



# 自由基 启程： 事半功倍的 聚合方法

本质上，一个聚合物是一个分子，它包含一条由重复性小单体组成的长链，单体数量通常为4~10个氨基酸。聚合物可以是一条由规则重复单体构成的直链，链的长度不同，或者有很多不同方向的分支。不同的长链形成不同的形态：例如硬塑料（像排水管道），或者如柔性塑料（像杂物袋）。聚合物可以做汽车车身模型，添加颜料改变特性，或者作成泡沫塑料，如聚苯乙烯和聚氨酯。简而言之，聚合物用途广泛。卡内基梅隆大学（Carnegie Mellon University）的一个研究小组现在已经发现了一种更好的聚合过程方法，可能对环境有益。

## 聚合物科学

在一种称为自由基聚合（FRP）的聚合产品中，一种“引发剂”化合物分解形成自由基（含有不配对电子的分子）。在这种不稳定的结构

中，自由基从其它分子上夺取电子。留下另一个不配对的电子，它又与另外的单体分子反应，如此反复继续。卡内基梅隆大学微分子工程中心副主任James Spanswick说：“绝大多数FRP反应不需要添加催化剂，但整个聚合过程中通过恰当速度，热分解自由基引发剂产生自由基。”FRP用于制造诸如聚苯乙烯和聚醋酸乙烯酯的聚合物。

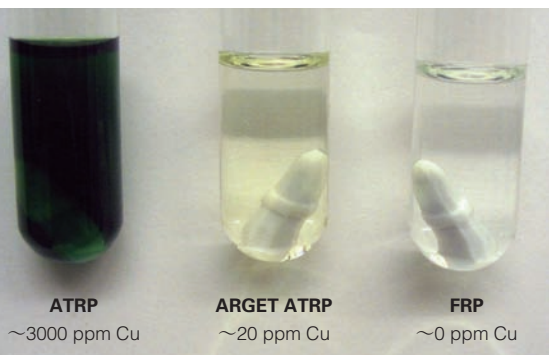
另一个常用的技术，原子转移自由基聚合（ATRP），是一种受控制的，或“活的”自由基聚合，否则聚合物链形成不会终止。因此，链可以继续不确定地“生长”。ATRP产生的聚合物有可以预知的结构，并且使用引发剂和一种催化剂触发反应。这种反应形成的自由基能够被失活，形成休眠种，在需要时复活。这个过程的优势在于聚合链增长缓慢但稳定，并且在整个过程中的不同阶段都能改良，从而生产出末端用户所期

望的特性。这些特别的聚合物甚至可以被设计为对压力、酸度、光暴露和其它环境条件变化起反应。例如，ATRP能够生产出一种聚合物，它一旦应用在某个地方，形成一个密封垫片和封条，提供一种抗油和热、黏附和具有弹性的化合物。

FRP和ATRP的主要区别在于在聚合物形成过程中，FRP控制链终止功能非常困难，例如，它有可能使聚合物复活。因此FRP不能制造有明确片断的共聚物（如热塑性弹性体，它的用途很广）。而另一方面，ATRP所有聚合物链在同一时间生长。链的长度，单体的分布，以及链终止功能性是可以控制的。ATRP优于FRP的另一个方面包括需要较少的能量，以及能够生产更多复杂的聚合物。

ATRP存在的一个问题是它需要过渡金属催化剂，通常是铜卤化物，它残留在聚合物最终产

Todd Davidson/Corbis



绿色化学? ARGET过程中用到更少的铜催化剂(上图中微微变绿的试管)而且仍能够按要求发生反应。

品中。ATRP用含 $\text{Cu}^+$ 催化剂( $\text{Cu}^+$ 是铜的高度活性形态),但是在反应过程中如果没有终止反应, $\text{Cu}^+$ 不断的转换为 $\text{Cu}^{2+}$ 。因为 $\text{Cu}^{2+}$ 并不适合反应(形成的 $\text{Cu}^{2+}$ 将减慢、最终终止反应)必须添加足够量的 $\text{Cu}^+$ 以确保促使聚合反应完成。结果是在过程最后,积聚的铜必须除去。“清除铜昂贵而且费时,” Spanswick说,“因为你不得不让聚合体溶液从离子交换树脂中滤过,或者从吸附层上通过,然后你还得回收或再利用那些媒介物。”

#### 解决铜的问题

ATRP中, $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 均是必须的。Spanswick解释:“必须需要 $\text{Cu}^+$ 激活链的末端,需要 $\text{Cu}^{2+}$ 使它失活。还原剂增加使得 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 平衡,并且在整个反应期间保持平衡。”

在2006年10月17日出版的《美国科学院学报》(*Proceedings of the National Academy of Sciences*),微分子工程中心主任Krzysztof Matyjaszewski和同事们报告了ATRP的一个变种,称为原子转移催化剂再生(activators regenerated by electron transfer, ARGET)。在ARGET中,铜催化剂还是从 $\text{Cu}^+$ 转变为 $\text{Cu}^{2+}$ ,但是通过添加还原剂(如抗坏血酸或葡萄糖)使得随后过程中转变回的 $\text{Cu}^+$ 减少。这种方法减少了催化过程所需要的铜用量,达一千倍,从10000 ppm到10 ppm,或者更少。

