

· 专 论 ·

新型引发转移终止剂引发烯类单体 活性自由基聚合及共聚合*

钦曙辉 丘坤元**

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 引发转移终止剂(Iniferter)是最早实现活性自由基聚合的方法,尽管它对聚合过程控制得不是很好,但是可聚合单体多,能方便地制备接枝和嵌段共聚物.因此,近20年来,它一直是高分子合成化学领域的一个研究热点,许多新颖结构的引发转移终止剂被合成并用于制备端基功能化聚合物、遥爪聚合物、大分子单体以及接枝和嵌段聚合物等.本文扼要综述了引发转移终止剂的发展,着重综述了我们研究组在C—C键型高活性热引发转移终止剂、新的光引发转移终止剂、可聚合光引发转移终止剂、新型多功能引发转移终止剂和大分子光引发转移终止剂5个方面的研究进展.

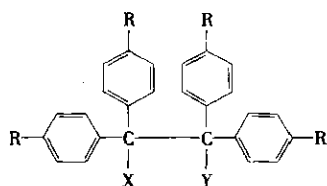
关键词 引发转移终止剂,可聚合型引发转移终止剂,多功能引发转移终止剂,活性自由基聚合,嵌段与接枝共聚合,进展

自由基聚合是大规模生产各种乙烯类聚合物的有效方法.在工业生产中,约70%以上的乙烯类聚合物都是通过自由基聚合来实现的.其优点为:对多种乙烯基单体尤其是对带有极性和非保护功能基团的单体具有很高的聚合和共聚合活性,聚合条件缓和、聚合体系中可存在少量杂质、甚至可以以水为反应介质等等.但是传统的自由基聚合仍存在一些尚未解决的问题.其中之一就是对聚合过程的控制,即在聚合过程中对引发、增长、终止和链转移等步骤的控制,因为这些反应步骤进行的方式和速度将决定所得聚合物的一级结构.而聚合物的分子量、分子量分布、序列分布、链的端基、支链甚至立构等一级结构将直接影响聚合物更高级结构的构筑,影响聚合物的物理性能和其它的各种功能.采用活性自由基聚合可以解决对聚合物一级结构的控制.

近20年来,活性自由基聚合一直是高分子合成化学领域的一个研究热点.到目前为止,已发展了多种基于增长链自由基与钝化休眠种之间可逆平衡的活性自由基聚合体系.其中比较成熟的方法主要有引发转移终止剂(Iniferter)法^[1],稳定自由基(SFRP)法^[2],可逆加成断链链转移(RAFT)法^[3]和原子转移自由基聚合(ATRP)法^[4-6].这几

种活性自由基聚合方法各有千秋,其中引发转移终止剂法是最早实现活性自由基聚合的技术,于1982年由日本大阪市立大学的Otsu提出.尽管与其它活性自由基聚合方法相比,引发转移终止剂法对聚合过程控制的不是很好,所得聚合物的分子量与理论值偏差较大,分子量分布较宽,但其一个显著的优点是可聚合单体多,能方便地制备接枝和嵌段共聚物.因此,近20年来,它一直是高分子合成化学领域的一个研究热点,许多新颖结构的引发转移终止剂被合成并用于制备端基功能化聚合物、遥爪聚合物、大分子单体、以及接枝和嵌段聚合物等^[7-9].

引发转移终止剂是指在自由基聚合过程中同时起到引发、转移和终止作用的一类化合物^[1],一般可分为热分解和光分解两种类型.文献中对热引发转移终止剂研究的报道比较少,除了三苯甲基偶氮苯(APT)^[10]和四乙基秋兰姆(TD)^[11]分别为偶氮键和S—S键外,其余的均是C—C键的对称的六取代乙烷类化合物.其中,又以1,2-二取代的四苯基乙烷衍生物居多,其通式如结构式1所示,包括四苯基丁二腈(TPSN),四(对-甲氧基)苯基丁二腈(TMPSN),五苯基乙烷(PPE),1,1,2,2-四苯基-1,2-二苯氧基乙烷(TPPE)和1,1,2,2-四



$R = H, X = Y = CN, OC_6H_5, OSi(CH_3)_3$

$R = OCH_3, X = Y = CN$

$R = H, X = H, Y = C_6H_5$

Scheme 1

苯基-1,2-二(三甲基硅氧基)乙烷(TPSE)等^[12-15]。

研究发现,这些对称的碳-碳键热引发转移终止剂引发极性单体 MMA 的聚合为活性聚合,并且引发剂的活性顺序为 PPE > TMPSN > TPSN。所得的 PMMA 可以作为大分子引发剂引发第二单体苯乙烯聚合,制备 PMMA-*b*-PS 共聚物,但嵌段效率比较低^[12]。然而对于引发非极性单体 St 的聚合来说,它们的作用与传统自由基聚合引发剂类似,没有活性聚合的特征^[16, 17]。Braun 认为,当 1,2-二取代的四苯基乙烷衍生物引发苯乙烯聚合时,得到的聚合物 ω -端为五取代的 C—C 键,键能比较高,受热时不能再分解,为死端聚合;而在引发 MMA 聚合时,得到的聚合物 ω -端为六取代的 C—C 键,键能较低,受热时仍能可逆分解,实现活性自由基聚合。

