

立构嵌段聚合物的合成方法

郑文洁, 胡雁鸣, 张学全*

中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院合成橡胶重点实验室, 长春 130022

* 联系人, E-mail: xqzhang@ciac.ac.cn

2016-08-22 收稿, 2016-10-10 修回, 2016-10-14 接受, 2016-11-10 网络版发表

摘要 高分子合成是高分子科学的基础, 高分子合成中探索 and 开发新的催化体系、新的聚合方法来控制聚合物的微观结构进而赋予材料优异的物理化学性能是推动高分子科学向前发展的极其重要的研究课题. 立构嵌段聚合物是一种特殊的聚合物, 其各嵌段链是由相同的结构单元组成但各嵌段链构型不同, 此类聚合物在性能上常常表现出类似于热塑性弹性体的性质. 因此, 立构嵌段聚合物的合成引起了人们的极大关注. 本文综述了几大类立构嵌段聚合物(包括聚丙烯, 聚双烯烃, 聚丙烯酸酯以及聚乳酸等)的合成方法, 并详细介绍了制备中所用的催化体系以及聚合机理.

关键词 立构嵌段聚合物, 聚丙烯, 聚双烯烃, 配位链转移聚合, 链穿梭聚合

嵌段共聚物(block copolymer), 又称镶嵌共聚物, 是一种将两种或者两种以上性质不同的聚合物链连接到一起而得的大分子. 嵌段共聚物嵌段间由共价键相连接, 兼具两种或两种以上聚合物的性质, 且表现出比相应均聚物所组成的共混物更为优异的性能. 不同分子结构的嵌段共聚物表现出独特的聚集特性、微观不相容性和自组装行为, 嵌段共聚物多种多样的自组装结构使其广泛地应用于热塑性弹性体、共混相容剂、信息储存和药物释放等功能材料领域.

立构嵌段聚合物是一种特殊的聚合物, 其各嵌段链是由相同的结构单元组成但各嵌段链构型不同. 聚合物的构型异构主要包括构造异构和立体异构, 其中立体异构又包括旋光异构和顺反异构. 用于制备这种特殊聚合物的单体通常为丙烯、共轭二烯烃、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯, 其聚合所得大分子链结构单元中含有手性碳原子, 由于手性碳原子上的基团不同排列可得到全同立构(isotactic)、间同立构(syndiotactic)和无规立构(atactic) 3种构型. 共轭二烯

烃1,4-聚合所得聚合物链上含有双键, 因此还存在顺式和反式1,4-结构. 由于立构嵌段聚合物的各嵌段链具有相同的结构单元组成, 各嵌段间的相容性较普通嵌段共聚物更好, 可赋予此类嵌段共聚物一些新的性质. 立构嵌段聚合物的结构与性能关系的研究较少, 与此类嵌段共聚物自身独特的性质以及合成方法的限制均具有极大的关系. 本文总结了近年来立构嵌段聚合物的合成方法及其性能研究.

1 立构嵌段聚丙烯共聚物

间同聚丙烯和全同聚丙烯具有高的立构规整性, 为结晶型聚合物, 呈现塑料的性质; 无规聚丙烯为无定形态, 呈现橡胶的性质, 其玻璃化转变温度低于室温. 制备间同/全同立构聚丙烯与无规聚丙烯的嵌段共聚物, 就是将软硬嵌段引入到同一大分子链上, 从而得到力学性能优异且形变可恢复的热塑性弹性体. 这种新型聚丙烯材料从形态上可以是塑料型, 也可以是橡胶型; 从性能上可以是高结晶的, 也可以是高

引用格式: 郑文洁, 胡雁鸣, 张学全. 立构嵌段聚合物的合成方法. 科学通报, 2016, 61: 3651–3660

Zheng W J, Hu Y M, Zhang X Q. Recent progress in synthesis of stereoblock copolymers (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3651–3660, doi: 10.1360/N972016-00907

弹性的. 立构嵌段聚丙烯主链为完全饱和结构, 但却具有高弹性, 断裂伸长率可达1000%, 弹性回复率高达95%以上. 这是由于结晶性聚丙烯链段可作为物理交联点, 链接结晶链段的无规链段则提供弹性, 因此在拉伸时具有高强度和高模量, 当外力消失时又能够恢复原状.

近年来, 这种以单一单体制备的高性能、高附加值的聚合物得到了极大的关注. 通过开发新的催化体系和聚合方法, 研究链增长机理, 人们对此类立构嵌段聚丙烯的合成进行了大量的研究. 总结起来, 目前合成立构嵌段聚丙烯共聚物的方法包括以下3种: (1) 利用催化剂自身的立体异构实现聚合过程中聚丙烯立体构型的改变; (2) 采用特定的催化体系实现丙烯的活性/可控聚合, 通过分段投料, 控制聚合条件(活化剂用量、聚合温度及溶剂极性)实现催化剂立体选择性的改变; (3) 基于链穿梭聚合, 选取合适的催化体系和链穿梭剂, 实现立构嵌段聚丙烯的制备.

1995年, Coates和Waymouth^[1]报道了一种非桥联摇摆型催化剂 $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, 通过催化剂在聚合过程中的异构化, 合成了全同-无规立构嵌段聚丙烯热塑性弹性体(图1). 在聚合链形成过程中, 催化剂的结构可以互相转变, 两种构型的催化剂分别生成无规聚丙烯和全同聚丙烯, 且催化剂异构化的速度慢于单体的插入速率, 因此能够形成立构嵌段的聚丙烯. 聚合过程中的温度和压力对所得聚合物的微观结构影响较为明显, 聚合物的等规度(mmmm五元组)随着聚合温度的降低而升高, 随着聚合压力的升高而升高, 由此, 可通过调控反应条件制备等规度为6.3%~28.1%的一系列聚丙烯立构嵌段聚合物, 其断裂伸长率高达1210%.

