

活性阴离子聚合定量“开-关”聚合机理研究

张正彪, 朱秀林

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 在链增长聚合过程中, 有效控制聚合活性中心的“开(Unlocked)”“关(Locked)”能够对特定结构和功能的聚合物合成实现“定制裁剪”。当活性中心能够进行“锁闭”和“解锁”状态便捷可控地转换, 即可在特定位置实现特定单元的插入。近期大连理工大学马红卫副教授近期在活性阴离子聚合领域开展的活性中心定量“开-关”聚合机理研究。基于烷氧硅基(DPE-Si(O-iPr)₃, DPE: 1,1-二苯基乙烯)以及醇钠NaODP来实现活性阴离子聚合体系活性中心的定量“开-关”, 在活性阴离子聚合机理方面取得的这一进展能够为阴离子聚合理论研究带来新的发展, 同时也为高分子链结构精密调控提供更广阔的前景。

关键词: 活性阴离子聚合; 开关聚合机理; DPE-Si(O-iPr)₃

中图分类号: O63-0

文献标志码: A

Quantitatively “Locked-Unlocked” Mechanism in Living Anionic Polymerization

ZHANG Zhengbiao, ZHU Xiulin

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University,
Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: The control of locked and unlocked states in chain-growth polymerization has wonderful potential for the precisely synthetic polymers with specific structures or functions. Because a large number of living centers exists during chain propagation, if all or portion of them can be controllably switched between the locked and unlocked states, the chain propagation can either insert specific monomer units or block structures at specific sites. Hongwei Ma in Dalian University of Technology Reported an intriguing advance in living anionic polymerization (LAP) by a “locked-unlocked” mechanism in which the living anionic species can be quantitatively locked by end-capping with 1-(tri-isopropoxymethylsilylphenyl)-1-phenylethylene (DPE-Si(O-iPr)₃) and can be unlocked by adding the key, sodium 2,3-dimethylpentan-3-olate (NaODP). This intriguing mechanistic finding of

收稿日期: 2018-12-06

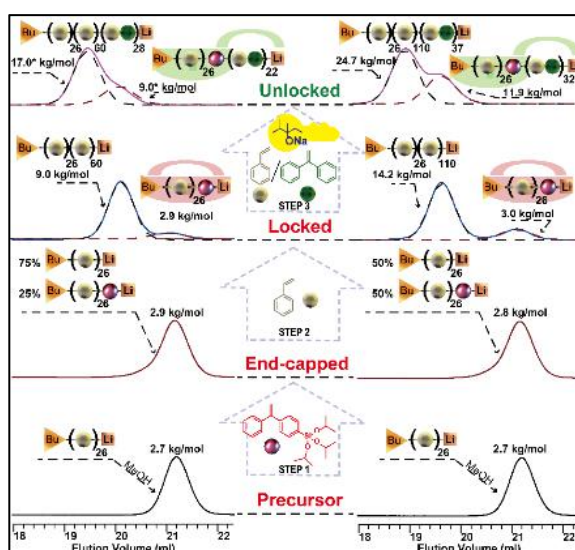
作者简介: 张正彪(1974-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向: 高分子精准合成, 活性/可控聚合, 功能高分子的设计、合成及应用。E-mail: zhangzhengbiao@suda.edu.cn

LAP reactions is expected to supplement the existing knowledge and facilitate the tailoring of specific structures for these polymerizations.

Key words: living anionic polymerization; locked-Unlocked mechanism; DPE-Si(O-*i*Pr)₃

在链增长聚合过程中,有效控制聚合活性中心的“开(Unlocked)”“关(Locked)”能够对特定结构和功能的聚合物合成实现“定制裁剪”。当活性中心能够进行“锁闭”和“解锁”状态便捷可控地转换,即可在特定位置实现特定单元的插入。当前可控自由基聚合方法通过光控已实现了聚合过程中链增长的“开”-“关”(Photo-CRP),而在离子聚合过程中,活性中心形成后将快速引发单体进行链增长,实现活性中心整体或部分的可控“开”与“关”存在极大难度,目前尚未发现有效的方法。本文将对大连理工大学马红卫副教授近期在活性阴离子聚合领域开展的活性中心定量“开-关”聚合机理研究进行评述,并展望其发展趋势。

马红卫等长期致力于活性阴离子聚合理论与合成方法学研究,在基于1,1-二苯基乙烯(DPE)衍生物的序列可控功能化聚合物合成方面取得了一系列研究进展。其利用DPE衍生物在阴离子聚合中可共聚、不自聚的特性,通过调整DPE衍生物单体结构,进而实现了聚合物链中DPE单元的序列分布调控^[1-4]。近期,马红卫等在《Angewandte Chemie》报道了基于烷氧硅基DPE(DPE-Si(O-*i*Pr)₃)以及醇钠NaODP来实现活性阴离子聚合体系活性中心的定量“开-关”机理研究^[5]。在DPE-Si(O-*i*Pr)₃与苯乙烯(St)共聚合过程中发现独特的实验现象:无NaODP,无聚合物生成,基于这一独特发现,作者进一步结合DPE衍生物对活性中心的定量封端特性以及NaODP调节作用,从而设计实现了活性阴离子聚合体系的定量“开-关”聚合。