光引发转移终止剂主要是指含有二乙基二硫代氨基甲酰氧基(DC)基团的化合物。相对来讲,它的种类比较多,文献中报道的有 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC)、双(*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XDC)、*N*-乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BEDC)、双(*N*-乙基二硫代氨基甲酸)对苯二甲酯(XEDC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基丁酸乙酯(MMADC)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基丙酸乙酯(MADC)和 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸(4-乙烯基)苄酯(VBDC)等。这些光引发转移终止剂多用来引发乙烯类单体活性聚合来制备端基功能化聚合物及嵌段、接枝共聚物^[7-10]。光引发转移终止剂的一个显著的优点是可聚合单体多,尤其是能实现乙酸乙烯酯和异戊二烯等单体的活性聚合,这是采用目前其它活性自由基聚合方法不能或难以实现的。

如上所述,文献中报道的热引发转移终止剂种类少,活性低;光引发转移终止剂虽然种类多,但在结构上没有突破,只是改变与 DC 基团相连的基团的结构,以考察它们的引发单体聚合行为。我们课题组在引发转移终止剂领域做了较深入的研究工作,合成了高活性的热引发转移终止剂,设

计并合成了新型的光引发转移终止剂、可聚合型光引发转移终止剂以及多功能引发转移终止剂,考察了它们引发乙烯基单体活性聚合行为,并制备了相应的共聚物。本文简要阐述了这些工作。

1 C—C 键型高活性热引发转移终止剂

由于文献中报道的热引发转移终止剂种类少,活性低,只能在较高的温度($> 80^\circ\text{C}$)下实现极性单体 MMA 的活性聚合,对非极性单体 St 的聚合是传统的自由基聚合,无活性聚合特征^[12-17]。因此,设计、合成新颖结构的高活性热引发转移终止剂,以期在较低温度下实现 MMA 的活性聚合,并扩大能进行活性聚合单体的范围,是一项有意义的工作。我们课题组与美国 Rohm & Haas 公司合作,在这一领域进行了一些探讨性工作,取得了一些有意义的结果。

研究了两种 C—C 键型热引发转移终止剂: 2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS)和 2,3-二氰基-2,3-二(对-甲基)丁二酸二乙酯(DCDTS)引发乙烯基单体的聚合。这两种化合物的合成在文献中曾有过报道^[18],并可以用作传统的自由基聚合引发剂引发 St 聚合^[19]。我们将其作为热引发转移终止剂使用,分别引发 MMA 和 St 的本体聚合。结果发现,它们的活性较高,以 DCDPS 为例,在 50°C 就可以实现 MMA 的活性聚合,得到高分子量、窄分子量分布的 PMMA^[20]。同样,在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 均能进行 MMA 的活性自由基聚合反应。所得的 PMMA 经 $^1\text{H-NMR}$ 分析证明,其端基为来自引发剂 DCDPS 的碎片,此聚合物可作为大分子引发转移终止剂进行扩链反应和嵌段共聚反应,得到相应的扩链产物和嵌段共聚物。此外,采用 DCDPS 首次在小分子热引发转移终止剂领域实现了非极性单体 St 的活性自由基聚合^[21]。图 1 是不同温度下所得聚合物的分子量与单体转化率之间的关系图,可见当聚合反应在 $70, 85$ 和 100°C 进行时,所得聚合物的数均分子量均随单体转化率的增加而线性增加(分子量分布在 1.50 左

右),表明 DCDPS 在 70、85 和 100℃ 时引发 St 本体聚合为活性自由基聚合过程.从图 1 也可以看到,聚合物的数均分子量与单体转化率的线性关系曲线不通过原点,存在着截距,且截距随着反应温度的增加而减小,这是由于反应初期增长链自由基与可逆终止自由基未达到动态平衡引起的.同时可以看到,反应温度越高,平衡建立的也越快.对于 MMA 的聚合也有类似的现象.同样,所得的 PSt 经 $^1\text{H-NMR}$ 分析证明,其端基为来自引发剂 DCDPS 的碎片,将其作为大分子引发转移终止剂进行了 St 的扩链反应和引发 MMA 聚合制备了 PSt-*b*-PMMA 共聚物^[21].

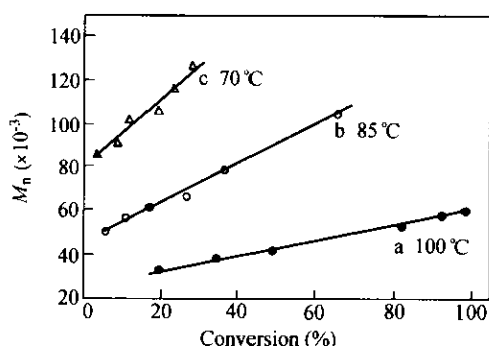


Fig. 1 Relations of M_n versus conversion for bulk polymerization of St with DCDPS

Conditions: $[\text{St}] = 8.7 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{DCDPS}] = 4.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

DCDPS 引发 MMA 和 St 活性聚合的机理与文献中报道的其它热引发转移终止剂引发单体聚合的机理类似.以 St 聚合为例,如反应式 2 所示,在引发阶段,DCDPS 均裂为两个相同的自由基 2,它既能引发 St 聚合,又能可逆地终止增长链自由基,形成 α -和 ω -端带有引发剂碎片的聚合物 3,3 中 ω -端带有五取代基团的 C—C 键在热作用下,仍能可逆分解为增长链自由基 4 和自由基 2.4 继续引发单体聚合,而 2 的活性相对较低,主要参与初级自由基终止形成休眠种 3,如此反复形成增长链自由基与休眠种之间的动态平衡,实现活性聚合.在聚合过程中可能发生的副反应是,自由基 2 可能会发生异构化反应在苯环上形成自由基,此自由基终止增长链自由基后生成死端聚合物 5,5 不能再可逆分解引发聚合反应,这在一定程度上是导致分子量分布较宽的原因.