Chien课题组^[2]合成了一种非对称茂钛催化剂(图2, 催化剂1a), 以其催化丙烯聚合得到全同-无规立

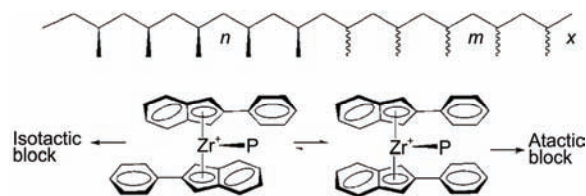


图1 利用“摇摆”催化剂制备全同-无规立构嵌段聚丙烯共聚物

Figure 1 Preparation of isotactic-atactic stereoblock polypropylene by oscillating catalyst

构嵌段聚丙烯弹性体. 此C1对称催化剂含有两个不同的单体插入位置, 分别可以生成全同链段和无规链段. 在聚合过程中, 高分子增长链在全同活性位和无规活性位间交替移动, 且交替速率低于单体插入速率, 即在全同活性位形成全同聚丙烯链段, 在无规活性位形成无规聚丙烯链段, 两者交替进行, 从而形成全同-无规多嵌段聚丙烯(图3). 以此催化剂催化丙烯聚合, 在不同聚合温度条件下所得聚合物的熔点 $30\sim 70^\circ\text{C}$, 其最大断裂伸长率高达2000%.

利用活性聚合体系制备烯烃类嵌段共聚物是最常用和有效的方法^[3]. Sita课题组^[4~6]发现以钳形脒基茂钨催化剂 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZrMe}_2[\text{N}(\text{t-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})]$ (图2, 催化剂1b)催化丙烯聚合, 以硼盐 $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化金属中心, 此聚合体系中活性种和休眠种之间存在快速可逆的甲基转移反应; 同时, 当活化剂用量与催化剂用量相同, 所得聚合物为全同聚丙烯; 当活化剂用量为催化剂用量的一半时, 所得聚合物为无规聚丙烯, 这是由金属中心的立体异构化引起的. 因此, 通过控制硼盐的加入量就可以获得无规-全同两嵌段聚丙烯(图4). 当再向体系中加入另一种茂钨催化剂 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZrMe}_2[\text{N}(\text{t-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ (图2, 催化剂1c), 可以重新生成活性中心, 继续聚合得到无规聚丙烯链段, 再加入一定含量的硼盐就可以得到全同聚丙烯链段, 最终可得到无规-

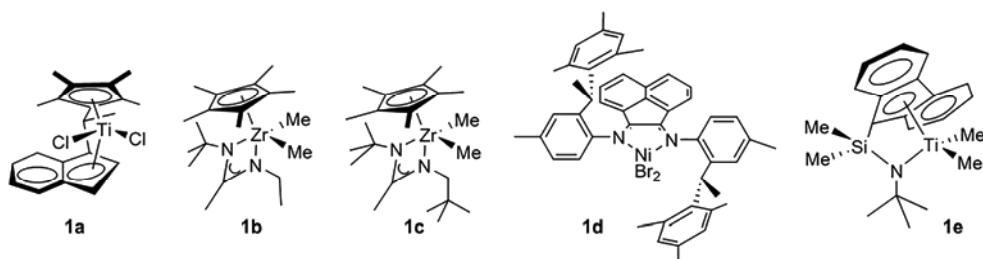


图2 制备立构嵌段聚丙烯的几种催化剂

Figure 2 Catalysts for preparing stereoblock polypropylene

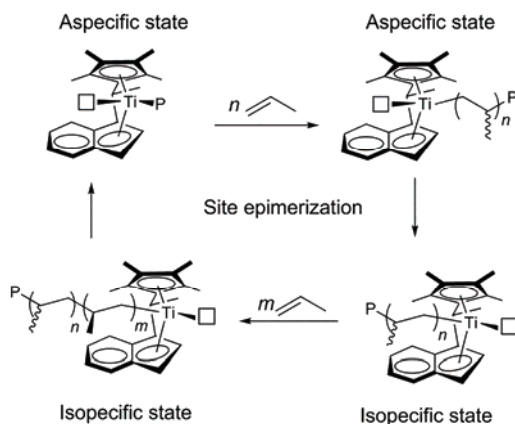


图3 利用C1对称茂金属催化剂合成等规-无规立构嵌段聚丙烯的链增长机理

Figure 3 The propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene with C1 symmetric metallocene catalyst

全同-无规和无规-全同-无规-全同多嵌段聚丙烯(图4). 所得嵌段共聚物具有高分子量($M_n=164200\sim 172400$ g/mol)和窄分子量分布指数($MWD=1.19$). 三嵌段聚合物的断裂伸长率高达1530%, 表明该嵌段共聚物具有高弹性.

对于一些催化体系, 通过调节聚合条件如聚合温度、聚合压力及溶剂极性 etc 也可制备立构嵌段聚丙烯. Coates课题组^[7,8]报道了一种C₂对称的 α -二亚胺镍配合物(图2, 催化剂1d), 以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂, 在-60℃催化丙烯聚合得到全同聚丙烯; 在0℃所得聚合物为无规聚丙烯, 且此催化体系具有活性聚合的特征, 因此, 通过调节聚合温度和时间即可制备全同-无规多嵌段聚丙烯共聚物. 所得共聚物的分

子量分布指数均保持在1.5以下, 五嵌段聚丙烯的断裂伸长率高达2400%. Shiono课题组^[9,10]发现以柄型苻钛催化剂(图2, 催化剂1e)和MAO催化丙烯聚合, 溶剂的极性对聚合物的立构规整度影响很大, 且该体系可实现活性聚合, 首先在庚烷中聚合得到间同聚丙烯, 间同三元组(rr)含量为71%, 继续向体系中加入丙烯单体和氯苯溶剂, 得到rr含量为55%的间同-无规立构嵌段聚丙烯.

