

高分子的设计与合成

洪春雁

高分子科学与工程系

高分子化学的主要研究内容

合成高分子的**合成方法**、**聚合反应机理**、**反应动力学**，及高分子本身的**化学反应**（包括天然高分子的化学反应）。

◆**合成高分子**开辟了用化学方法制造新物质、新材料的广阔天地，展现了无穷的创新可能性。

◆与有生物活性的**天然高分子**相比，合成高分子在结构的精细、复杂程度和功能的特异性、高效性方面有很大差距。

“**仿生高分子**”是一个重要的方向。

聚合反应（**polymerization**）是指由低分子单体合成高分子化合物的化学反应。

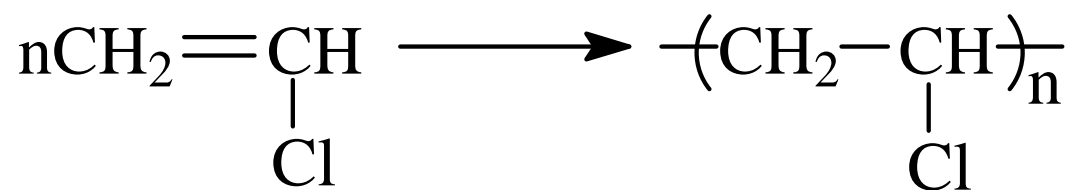
按照单体与聚合物在元素组成和结构上的变化，聚合反应分为**加聚反应**（**additive polymerization**）和**缩聚反应**（**condensation polymerization**）。

1. 加聚反应

单体间通过加成反应的形式形成高分子化合物的反应叫加成聚合反应；简称加聚反应，所得产物称之为加聚物。

特点: **a.** 加聚反应过程中**没有小分子生成**，往往是烯类单体 π 键加成的聚合反应，无官能团结构特征，得到的多是碳链聚合物。

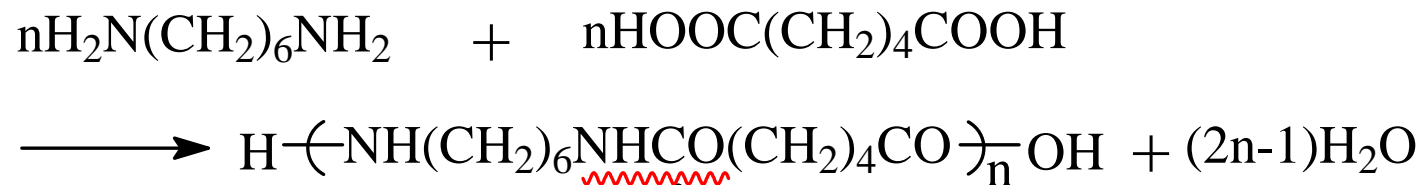
b. 加聚物的元素组成与其单体相同，只是电子结构有所改变。**c.** 加聚物的**分子量是单体分子量的整数倍**。



一些烯类、炔类、醛类等具有不饱和键的单体，通常进行加成聚合反应而生成加聚物。

2. 缩聚反应

单体间通过缩合反应，脱去小分子，聚合成高分子的反应，所得产物称之为缩聚物。



- 特点:

- 缩聚反应通常是官能团间的聚合反应;
- 反应中有低分子副产物产生，如水、醇、胺等;
- 缩聚物中往往留有官能团的结构特征，如 **-OCO-**、**-NHCO-**，故大部分缩聚物都是杂链聚合物;
- 缩聚物的结构单元比其单体少若干原子，故分子量不再是单体分子量的整数倍。

酰胺键

聚合反应按照聚合机理的不同分为链式聚合（chain reaction polymerization）和逐步聚合（step reaction polymerization）。

1. 链式聚合

整个聚合反应是由链引发，链增长，链终止等基元反应组成。

- 特征：

- 1) 瞬间形成分子量很高的聚合物
- 2) 分子量随反应时间变化不大
- 3) 反应需要活性中心

链式聚合反应是通过**单体和反应活性中心之间的反应**来进行，这些活性中心通常并不能由单体直接产生，而需要在聚合体系中加入某种化合物，该化合物在一定条件下生成聚合反应活性中心，再通过反应活性中心与单体加成生成新的反应活性中心，如此反复生成聚合物链。

其中加入的能产生聚合反应活性中心的化合物常称为**引发剂**。引发剂（或其一部分）在反应后成为所得聚合物分子的组成部分。

烯类单体的加聚反应大多数属于链式聚合反应。

链式聚合根据反应活性中心的不同又可分为：

自由基聚合：活性中心为自由基

阳离子聚合：活性中心为阳离子

阴离子聚合：活性中心为阴离子

配位聚合：活性中心为配位离子

其中**自由基聚合**不论是在理论研究上还是应用上都占主导地位，是整个链式聚合的基础。

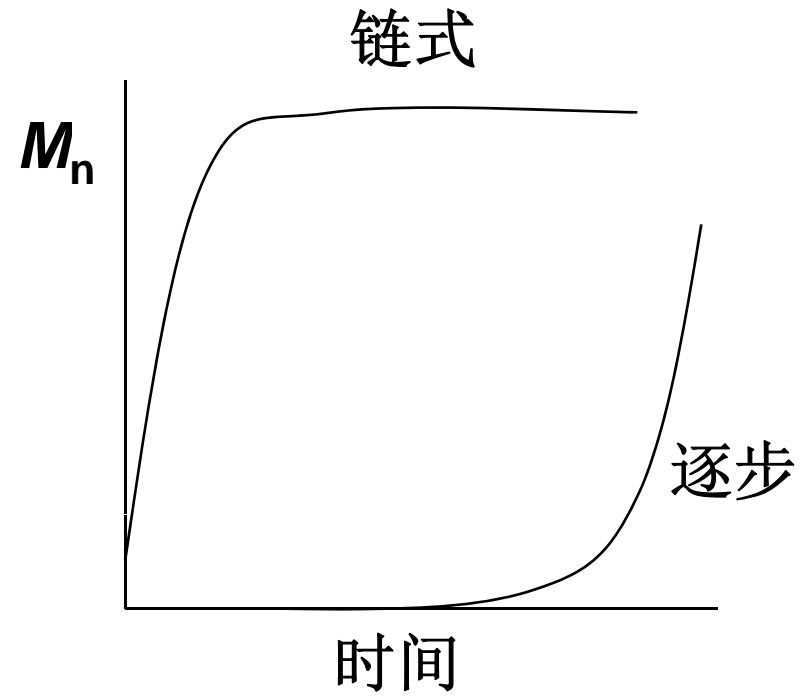
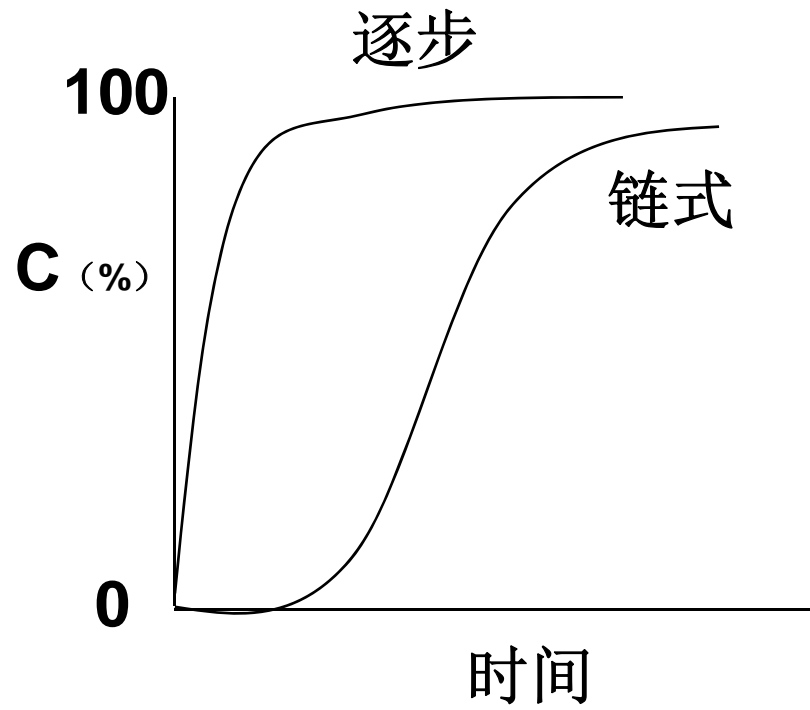
2. 逐步聚合反应

大分子形成的过程是逐步性的，分子量逐步增加。

- 特征：

- 1) 聚合是通过单体官能团之间的反应逐步进行的
- 2) 反应初期单体很快消失，形成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，随后这些低聚物间进行反应，分子量随反应时间逐步增加。
- 3) 在逐步聚合全过程中，体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成。
- 4) 聚合产物的分子量是逐步增大的，只有在高转化率下才能生成高分子量的聚合物。

链式聚合与逐步聚合对比



- 逐步聚合反应通常是由单体所带的两种不同的官能团之间发生化学反应而进行的，例如，羟基和羧基之间的反应。
- 两种官能团可在不同的单体上，也可在同一单体上（如氨基酸的自缩聚反应等）。
- 绝大多数的缩聚反应属逐步聚合反应。聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂等均为重要的缩聚产物。

逐步聚合与链式聚合特点比较

链式聚合	逐步聚合
<p>1) 由基元反应组成，各步反应的活化能不同，引发最慢；</p> <p>2) 存在活性种，聚合在单体和活性种之间进行；体系中主要包含由反应生成的聚合物和未反应的单体；</p> <p>3) 转化率随时间增加；</p> <p>4) 聚合物分子链增长速率极快，聚合物分子量与时间无关；</p> <p>5) 少量阻聚剂可使聚合终止。</p>	<p>1) 聚合发生在官能团之间，无基元反应，各步反应活化能相同；</p> <p>2) 单体及任何聚体间均可反应，无活性种；主要由正在增长着的链组成，有二聚体、三聚体等；</p> <p>3) 聚合初期转化率即达很高；</p> <p>4) 逐步聚合物分子链增长速率缓慢，聚合物分子量随时间增加而增大；</p> <p>5) 反应过程存在平衡，无阻聚反应。</p>

缩聚和逐步聚合、加聚和链式聚合常常出现混淆情况，将它们等同起来是不对的，应加以区别，这是两种不同范畴的分类方案。

高分子化学的发展导致了許多新的聚合方法的出現，如开环聚合、异构化聚合、氢转移聚合、成环聚合、基团转移聚合等，很难归纳到上述分类方法中。

自由基聚合反应

单体经外因作用形成单体自由基活性中心，再通过链式聚合形成聚合物的化学反应。

- 特点：

反应开始时必须首先产生自由基活性中心

高分子瞬间形成，产品的相对分子质量不随时间变化

体系内始终由单体和高聚物组成

遵循链式反应机理进行，转化率随时间的延长而增加

整个聚合过程分为链引发，链增长，链终止三个基元反应。

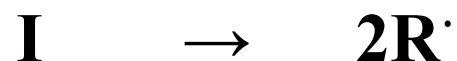
在聚合过程中也可能存在另一个基元反应——链转移反应，链转移反应对聚合物的分子量、结构和聚合速率产生影响。

自由基聚合反应机理

一、链引发

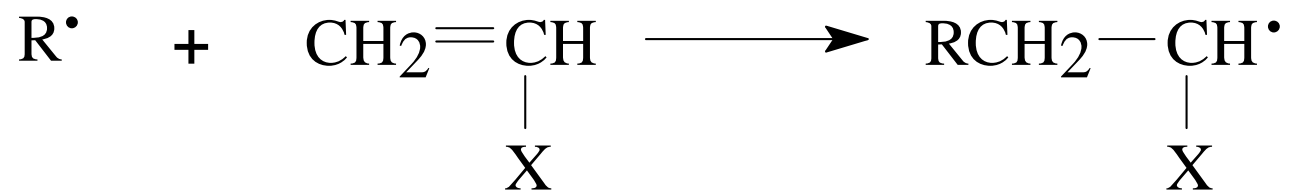
形成单体自由基的过程，称为引发反应。引发剂、热、光、辐射均能使单体生成单体自由基。用引发剂引发时，链引发包含两个反应：

(1) 引发剂均裂成一对初级自由基



引发剂分子 引发剂自由基

(2) 初级自由基与单体加成，生成单体自由基



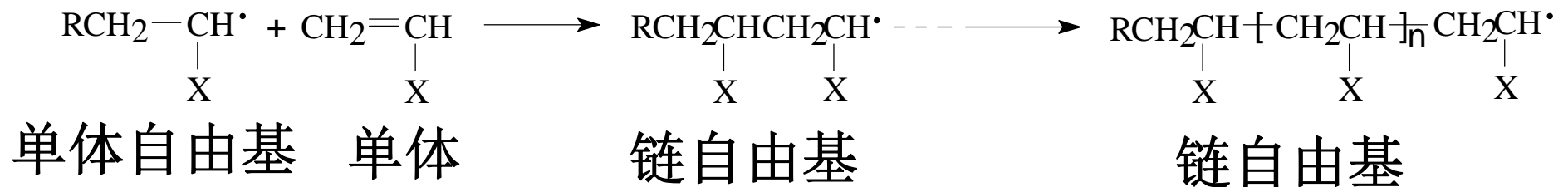
引发剂自由基

单体

单体自由基

二、链增长

链引发产生的单体自由基和单体分子结合生成链自由基，链自由基再和单体反应，如此反复使分子链增长的过程称为**链增长反应**。



特点:

1. 链增长是放热反应；链增长的活化能较低，约为 $21\sim 33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，增长速率很高；
2. 单体自由基在**瞬间（0.01 ~ 几秒钟）**就可使聚合度达几千至几万，难以控制；
3. 在反应体系中几乎只有单体和聚合物，而链自由基浓度极小。