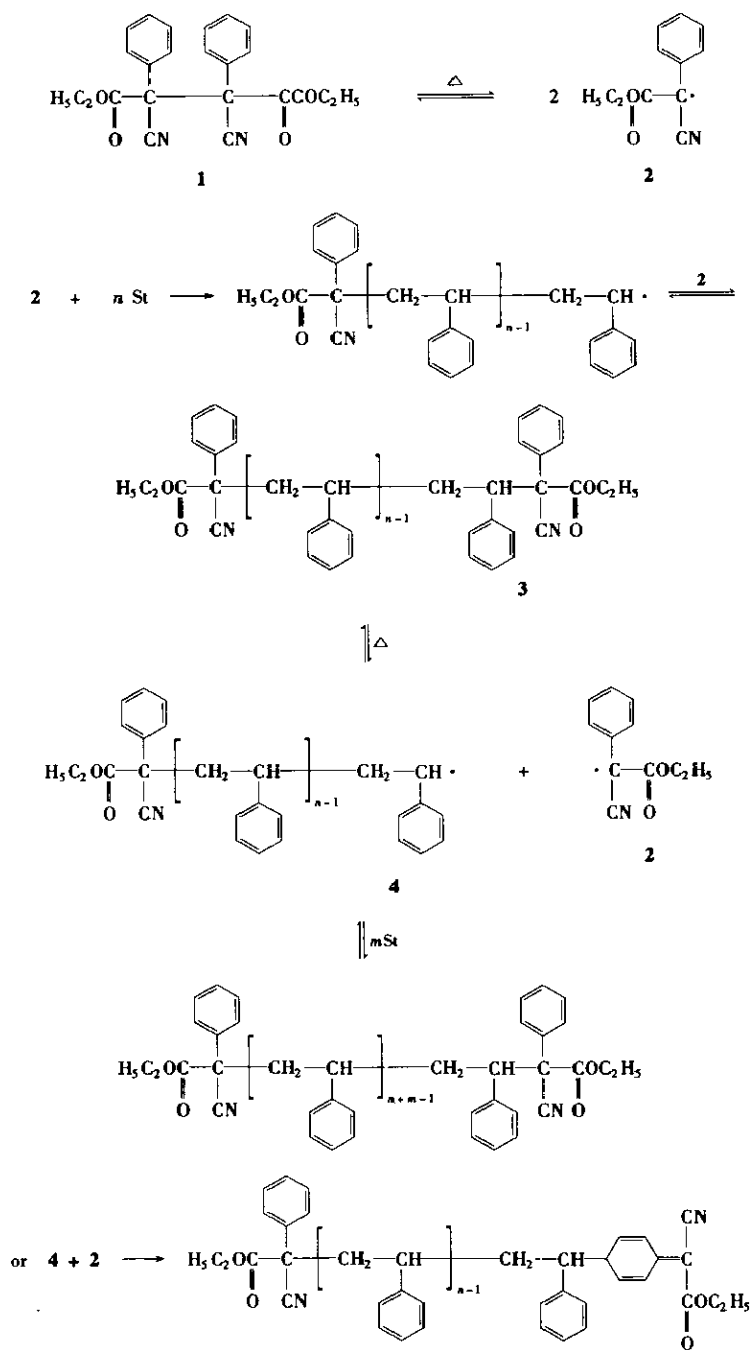
DCDTS 也可以实现 MMA 和 St 的聚合,本体聚合时具有活性聚合特征,并且 DCDTS 的引发活性要比 DCDPS 要大^[22, 23],二者的聚合机理是一致的.

与 Otsu 和 Braun 所报道的四苯基取代的乙烷衍生物类热引发转移终止剂相比较^[12-15],DCDPS 和 DCDTS 的活性较高,不但在较低温度下实现了 MMA 的活性聚合,而且首次在小分子热引发转移终止剂领域实现了 St 的活性聚合.其活性较高的原因主要是引发剂的结构发生了变化,体现在两个方面:首先是在结构上通过引入吸电子的氰基和酯基功能基团,破坏了其初级自由基因多苯环存在而产生的共轭带来的稳定性,增大其引发活性,易引发乙烯基单体聚合;同时,由于其吸电子作用,降低了所生成聚合物末端的六(或五)取代的 C—C 键上的电子云密度,从而降低了此化学键的强度,使之在受热时容易断裂,继而不但实现 MMA 的活性聚合,而且也容易地实现了 St 的活性聚合.其次,由于 DCDPS 和 DCDTS 结构上苯基取代基数目少,每个初级自由基上只有一个苯基,使得聚合过程中,生成死端聚合物 5 的几率减少(反应式 2),从而对聚合控制的比采用四苯基乙烷衍生物更好.DCDPS 和 DCDTS 能引发 St 活性聚合的另一原因体现在引发阶段,由于氰基和酯基功能基团的吸电子作用,使得产生的初级自由基呈微弱的正电性,而单体 St 的双键呈微弱的负电性,因此初级自由基更容易引发 St 进行活性聚合.

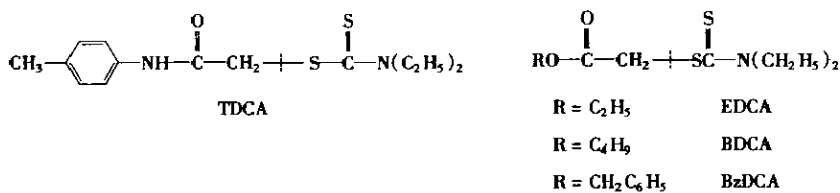
2 新的光引发转移终止剂

杨、丘、田等合成了几种含友 DC 基团的新的光引发转移终止剂^[24-26]:2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酰对甲苯胺(TDCA)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸乙酯和丁酯(EDCA 和 BDCA)以及 2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸苄酯(BzDCA),其结构如结构式 3 所示.研究发现,用这些新的光引发转移终止剂进行苯乙烯聚合时,所得聚合物分子量随反应时间和转化率而增加(见表 1),并且得到的 PSt 含有 DC 端基,可以进一步发生扩链反应和嵌段共聚合反应.说明聚合具有活性自由基聚合的特征,但分子量分布较宽.