采用双组分催化剂也可制备立构嵌段聚丙烯. 催化剂Et(Ind)₂ZrCl₂和Et(Flu)₂ZrCl₂催化丙烯聚合分别得到全同和无规聚丙烯, Chien课题组^[11]将这两种催化剂混合, 并且添加三异丁基铝和硼盐催化丙烯聚合, 合成了全同-无规嵌段聚丙烯. Lieber和Brintzinger^[12]发现以两种不同立构选择性的茂金属混合催化剂, 在MAO为助催化剂的条件下, 也可以产生10%~30%组分含量的全同-无规嵌段聚丙烯. 他们认为得到嵌段共聚物的原因是催化剂活性中心和助催化剂烷基铝之间发生了可逆的烷基交换反应.

随着人们对催化机理深入系统的研究, 认识到MAO中的三甲基铝除了作为助催化剂, 还起到链穿梭剂的作用, 并提出了链穿梭聚合的概念, 图5是链穿梭聚合的机理示意图^[13]. 此后, 研究人员基于链穿梭聚合方法成功制备了立构嵌段聚丙烯. Alfano课题组^[14]合成了一种外消旋催化剂, 以MAO为助催化剂, 三甲基铝为链穿梭剂, 在极性溶剂中催化丙烯聚合, 通过调节三甲基铝的用量可实现链穿梭聚合, 从而制备出具有窄分子量分布指数($MWD=1.1\sim 1.5$)的全同-无规立构嵌段的聚丙烯.

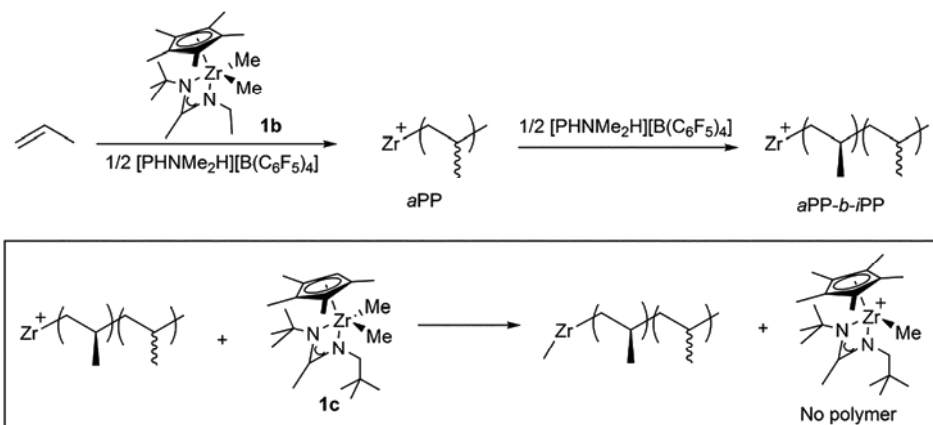


图4 利用活性可控聚合体系制备无规-全同多嵌段聚丙烯共聚物

Figure 4 Preparation of atactic-isotactic stereomultiblock polypropylene with living controlled polymerization system

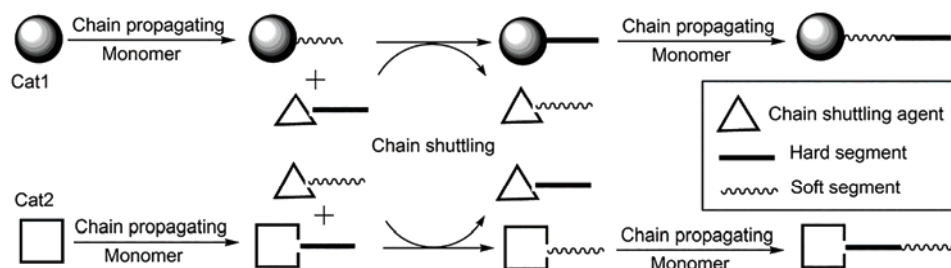


图5 链穿梭聚合机理合成多嵌段聚合物的示意图

Figure 5 The mechanism of chain shuttling polymerization for synthesizing multiblock copolymers

2 立构嵌段共轭二烯烃共聚物

2.1 共轭二烯烃聚合物微观结构和性能的关系

共轭二烯烃采用不同的催化体系进行聚合可以得到多种结构的聚合物,如顺式1,4-,反式1,4-,1,2-(间同、全同、无规)和3,4-结构聚合物.聚合物的微观结构对其凝聚态结构、材料的内在性能、加工性能和制品性能有着非常重要的影响,因此对聚合物结构的控制始终是高分子科学中最重要的研究课题之一.顺丁橡胶是合成橡胶的重要品种之一,与丁苯橡胶、天然橡胶一起构成橡胶工业尤其是轮胎工业的3大原料.顺1,4-聚丁二烯具有弹性高、耐低温性能好、耐磨性能好、耐屈挠性好、滞后损失小和生热低等优点,是生产轮胎的必不可少的原料,用于制造胎面、胎侧等^[15].高反式1,4-聚丁二烯(TPB)在常温下是结晶的树脂,熔点为145℃,其性能与杜仲胶相似,具有定伸应力大、硬度高、耐磨性好以及良好的耐疲劳性等优点^[16].TPB已用于建筑材料、橡胶混合物的黏合剂及添加剂;TPB还被用于制造地板、鞋底、电器制品和垫圈等.无规1,2-聚丁二烯的玻璃化转变温度低于室温,因此在常温下呈橡胶态,故称乙烯基聚丁二烯橡胶.乙烯基聚丁二烯橡胶具有优良的牵引性能、拉伸强度、抗撕裂性和类似于丁苯橡胶的抗湿滑性,而耐磨性及其他物性相当或优于丁苯橡胶,可与其他胶种并用,也可单独用于轮胎及其他橡胶制品^[17,18].间同1,2-聚丁二烯是结晶聚合物,其性质和用途与其结晶度有关.低结晶度(15%~35%)为热塑性弹性体,而高结晶度的间同1,2-聚丁二烯(结晶度 > 35%)可用于制造碳纤维,作为短纤维补强轮胎用橡胶^[19].对于聚异戊二烯,其微观结构也包括顺式1,4-,反式1,4-,3,4-结构等几种,不同微观结构的聚异戊二烯也各自有不同的用途.

