

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 11

1979

УДК 541.64:542.95

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТОЧНО ОХАРАКТЕРИЗОВАННЫХ
БЛОК- И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Ремп П., Франта Е.

В докладе расклассифицированы методы получения блок- и привитых сополимеров в соответствии с природой активного центра полимеризации. Особое внимание уделено методам, включающим две стадии различного типа полимеризации при химическом способе генерации активных центров.

Методы, основанные на свободнорадикальной полимеризации. Использование высоковязких химически инертных сред для увеличения времени жизни свободных радикалов. Проведение полимеризации в присутствии бифункциональных радикальных инициаторов. Получение полимеров, содержащих концевые функциональные группы, в присутствии радикальных инициаторов. Для построения второго блока или привитых цепей используют радикальную полимеризацию в присутствии готового полимера. Использование реакции передачи цепи радикалами при проведении полимеризации в присутствии эффективного передатчика. Методы, основанные на свободнорадикальной полимеризации, достаточно эффективны и находят применение, однако они, как правило, приводят к образованию трудноидентифицируемых блок- и привитых сополимеров, содержащих соответствующие гомополимеры.

Анионная полимеризация как метод получения блок- и привитых сополимеров. Последовательная полимеризация двух мономеров в аprotонном растворителе в присутствии подходящего карбанионного инициатора – эффективный метод синтеза блок- и привитых сополимеров. Использование бифункциональных анионных инициаторов позволяет получать тройные блок-сополимеры. Таким образом получены термоэластопласты типа полистирол – полизопрен – полистирол и блок-сополимеры, которые содержат оба блока примерно одинаковой химической природы. Рассмотрено применение безобрывной анионной полимеризации для получения сополимеров на основе гетероциклических мономеров. Рассмотрены некоторые примеры введения функциональных групп в полимеры в результате реакции между концевыми карбанионами и электрофильными соединениями. Такие полимеры можно использовать для получения блок-сополимеров. Для получения привитых сополимеров анионную полимеризацию можно проводить двумя способами: либо в основную цепь вводить металлоорганические функциональные группы, которые затем будут инициировать полимеризацию второго мономера, либо проводить реакцию «живущих» макрокарбанионов с полимером, по цепи главной валентности которого распределены функциональные группы электрофильного характера.

Катионная полимеризация для получения привитых и блок-сополимеров. Чтобы использовать катионную полимеризацию для синтеза привитых и блок-сополимеров необходимо соответствующим образом подбирать экспериментальные условия для исключения реакции передачи цепи, а также подбирать инициаторы, которые работают быстро и количественно и при присоединении к мономеру образуют стабильные карбкатионы. Приведены некоторые новые примеры синтеза блок- и привитых сополимеров. Рассмотрены методы синтеза привитых и блок-сополимеров, основанные на реакциях функциональных групп полимеров.

Синтез точно охарактеризованных макромолекул являлся важной задачей химиков-полимерщиков в течение последних 20 лет. Образцы известного состава, определенной молекулярной массы и имеющие небольшую композиционную неоднородность и узкое ММР нужны были для изучения взаимосвязи свойств материала с его структурой как в растворе, так и в блоке. Среди таких «модельных макромолекул» блок- и привитые

сополимеры занимают особое место, поскольку их основные свойства в существенной мере определяются взаимодействием химически разнородных последовательностей звеньев, а мицеллообразование, формирование жидкокристаллической фазы и анизотропия свойств получаемых образцов являются следствием таких специфических взаимодействий.

Блок- и привитые сополимеры можно получать в принципе двумя методами: 1) на одном полимере А создаются активные центры, способные вызывать полимеризацию мономера Б; если инициирование приводит к присоединению вводимого мономера, то в зависимости от расположения активных центров образуются блок- или привитые сополимеры. Если эти центры локализованы на концах полимерной цепи А, то в результате реакции образуются блок-сополимеры, а если же они распределены произвольным образом (или регулярно) вдоль основной цепи, то получаются привитые сополимеры; 2) смешивают два полимера А и Б, имеющие реакционноспособные группы Х и Y соответственно. В результате реакции функциональных групп образуются связи между индивидуальными цепочками. Если эти группы расположены на концах цепей, то образуются блок-сополимеры. Привитые сополимеры образуются в том случае, если каждая макромолекула полимера А имеет функциональную группу Х только на одном конце, а группы Y произвольным образом распределены по цепи полимера Б [1].