三、链终止

在一定条件下，增长链自由基失去活性形成稳定聚合物分子的反应。终止反应有**偶合终止**和**歧化终止**两种方式。

偶合终止：两链自由基的孤电子相互作用结合成共价键的终止反应。

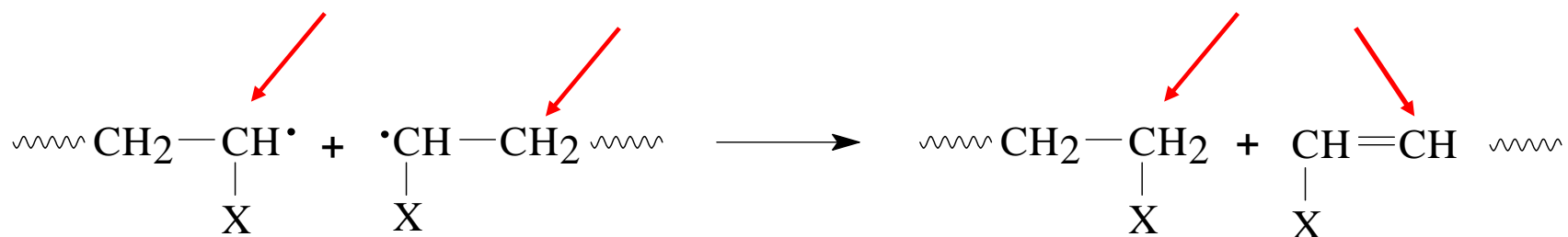


偶合终止特征：

1. 大分子的聚合度为链自由基重复单元数的两倍；
2. 若有引发剂引发聚合，大分子两端均为引发剂残基；
3. 生成饱和高分子的反应。

歧化终止：某链自由基夺取另一链自由基相邻碳原子上的氢原子或其它原子的终止反应。

双基歧化--歧化终止

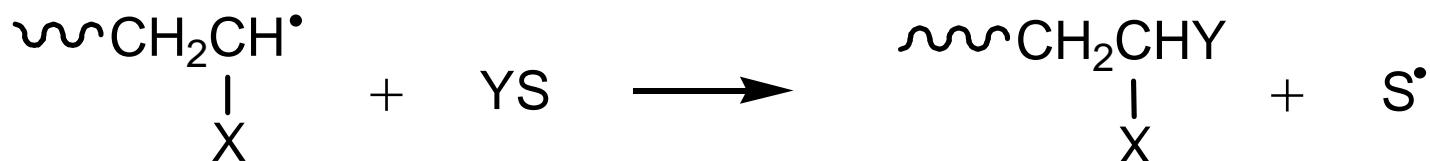


歧化终止特征：

1. 大分子的聚合度与链自由基中单元数相同；
2. 每个大分子只有一端为引发剂残基；
3. 一个大分子的另一端为饱和，而另一个大分子的另一端为不饱和。

四、链转移

自由基从**单体、溶剂、引发剂、大分子**上夺取原子而终止，而失去原子的分子成为新的自由基，该过程称为“链转移反应”。



链转移反应的结果，使链自由基终止生成稳定的大分子。但与链终止反应不同，链转移反应还同时生成一个新的自由基，可再引发单体聚合：



特点：链终止，但自由基数目不变。活性中心转移。

离子型聚合

链增长活性中心为离子的聚合称为离子型聚合。包括阴离子聚合和阳离子聚合。

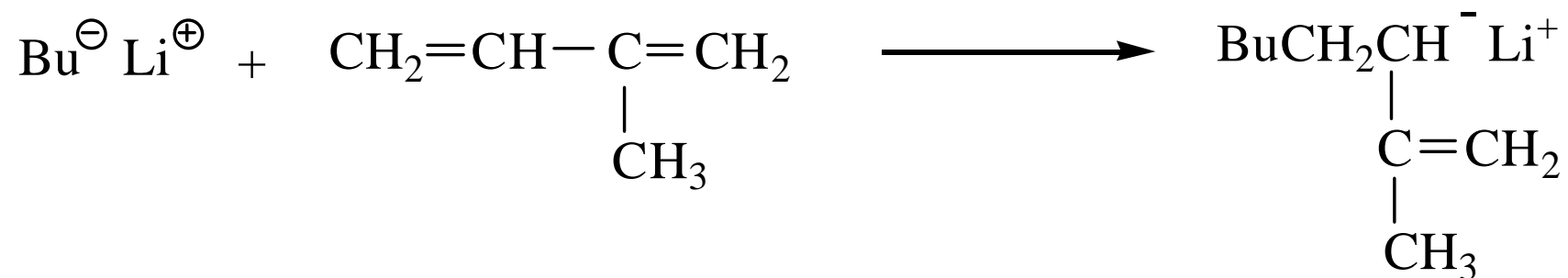
（一）阴离子聚合（Anionic Polymerization）

单体：带有吸电子基，易形成C负离子

阴离子聚合机理：

1. 链引发

引发剂：亲核试剂，如丁基锂、萘-钠配合物、醇钠等



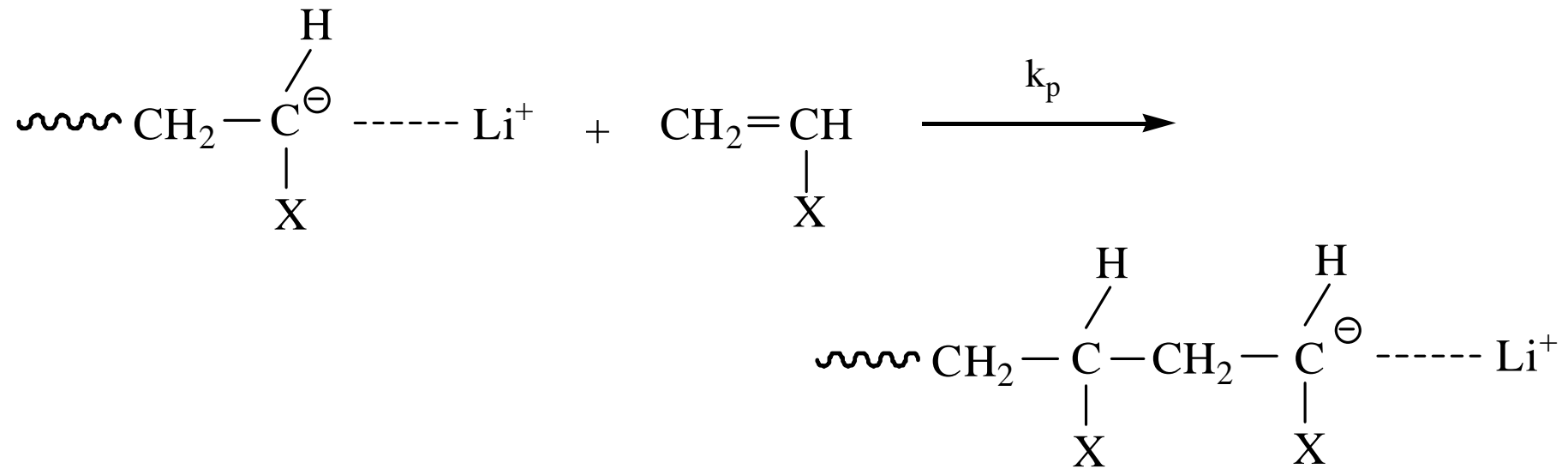
特点：

引发反应瞬间完成， $R_i \gg R_p$

快引发

2. 链增长

增长反应是单体与增长聚合物链之间的加成反应，
单体不断插入到离子对中，活性中心不断向后转移。



特点：慢增长（相对于阴离子聚合的引发速率 R_i ，慢增长，但是较自由基聚合的 R_p 快）。

3. 链转移和链终止

对于阴离子聚合，由于活性中心带有相同电荷，不能双基终止；反离子是金属离子，无法夺取某个原子而终止，而且从活性链上脱除 H^- 活化能相当高，非常困难。



因此，对于理想的阴离子聚合体系如果不外加链终止剂或链转移剂，一般不存在链转移反应与链终止反应。

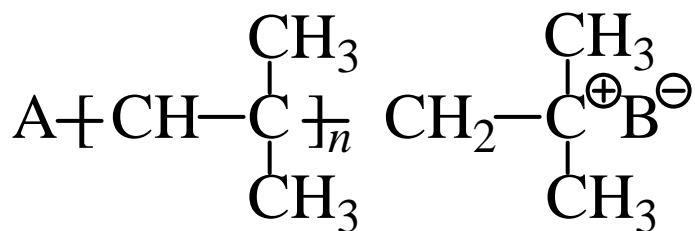
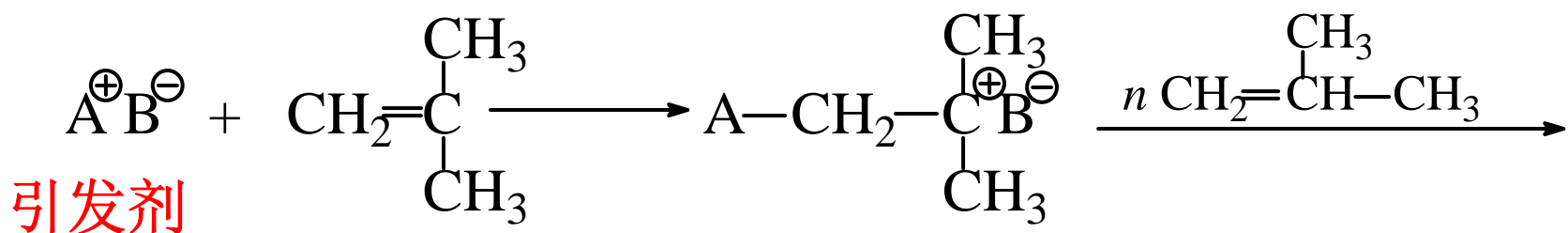
阴离子聚合无终止，难转移

微量杂质如水、氧、醇等都易使阴离子聚合的活性中心碳阴离子终止。

阴离子聚合须在高真空或惰性气氛下，试剂和玻璃器皿非常洁净的条件下进行。在无终止聚合的情况下，在聚合末期，加入链转移剂（水、醇、酸、胺）可使活性聚合物终止，有目的的加入 CO_2 、环氧乙烷、二异氰酸酯可获得指定端基聚合物。

二. 阳离子聚合 (Cationic Polymerization)

增长活性中心为带正电荷的阳离子的聚合为阳离子聚合。

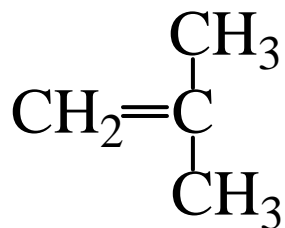


阳离子活性增长链

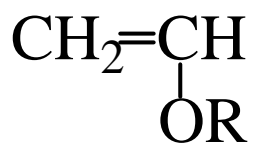
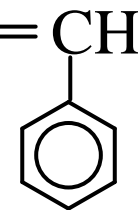
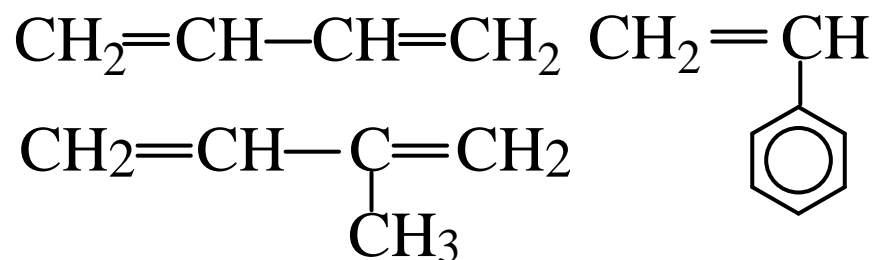
活性单体，是阳离子聚合的增长活性中心。

阳离子聚合的单体

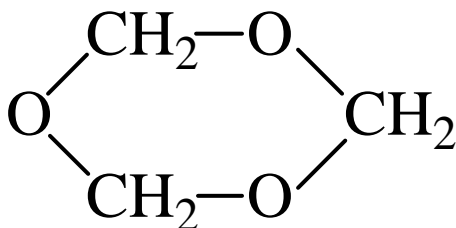
具有强的推电子取代基和共轭取代基的单取代和同碳二元取代的烯类单体以及某些环状化合物，如：



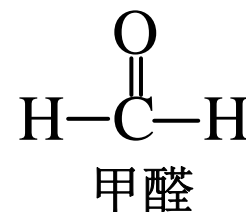
异丁烯



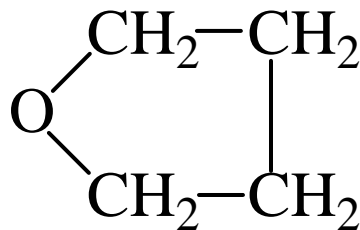
乙烯基醚类



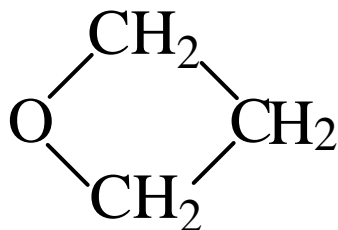
三聚甲醛



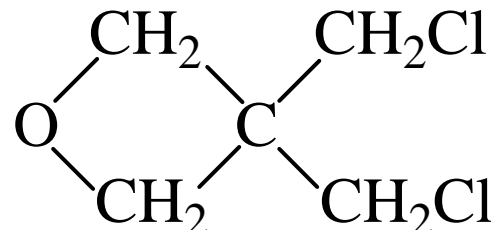
甲醛



四氢呋喃



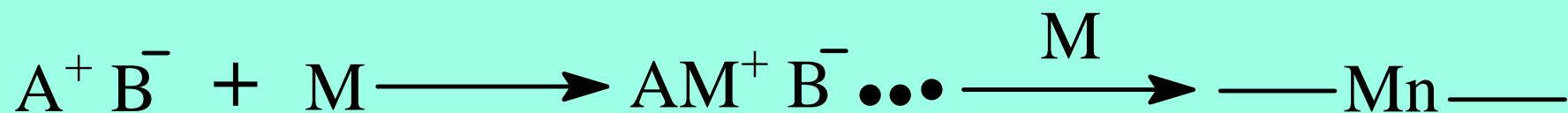
氧杂环丁烷



3,3'-二氯甲基氧杂环丁烷

阳离子聚合的引发剂为亲电试剂，包括：含氢酸、Lewis酸、有机金属化合物等，如 HClO_4 、 BF_3 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等。

阳离子聚合反应通式：



A^+ 表示阳离子活性中心

B^- 表示反离子（抗衡离子），是紧靠中心离子 M^+ 的引发剂碎片，所带电荷相反。

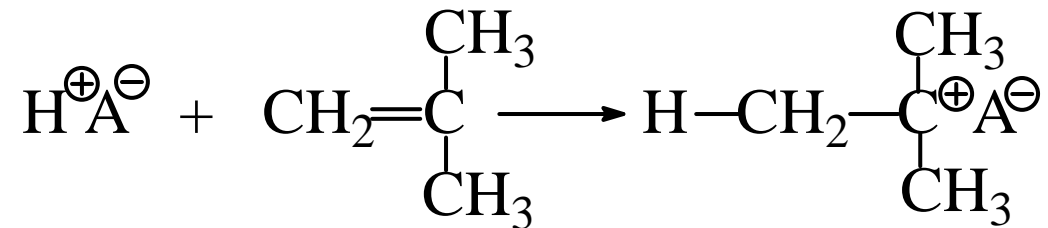
阳离子聚合反应的机理

阳离子聚合也属于链式聚合的范畴，聚合的全过程也分为链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应。

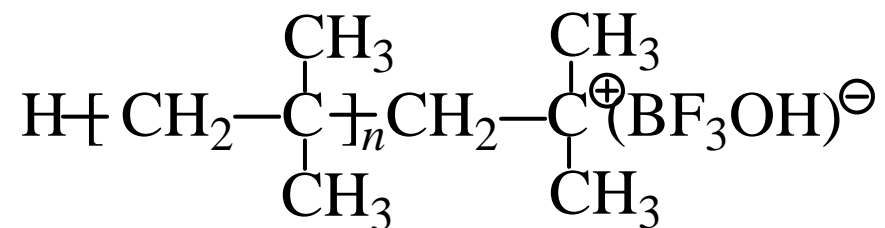
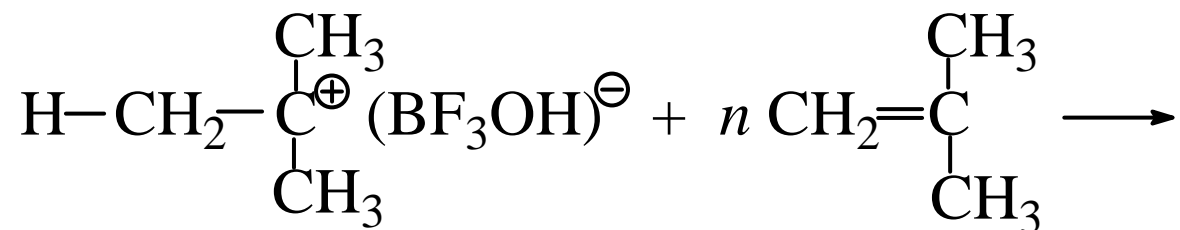
1. 链引发反应

链引发反应是形成增长活性中心的过程。

链引发反应随所用引发剂、单体及反应条件的不同，引发机理有很大的差别。



2. 链增长反应

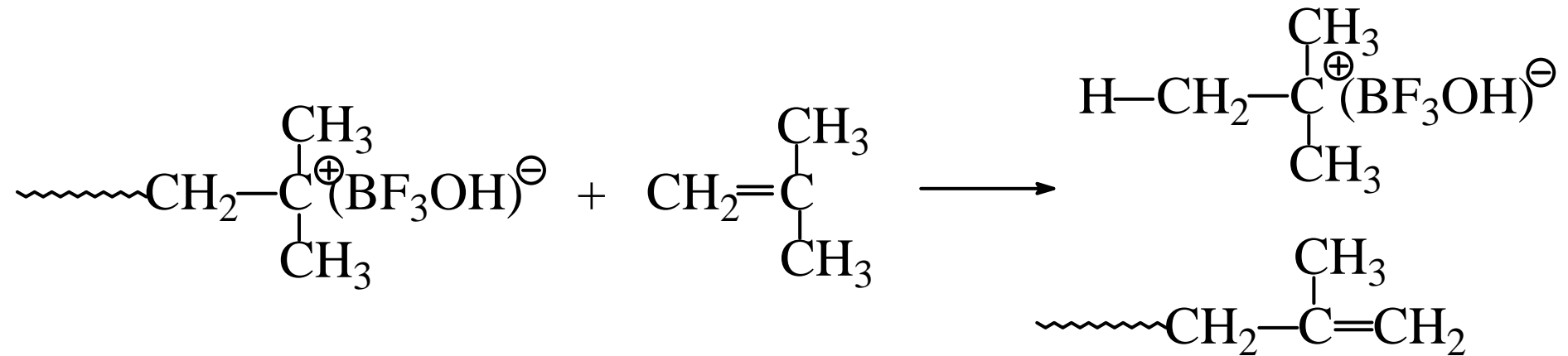


写成通式:



3. 链转移反应

主要向单体，溶剂及反离子转移



形成的活性单体可以继续引发单体聚合，
因而动力学链没有终止。

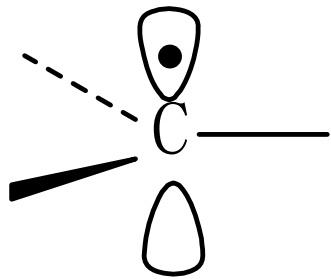
4. 链终止: 单基终止， 主要向反离子反应终止。

离子聚合的特点

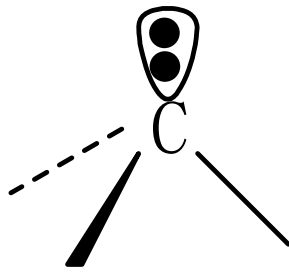
1. 离子聚合速率快。阴、阳离子聚合速率一般比自由基聚合速率大几个数量级。
2. 一般在低温下聚合。
3. 对溶剂要求严格，实验的重复性较差。由于中心离子活性很大，而终止反应的活化能较高。
4. 离子聚合对单体有极高的选择性。