2.2 共轭二烯烃立构嵌段聚合物的合成

人们最初开始关注共轭二烯烃立构嵌段聚合物是为了研究分子结构与微观形貌以及物理性能之间的关系.两嵌段聚合物的化学组成没有改变,但其微观结构不同,这对于研究大分子的热力学不相容性、建立聚合物模型等都有重要意义.同时,共轭二烯烃立构嵌段聚合物将不同结构的共轭二烯烃聚合物通过共价键链接在一起,使其兼具不同结构聚合物的性能,对于制备高性能橡胶材料同样具有重要的实用价值.共轭二烯烃聚合物微观结构的多样性,使其大分子链中存在顺反异构与旋光异构,因此其立构嵌段聚合物的种类也更加丰富,本节中将1,2与1,4-结构的共轭二烯烃嵌段共聚物也进行了总结.

聚合物的微观结构主要是由主催化剂的结构决定的,也可以通过其他的方式对聚合物的结构进行调控.对于共轭二烯烃聚合,通过加入钡盐、路易斯碱(三苯基膦等)、路易斯酸(烷基铝等)等可改变中心金属的配位环境,从而实现催化剂选择性的改变.

以单锂或双锂引发丁二烯阴离子聚合,通过添加极性调节剂,改变催化剂的选择性,已合成出1,4/1,2-两嵌段聚丁二烯,1,4/1,2/1,4和1,2/1,4/1,2-三嵌段聚丁二烯,以及高反式1,4/低顺式1,4/高反式1,4-三嵌段聚丁二烯^[20~23].如图6所示,利用双锂引发剂引发丁二烯聚合得到低顺式1,4-聚丁二烯,在此活性聚合体系中添加一定剂量的二乙二醇单乙醚基钡(BaDEGEE)和三异丁基铝(TIBA),继续引发丁二烯聚合,最终可获得反-顺-反三嵌段聚丁二烯,其反式含量可以在55.9%~85.8%调节.阴离子聚合方法虽然易于制备窄分子量分布的立构嵌段聚合物,但是对聚合物结构的调控有限,所得聚合物嵌段的立体规整性不高,无法获得高全同、间同含量的聚合物.

Jenkins^[24~26]最先报道了利用稀土催化剂合成反

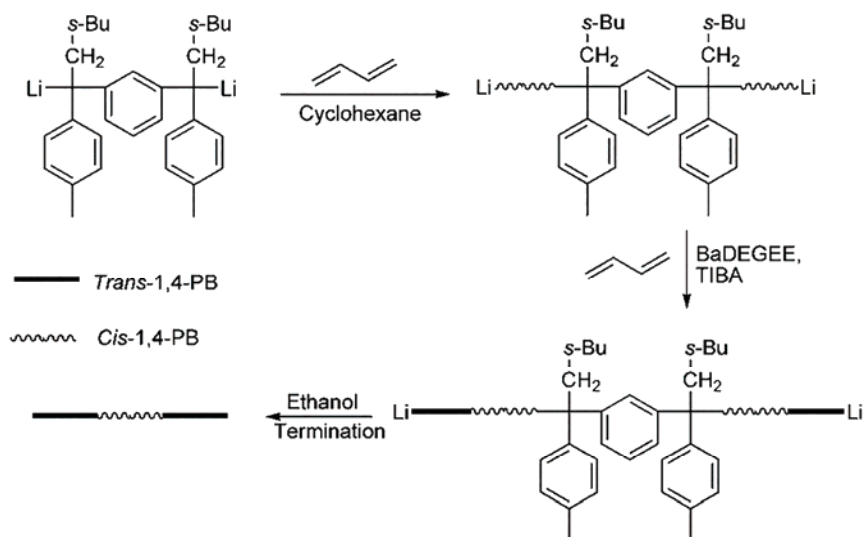


图6 利用阴离子聚合制备反式1,4与顺式1,4-聚丁二烯嵌段共聚物

Figure 6 Preparation of *trans-cis* stereoblock polybutadiene with anionic polymerization

式1,4/顺式1,4-嵌段聚丁二烯。首先以 $\text{Nd}(\text{vers})_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 催化丁二烯聚合得到高反式1,4-聚丁二烯,再向体系中添加倍半氯化乙基铝(EASC),催化剂的选择性转变为顺式1,4,而且聚合活性明显提高,最终得到了反式1,4-顺式1,4-立构嵌段聚丁二烯。但其所得到聚合物是嵌段聚合物与反式聚丁二烯的混合物,通过抽提方法仍然难以分离。此外,他还发现将聚合溶剂更改为二氯甲烷时,聚合物的结构也逐渐由反式1,4转变到顺式1,4-结构,证明了氯源对聚合物结构的影响。

本课题组^[27]报道了以 $\text{Nd}(\text{Oi-Pr})_3/\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 催化体系的活性聚合特征,首先合成窄分子量分布,顺1,4-结构为主的聚丁二烯,然后在聚合体系中加入正丁基镁和单体,通过改变催化剂的立体选择性,制备了含有顺式1,4-聚丁二烯与反式1,4-聚丁二烯的两嵌段共聚物。核磁共振表征表明,嵌段共聚物的反式-1,4摩尔含量较第一段聚合物明显提高(从29.4%增加到46.4%),差示扫描量热结果显示此嵌段共聚物同时具有顺式1,4-聚丁二烯的玻璃化转变温度(-104.4°C)和反式1,4-聚丁二烯的熔点(38.3 和 47.2°C)。本课题组^[28]还发现 $\text{Nd}(\text{Oi-Pr})_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 体系可以催化丁二烯高反式选择性可逆配位链转聚合(CCTP),向此体系中添加改性甲基铝氧烷(MMAO),同样地,催化剂的选择性由高反式转变为顺式为主。因此,通过分段加料的方式,以简单的一锅法制备了反式1,4-聚丁二烯与顺式1,4-为主聚丁二烯(TPB-b-

cis-1,4-PB)的立构嵌段聚合物。TPB嵌段引入到稀土顺式聚丁二烯中,对于改善其储存过程中的冷流现象,提高其机械性能等方面均有显著的效果^[29]。

Shiono课题组^[30]利用 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 催化体系制备了高反式1,4-聚异戊二烯链段(反式含量为93%),然后在此活性聚合体系中加入MMAO,催化剂的选择性从反式1,4转变为顺式1,4,从而制备出窄分子量分布的反-顺立构嵌段聚异戊二烯。此嵌段共聚物的顺式含量可以达到48%,分子量分布指数小于1.4。