Если два полимера А и Б различны по своей химической природе, то они несовместимы, поэтому часто вначале реакционная смесь гетерогенна. Однако поскольку блок- и привитые сополимеры способствуют повышению совместимости системы, то последняя через некоторое время становится гомогенной, а это приводит к возрастанию скорости реакции.

Методы получения привитых и блок-сополимеров были уже неоднократно описаны в ряде обзоров [2, 3]. Мы остановимся ниже на некоторых новых методах их получения и рассмотрим их преимущества и недостатки.

Десять лет назад для получения обеих частей макромолекул обычно использовали один и тот же тип полимеризационного процесса; прекрасные результаты были получены при использовании анионной полимеризации по механизму «живых цепей» [4], однако существенным ограничением этого метода является довольно узкий круг систем, удовлетворительно полимеризующихся по указанному механизму.

В настоящее время наметилась тенденция перехода от радикальных процессов к ионным и наоборот или тенденция осуществления эффективных реакций между катионными и анионными центрами, создаваемыми на полимерных цепях.

В настоящем обзоре расклассифицированы методы получения блок- и привитых сополимеров в соответствии с природой активного центра. Однако особое внимание удалено методам, включающим две стадии различного типа. Обзор не содержит работ по радиационной прививке, которая во многих случаях оказалась весьма успешной. Мы сконцентрируем внимание на химических способах генерации активных центров.

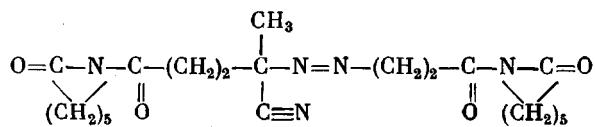
Методы, основанные на свободнорадикальной полимеризации

Время жизни свободных радикалов, участвующих в полимеризации, очень мало, и последовательная полимеризация двух мономеров в присутствии инициаторов радикального типа [5] приводит к получению смеси незначительного количества блок-сополимера и соответствующих гомополимеров. Недавно были предприняты попытки увеличить время жизни радикалов использованием силиконового масла в качестве высоковязкого химически инертного растворителя [6]. Так были получены с довольно высокими выходами блок-сополимеры винилацетата с акриловой кислотой или метилметакрилатом, оказавшиеся, правда, весьма полидисперсными по молекулярной массе и по составу.

В некоторых случаях сначала проводят обычную полимеризацию первого мономера в присутствии бифункционального радикального инициатора [7], а затем вторую стадию инициируют окислительно-восстановительной системой, используя гидроперекисные группы, локализованные на концах форполимера (полимера-«предшественника»).

Полимеры, содержащие концевые функциональные группы, можно получить радикальной полимеризацией в присутствии радикальных инициаторов, содержащих функциональные группы [8, 9]. Для достижения высоких выходов необходимо подобрать экспериментальные условия таким образом, чтобы свести к минимуму реакции передачи цепи и точно установить, как происходит обрыв цепи — в результате рекомбинации или диспропорционирования. Полимеры с кислотными или спиртовыми концевыми группами обычно получают в присутствии азо-бис-(циановалериановой кислоты) или азо-бис-(цианопентанола).