离子聚合和自由基聚合的比较

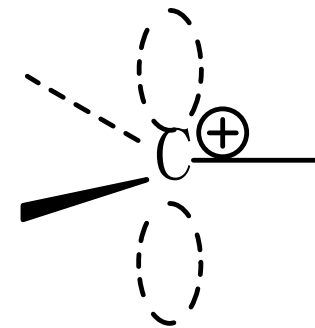
1. 活性中心



自由基 (sp^2)



碳阴离子 (sp^3)



碳阳离子 (sp^2)

2. 单体

(1) 自由基聚合：大部分的含碳—碳双键的单体都能进行自由基聚合反应。

(2) 阴离子聚合：阴离子只能引发含强吸电子基团（如硝基、腈基、酯基等）的烯类单体聚合。

(3) 阳离子聚合：阳离子只能引发含有给电子取代基（如烷基、烷氧基等）的烯类单体聚合。

(4) 共轭烯烃能以三种机理聚合。

(5) 环状单体和羰基化合物，只能离子聚合或逐步聚合。

3. 引发剂

(1) 自由基聚合：

使用过氧化物，偶氮化合物等。要在加热或光作用下才产生自由基。

(2) 阴离子聚合：

引发剂为亲核试剂，在室温下能解离出与单体分子加成的阴离子；或通过电子转移方式产生碳阴离子。

(3) 阳离子聚合：

引发剂为亲电试剂，多是Lewis酸，如金属卤化物等，大多需要助引发剂才能有效引发。

配位聚合

是指烯类单体的碳—碳双键首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化，随后单体分子相继插入过渡金属—碳键中进行链增长的过程。

配位聚合常用的催化剂是由过渡金属化合物和金属烷基化合物组成，通称为Ziegler—Natta型引发剂。

如， $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

配位聚合与其它链式聚合机理的不同点：

每一步增长必须先进行配位。



Karl Ziegler(1898-1973)德国金属有机化学家

- * 20世纪50年代初， $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 组合的催化条件；
- * 乙烯的低温低压聚合；
- * 得到完全线性的聚乙烯，称为**高密度聚乙烯 (HDPE)**

Ziegler催化剂



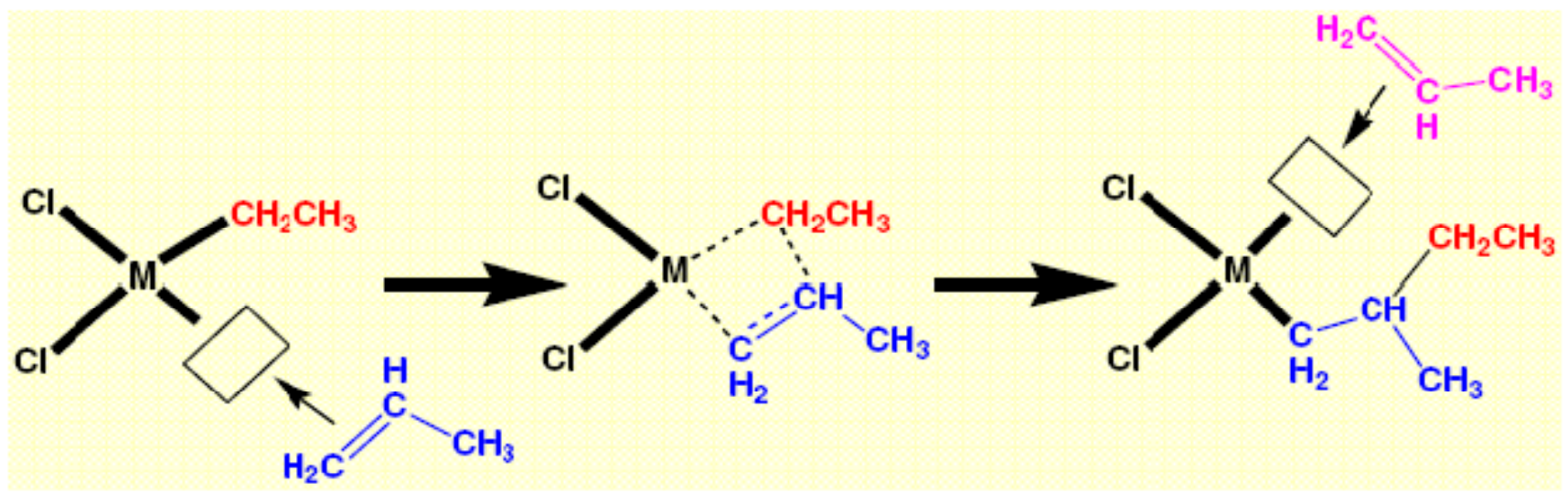
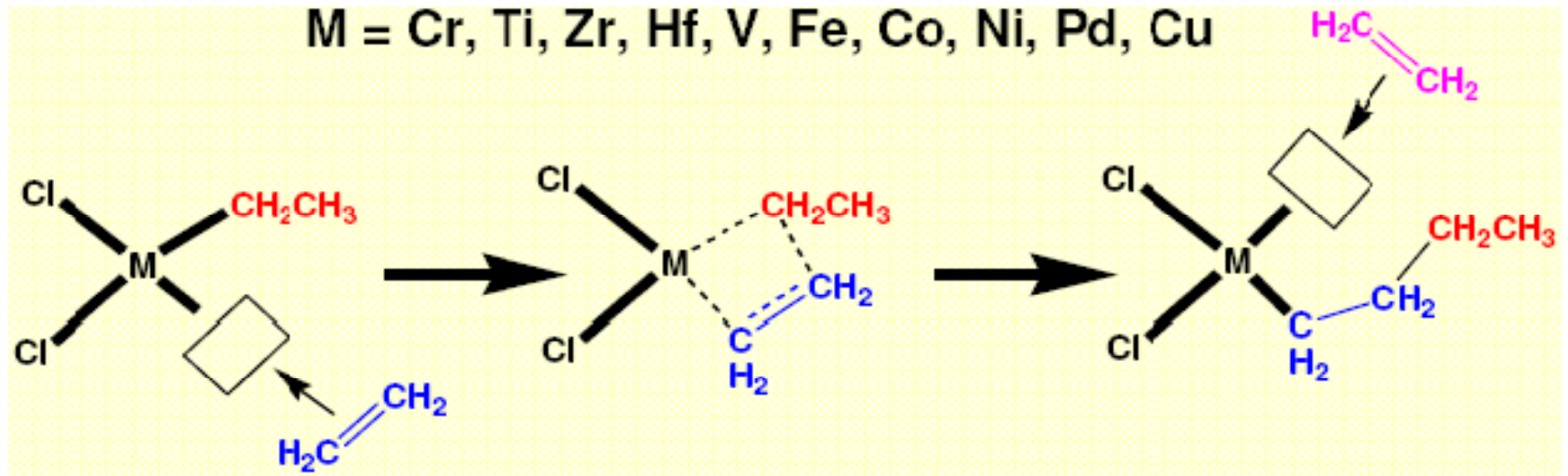
Giulio Natta (1903-1979)意大利物理化学和结晶化学家

- * $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 组合的催化条件下，进行丙烯聚合；
- * 首次制得**全同**聚丙烯；
- * 开发了许多聚合物新品种，如乙丙橡胶、聚1-丁烯等。

Natta催化剂

The Nobel Prize in Chemistry in 1963

M = Cr, Ti, Zr, Hf, V, Fe, Co, Ni, Pd, Cu



配位聚合意义：

1. 使一些不能用其它方法聚合的单体（如丙烯）实现了工业化，可使乙烯、丙烯等低级烯烃聚合，产物具有高度规整性。
2. 能生产出高立体规整性的聚合物，提高了产品性能（高顺丁橡胶）；
3. 对一些产品生产条件的改进（如聚乙烯），使产品性能得到了改变（低压聚乙烯）。

表1 常用烯类单体对聚合类型的选择性

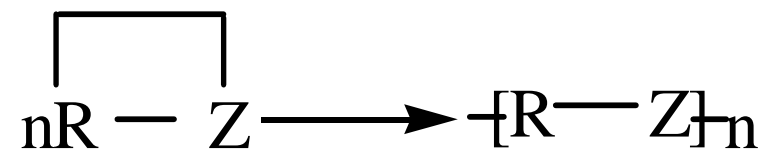
单体		聚合类型			
中文名称	分子式	自由基	阴离子	阳离子	配位
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	⊕			⊕
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$				⊕
异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$			⊕	+
丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	⊕	⊕	+	⊕
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	+	⊕	+	⊕
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	⊕	+	+	+
α -苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	⊕	+	+	+
1.1-二苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	⊕			
偏二氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	⊕	+		

注：+ ——可以聚合；⊕ ——已经工业化

开环聚合 (Ring-opening polymerization)

开环聚合是环状单体在引发剂或催化剂作用下开环，形成线形聚合物的过程。开环聚合根据聚合条件不同，可以是链式聚合也可以是逐步聚合。

反应通式：



式中的Z为环状单体中的官能团或杂原子，如O、S、N等，R代表-[CH₂]_n-。

开环聚合的特征:

聚合过程中只发生环的破裂，基团或者杂原子由分子内连接变为分子间连接，没有新的化学键和新的基团产生。

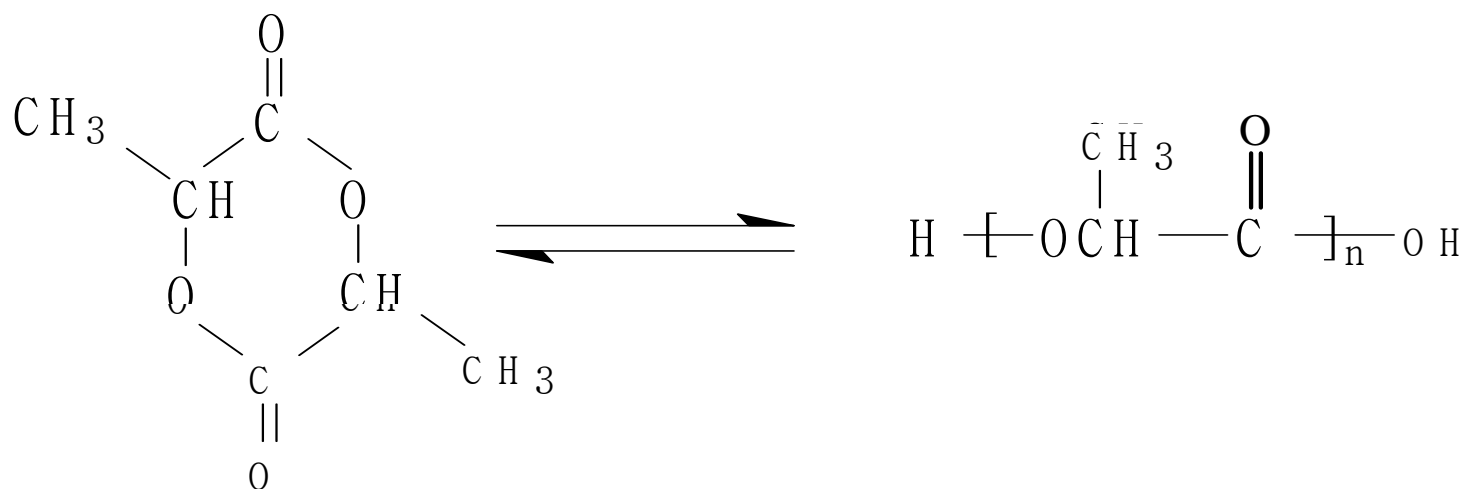
与缩聚反应相比，其聚合过程中无小分子生成；与烯烃加聚相比，其聚合过程中无双键断裂，因此是一类独特的聚合反应。

开环聚合的推动力是环张力的释放。从机理上分析，大部分开环聚合属于链式机理的离子聚合，小部分属于逐步聚合。

开环聚合所得的聚合物其结构单元的化学组成与单体的化学组成完全相同，这一点与链式聚合相同。

可以进行开环聚合单体包括环醚、环缩醛、环酯、环酰胺、环硅氧烷、环硫化物等。

例如丙交酯开环聚合成聚乳酸：



阴离子开环聚合常用的活性种是氧阴离子、硫阴离子、氮阴离子，阳离子活性种是三级氧鎓离子或铈离子等。

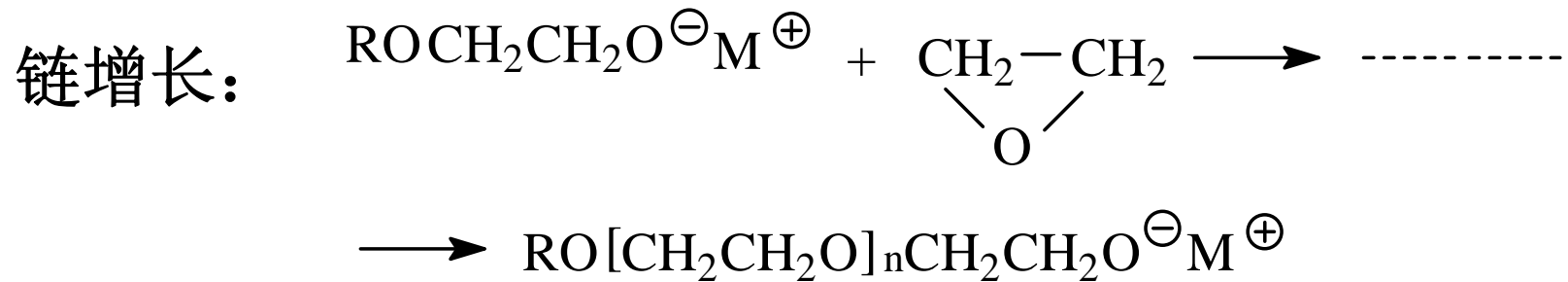
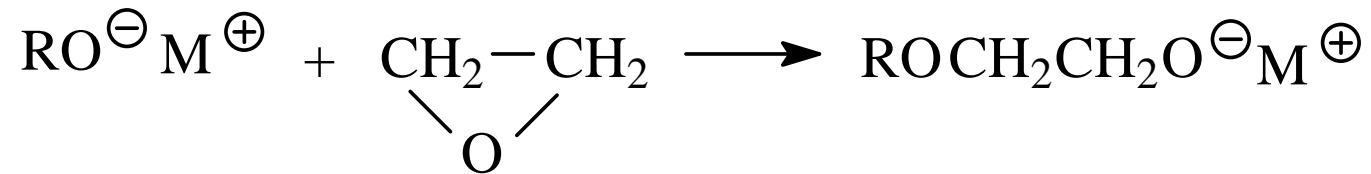
开环聚合机理

- 环状单体用离子聚合引发剂或中性分子引发开环聚合

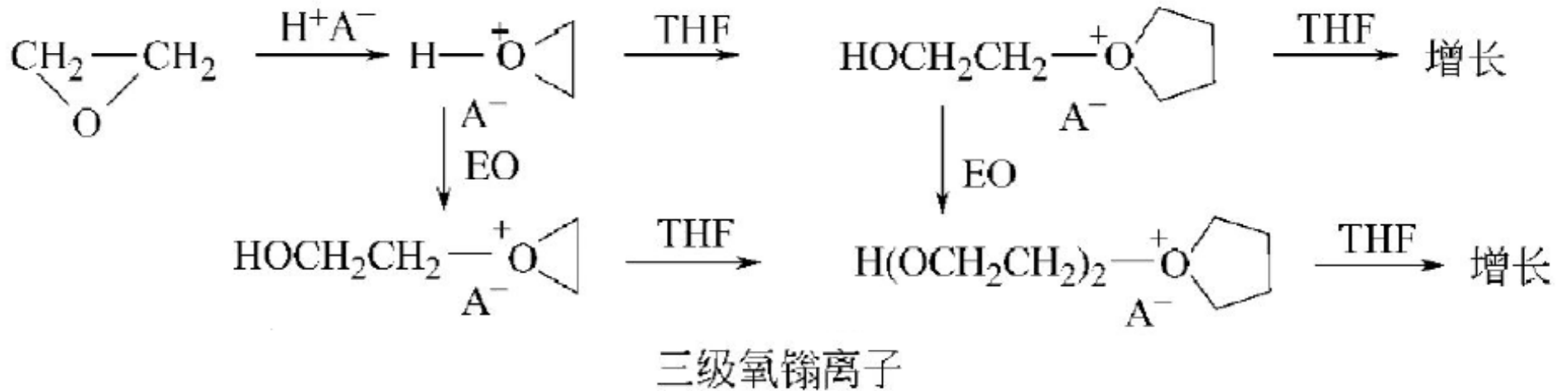
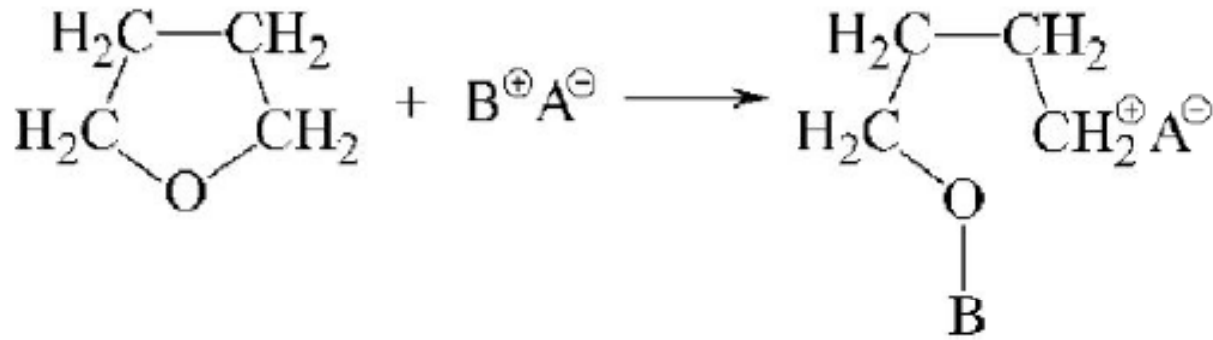