本课题组^[29]以 $\text{Nd}(\text{Oi-Pr})_3$ 为主催化剂,以 $\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ 或者MMAO为助催化剂催化丁二烯聚合,可分别得到窄的分子量分布反式1,4-(95%)和顺式1,4-(81.4%)的聚丁二烯。在此基础上,以 $\text{Nd}(\text{Oi-Pr})_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2/\text{MMAO}$ 催化剂催化丁二烯聚合得到了具有窄分子量分布指数、顺式1,4-结构含量在59.8%~79.9%可调的聚丁二烯。如图7所示,我们推测此体系具有“链穿梭聚合”的特征,其中烷基镁为链穿梭剂,可以实现聚合物链在钕/镁和钕/MMAO形成的两种活性中心之间来回穿梭,从而生成顺-反多嵌段的聚丁二烯共聚物。我们利用一种催化剂两种助催化剂实现了丁二烯的链穿梭聚合,拓宽了传统链穿梭聚合的概念。

本课题组^[31]以异辛酸铁/三异丁基铝/亚磷酸二乙酯($\text{Fe}(\text{2-EHA})_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{DEP}$)催化体系催化丁二烯聚合,通过控制烷基铝的用量,可制备无定形态的

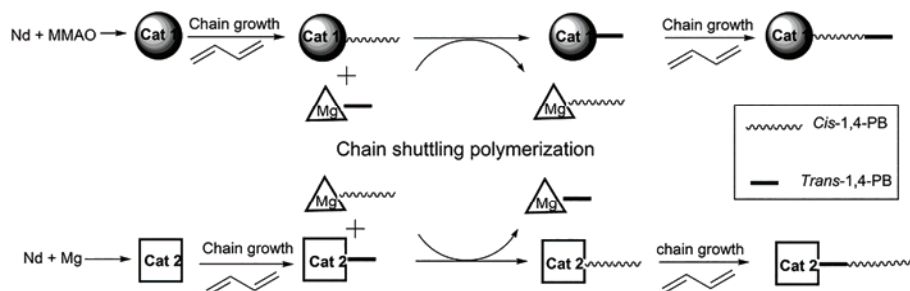


图7 链穿梭聚合制备顺-反多嵌段聚丁二烯

Figure 7 Preparation of *cis-trans* multiblock polybutadiene by chain shuttling polymerization

顺式1,4与1,2等二元聚丁二烯和可结晶的间同1,2-聚丁二烯(1,2含量大于90%, 间同度(*rr*)含量高达88.8%). 利用此催化体系的准活性聚合特征以及烷基铝用量对催化中心选择性的影响, 通过分段加料的方式, 以简单的一锅法制备了顺式1,4与1,2等二元结构聚丁二烯/间同1,2-聚丁二烯立构嵌段聚合物.

Cai等人^[32]以 $\text{CoCl}_2/\text{MMAO}$ 催化剂催化丁二烯聚合, 通过添加三苯基膦(PPh_3)等路易斯酸, 使催化体系的立体选择性从顺式1,4-结构转变到全同1,2-结构, 并通过核磁共振谱分析证明了所得聚合物的多嵌段结构. 他们推测 PPh_3 对活性中心金属钴的配位是可逆的, 因此可以形成顺式1,4与间同1,2-聚丁二烯多嵌段共聚物.

3 全同-间同聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物

全同和间同聚甲基丙烯酸甲酯在本体或溶液中混合后, 可形成具有与生物大分子结构类似的双螺旋结构, 即形成立构复合物(stereocomplex)^[33]. 这种立构复合物通常具有比各自均聚物更高的熔点和结晶度. 由于全同-间同聚甲基丙烯酸甲酯共聚物不仅能形成分子间立构复合结构, 而且可以形成分子内的立构复合结构, 因此其合成也引起了人们的关注. 研究此类立构复合物的特性与性质在实际应用和理

论研究方面都具有重大的价值.

Hatada等人^[34~36]采用 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ 引发甲基丙烯酸甲酯阴离子聚合, 所得聚合物的全同三元组含量高达97%, $\text{MWD}=1.2$; 当在此活性聚合体系中添加烷基铝继续聚合得到了全同-间同立构嵌段聚甲基丙烯酸甲酯. 所得聚合物具有窄的分子量分布指数($\text{MWD}<1.6$), 第二段聚合物的间同度(*rr*)可以达到76%. 通过研究立构嵌段聚甲基丙烯酸甲酯和全同、间同聚甲基丙烯酸甲酯混合物形成立构复合物的性质, 发现经过热处理, 立构嵌段聚合物表现出比全同、间同聚甲基丙烯酸甲酯混合物更高的熔点, 其在溶液中的特性黏度也高于两者的混合物, 这主要是由于立构嵌段聚合物可以同时形成分子内和分子间的立构复合结构.