这些引发转移终止剂光解产生的自由基,经 MNP 捕捉和 ESR 波谱研究,检测到与羰基相连的甲基碳中心的自由基和 DC 硫中心自由基.说明在聚合过程中,是按反应式 4 所示的机理进行的,这与 Otsu 报道的其它含有 DC 基团的光引发转移终止剂的聚合机理是相吻合的.



Scheme 2

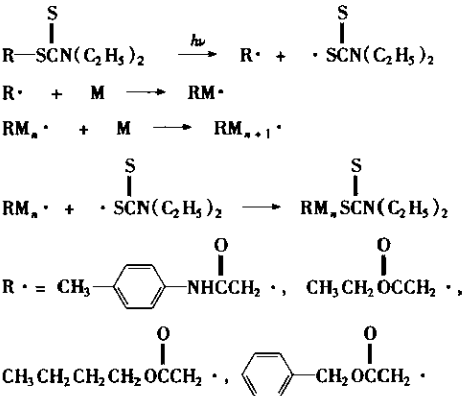


Scheme 3

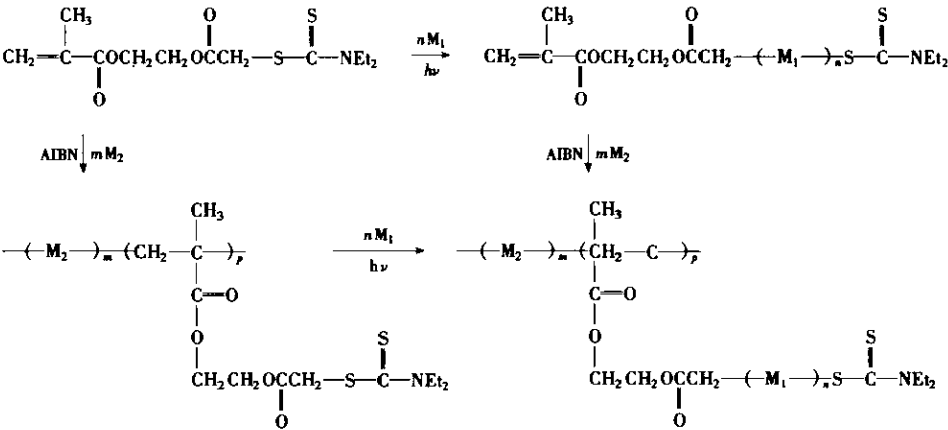
Table 1 Photopolymerization of St in bulk with new photoiniferter^[24, 25]

Photoiniferter	t (h)	M _n (10 ⁻³)	M _w /M _n	Number of end group Et ₂ NCSS
TDCA ^a	3	5.57	2.77	1.04
	6	5.81	2.78	1.05
	9	6.29	2.78	1.09
	12	7.66	2.72	0.95
	15	8.21	2.79	0.96
BDCA ^b	3	6.97	2.64	1.00
	6	7.02	2.68	1.02
	9	7.92	2.55	1.00
	12	8.96	2.71	1.00
	15	9.67	2.66	0.98
EDCA ^b	3	6.62	2.75	0.97
	6	7.24	2.68	0.99
	9	8.80	2.51	1.01
	12	9.42	2.68	1.00
	15	9.56	2.69	0.99

^aPolymerization at 30℃, [St] = 8.74 mol L⁻¹, [TDCAM] = 0.1 mol L⁻¹
^bPolymerization at 30℃, [St] = 8.74 mol L⁻¹, [BDCA] = [EDCA] = 0.05 mol L⁻¹



Scheme 4



Scheme 5

MAEDCA 可与 MMA 以任意比混合进行共聚合,所得无规共聚物侧链含有 DC 基团.研究发现,采用此无规共聚物作为大分子引发剂引发 St

3 可聚合光引发转移终止剂

可聚合光引发转移终止剂是一具有 DC 基团和能自由基聚合的双键化合物.有关这类体系鲜有报道.Otsu^[27]曾报道 N,N-二乙基二硫代氨基甲酸对乙烯基苄酯(VBDC)既能与第二单体共聚合,而后光照下进行接枝共聚合,也可先进行光引发其他单体聚合,而后再与乙烯类单体共聚合.我们设计、合成了两类新的分别含有甲基丙烯酸酯型和烯丙酯型可聚合双键的光引发转移终止剂:2-N,N-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸 β-甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)和 2-N,N-二乙基二硫代氨基甲酰氧基乙酸烯丙酯(ADCA)^[28-30].以此引发 MMA 和 St 聚合,产物为相应的大分子单体.所得大单体与第二单体共聚能合成梳状接枝共聚物.也可进行可聚合光引发转移终止剂与 MMA 的共聚,而后利用侧链上的 DC 基团光引发接枝聚合.以 MAEDCA 为例,上述过程如反应式 5 所示^[31].

研究发现,MAEDCA 引发 MMA 和 St 聚合为一活性自由基聚合过程,尽管在高转化率时所产生的大分子单体会参与共聚,仍可通过调节单体和引发剂的配比以及控制聚合反应转化率,制备一系列结构明确、分子量可控的大分子单体^[32, 33].当大分子单体与第二单体共聚制备接枝共聚物时,所用大分子单体的分子量和浓度对聚合过程有一定的影响^[31, 34].ADCA 引发 MMA 和 St 聚合,均为活性自由基聚合过程,产物为结构明确的大分子单体.