- 离子型引发剂: 包括阴离子和阳离子;
- 分子型引发剂: 如三氟乙酸。

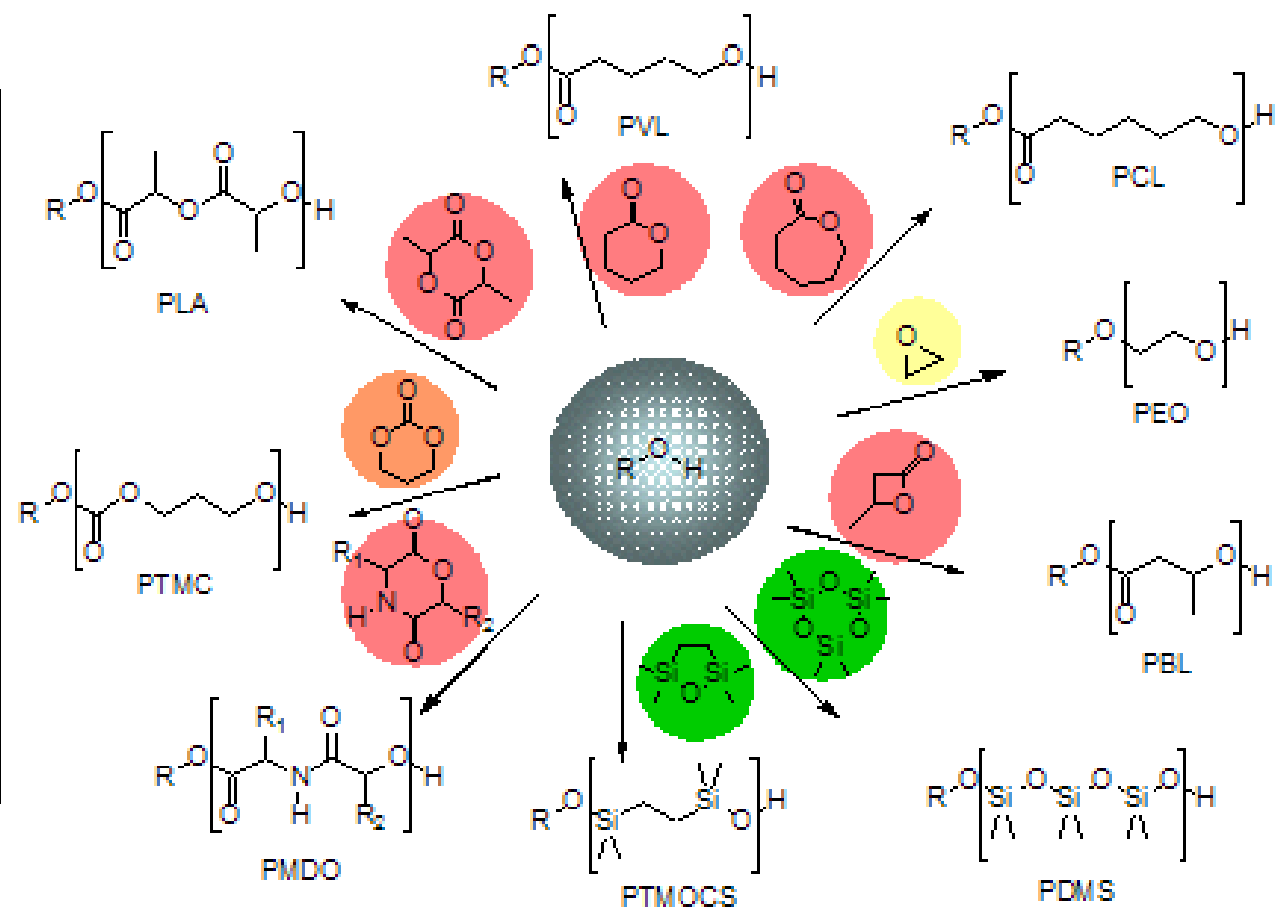
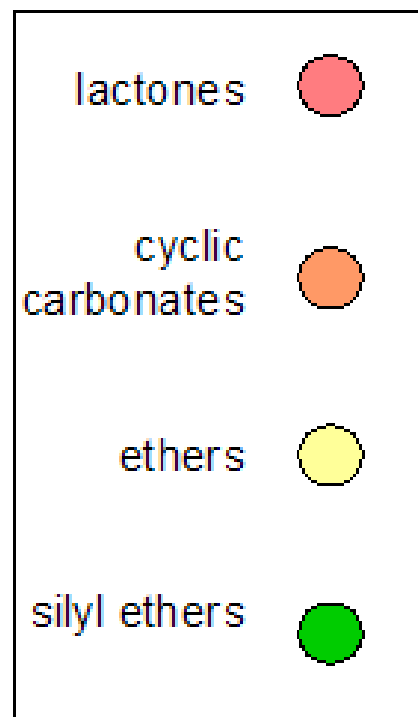
- 以醇钠为引发剂为例，环氧化物开环聚合的机理如下：



环氧化物的开环聚合一般无链终止，需人为加入终止剂终止（如酚类化合物）。



- 四氢呋喃开环聚合，引发剂的初始活性种为碳阳离子，环醚的增长活性种是三级氧鎓离子。可以加入环氧乙烷作为活化剂，缩短或消除诱导期。



活性聚合 (living polymerization)

1956年, **Szwarc**发明活性阴离子聚合。Szwarc等人发现, 在无水、无氧、无杂质、低温条件下, 以四氢呋喃为溶剂, 萘钠引发剂引发的苯乙烯阴离子聚合**不存在任何链终止反应和链转移反应**, 在低温、高真空条件下存放数月之久其活性种浓度可保持不变。若再加入单体可得到更高相对分子质量的聚苯乙烯。基于此发现, Szwarc等人第一次提出了**活性聚合**的概念。

活性聚合，即**无终止、无转移、引发速率远大于增长速率的聚合反应**。由于没有链转移，聚合过程中聚合物链的数目保持恒定；而没有链终止，直到体系中单体消耗完，聚合反应停止时，聚合物链仍然保持活性。一旦加入新的单体，聚合反应即可继续进行。所以Szwarc把这种聚合方法叫做“**活性聚合**” (**Living Polymerization**)。

活性聚合是高分子化学的重要技术，是**实现分子设计，制备预定结构和分子量的聚合物**的重要手段。可用于合成一系列结构不同、性能特异的聚合物材料，如嵌段、接枝、星状、超支化等特殊结构的聚合物。

活性聚合的特征

- (1) 引发速度远远大于增长速度；在特定条件下不存在链终止反应和链转移反应
- (2) 聚合产物的数均聚合度等于消耗掉的单体浓度与引发剂的初始浓度之比；
- (3) 聚合产物的数均分子量与单体转化率呈线性增长关系；
- (4) 所有聚合物链同时增长，且聚合过程中增长链数量不变；
- (5) 聚合产物分子量具有单分散性（分子量分布窄， M_w/M_n 接近于1）；
- (6) 聚合物具有活性末端，有再引发单体聚合的能力。

其他各种聚合反应类型（阳离子聚合、自由基聚合等）的链转移反应和链终止反应一般不可能完全避免，但在某些特定条件下，链转移反应和链终止反应可以被控制在最低限度而忽略不计。这样，聚合反应就具有了活性的特征。通常称这类虽存在链转移反应和链终止反应但宏观上类似于活性聚合的聚合反应为“可控聚合”（**controlled polymerization**）。

活性聚合

```
graph TD; A[活性聚合] --- B[阳离子活性聚合]; A --- C[阴离子活性聚合]; A --- D[配位活性聚合]; A --- E[活性自由基聚合]; A --- F[开环活性聚合];
```

阳离子活性聚合

阴离子活性聚合

配位活性聚合

活性自由基聚合

开环活性聚合

活性/可控自由基聚合

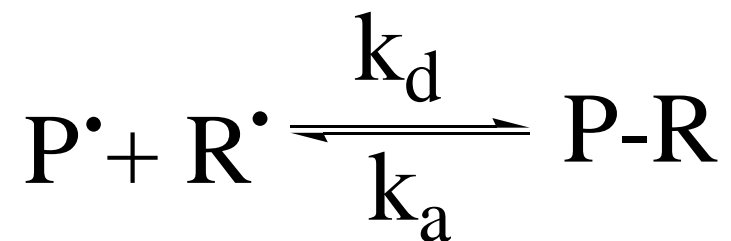
“Living”/controlled Radical Polymerization

自由基聚合的特点是慢引发、快增长、易转移和速终止，使得实现活性自由基聚合非常困难。

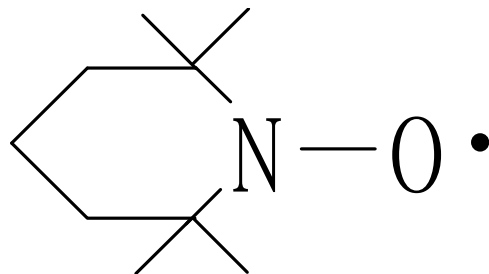
可控“活性”自由基聚合的关键在于将可逆链终止反应与链转移反应概念引入自由基聚合。通过在活性种与休眠种（暂时失活的活性种）之间建立快速交换反应，亦即建立一个可逆的平衡反应，使自由基浓度始终保持在在一个较低的水平上，从而将 R_t/R_p 值保持较低，链终止相对于链增长就可忽略不计。

增长链自由基的可逆钝化主要有以下几种途径:

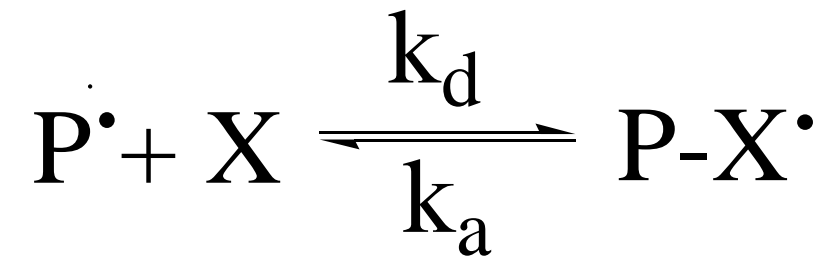
1. 增长自由基与稳定自由基可逆形成休眠共价化合物



例如: **TEMPO**

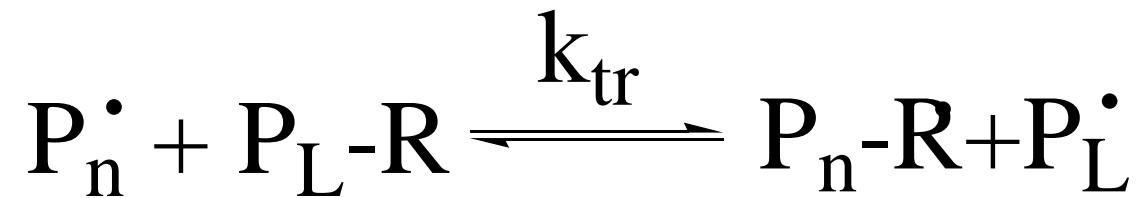


2. 增长自由基与非自由基物质可逆形成休眠持久自由基



X 通常是有机金属化合物 如 **AlR₃**

3. 增长自由基与链转移剂之间的可逆钝化转移



例如： 双硫酯类化合物， 烷基碘化物等。

活性自由基 聚合的几种 重要方法

引发转移
终止剂法
Iniferter

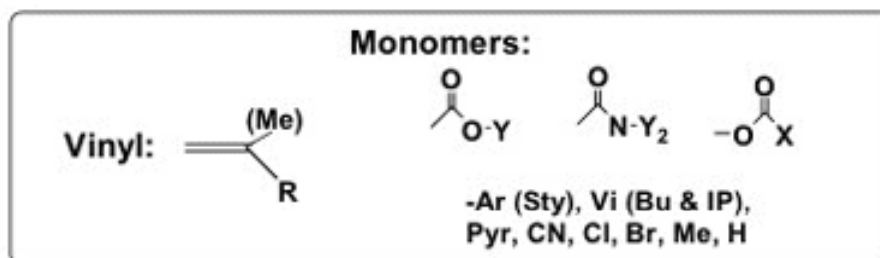
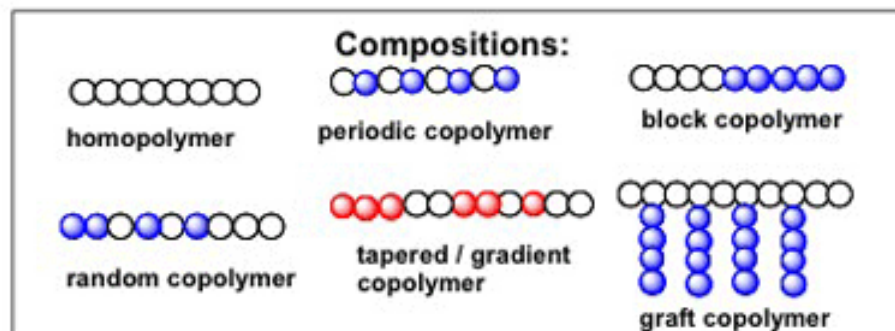
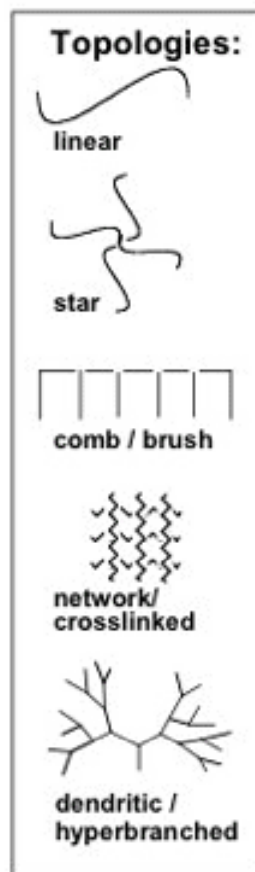
稳定自由基
聚合**SFRP**

原子转移
自由基聚合
ATRP

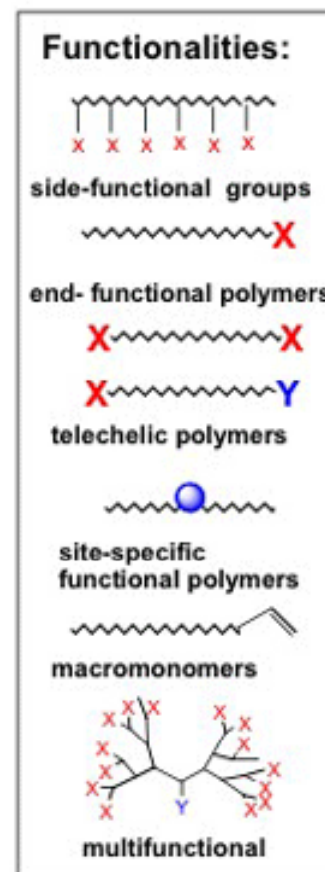
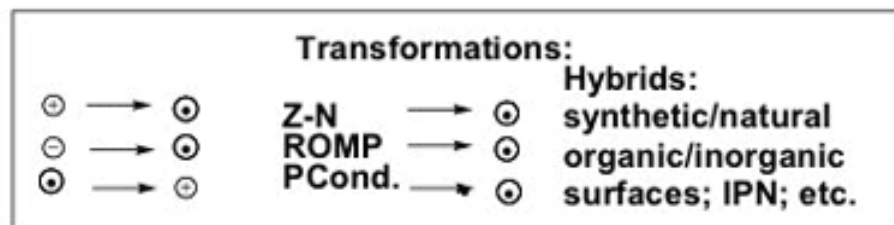
可逆加成
-断裂链转
移聚合**RAFT**

What Can Controlled/Living Polymerizations Do ?

$DP_n = \Delta[M]/[I]_0$; $200 < M_n < 10^6$ (or more?); $1.01 < M_w/M_n < 1.5$ & designed MWD; tacticity



Systems: bulk, solution (org., H_2O , CO_2), suspension, emulsion, ...