Bolig和Chen^[37]以手性茂锆催化剂催化甲基丙烯酸甲酯聚合, 此催化剂在硼盐($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)和铝盐($\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)的活化下, 分别得到高全同和中间同聚甲基丙烯酸甲酯. 如图8所示, 首先在硼盐的活化下形成全同聚甲基丙烯酸甲酯链段, 然后往此体系中加入茂锆催化剂与铝盐形成的离子对化合物, 可以生成连有全同链段的中性茂锆络合物, 再加入铝盐活化就可以聚合得到全同-间同立构聚甲基丙烯酸甲酯. 当以硼盐和铝盐同时活化此茂锆催化剂得到含

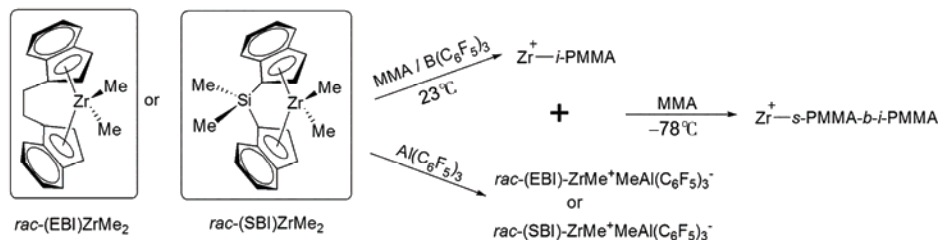


图8 以手性茂金属催化剂/杂化路易斯酸合成全同-间同嵌段聚甲基丙烯酸甲酯

Figure 8 Preparation of isotactic-*b*-syndiotactic stereoblock poly(methyl methacrylate) by chiral metallocene/Lewis acid hybrid catalysts

双负离子的络合物,并以此络合物引发甲基丙烯酸甲酯聚合,得到了全同-间同立构多嵌段聚甲基丙烯酸甲酯^[38]。所得立构嵌段聚合物的MWD小于1.5,间同度(rr)可以在3.4%~60.2%调节。

4 其他类型立构嵌段聚合物

Cui课题组^[39,40]报道了星形和线性杂同-全同立构嵌段聚乳酸的合成,并提出了外消旋丙交酯的“活性交叉链转移聚合机理”,即以链转移剂为媒介,使聚合物增长链在两种立构选择性不同的活性中心上不断穿梭,以完成一个聚合物链的增长,成功合成出具有窄分子量分布、高杂同链段(非晶链段)序列和高全同链段(结晶链段)序列的结晶-非晶多嵌段聚乳酸,为聚乳酸材料的多样化提供了新的途径。

Matyjaszewski课题组^[41,42]采用可控活性自由基聚合方法制备了无规-全同聚 N,N -二甲基丙烯酰胺嵌段共聚物。一般情况下,自由基聚合的区域选择性和立体选择性均较差,因此所得聚合物通常为无规结构。但对于一些具有大位阻基团的单体,或者通过往体系中添加大位阻路易斯酸可以提高聚合物的立构规整性。作者分别采用原子转移自由基聚合(ATRP),可逆加成-断裂转移聚合(RAFT)引发 N,N -二甲基丙烯酰胺聚合得到无规链段,在一定聚合时间后往此活性聚合体系中添加 $Y(OTf)_3$ 或者 $Yb(OTf)_3$ 等路易斯酸,成功制备了无规-全同聚 N,N -二甲基丙烯酰胺嵌段共聚物,其全同二元组含量最高可以达到71%。

Carpentier课题组^[43]报道了一种合成间同-无规

两嵌段聚苯乙烯的方法,首先采用“准活性”催化体系 $Cp^*Ti(CH_2Ph)_3/B(C_6F_5)_3/Al(n-Oct)_3$ 催化苯乙烯聚合得到间同聚苯乙烯,并对其进行溴化反应,再以此大分子引发剂引发苯乙烯的原子转移自由基聚合(ATRP),从而得到间同-无规两嵌段聚苯乙烯,并与间同聚苯乙烯和无规聚苯乙烯的混合物的结晶行为进行了比较,发现嵌段共聚物的结晶速度更快。

5 总结

制备基于一种单体的立构嵌段聚合物总结起来主要包括以下几个方面:(1) 单体通常为丙烯、共轭双烯烃、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等,其聚合后的高分子链结构单元含有手性碳原子其具有手性结构;(2) 聚合体系为活性/可控聚合体系,包括阴离子聚合、可控活性自由基聚合、活性配位聚合、可逆配位链转移聚合等;(3) 催化体系或引发体系对单体聚合的区域和立构选择性可控,如通过改变聚合温度或溶剂的极性,添加路易斯酸、碱等即能实现对所得聚合物结构的控制。此外,最近这几年发展起来的链穿梭聚合也引起了人们的极大的关注,因为其能有效地制备软硬多嵌段聚合物,为赋予材料新的性能提供了可能。目前虽然已成功制备出多种立构嵌段聚合物,但仍然存在催化体系有限、聚合操作不易控制,立构选择性不高等问题。因此,设计与合成新的催化剂、发展新聚合方法以及深入系统地研究立构嵌段聚合物结构与性能关系,仍然需要科研工作者进行大量的探索与研究。

参考文献

- Coates G W, Waymouth R M. Oscillating stereocontrol—A strategy for the synthesis of thermoplastic elastomeric polypropylene. *Science*, 1995, 267: 217–219
- Llinas G H, Dong S H, Mallin D T, et al. Crystalline amorphous block polypropylene and nonsymmetric ansa-metallocene catalyzed polymerization. *Macromolecules*, 1992, 25: 1242–1253
- Domski G J, Rose J M, Coates G W, et al. Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 30–92
- Zhang Y H, Keaton R J, Sita L R. Degenerative transfer living ziegler-natta polymerization: Application to the synthesis of monomodal stereoblock polyolefins of narrow polydispersity and tunable block length. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9062–9069
- Harney M B, Zhang Y, Sita L R. Bimolecular control over polypropylene stereochemical microstructure in a well-defined two-state system and a new fundamental form: Stereogradient polypropylene. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6140–6144
- Giller C, Gururajan G, Wei J, et al. Synthesis, characterization, and electrospinning of architecturally-discrete isotactic-atactic-isotactic triblock stereoblock polypropylene elastomers. *Macromolecules*, 2011, 44: 471–482
- Hotta A, Cochran E, Ruokolainen J, et al. Semicrystalline thermoplastic elastomeric polyolefins: Advances through catalyst development and macromolecular design. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 15327–15332