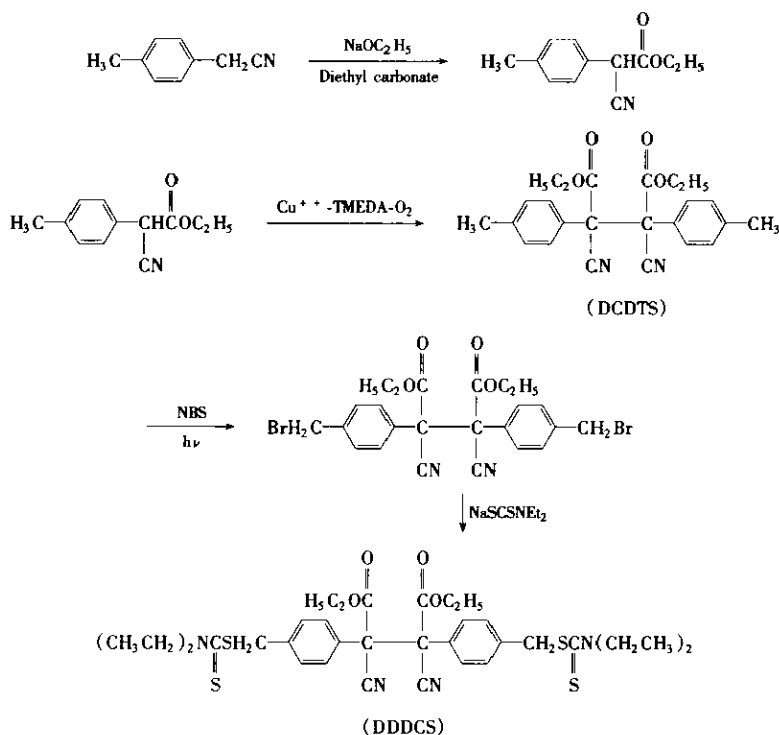
聚合,也是一活性聚合过程^[31].这样可以通过控制 St 的转化率来控制接枝链的长度,同时,接枝点的位置也是固定的.这是制备接枝共聚物的一

个比较方便的方法。

4 新型多功能引发转移终止剂

热引发转移终止剂和光引发转移终止剂能分别引发不同的单体进行活性自由基聚合,并且具有各自的优点.我们将六取代乙烷型 C—C 键和

DC 基团设计到一个分子中,合成出一种新的化合物(反应式 6),2,3-二氰基-2,3-二(对-二乙基二硫代氨基甲酰氧基甲基)苯基丁二酸二乙酯(DDDCS),它集中了光引发转移终止剂和热引发转移终止剂的优点,是一种多功能的引发转移终止剂^[35].



TMEDA: *N, N, N', N'*-Tetramethylethylenediamine

Scheme 6

DDDCS 能分别在加热和紫外光照的情况下,引发单体聚合.图 2 和图 3 是 DDDCS 分别在无紫外光照射下加热和室温下经紫外光照射下引发 St 聚合的结果,在两种情况下,所得聚合物的数均分子量均随单体转化率的增加而线性增加,具有活

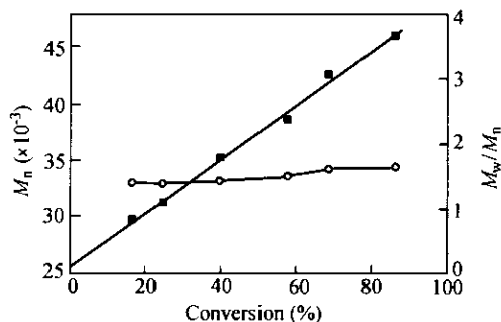


Fig. 2 Relations of M_n (■) and M_w/M_n (○) versus conversion for polymerization of St with DDDCS at 85°C

Conditions: $[St] = 8.7 \text{ mol L}^{-1}$, $[DDDCS] = 1.74 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

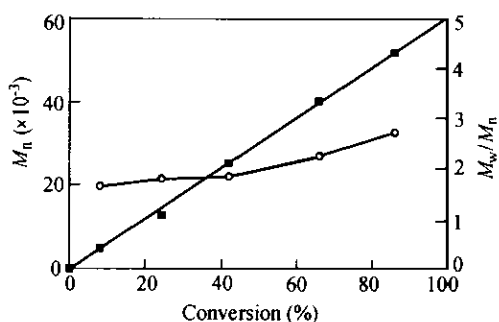


Fig. 3 Relations of M_n (■) and M_w/M_n (○) versus conversion for photopolymerization of St with DDDCS under UV light irradiation

Conditions: $[St] = 8.7 \text{ mol L}^{-1}$, $[DDDCS] = 1.74 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

性自由基聚合的特征.对于 MMA 的聚合,得到类似的结论.