原子转移自由基聚合

Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP

ATRP or Atom Transfer Radical Polymerization is a Polymerization reaction involving free radicals. It was introduced as an extension to ATRA or Atom Transfer Radical Addition by Jinshan Wang and Matyjaszewski, (1995) and Sawamoto (1994/5).



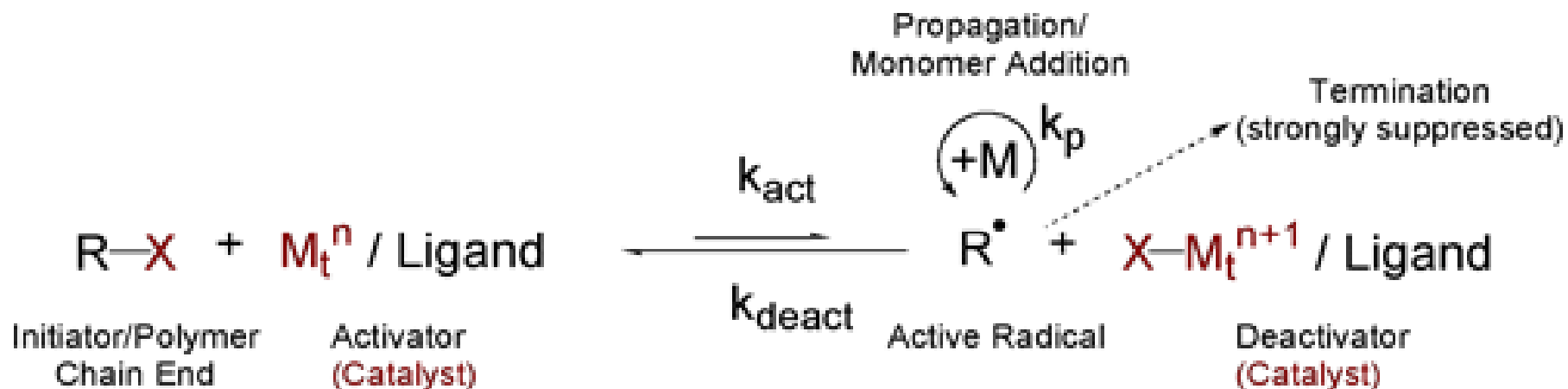
Dr Krzysztof Matyjaszewski

J.C. Warner Professor
Carnegie Mellon University
Department of Chemistry
4400 Fifth Avenue
Pittsburgh, PA 15213

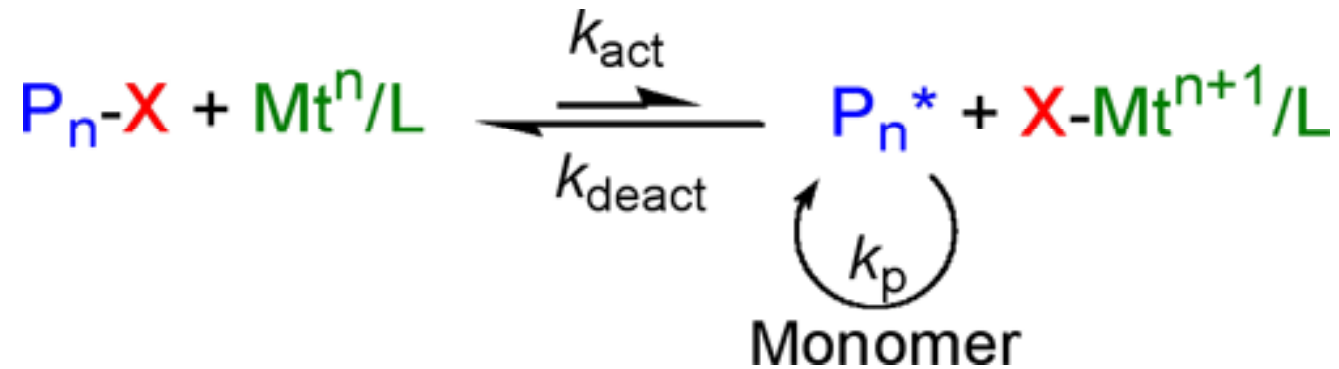


Dr. Mistuo Sawamoto

Department of Polymer Chemistry
Graduate School of Engineering
Kyoto University, Kyoto



在引发阶段，处于低氧化态的金属卤化物 M_t^n 从有机卤化物 R-X 中吸取卤原子 X ，生成引发自由基 R^\bullet 及处于高氧化态的金属卤化物 $\text{M}_t^{n+1}-\text{X}$ 。自由基 R^\bullet 可引发单体聚合，形成链自由基 P_n^\bullet 。

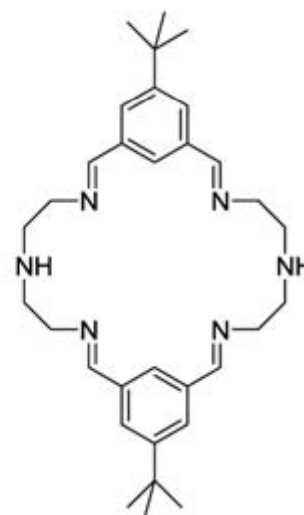
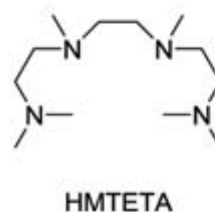
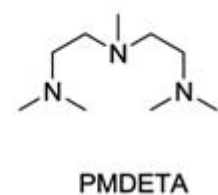
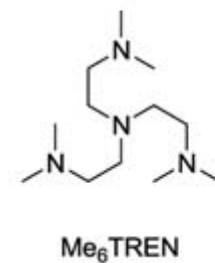
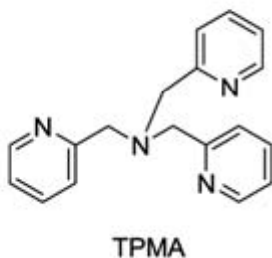
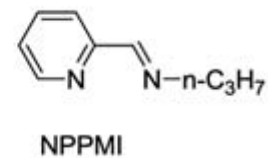
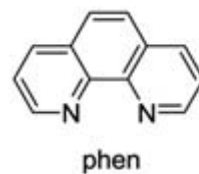
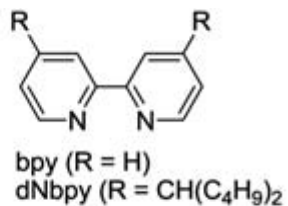


$\text{P}_n\cdot$ 可从高氧化态的金属络合物 $\text{M}_t^{n+1}\text{-X}$ 中重新夺取卤原子而发生钝化反应，形成 $\text{P}_n\text{-X}$ ，并将高氧化态的金属卤化物还原为低氧化态 M_t^n 。

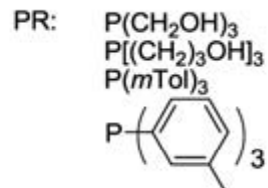
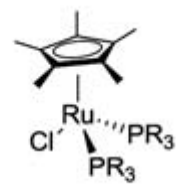
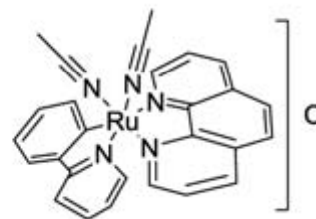
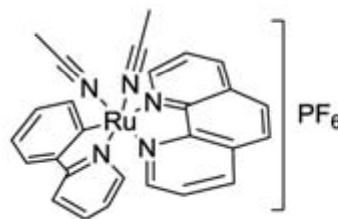
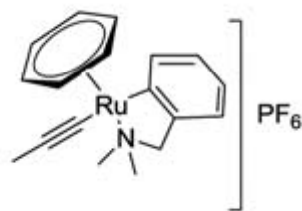
如果 P_n-X 与 $R-X$ 一样可与 M_t^n 发生促活反应，生成相应的 $P_n\cdot$ 和 $M_t^{n+1}-X$ ，同时若 $P_n\cdot$ 与 $M_t^{n+1}-X$ 又可反过来发生钝化反应生成 P_n-X 和 M_t^n ，则在自由基聚合反应进行的同时，始终伴随着一个自由基活性种与有机大分子卤化物休眠种的可逆转换平衡反应。

ATRP反应中卤原子的可逆转移，伴随着自由基活性种（增长链自由基）和大分子有机卤化物休眠种之间的可逆转换平衡反应，使自由基活性种保持在较低的浓度，减少了增长链自由基之间的不可逆终止，使聚合反应得到有效的控制。

Cu:



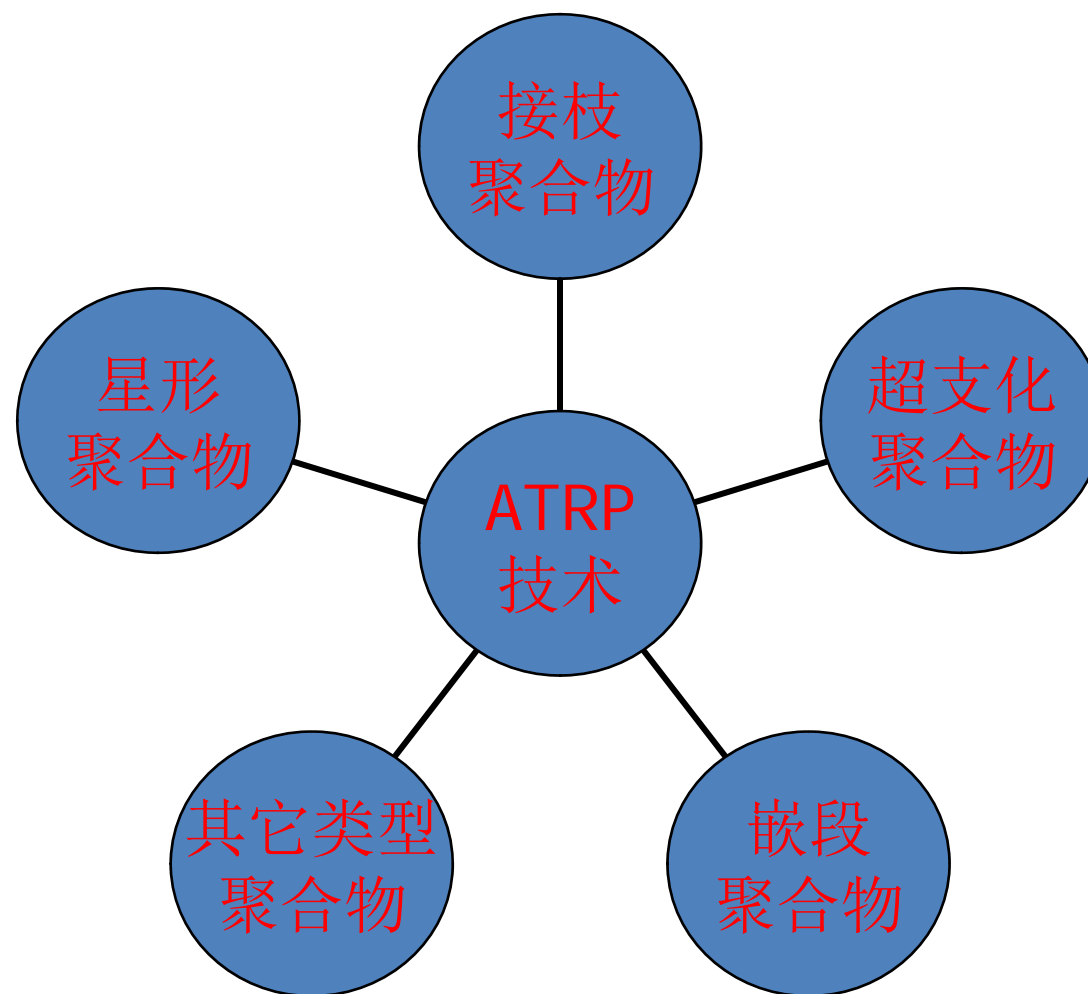
Ru:



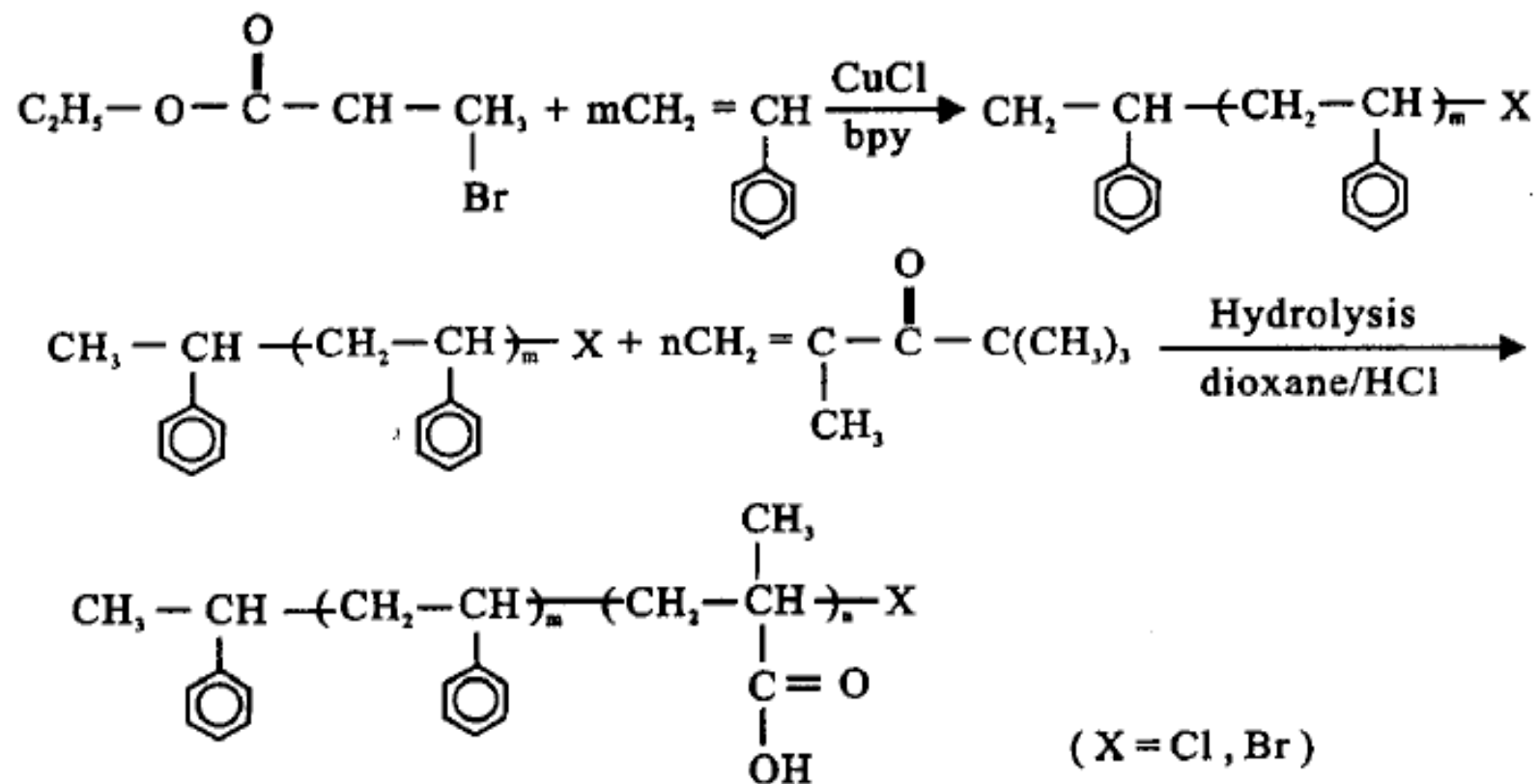
Polym. Chem., 2013, 4, 2919

配体的作用：① 稳定过渡金属；② 增加催化剂溶解性能。

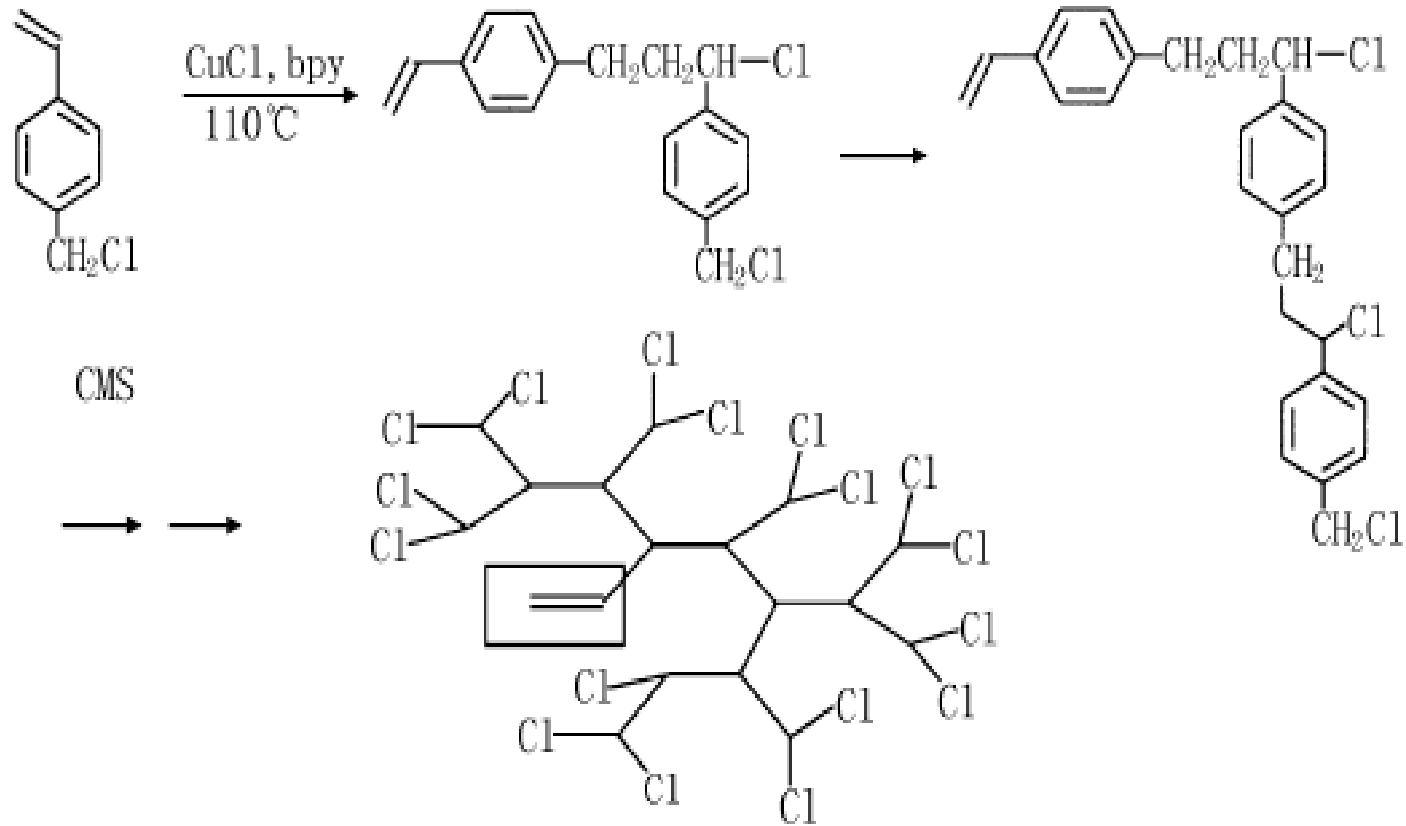
ATRP 在 高分子设计中的应用



制备嵌段共聚物

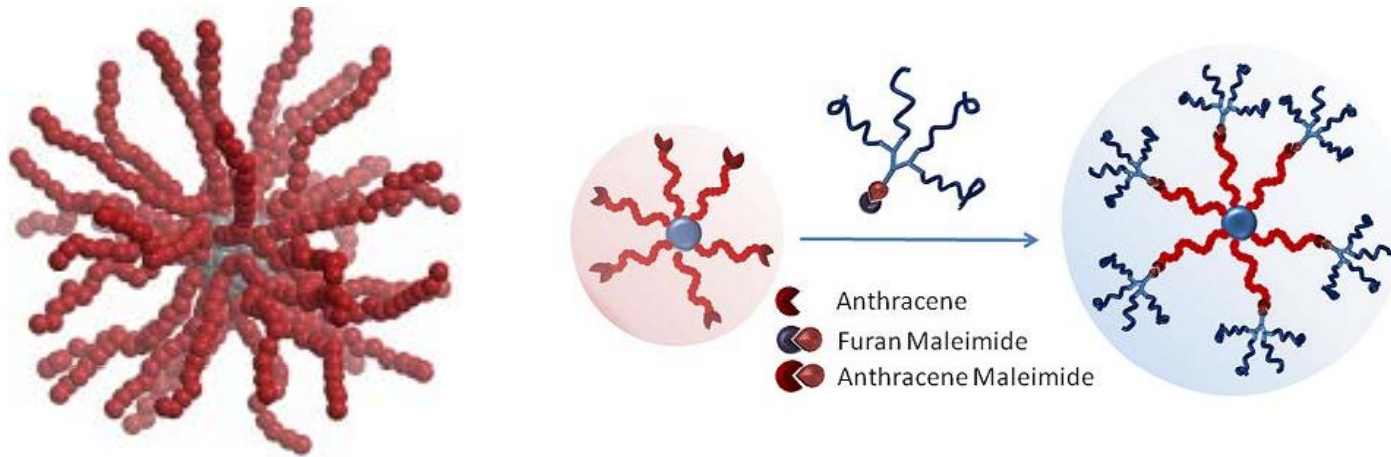


制备超支化聚合物



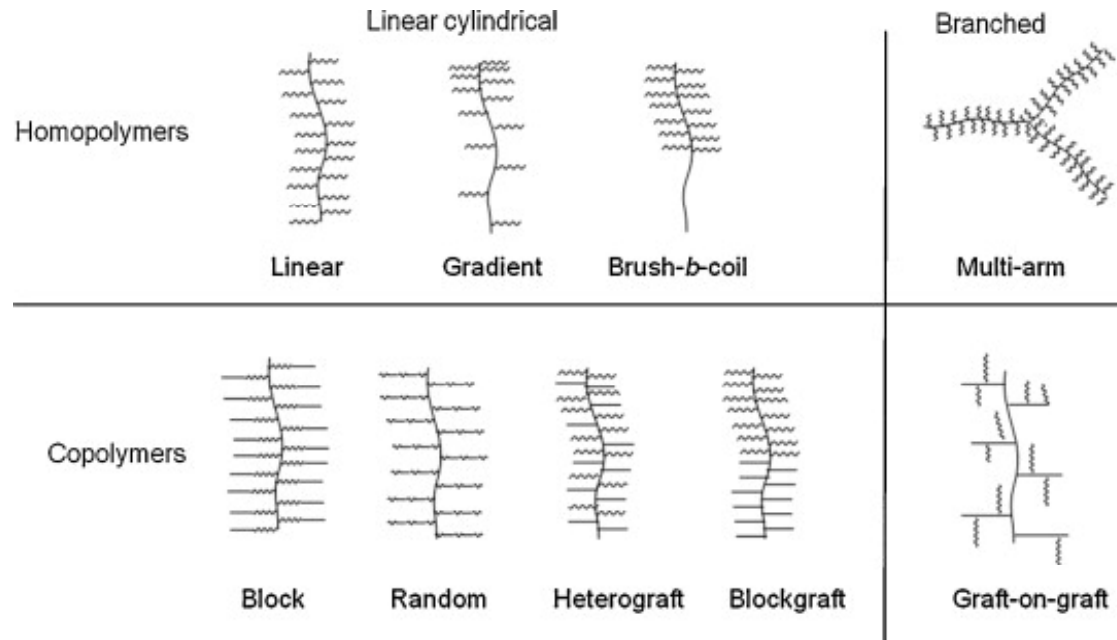
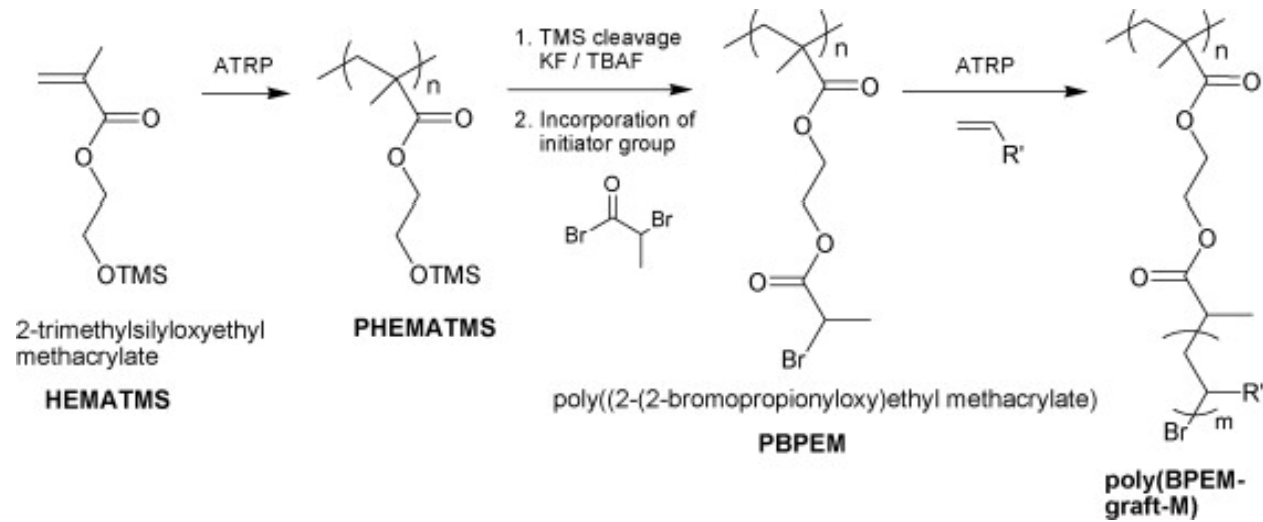
采用原子转移自由基引发体系引发带卤原子的双官能团单体，可以得到超支化聚合物。

制备星型聚合物

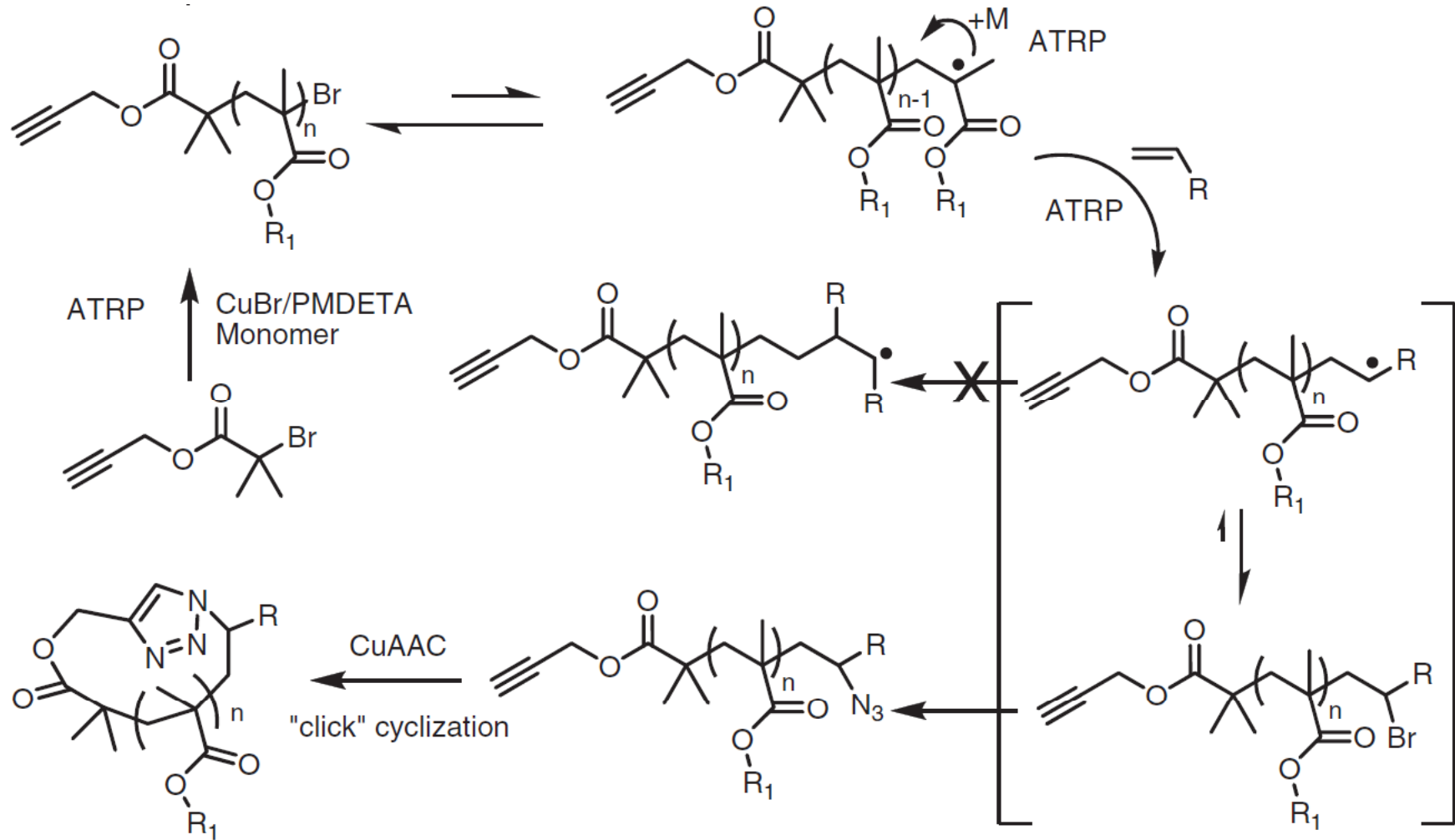


用适宜的多官能团引发剂，可以制得末端具有卤素原子的星形共聚物。

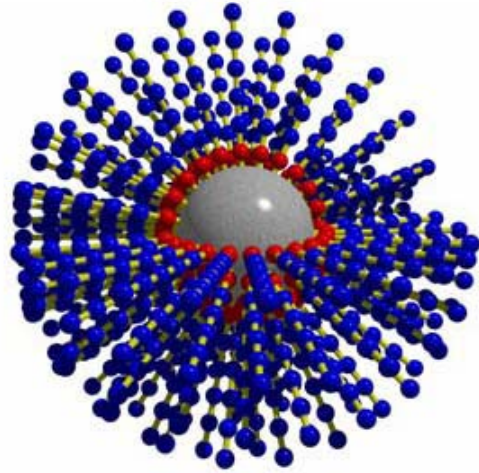
制备接枝聚合物



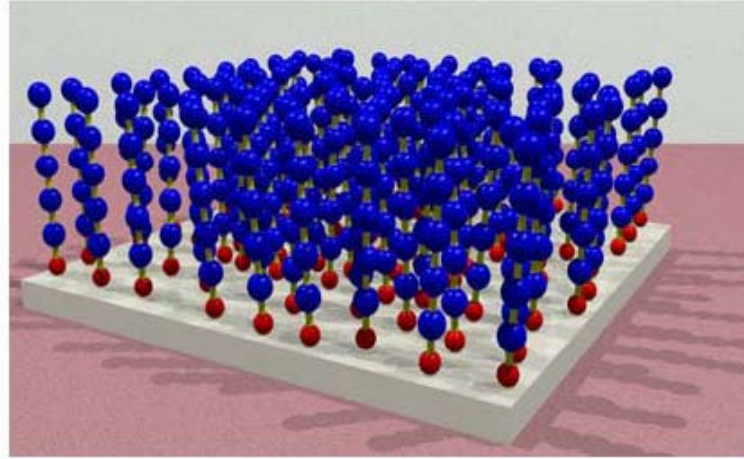
制备环状聚合物



制备有机/无机杂化材料



Spherical Particles



Flat Surfaces

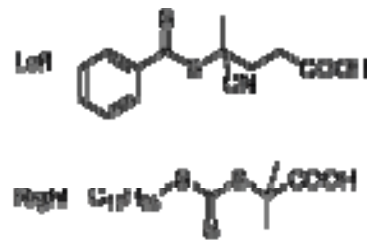
利用一些无机材料（如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、碳纳米管）表面带有羟基、羧基或不饱和残键来结合或接枝聚合物。在无机固体表面接枝聚合物的方法有物理吸附和化学共价键连结两种。

可逆加成-断裂链转移聚合

RAFT Polymerization

RAFT = **R**eversible **A**ddition-**F**ragmentation

Chain **T**ransfer Polymerization





Dr. Graeme Moad

CSIRO Molecular and
Health Technologies,
Bayview Avenue,
Clayton, Victoria 3168,
Australia



Dr. Ezio Rizzardo

CSIRO Molecular and
Health Technologies,
Bayview Avenue,
Clayton, Victoria 3168,
Australia



Dr. San H. Thang

CSIRO Molecular and
Health Technologies,
Bayview Avenue,
Clayton, Victoria 3168,
Australia

与其它活性自由基聚合方法通过增长自由基与特殊物质发生可逆终止来控制增长自由基浓度不同的是，**RAFT**聚合通过**增长自由基与硫酯类化合物的可逆链转移反应**，实现对增长自由基浓度的控制，从而达到“活性”/可控的目的。