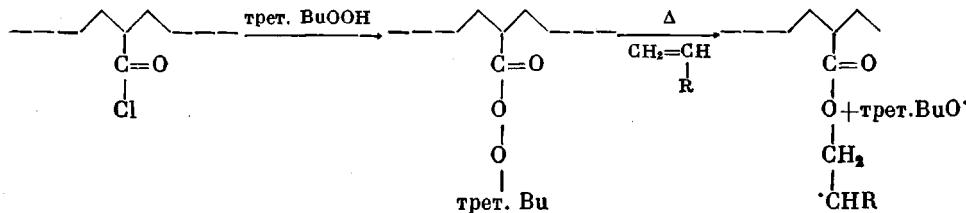
Недавно Шебенда [9] синтезировал полистирол, содержащий концевые ациллактамные группы, применив инициатор радикального типа



Полученные полимеры использовали в качестве промоторов для полимеризации капролактама по так называемому методу «активированного мономера». Согласно данным авторов, с высоким выходом были получены блок-сополимеры полиамид — полистирол — полиамид.

Другим способом получения полимеров с концевыми гидроксильными группами является полимеризация, инициированная перекисью водорода; были достигнуты хорошие результаты для различных мономеров [10].

Во многих случаях для построения второго блока или привитых цепей используют радикальную полимеризацию другого мономера в присутствии готового полимера. Используя химические методы, полимерную цепь можно «снабдить» функциональными группами, способными увеличивать вероятность гомолитического разрыва связей с образованием активных центров радикального типа. В других случаях для получения радикальных центров в соответствующих местах основной цепи полимера используют реакции передачи цепи. Сметс и Ван-Бейлен [11] показали пример применения реакции первого типа. Полимер, содержащий хаотически распределенные по основной цепи хлорацильные группы, обрабатывают трет.бутилгидроперекисью, получая при этом перекисные сложноэфирные группы. При нагревании такого полимера в присутствии второго мономера образуются привитые цепи и равное количество гомополимера



Аналогичные методы получения концевых свободнорадикальных инициирующих частиц с помощью химических превращений были разработаны для синтеза блок-сополимеров [12].

Другим широко известным способом прививки является привитая сополимеризация, инициированная ионом церия, которая успешно применяется для прививки на полимеры, содержащие гидроксильные группы [13]; этот метод дал удовлетворительные результаты, особенно при прививке акрилонитрила на целлюлозу или поливиниловый спирт.

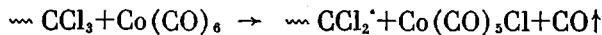
Анионную полимеризацию стирола на «живых цепях» Рисс [14] дезактивировал перекисью *n*-хлорметилбензоила. При нагревании полученного полимера в присутствии второго мономера образуется блок-сополимер с довольно существенным выходом, причем содержание гомополимеров в образцах незначительно. Это пример смешанной методики, использующей анионную полимеризацию для получения первого блока и радикальное инициирование для синтеза второго.

Диэтилцинк играет роль передатчика цепи при полимеризации этилена по типу Циглера – Натта, и поэтому на концах макромолекул содержатся группы $-\text{CH}_2\text{ZnEt}$, которые можно легко пероксидировать и затем использовать как радикальные инициаторы для полимеризации таких мономеров, как, например, метилметакрилат. Агури [15], применяя указанный метод, получил блок-сополимеры с хорошими выходами. Этот пример иллюстрирует другой случай смешанного процесса, включающего полимеризацию по Циглеру – Натта и свободнорадикальную.

Для получения блок- и привитых сополимеров в различных лабораториях использовали реакции передачи цепи радикалами. Пионером в этой области является Бэмфорд [16]. Полимеризацию первого мономера проводят в присутствии эффективного передатчика, такого как CCl_4 или триэтиламин. Образующаяся полимерная цепь имеет на конце либо группы $-\text{CCl}_3$, либо $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Полимеризация второго мономера в присутствии форполимера опять-таки включает реакции передачи цепи. Таким образом, вместе с большим количеством соответствующих гомополимеров образуется и блок-сополимер. Можно также с помощью химических превращений получать на концах полимерной цепи диэтиламино группы, если в качестве исходного полимера использовать, например, полиоксиэтиленгликоль [17].

Однако применять указанные методы синтеза блок-сополимеров можно лишь в том случае, если на второй стадии вероятность реакции передачи цепи на концевые функциональные группы форполимера намного выше, чем на группы вдоль цепи. Это условие не всегда выполняется: для полиоксиэтиленов с концевыми диэтиламиногруппами константа скорости передачи $k_{\text{п}}$ на концевые группы не намного больше $nk_{\text{п, зв}}$, где n – число мономерных звеньев, а $k_{\text{п, зв}}$ – константа скорости передачи на каждое звено [17].