抗坏血酸是一种抗氧化剂,意味着它将氧化状态下的物质起反应,减少氧化物含量。有许多还原剂可能能够用于减少 $\text{Cu}^{2+}$ ,包括亚硫酸钠、包含金属电子的无机盐、水合肼、巯基乙醇、四氢呋喃、二氢化蒽,2,3-二甲基丁二烯,硅烷化合物、硼烷化合物、醛类以及这类物质的

衍生物。卡内基梅隆研究小组选择抗坏血酸和葡萄糖,是因为它们在购买范围内对环境没有不良影响,并且储存安全,并且终产品中有过量残留也不会引起任何环境问题。相对而言需要少量的还原剂(通常为50 ppm)使聚合物制造商能够令人信服的采纳修正方法,而不需要对他们的工厂作重大改变。

除了降低催化剂的水平外,ARGET在制造过程的另一方面还显示了其优越性。在ATRP中,反应过程必须在无氧条件下进行,以避免自由基和氧气发生反应从而浪费催化剂。而ARGET能够,根据这个研究小组的《美国科学院学报》上的论文,ARGET能够容忍还原剂大大超量。此外,在没有完全无氧的环境中,当氧与 $\text{Cu}^+$ 反应时,它通过持续减少形成的 $\text{Cu}^{2+}$ ,能够清除溶解的氧。

Spanswick说,有很多公司正在关注着ATRP,准备应用于药物传输系统、心脏支架涂层、蛋白分离、化妆品、装饰涂料、颜料、黏合剂和颜料分散剂。“颜料分散剂看起来像一个人类或环境问题,”他说,“但是应用功效增加的材料可以降低对环境的影响。每一次应用依赖于融合的功能。最起码的事实是,减少千倍的转换金属,意味着大规模生产现在已经可能,因为避免使用大量的挥发性溶剂净化。”

#### 降低回收

美国化学理事会塑料部(American Chemistry Council's Plastics Division)发言人Rob Krebs表示卡内基梅隆小组的发明非常新奇和有创意,但是他也指出ATRP的应用范围可能比较局限。“采用诸如抗坏血酸那样不损害环境的还原剂,避免添加过量的铜是一个创新性的方法,”他说,“但是,在铜对健康有利的情形下并

不适合,像心脏支架,ATRP的使用范围并没有广泛到足以使其能够在价格上有竞争力——它适合应用在专门的领域或医药市场,但对大厂家的影响有限。”

铜的存在是否会引起使用ATRP技术制造的塑料制品最后回收利用问题?不太可能,Krebs说:“首先影响回收利用的因素是日用品用量;也就是说,如果某种材料没有足够的量,没有人愿意回收利用。并且回收利用是采用一系列的技术,迅速判定任何材料是否存在风险或不合要求。”

Krebs怀疑新技术对企业铜费用节约方面的影响力,因为在其它方面有太多的竞争性聚合技术能够降低成本。“虽说如此,”他补充到,“这还是一个非常吸引人的想法,我非常赞赏他们正在做的工作。”

Spanswick在某种程度上赞同Krebs提出的局限性观点,但是他补充认为:“我们希望这项技术最终能够在那些净化过程成本非常大的大规模生产塑料原料中应用。”

他预测,如一种颜料,它的一部分附在物质上,另一部分呈现一系列对环境的其它特性,如不会沾上污点或能抗菌。另一个大规模应用可能在控制流变的粉末涂料中,控制流变指在实用应力控制下的物质的变形和流动;这种粉末涂料能够直接用于高光自动涂层,而不需要挥发性有机化合物。

同时,卡内基梅隆小组正在研究进一步优化ARGET方法。Spanswick说:“我们正在研究提高催化剂的活性,以及使用不同的催化剂,如铁,它较铜对环境更安全。”

—Lance Frazer

译自 EHP 115:A258-A261 (2007)

#### 参考读物

- Ibrahim K. 2006. Studies on atom transfer radical polymerization of acrylates and styrenes with controlled polymeric block structures [PhD dissertation]. Helsinki, Finland: Helsinki University of Technology. Available: <http://lib.tkk.fi/Diss/2006/isbn9512282496>.
- Matyjaszewski K, Jakubowski W, Min K, Tang W, Huang J, Braunecker WA, Tsarevsky NV. 2006. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *Proc Natl Acad Sci USA* 103:15309-15314.
- Matyjaszewski K, Spanswick J. 2005. Controlled/living radical polymerization. *Mater Today* 8:26-33.
- Matyjaszewski Group homepage. Reducing the Concentration of Catalyst in an ATRP Reaction and Removal/Recycle of Residual Catalyst. Available: <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/06.html>.
- Min K, Gao H, Matyjaszewski K. 2007. Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers by ARGET ATRP. *Macromolecules* 40:1789-1791.