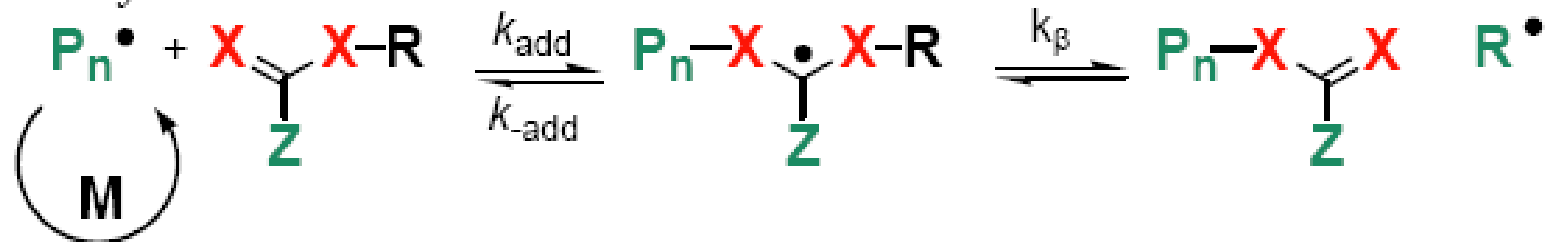
RAFT聚合除具有活性聚合的一般特征之外，还有自己的特点，具体表现在：

- (1) 适用单体范围广；
- (2) 操作条件温和；
- (3) 可通过本体、溶液、乳液、悬浮等多种方法实现聚合。

initiation



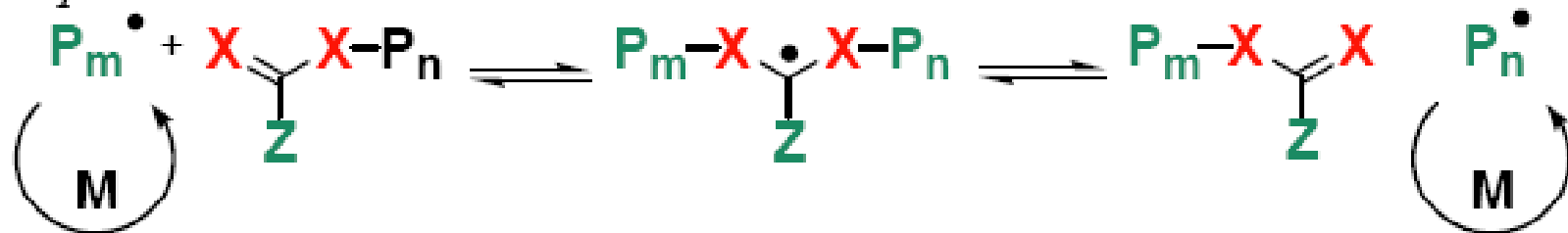
chain transfer



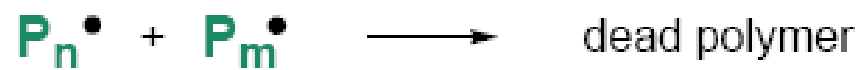
reinitiation



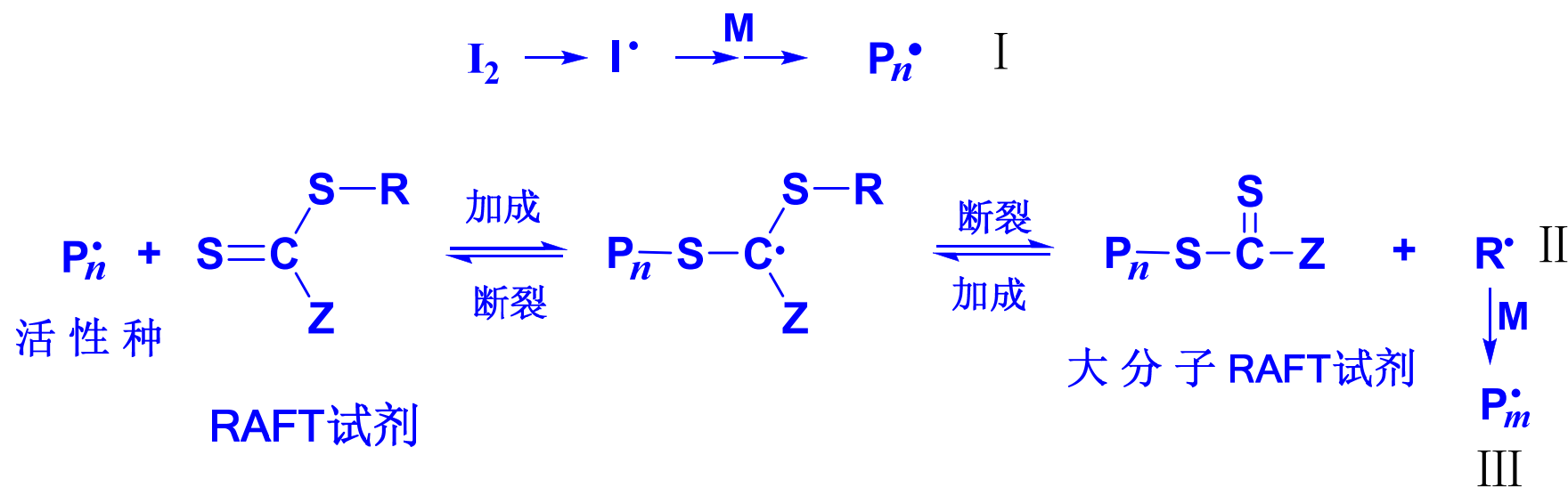
chain equilibration



termination

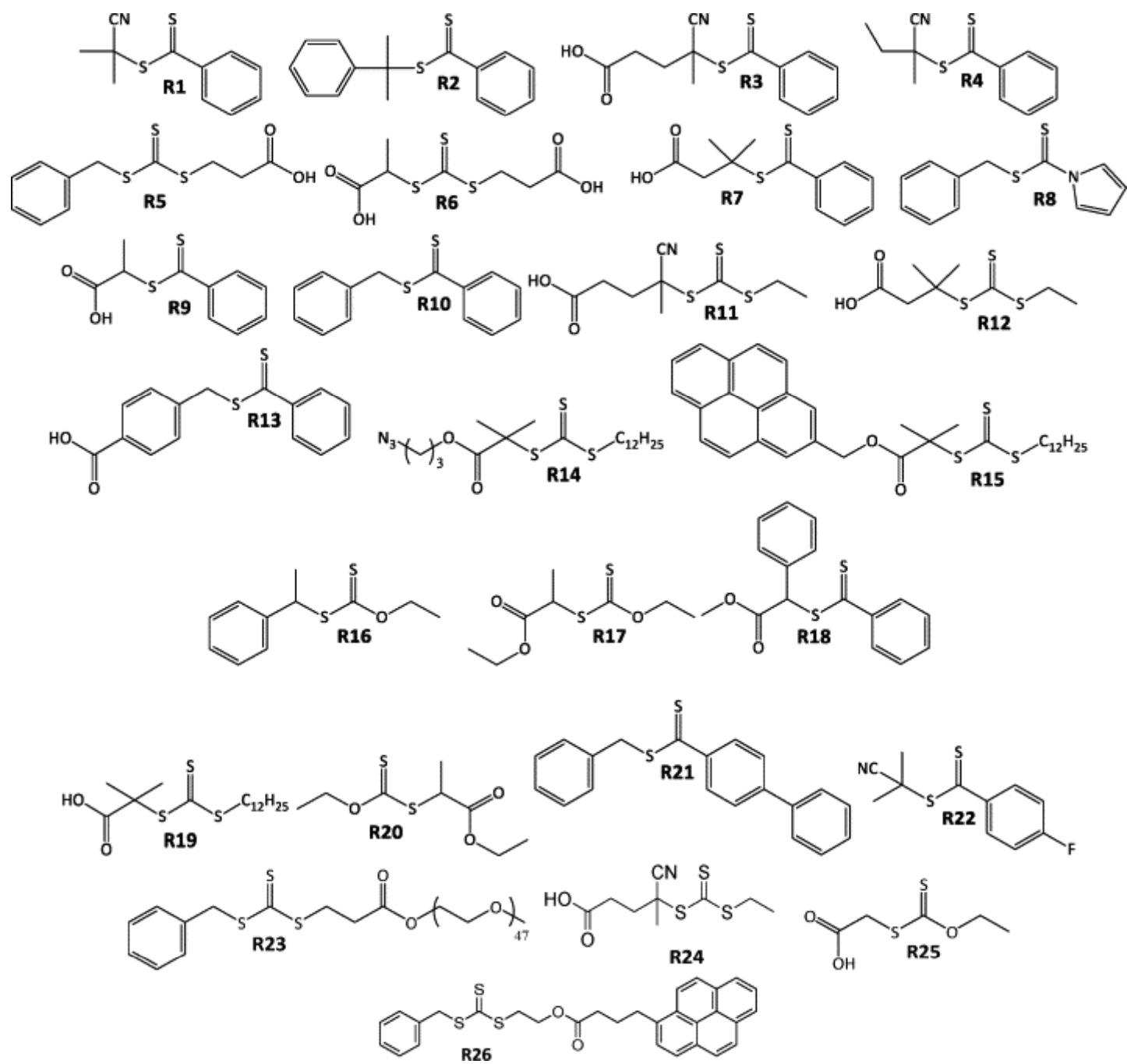


在RAFT聚合中，链转移是一个可逆的过程，活性种（链自由基）与休眠种（大分子RAFT试剂）之间建立可逆的动态平衡

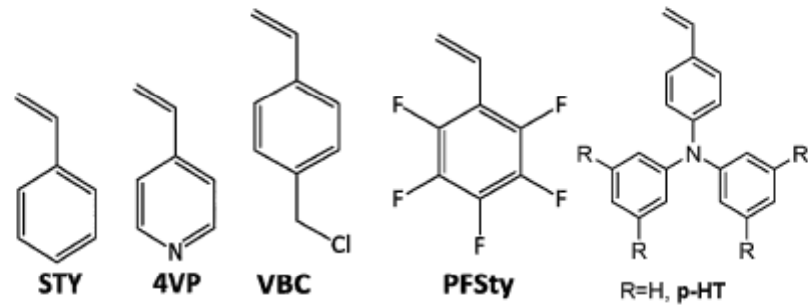


活化基团，能促进C=S键对自由基的加成，如芳基、烷基等。

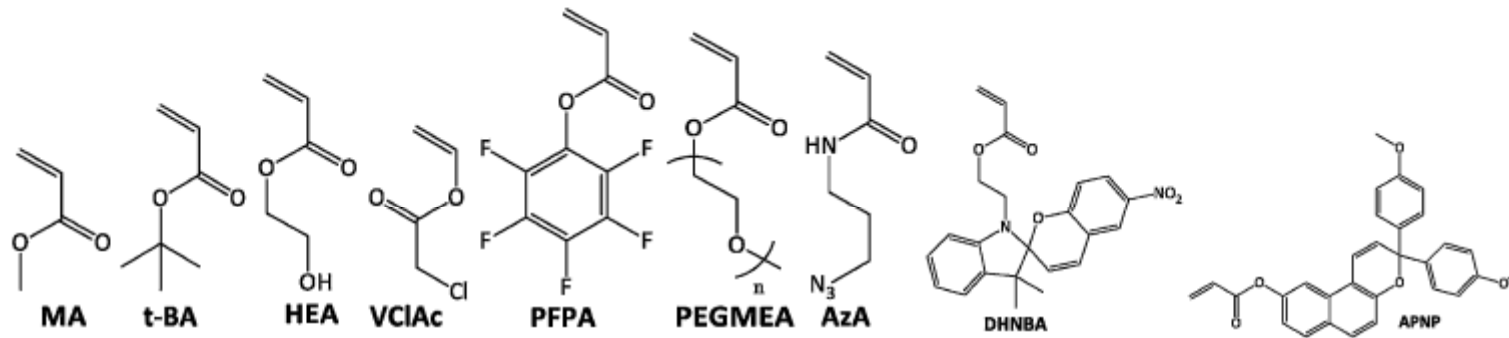
离去基团，断键后生成的R•应具有再引发聚合活性，通常为异苯基乙基、腈基异丙基等。