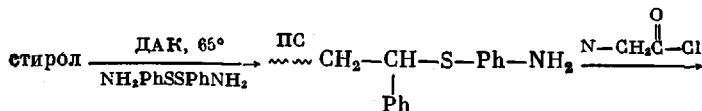
Однако выход блок-сополимеров можно увеличить, избирательно создавая на концах цепи свободные радикалы. Изицкий метод, позволяющий добиться этого, описан Бэмфордом [18]. Карбонилы металлов вступают в окислительно-восстановительную реакцию с концевыми группами $-\text{CCl}_3$ форполимера, описанного выше.

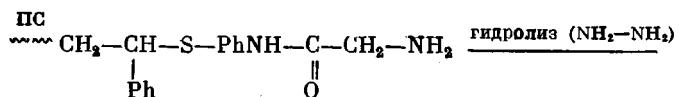


Образующиеся свободные радикалы инициируют полимеризацию второго мономера.

Пьетрасанта [19] для получения блок-сополимеров использовал аналогичный двухстадийный инициированный окислительно-восстановительной системой процесс теломеризации, представляющий некоторую модификацию способа, описанного Ашером и Бовси [20] (два блока соединяются через мостик $-\text{CCl}_2-$).

Ямашита [21] синтезировал с хорошим выходом ПС, содержащий концевые аминогруппы, используя инициатор свободнорадикального типа и дисульфид в качестве эффективного передатчика цепи. Полученный полимер затем химически модифицировали по концевым группам, превращая их в глицильные группы.





В присутствии этого мономера проводили полимеризацию N-карбоксиан-гидрида метилглутамата и получили блок-сополимер полистирола с полипептидом.

Основанные на тех же принципах реакции передачи цепи были использованы также и для синтеза привитых сополимеров. Метод Бэмфорда [18] применяли для прививки на такие полимеры, как поливинилтрихлорацетат или хлорированные полиамиды, т. е. на полимеры, имеющие в основной цепи функциональные группы $-\text{CCl}_3$, или $>\text{NCl}$. Полимеризация алкилметакрилатов в присутствии полидиэтиламиноэтилметакрилата также приводит к образованию привитых сополимеров [22]. Хотя многие из описанных выше методов, основанных на радикальной полимеризации, достаточно эффективны и находят применение, однако они, как правило, приводят к образованию трудно идентифицируемых блок- и привитых сополимеров, содержащих к тому же и соответствующие гомополимеры.

Анионная полимеризация как метод получения блок- и привитых сополимеров

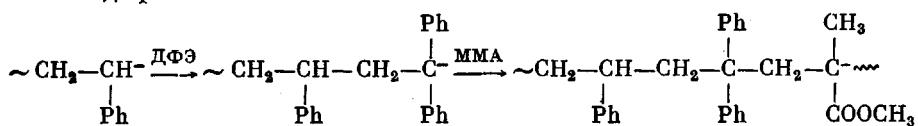
Разработка методов анионной полимеризации по механизму «живых цепей» [4, 23] дала громадный толчок исследованиям синтеза блок- и привитых сополимеров. Эти методы благодаря тому, что активные центры являются долгоживущими, позволяют достаточно эффективно контролировать молекулярные массы получаемых полимеров. Кроме того, полидисперсность продуктов достаточно низкая, так как скорость инициирования значительно выше скорости роста полимерной цепи [24].

Синтез блок-сополимеров анионной полимеризацией. Последовательная полимеризация двух мономеров в аprotонном растворителе в присутствии подходящего карбанионного инициатора является достаточно эффективным методом синтеза блок-сополимеров известного состава, строения и молекулярной массы. Если два мономера добавлять в порядке возрастания их средства к электрону [25] (для обеспечения быстрого инициирования на второй стадии), то образующиеся блок-сополимеры обладают низкой композиционной неоднородностью и узким ММР. Их можно рассматривать как модельные макромолекулы, и именно с этой точки зрения они и были охарактеризованы и изучены [26–29].