- 8 Cherian A E, Rose J M, Lobkovsky E B, et al. A C_2 -symmetric, living α -diimine Ni(II) catalyst: Regioblock copolymers from propylene. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13770–13771
- 9 Nishii K, Matsumae T, Dare E O, et al. Effect of solvents on living polymerization of propylene with $[t\text{-BuNSiMe}_2\text{Flu}]\text{TiMe}_2$ -MMAO catalyst system. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 363–369
- 10 Nishii K, Shiono T, Ikeda T. A novel synthetic procedure for stereoblock poly(propylene) with a living polymerization system. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1029–1032
- 11 Chien J C W, Iwamoto Y, Rausch M D, et al. Homogeneous binary zirconocenium catalyst systems for propylene polymerization. 1. Isotactic/atactic interfacial compatibilized polymers having thermoplastic elastomeric properties. *Macromolecules*, 1997, 30: 3447–3458
- 12 Lieber S, Brintzinger H H. Propene polymerization with catalyst mixtures containing different ansa-zirconocenes: Chain transfer to alkylaluminum cocatalysts and formation of stereoblock polymers. *Macromolecules*, 2000, 33: 9192–9199
- 13 Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. *Science*, 2006, 312: 714–719
- 14 Alfano F, Boone H W, Busico V, et al. Polypropylene “chain shuttling” at enantiomorphous and enantiopure catalytic species: Direct and quantitative evidence from polymer microstructure. *Macromolecules*, 2007, 40: 7736–7738
- 15 Jiao S K, Zhou Y H. *Rubber Elastic Physics and Synthetic Chemistry* (in Chinese). Beijing: China Sinopec Press, 2008. 1–7 [焦书科, 周彦豪. 橡胶弹性物理及合成化学. 北京: 中国石化出版社, 2008. 1–7]
- 16 He A H, Wang R G, Huang B C, et al. High *trans*-1,4-butadiene-isoprene copolymer (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 2002, 25: 321–326 [贺爱华, 王日国, 黄宝琛, 等. 高反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚物. 合成橡胶工业, 2002, 25: 321–326]
- 17 Schuring D J, Futamura S. Rolling loss of pneumatic highway tires in the eighties. *Rubber Chem Technol*, 1990, 63: 315–367
- 18 Yoshioka A, Komuro K, Ueda A, et al. Structure and physical-properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blends. *Pure Appl Chem*, 1986, 58: 1697–1706
- 19 Yanagisawa K, Yamada H, Kitahara K, et al. Rubber composition, pneumatic tire by using the same and method for producing the same. *JPN Patent*, JP2004285294-A, 2004-10-14
- 20 Cohen R E, Wilfong D E. Properties of block copolymers and homopolymer blends comprised of 1,2-polybutadiene and 1,4-polybutadiene. *Macromolecules*, 1982, 15: 370–375
- 21 Bates F S, Bair H E, Hartney M A. Block copolymers near the microphase separation transition. 1. Preparation and physical characterization of a model system. *Macromolecules*, 1984, 17: 1987–1993
- 22 Zhang X, Li Y, Zhang C, et al. Synthesis and characterization of stereotriblock polybutadiene containing crystallizable high *trans*-1,4-polybutadiene block by barium salt of di(ethylene glycol) ethylether/triisobutylaluminium/dilithium. *Polymer*, 2009, 50: 5427–5433
- 23 Xie H Q, Ma L. Synthesis and hydrogenation of 1,2-1,4-1,2-stereotriblock polybutadienes and the study of their properties. *J Macromol Sci Chem*, 1985, 22: 1333–1346
- 24 Jenkins D K. Polymerisation of conjugated diene. *USA Patent*, US4619982-A, 1986-10-28
- 25 Jenkins D K. Butadiene polymerization with a rare-earth compound using a magnesium alkyl co-catalyst. 2. *Polymer*, 1985, 26: 152–158
- 26 Jenkins D K. Sequential formation of *trans* and *cis*-butadiene homopolymers with one catalyst system. *Polymer*, 1994, 35: 2897–2898
- 27 Zheng W J, Wang F, Zhang C Y, et al. Synthesis and characterization of *cis*-1,4-polybutadiene-block-*trans*-1,4-polybutadiene with neodymium-based catalyst system (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 2015, 38: 485 [郑文洁, 王凤, 张春雨, 等. 稀土催化合成顺式-1,4-聚丁二烯与反式-1,4-聚丁二烯嵌段共聚物及其表征. 合成橡胶工业, 2015, 38: 485]
- 28 Zheng W J, Yan N, Zhu Y T, et al. Highly *trans*-1,4-stereoselective coordination chain transfer polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with cyclic esters by a neodymium-based catalyst system. *Polym Chem*, 2015, 6: 6088–6095
- 29 Zheng W J. Synthesis of polybutadiene-based block copolymers by using controllable coordination polymerization (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2015 [郑文洁. 可控配位聚合方法制备基于聚丁二烯嵌段共聚物的研究. 博士学位论文, 北京: 中国科学院大学, 2015]
- 30 Tanaka R, Yuuya K, Sato H, et al. Synthesis of stereoblock polyisoprene consisting of *cis*-1,4 and *trans*-1,4 sequences by using a neodymium catalyst: Change of the stereospecificity triggered by an aluminum compound. *Polym Chem*, 2016, 7: 1239–1243
- 31 Zheng W J, Wang F, Bi J F, et al. Synthesis and characterization of soft-hard stereoblock polybutadiene with $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3/\text{Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3/\text{DEP}$ catalyst system. *J Polym Sci Part A*, 2015, 53: 1182–1188
- 32 Cai Z, Shinzawa M, Nakayama Y, et al. Synthesis of regioblock polybutadiene with CoCl_2 -based catalyst via reversible coordination of lewis base. *Macromolecules*, 2009, 42: 7642–7643
- 33 Liquori A M, Anzunino G, Coiro V M, et al. Complementary stereospecific interaction between isotactic and syndiotactic polymer molecules. *Nature*, 1965, 206: 358–362
- 34 Hatada K, Nishiura T, Kitayama T, et al. Preparation of uniform stereoblock poly(methyl methacrylate). *Polym J*, 1996, 28: 185–188