采用 ESR 技术对所得聚合物进行端基分析表明,在无紫外光照射下加热,DDDCS 通过中间六取代乙烷型 C—C 键的可逆断裂来引发单体聚

合,两端的 C—S 键保持不变,是一种热引发转移终止剂;而在室温下经紫外光照射,它通过两端 C—S 键的可逆断裂来引发单体聚合,中间的六取代乙烷型 C—C 保持不变,是一种光引发转移终止剂^[36]。

由于在两种情况下,DDDCS 都能引发乙烯基单体活性聚合,因此可以选择先光分解后热分解(或倒过来)的顺序进行 MMA, St, 异戊二烯和乙酸乙烯酯(VAc)的聚合,制备一系列组分和链长度可控的 ABA 型的三嵌段共聚物^[37, 38]。尤其是制备 PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc 三嵌段共聚物,由于 VAc 不能用原子转移聚合进行活性自由基聚合,因此这种多功能引发转移终止剂有其优势。

图 4 是以 DDDCS 热引发 St 聚合产物(简称 PSt-CCDCM)为大分子光引发转移终止剂引发 VAc 聚合的结果。可见在不同单体转化率下,所得聚合物的 GPC 曲线均是对称的单峰,并且随着聚合反应时间的增加,GPC 峰位向高分子量方向明显地移动,表明生成了不同分子量的 PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc 嵌段共聚物。VAc 的转化率和所得嵌段共聚物的分子量均随反应时间的增加而增长,嵌段共聚物的分子量分布小于 1.90。

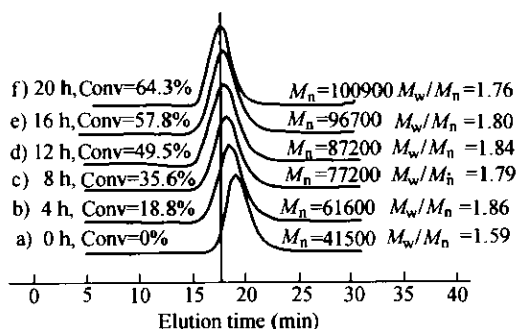


Fig. 4 GPC curves of PSt-CCDCM and PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc copolymers

Conditions: [VAc] = 10.8 mol L⁻¹, [PSt-CCDCM] = 1.6 × 10⁻³ mol L⁻¹

形成的嵌段共聚物经¹H-NMR 和 DSC 分析进一步表征。图 5 显示了聚合过程中共聚物的组成变化的¹H-NMR 谱,它是以聚苯乙烯链段中苯环上的质子峰为标准监控的,在化学位移为 4.9 处的信号是聚乙酸乙烯酯链段中羰甲基的共振吸收,可以看到,随着反应的进行,此信号的强度不断增加,说明共聚物中聚乙酸乙烯酯的含量不断增加。在不同的 VAc 转化率下得到的嵌段共聚物

的典型 DSC 谱如图 6 所示,其中在 42.5℃ 的转变成为 PVAc 链段的玻璃化转变温度,在 105℃ 的转变成为 PSt 链段的玻璃化转变温度。在较低的 VAc 转化率时,嵌段共聚物中 PVAc 链段的含量比 PSt 链段的含量低,其玻璃化转变温度也不如 PSt 链段的明显(图 6 曲线 a),随着共聚物中 PVAc 链段含量的逐渐增加(PSt 链段含量的逐渐降低),PVAc 链段的玻璃化转变温度变得逐渐明显,而 PSt 链段的玻璃化转变温度变得逐渐模糊,直至最后消失(图 6 曲线 d)。DSC 数据表明,随着 VAc 转化率增加,共聚物中 PVAc 组分的含量增大。

以上对嵌段共聚物的 GPC、¹H-NMR 及 DSC 的研究结果表明,PSt-CCDCM 光引发乙酸乙烯酯的嵌段共聚合反应,是一个活性自由基聚合过程。共聚物中 PVAc 链段的长度,可以通过 VAc 的转化率来控制;而 PSt 链段的长度,则由所用大分子引发剂的分子量决定^[37]。

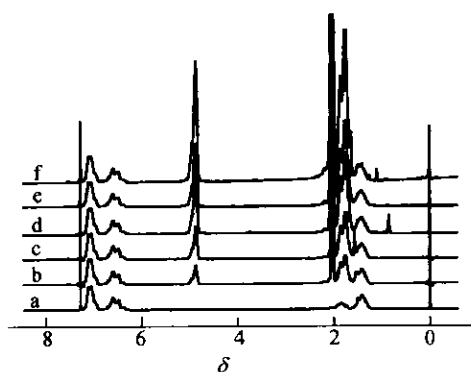


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of PSt-CCDCM and PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc copolymers

Content of VAc in mol %: a) 0; b) 34.7; c) 43.2; d) 56.3; e) 60.1; f) 72.3

See Fig. 1 for detailed conditions

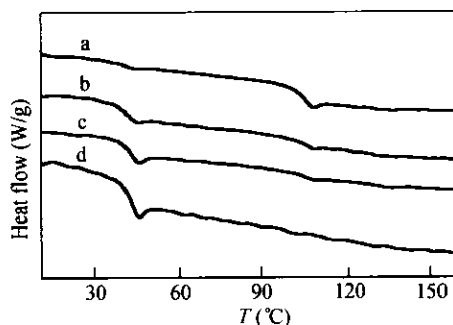
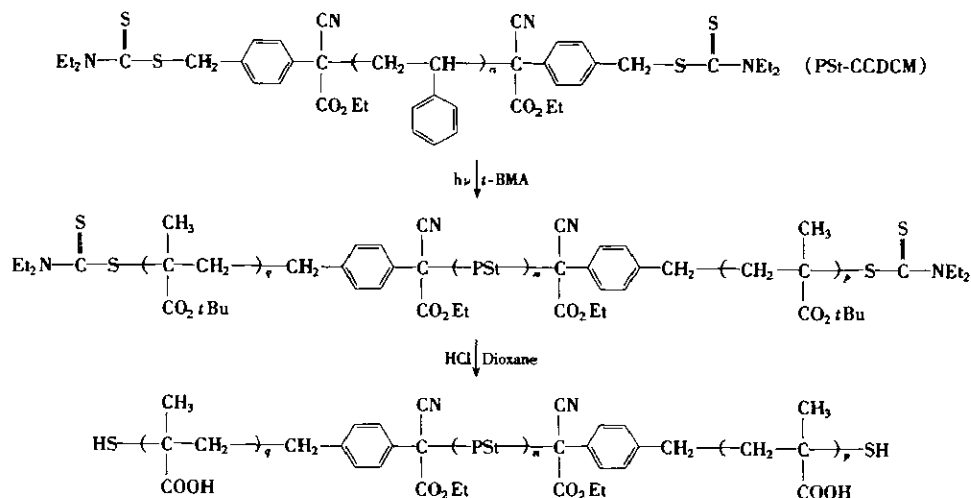