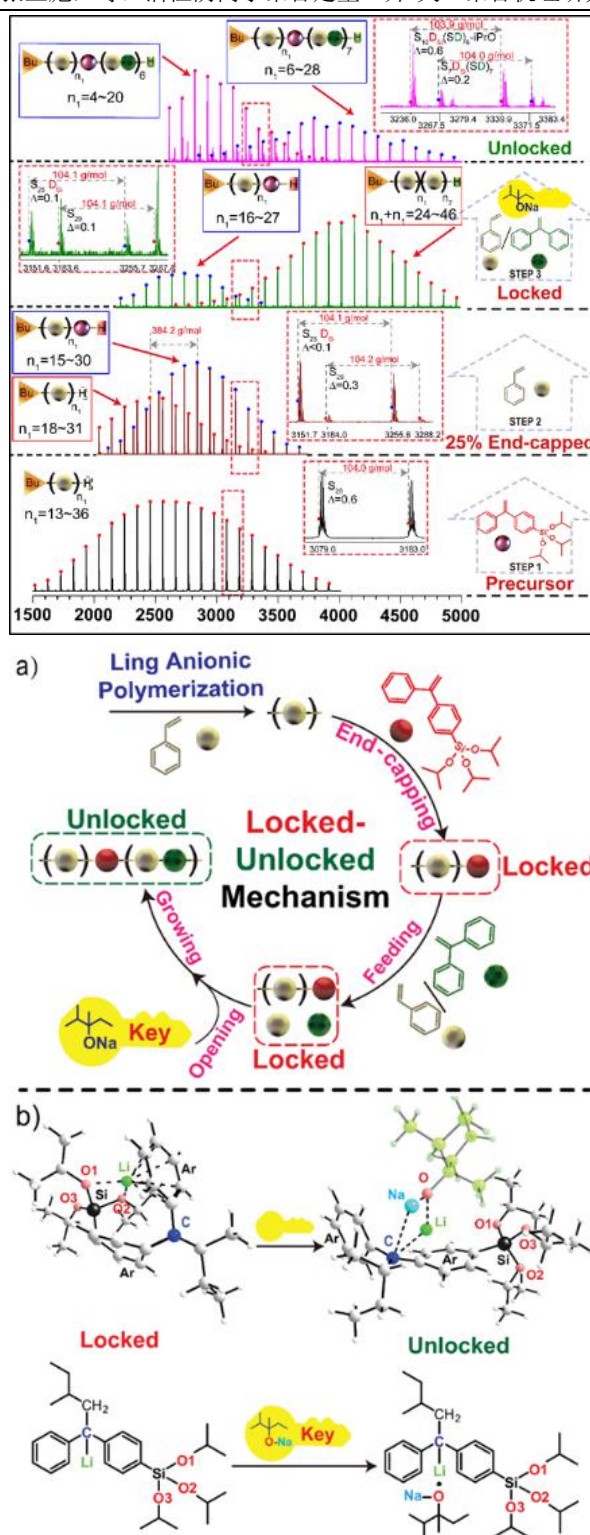


图 1 程序加料过程分子量变化趋势 (上), 取样 MALDI-TOF-MS 测试增长单元 (中) 以及“开-关”聚合机理模拟 (下)

Fi.1 The changes of molecular weights during GPC (Top), MALDI-TOF-MS (Middle) and the simulation of “Locked-Unlocking” mechanism (Bottom)

作者通过程序加料设计对这种定量的“开-关”聚合机理进行研究, 结合GPC、 ^1H NMR 以及 MALDI-TOF-MS等方法对程序投料各阶段样品进行表征。聚苯乙烯活性链被定量DPE-Si(O-*i*Pr) $_3$ 封端后再次

加入新的St单体, 通过GPC和MALDI-TOF-MS表征可以清楚证明, 新加入的单体只与未被DPE-Si(O-iPr)₃封端的活性中心进行链增长, 而被DPE-Si(O-iPr)₃封端的活性中心不参与链增长, 此部分活性中心被“锁闭”。随后NaODP的加入能够使被DPE-Si(O-iPr)₃“锁闭”的活性中心重新具备链增长活性, 新增长的聚合物链中证实含有一单元DPE-Si(O-iPr)₃。同时, 作者对“锁闭”和“解锁”得活性中心结构进行了Gaussian DFT模拟, 发现DPE-Si(O-iPr)₃结构中的氧原子能够紧密螯合在反离子锂周围导致DPE-Si(O-iPr)₃-Li中心不能引发单体进行链增长, 而加入NaODP调节剂后, 活性中心形成一种四元环结构, 进而能够引发单体进行聚合。作者在活性阴离子聚合机理方面取得的这一进展相信能够为活性阴离子聚合理论研究带来新的发展, 同时也为高分子链结构精密调控提供更广阔的前景。

参考文献:

- [1] HAN L, ZHU S, MA H, et al. Assessing the Sequence Specificity in Thermal and Polarized Optical Order of Multiple Sequence-Determined Liquid Crystal Polymers [J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 6209-6217.
- [2] YANG L, MA H, HAN L, et al. Sequence Features of Sequence-Controlled Polymers Synthesized by 1,1-Diphenylethylene Derivatives with Similar Reactivity during Living Anionic Polymerization [J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 5891-5903.
- [3] HUANG W, MA H, HAN L, et al. Synchronous Regulation of Periodicity and Monomer Sequence during Living Anionic Copolymerization of Styrene and Dimethyl-[4-(1-phenylvinyl)phenyl]silane (DPE-SiH) [J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 3746-3757.
- [4] MA H, HAN L, LI Y. Sequence Determination and Regulation in the Living Anionic Copolymerization of Styrene and 1,1-Diphenylethylene (DPE) Derivatives [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218: 1600420.
- [5] LIU P, MA H, HAN L, et al. Investigation of the Locked-Unlocked Mechanism in Living Anionic Polymerization Realized with 1-(Tri-isopropoxymethylsilylphenyl)-1-phenylethylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, Online, DOI: 10.1002/anie.201809857 (VIP).