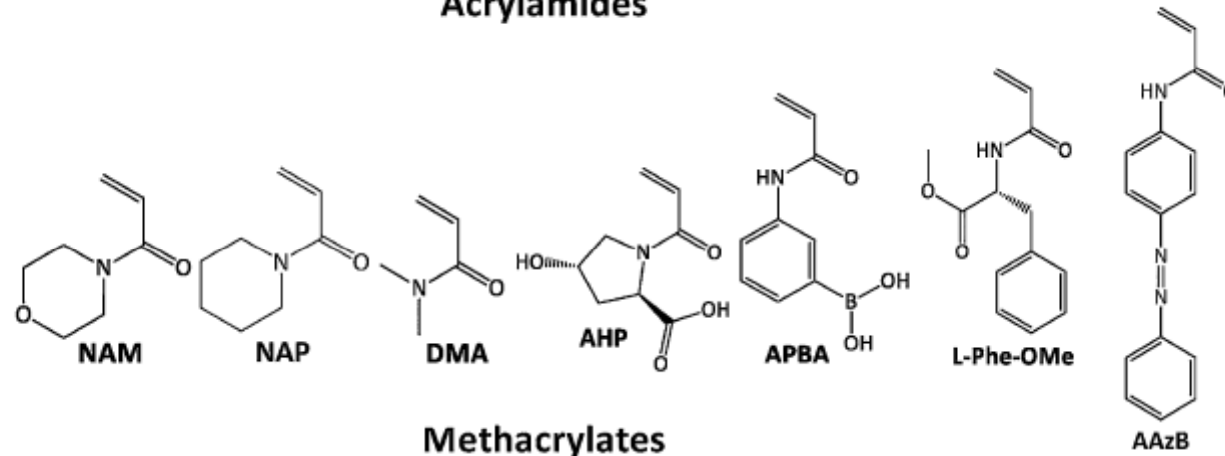
Styrene derivatives



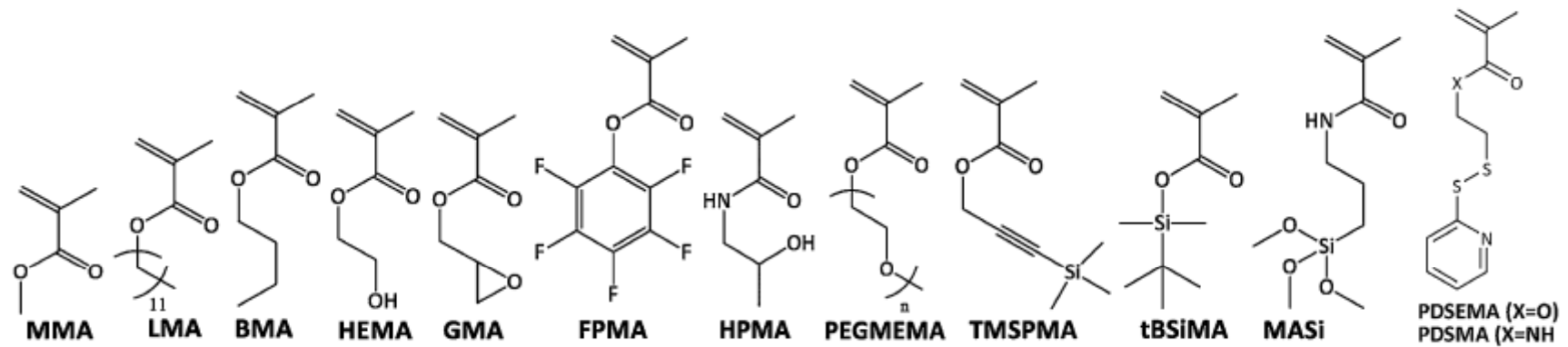
Acrylates



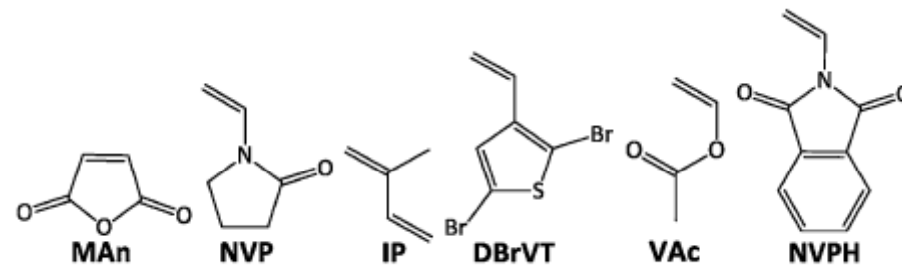
Acrylamides

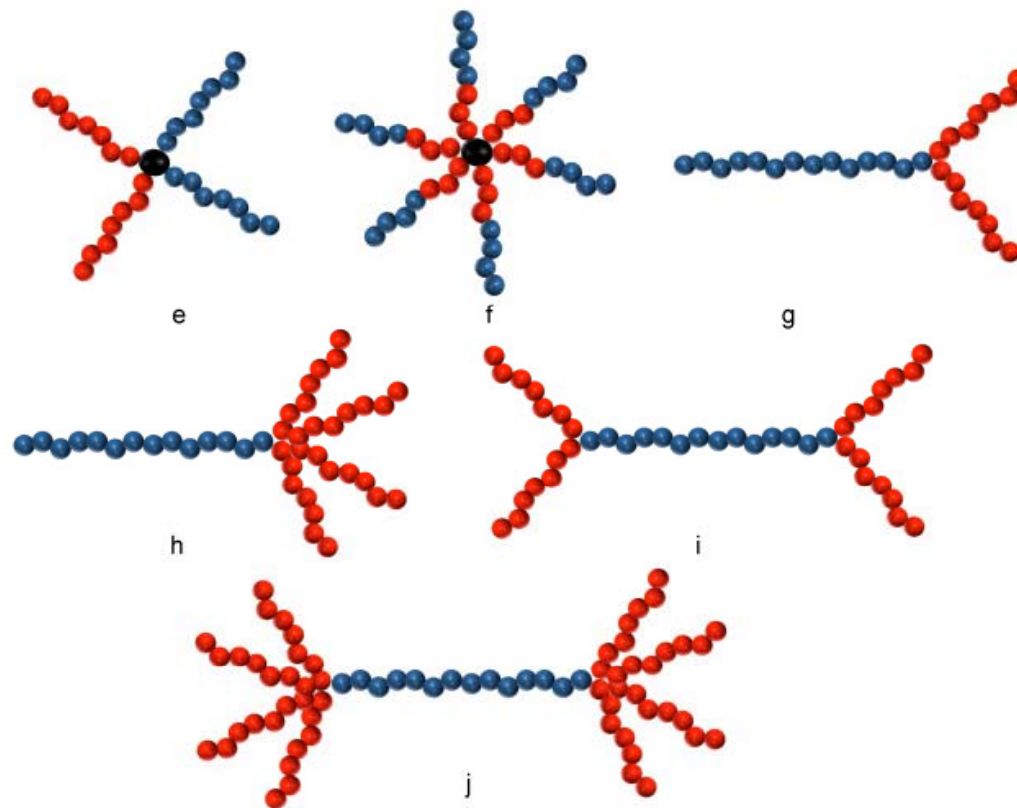
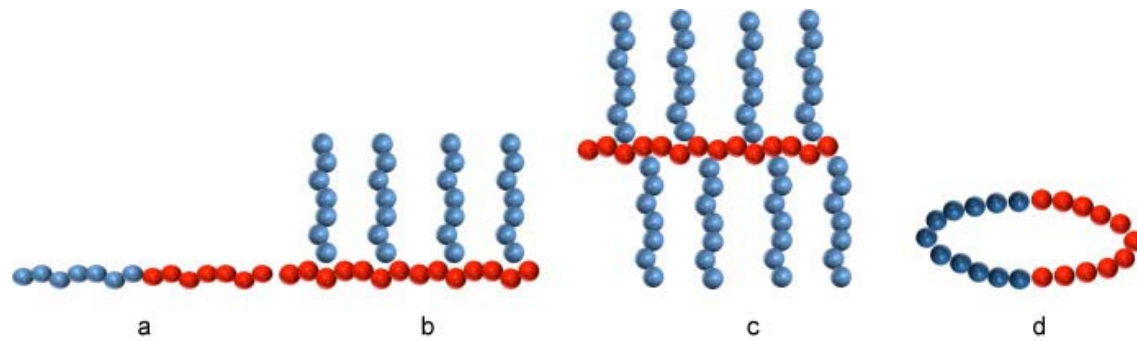
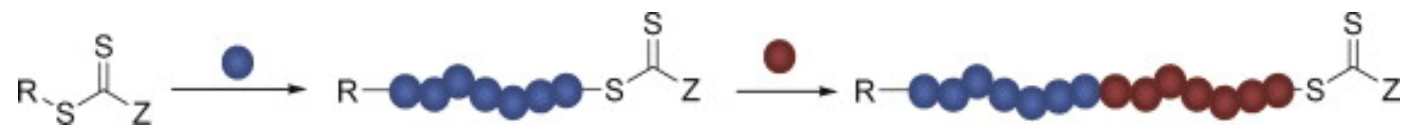


Methacrylates



Others



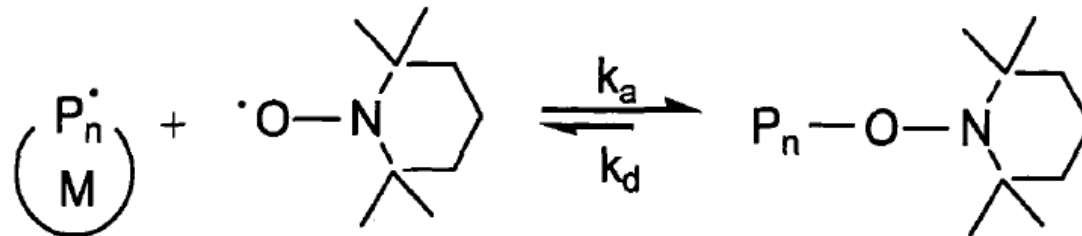


稳定自由基聚合

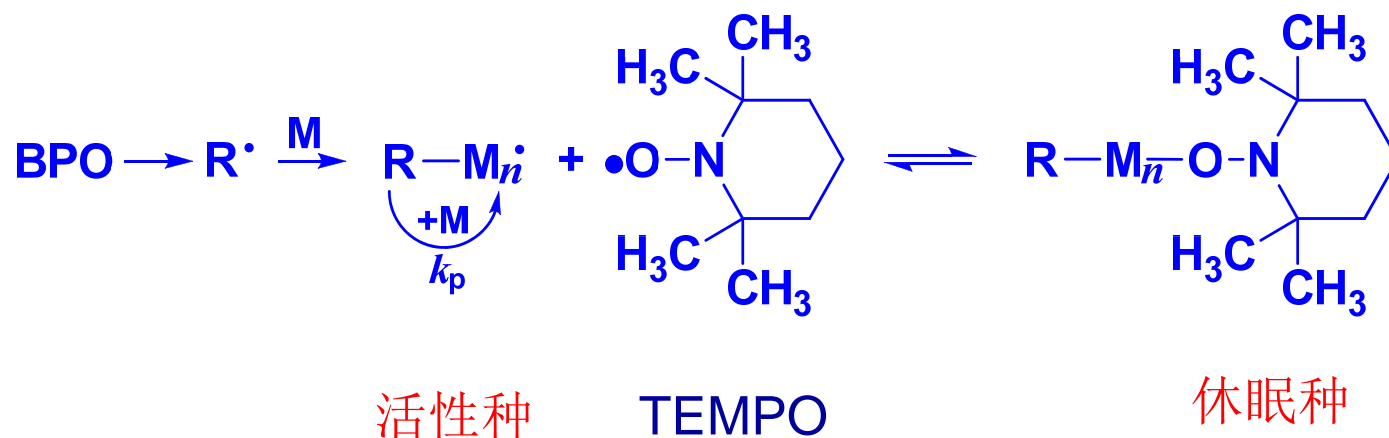
Stable free radical-mediated polymerization (SFRP)

1993年，加拿大Xerox公司Georges等报道，于123°C时TEMPO/BPO的苯乙烯本体聚合为活性自由基聚合。

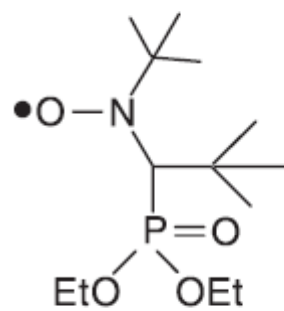
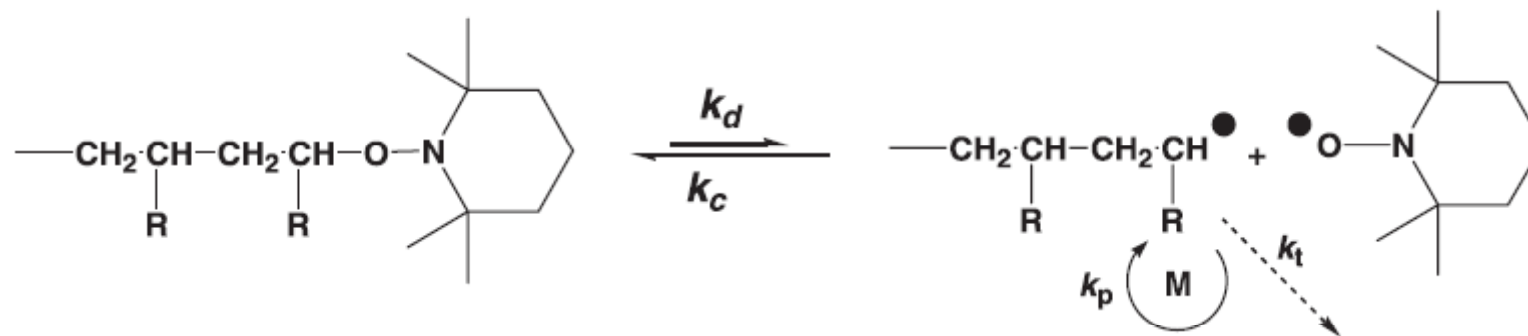
在这一聚合体系中，稳定自由基与增长链自由基发生偶合反应形成共价键，而这种共价键在高温下又可断裂产生自由基，是一种可逆链终止，从而所有的聚合链均匀增长，实现了高分子链结构和分子量的可控。



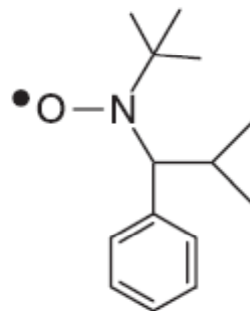
氮氧自由基（TEMPO）存在下自由基聚合



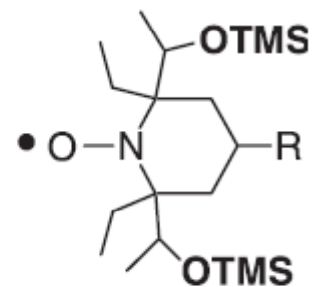
TEMPO由于其空间位阻不能引发单体聚合，但可快速地与增长链自由基偶合生成休眠种，而这种休眠种在高温下（ $>100^\circ\text{C}$ ）又可分解产生自由基，复活成活性种，即通过**TEMPO**的可逆链终止作用，活性种与休眠种之间建立了一快速动态平衡，从而实现活性/可控自由基聚合。



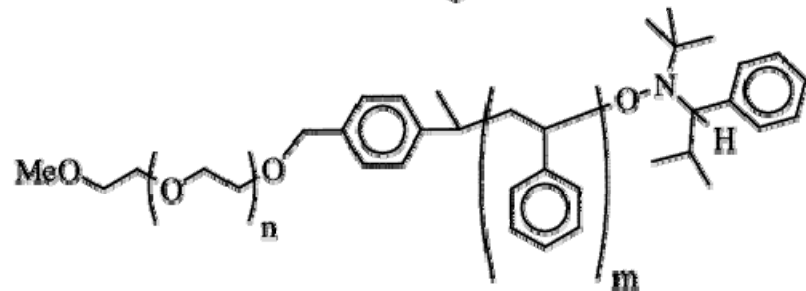
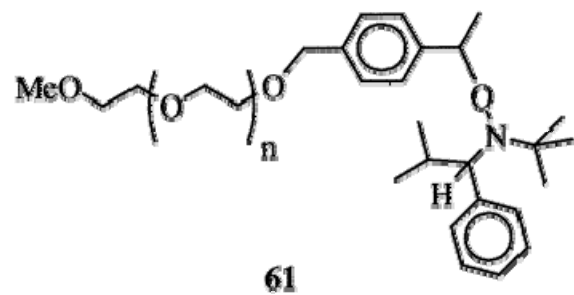
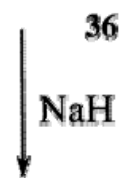
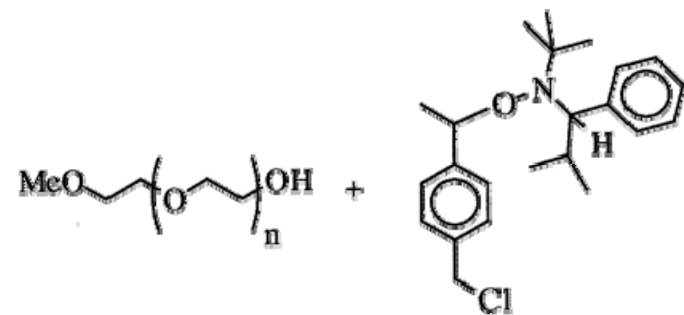
DEPN

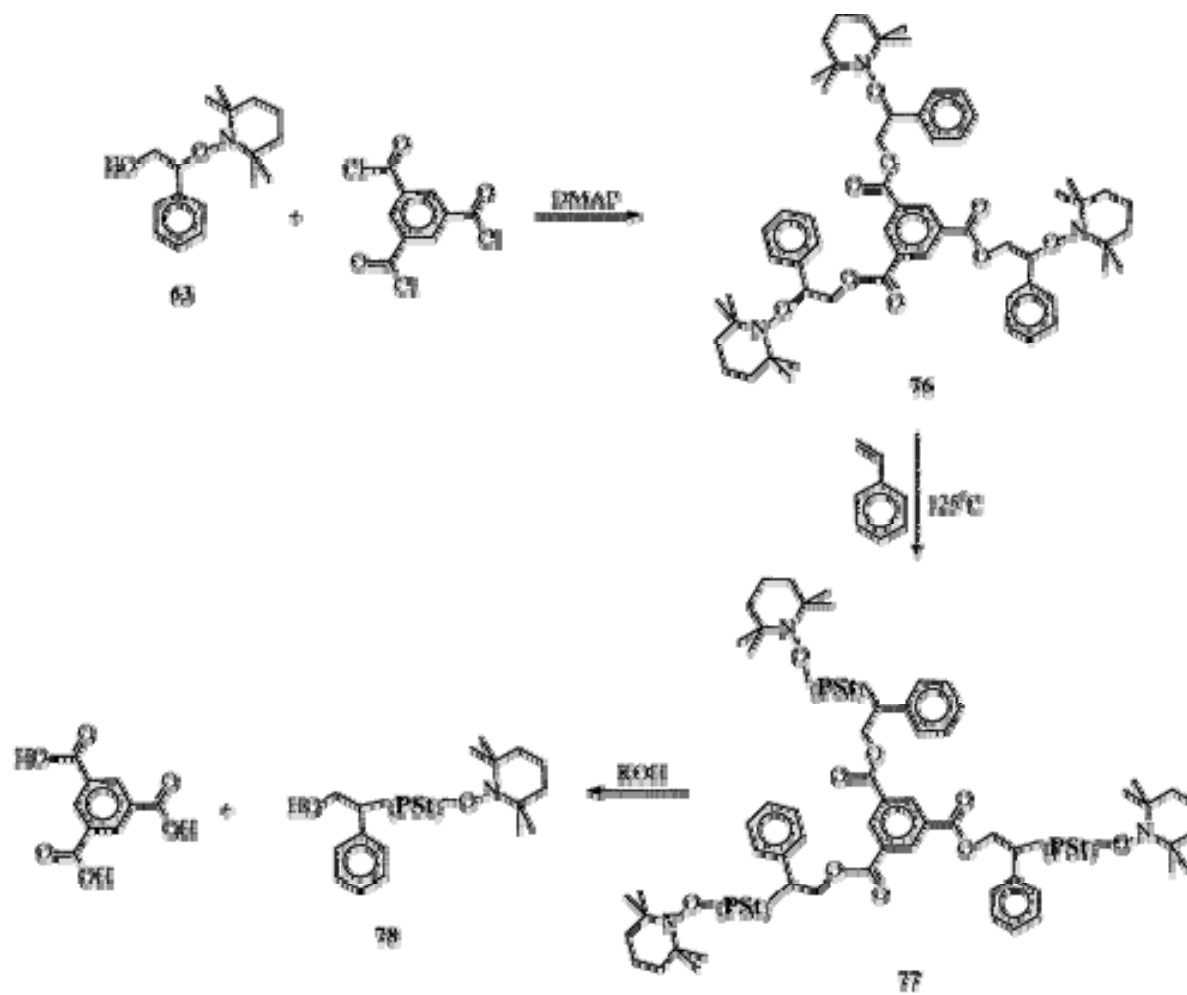


TIPNO



TEMPO-TMS





Chem. Rev. 2001, 101, 3661

高分子化学的发展趋势

- 发现新类型的聚合反应的机会在逐渐减少，但对已有聚合方法的改进和发展仍十分活跃。

目标：

1. 提高反应效率，降低生产成本，减少对环境的有害影响；
2. 更精确地控制聚合物的链结构，为设计与合成结构更复杂精细的高分子创造条件。

- 进一步发展功能高分子材料，解决实用化的瓶颈问题，开拓更多新的功能。

关键：

1. 利用高分子合成的成果来设计和制备具有各种复杂和精细结构的高分子，实现功能的强化和优化；

2. 借鉴材料、物理、生物、信息等学科的理论和技术，进行多学科交叉，建立功能高分子的基础理论。

- 与生命科学相互交叉和渗透，发展仿生高分子，解决环境问题和可持续发展问题。

谢谢！