Fig. 6 DSC curves of PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc copolymers

Conversion of VAc (%): a) 18.8; b) 49.5; c) 57.8; d) 64.3

采用 PSt-CCDCM 还可以引发甲基丙烯酸叔丁酯(*t*-BMA)聚合,制备 P*t*BMA-*b*-PSt-*b*-P*t*BMA 嵌段共聚物.研究发现,聚合反应也为活性聚合,通过控制 *t*BMA 的转化率,能制备一系列含有不同 P*t*BMA 链长的共聚物.此嵌段共聚物的酯基经水

解去掉基,得到了两端为聚甲基丙烯酸链段的两亲性嵌段共聚物(反应式 7)^[39].这是通过自由基聚合制备含聚甲基丙烯酸链段的两亲性嵌段共聚物的简便而有效的方法.

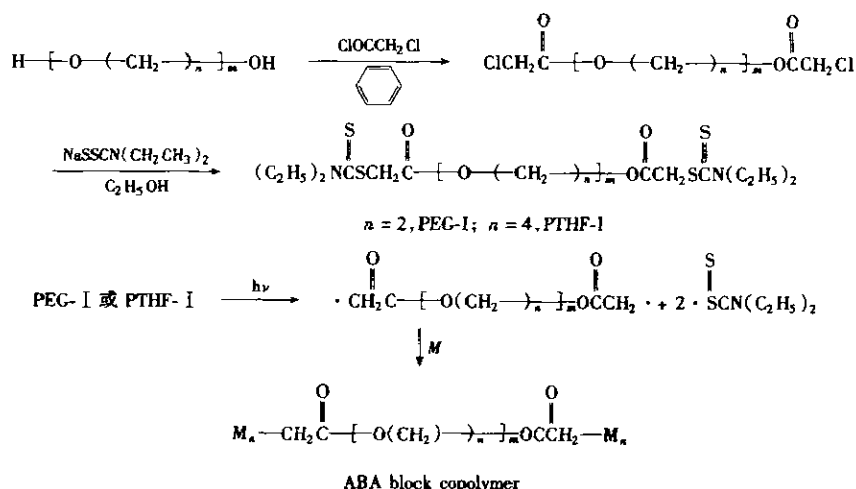


5 大分子光引发转移终止剂

大分子光引发转移终止剂也是引发转移终止剂领域的一个重要研究方向,主要是用来制备嵌段共聚物. Otsu 在此领域做了许多工作,并有专著综述^[40].杨、丘采用小分子光引发转移终止剂如 TDCA、EDCA 和 BDCA 引发单体 St 光聚合得到的聚合物 PSt-DC 带有 DC 端基,也可作为大分子引发剂,在光照下引发 MMA,BA 共聚得到 AB 嵌段共聚物^[41, 42].

上述大分子光引发转移终止剂都是采用小分

子光引发转移终止剂引发单体聚合而制备的,以此制备的嵌段共聚物中的各个组分均是乙烯基类聚合物.杨、丘^[43, 44]报道了由聚乙二醇(PEG)和聚氧化四亚甲基(聚四氢呋喃, PTHF)经两步反应分别合成两端带有 DC 基团聚合物 PEG-I 和 PTHF-I.在紫外光照下大分子引发剂的端基断裂形成两端为碳中心的自由基,由此引发 St, MMA, VAc, BA 单体聚合得到 ABA 型嵌段共聚物.大分子光引发转移终止剂的合成及 ABA 嵌段共聚物的制备如反应式 8 所示.



综上所述,近年来我们研究室在引发转移终止剂五个方面做了较系统、深入的研究工作.在热引发转移终止剂领域,通过采用高活性的六取代乙烷型 C—C 键化合物作为热引发转移终止剂,不但在较低温度下实现了极性单体 MMA 的活性聚合,而且首次实现了非极性单体 St 的活性聚合.在光引发转移终止剂领域,不但合成了一些新的小分子和大分子光引发转移终止剂,用于制备端基

功能化聚合物和嵌段共聚物,而且设计、合成了一些新型的可聚合光引发转移终止剂,通过两种途径制备了接枝共聚物.另外,创造性地将热解和光解基团设计到同一分子中,合成了新型的多功能引发转移终止剂 DDDCS,为顺利地制备 ABA 型嵌段聚合物,特别是 PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc 的制备提供了一种有效的方法.

