemistry Online(化学通报)*, 2003, 66: 1 ~ 6
- 10 Lascelles S F, Malet F, Mayada R, Billingham N C, Armes S P. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2462 ~ 2471
- 11 Vamvakaki M, Billingham N C, Armes S P. *Macromolecules* 1999, 32(6): 2088 ~ 2090
- 12 Mao J, Ni P H, Mai Y Y, Yan D Y. *Langmuir*, 2007, 23(9): 5127 ~ 5134
- 13 Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mülhaupt R. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4240 ~ 4246
- 14 Sunder A, Mülhaupt R, Haag R, Frey H. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 235 ~ 239
- 15 Mai S M, Booth C, Kelarakis A, Havredaki V, Ryan A J. *Langmuir*, 2000, 16(4): 1681 ~ 1688
- 16 Stolarzewicz A, Neugebauer D, Grobelny J. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17(11): 787 ~ 793
- 17 Kubisa P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(4): 457 ~ 468
- 18 Chaibundit C, Sumanatrakool P, Chinchewa S, Kanatharana P, Tattershall C E, Booth C, Yuan X F. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 283: 544 ~ 554
- 19 Yang Y W, Yang Z, Zhou Z K, Attwood D, Booth C. *Macromolecules*, 1996, 29(2): 670 ~ 680
- 20 Mistry D, Annable T, Yuan X F, Booth C, *Langmuir*, 2006, 22(7): 2986 ~ 2992
- 21 Zhou L, Gao C, Xu W J. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210(12): 1011 ~ 1018
- 22 Zhou L, Gao C, Xu W J, Wang X, Xu Y H. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1865 ~ 1874
- 23 Sunder A, Tuirk H, Haag R, Frey H. *Macromolecules*, 2000, 33(21): 7682 ~ 7692
- 24 Knischka R, Lutz P J, Sunder A, Mülhaupt R, Frey H. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 315 ~ 320
- 25 Xu Y Y, Gao C, Kong H, Yan D Y, Luo P, Li W W, Mai Y Y. *Macromolecules*, 2004, 37(17): 6264 ~ 6267
- 26 Mai Y Y, Zhou Y F, Yan D Y. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8679 ~ 8686
- 27 Mai Y Y, Zhou Y F, Yan D Y, Lu H W. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9667 ~ 9669
- 28 Morita A, Kudo H, Nishikubo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(15): 3739 ~ 3750
- 29 Kudo H, Nishikubo T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(5): 709 ~ 726
- 30 Jia Z F, Chen H, Zhu X Y, Yan D Y. *J. Am. Chem. Soc*, 2006, 128(25): 8144 ~ 8145
- 31 Chen H, Jia Z F, Yan D Y, Zhu X Y. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(15): 1637 ~ 1645
- 32 Chen Hao(陈皞), Jia Zhifeng(贾志峰), Yan Deyue(颜德岳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (1): 1097 ~ 1101
- 33 Jia Zhifeng(贾志峰), Chen Hao(陈皞), Yan Deyue(颜德岳). *Journal of the Chinese Chemical Society(化学学报)*, 2005, 63: 1861 ~ 1865
- 34 Jia Z F, Yan D Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(16): 3502 ~ 3509
- 35 Jia Zhifeng(贾志峰). *Preparation and Functionalization of Hyperbranched Polymer(超支化聚合物的制备及功能化研究)*. Doctoral Dissertation of Shanghai JiaoTong University(上海交通大学博士学位论文), 2005
- 36 Hawker C J, Lee R, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(12): 4583 ~ 4588
- 37 Jia Z F, Huang W, Yan D Y. *e-Polymers*, 2005, No. 017
- 38 Jia Z F, Li G L, Zhu Q, Yan D Y, Zhu X Y, Chen H, Wu J L, Tu C L, Sun J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 7593 ~ 7600

APPLICATION OF OXYANION-INITIATED POLYMERIZATION IN SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED POLYMERS

DU Juan, ZHOU Yongfeng, YAN Deyue

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*)

Abstract Oxyanion-initiated polymerization has been greatly developed in recent years. The monomers have been expanded from methacrylate monomers with a β -positioned donor group in the ester moiety to oxetane monomers and methacrylate monomers with hydroxyl group, and some novel hyperbranched polymers are obtained. The new progress of oxyanion-initiated polymerization, and its mechanisms and applications in the synthesis of hyperbranched polymers are summarized in detail.

Keywords Oxyanion-initiated polymerization, Hyperbranched polymer, Oxetane monomer, Methacrylate monomer