- 35 Hatada K. Stereoregular uniform polymers. *J Polym Sci Part A*, 1999, 37: 245–260
- 36 Kitayama T, Fujimoto N, Yanagida T, et al. Synthesis of stereoblock poly(methyl methacrylate) via transformation of isotactic-specific living polymer anion to syndiotactic-specific anion. *Polym Int*, 1994, 33: 165–170
- 37 Bolig A D, Chen E Y X. Isotactic-*b*-syndiotactic stereoblock poly(methyl methacrylate) by chiral metallocene/lewis acid hybrid catalysts. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5612–5613
- 38 Chen E Y X, Cooney M J. Amphicatalytic polymerization: Synthesis of stereomultiblock poly(methyl methacrylate) with diastereospecific ion pairs. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7150–7151
- 39 Zhao W, Wang Y, Liu X, et al. Synthesis of isotactic-heterotactic stereoblock (hard-soft) poly(lactide) with tacticity control through immortal coordination polymerization. *Chem Asian J*, 2012, 7: 2403–2410
- 40 Zhao W, Wang Y, Liu X, et al. Protic compound mediated living cross-chain-transfer polymerization of rac-lactide: Synthesis of isotactic (crystalline)-heterotactic (amorphous) stereomultiblock polylactide. *Chem Commun*, 2012, 48: 6375–6377
- 41 Lutz J F, Kirci B, Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined alternating copolymers by controlled/living radical polymerization in the presence of lewis acids. *Macromolecules*, 2003, 36: 3136–3145
- 42 Lutz J F, Neugebauer D, Matyjaszewski K. Stereoblock copolymers and tacticity control in controlled/living radical polymerization. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6986–6993
- 43 Annunziata L, Sarazin Y, Duc M, et al. Well-defined syndiotactic polystyrene-*b*-atactic polystyrene stereoblock polymers. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 751–757

Recent progress in synthesis of stereoblock copolymers

ZHENG WenJie, HU YanMing & ZHANG XueQuan

Key Laboratory of Synthetic Rubber, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

The synthesis of polymers with tailor-made microstructures and desired properties by controlling the regio- and stereoselectivity of olefin polymerization is an important research area in polymer science. In recent years, achievements were made to synthesis stereoblock copolymer having different tacticity of each segment such as crystalline-amorphous blocks from a single monomer. A stereoblock copolymer consisting of different stereospecific sequences in one polymer chain, shows special physical properties from the original stereoregular polymer which could be applied as thermoplastic polymer. On one hand, it leads to much wider array of polymeric materials from a limited set of commodity monomer feed stocks; on the other hand, it combines the properties of two or more homopolymers and exhibits better performance than the corresponding homopolymer blends. In this paper, research and developments about several kinds of stereoblock copolymers such as polypropylene, polydienes, polyacrylate and polylactide were reviewed and discussed, in particular, the methods to synthesize stereoblock copolymers were also summarized.

The successful development of oscillating catalysts for synthesizing isotactic-atactic multi-stereoblock polypropylene opened the door of research on preparing crystalline-amorphous stereoblock polypropylene. Plenty of coordinative catalyst systems and novel polymerization methods were developed for preparing stereoblock polypropylene. The most common way is using living/controlled polymerization system and changing the selectivity simply by varying polymerization temperature, solvent polarity and pressure. Besides, two catalysts with different stereospecificity were mixed together for the propylene polymerization, by successful cross chain transfer reaction, multi-stereoblock polypropylene with thermoplastic elastomeric properties was also obtained. Stereoblock polydienes were also paid much attention for their diverse microstructures which could dramatically influence the properties of resulting materials. Much effort has been attributed to the modification of polydienes microstructure by changing the active species through incorporation of additives such as barium salt, Lewis base (PPh_3) and Lewis acids in a living/controlled polymerization system. In addition, chain shuttling polymerization was also applied for diene polymerization to obtained hard-soft multiblock polydiene on the condition of appropriate catalytic systems and chain transfer agent. Progress in stereospecific living polymerization of methyl methacrylate (MMA) made it possible to synthesize stereoblock poly (methyl methacrylate) (PMMA). Stereoblock PMMA should be of interest from the viewpoint of stereocomplex formation which would occur intramolecularly as well as intermolecularly. Preparation of stereoblock PMMA with narrow molecular weight distribution was achieved by living anionic polymerization with incorporation of unique additives in the early time. Isotactic-syndiotactic stereoblock PMMA were synthesized with efficient metallocene and Lewis acid hybrid catalysts capable of switching stereospecificity of the MMA polymerization. Except for the three kinds of stereoblock polymer, other types of stereoblock polymer such as polystyrene, polylactide and polyacrylamide were also introduced. At present, although it is successful in preparing all kinds of stereoblock copolymers, several problems emerged that the feasible catalytic systems are still limited, some polymerization process demanding strict conditions is not easy to control and the obtained stereoblock polymer is often with low stereoregularity. Besides, the study on the properties of stereoblock copolymers also requires more attentions. Therefore, it is necessary for researchers to develop more practical catalytic system and novel polymerization methods for the better control of macromolecular structure, and to deeply and systematically understand the relationship between macromolecular structure and physical properties.

stereoblock copolymer, polypropylene, polydienes, coordinative chain transfer polymerization, chain shuttling polymerization

doi: 10.1360/N972016-00907