REFERENCES

- 1 Otsu T, Yoshida M. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3: 127 ~ 132
- 2 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987 ~ 2988
- 3 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina 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 ~ 5562
- 4 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 5 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 6 Percec V, Barboiu B. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970 ~ 7972
- 7 Otsu T, Matsunaga T, Doi T, Matsumoto A. *Eur Polym J*, 1995, 31: 67 ~ 78
- 8 Otsu T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 2121 ~ 2136
- 9 Otsu T, Matsumoto A. *Adv Polym Sci*, 1998, 136: 75 ~ 137
- 10 Otsu T, Tazaki T. *Polym Bull*, 1986, 16: 277 ~ 284
- 11 Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A, Yoshioka M. *Eur Polym J*, 1989, 25: 643 ~ 650
- 12 Otsu T, Matsumoto A, Tazaki T. *Polym Bull*, 1987, 17: 323 ~ 330
- 13 De Leon M E, Gnanou Y, Guerrero R. *Polym Prepr*, 1997, 38: 667 ~ 668
- 14 Bledzki A, Braun D, Titzschkau K. *Makromol Chem*, 1983, 184: 745 ~ 754
- 15 Bledzki A, Braun D, Titzschkau K. *Makromol Chem*, 1981, 182: 1047 ~ 1056
- 16 Braun D, Skrzek T. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 4039 ~ 4055
- 17 Bledzki A, Balard H, Braun D. *Makromol Chem*, 1988, 189: 2807 ~ 2822
- 18 De Jongh H A P, De Jongh C R H I, Huysmans W G B, Sinnige H J M, De Klein W J, Mijs W J, Jaspers H. *Die Makromol Chem*, 1972, 157: 279 ~ 289
- 19 Yang D L(杨第纶), Qi C Z(齐陈泽), Jin J(金瓒), Li Z L(李兆陇), Liu Y C(刘有成). *Science in China (Series B) (中国科学(B辑))*, 1993, 23: 1144 ~ 1152
- 20 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Westmoreland D G, Wu S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1999, 37: 4610 ~ 4615
- 21 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Wu S, Westmoreland D G. *Polym Inter*, 2001, 50: 284 ~ 289
- 22 Qin S H, Qin D Q, Qiu K Y, Westmoreland D G, Lau W, Wu S, Swift G. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 2001, A38: 57 ~ 65
- 23 Qin S H, Qiu K Y, Westmoreland D G, Lau W, Wu S, Swift G. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80: 2566 ~ 2572
- 24 Yang X M, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 513 ~ 518
- 25 Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1997, A34: 315 ~ 325
- 26 Tian S Y(田士英), Dong J H(董建华), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1999, (5): 571 ~ 575
- 27 Otsu T, Yamashita K. *Macromolecules*, 1986, 19: 287 ~ 290
- 28 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1999, (4): 509 ~ 512
- 29 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2000, (3): 375 ~ 378
- 30 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2001, 59: 1776 ~ 1782
- 31 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2001, (6): 102 ~ 107
- 32 Qin S H, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 1350 ~ 1356
- 33 Qin S H, Qiu K Y. *Eur Polym J*, 2001, 37: 711 ~ 717
- 34 Qin S H, Qiu K Y. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18(6): 515 ~ 520
- 35 Qin S H, Qiu K Y. *Polym Bull*, 2000, 44: 123 ~ 128
- 36 Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 2115 ~ 2120
- 37 Qin S H, Qiu K Y. *Polymer*, 2001, 42: 3033 ~ 3042

- 38 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2001, (4): 558 ~ 561
- 39 Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2001, 39: 1450 ~ 1455
- 40 Otsu T, Matsumoto A. *Macromolecular Design: Concept and Practice*. Mishra M K edited. New York: Polymer Frontiers International, 1994. Chapter 12, 471 ~ 486
- 41 Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1997, A34: 793 ~ 805
- 42 Yang X M, Qiu K Y. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 1169 ~ 1174
- 43 Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1997, A34: 543 ~ 549
- 44 Yang X M, Qiu K Y. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1997, A34: 911 ~ 1001

LIVING RADICAL POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED WITH NOVEL INIFERTERS

QIN Shuhui, QIU Kunyuan

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Iniferter technique is an efficient and convenient method for preparation of well-defined vinyl polymers and copolymers, and developing novel iniferters is a continued theme in living radical polymerization area. In this review article, the progress of iniferter studies was summarized. Novel mono-functional thermal and photo iniferters, polymerizable iniferters, multi-functional iniferter and photo macroiniferters were designed, synthesized and used for preparation of well-defined end-functionalized polymers, block and graft copolymers. These thermal iniferters are diethyl 2,3-dicyano-2,3-diphenylsuccinate (DCDPS), diethyl 2,3-dicyano-2,3-di(*p*-tolyl)succinate (DCDTS); photo iniferters are *N*-(*p*-tolyl)-*N'*, *N'*-diethyldithiocarbamylacetamide (TDCA), ethyl *N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (EDCA), *n*-butyl *N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (BDCA), benzyl *N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (BzDCA); polymerizable iniferters are β -methacryloxyethyl 2-*N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (MAEDCA), allyl 2-*N*, *N*-diethyldithiocarbamylacetate (ADCA); the multi-functional iniferter is diethyl 2,3-dicyano-2,3-di(*p*-diethyldithiocarbamylmethyl)phenylsuccinate (DDDCS); photo macroiniferters are α , ω -functionalized polyethylene glycol and polytetrahydrofuran macroiniferters. DCDPS and DCDTS not only can initiate MMA living polymerization at low temperature but also realize St living polymerization successfully in thermal iniferter area for the first time. MAEDCA bearing both vinyl group and DC group is used for synthesis of well-defined graft copolymer by two pathways. DDDCS bearing both thermal dissociated and photo dissociated chemical bonds, by alternative heating and irradiation sequence, can be used to synthesize a series of ABA triblock copolymers with controlled compositions and block chain length facilely, especially for PVAc-*b*-PSt-*b*-PVAc which cannot be prepared by using any other living radical polymerization methods.

Key words Iniferter, Polymerizable iniferter, Multi-functional iniferter, Living radical polymerization, Block and graft copolymerization, Progress