Используя этот подход и бифункциональные анионные инициаторы типа двухкалийной соли тетрамера α -метилстиrolа, нафтенида натрия или динатриевой соли тетрафенилбутана, можно получать тройные блок-сополимеры Б–А–Б из мономеров с высоким средством к электрону [30]. Сложности возникают при приготовлении термопластичных эластомеров, в которых центральный блок является полидиеном с высоким содержанием 1,4-звеньев. Для того чтобы заполимеризовать таким образом изопрен или бутадиен, реакцию необходимо проводить в неполярных растворителях, используя литиевые инициаторы. Поэтому во многих лабораториях [31–34] проводили поиск эффективных дилитиевых инициаторов, растворимых в неполярных растворителях и способных вызывать полимеризацию диенов. Это довольно сложная задача, поскольку большинство систем оказывается либо нерастворимыми, либо не эффективными. Не так давно было обнаружено, что взаимодействие двух молей бутиллития с одним молем метадизопропенилбензола в бензole приводит к образованию эффективного бифункционального инициатора [35], при использовании которого получаются полимеры ожидаемой степени полимеризации и с узким ММР. Этот новый инициатор можно с успехом использовать при синтезе трехблочных полимеров в неполярных средах.

Следует, однако, отметить, что термоэластопласти полистирол — полизопрен — полистирол можно также получать в присутствии монофункционального инициатора, если мономеры добавлять последовательно [29]. Это возможно, когда сродство к электрону обоих мономеров приблизительно одинаково. Однако реинициирование полимеризации стирола изопренильными анионами в неполярных средах протекает медленно, и полидисперсность образцов поэтому возрастает.

В некоторых случаях трехблочные сополимеры можно получить, если последовательно добавлять мономеры А и Б к монофункциональному анионному инициатору (такому как бутиллитий или кумилкалий), а затем провести реакцию между «живущими» двухблочными сополимерами в присутствии бифункционального электрофильного агента [36, 37]. Наиболее часто для этих целей используют фосген, диметилдихлорсилан и дигром-*n*-ксилол. Звездообразные блок-сополимеры (каждый луч молекулы звезды представляет двухблочный сополимер) синтезированы аналогичным образом, т. е. по реакции «живых» двухблочных сополимеров в присутствии полифункциональных электрофильных агентов [37] или при добавлении небольших количеств дивинилбензола [38]. Иногда случается так, что «живущий» концевой карбанион форполимера вызывает увеличение вероятности протекания побочных реакций со вторым мономером, понижая тем самым выход по инициатору. В таких мономерах, как метилметакрилат, акрилонитрил и даже винилипирдин, карбанион может атаковать электрофильные заместители. Чтобы предотвратить эти побочные реакции, надо перед введением в систему таких высокоэлектрофильных мономеров понизить нуклеофильность собственно карбаниона; это достигают добавлением 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) [39], который присоединяется к активным карбанионам, но сам не способен к гомополимеризации. Образующиеся дифенилметилкарбанионы значительно менее реакционноспособны, но все же могут вызывать полимеризацию перечисленных выше мономеров. Блоки молекул сополимеров оказываются в этом случае соединенными дифенилметильными мостиками



В последнее время возрос интерес к блок-сополимерам, которые содержат оба блока примерно одинаковой химической природы. Синтезированы и исследованы блок-сополимеры стирола и α -метилстирола [40]. Проведены систематические исследования блок-сополимеров, в которых два блока — различные полиалкилметакрилаты. Анионной полимеризацией получены блок-сополимеры 2-винилипиридина и 4-винилипиридина [41]. Для лучшей растворимости блоков поли-4-винилипиридина в некоторых случаях в реакции использовали смешанные растворители (ТГФ·ДМФ). Синтезированы блок-сополимеры, состоящие из 1,4-полибутадиена и 1,2-полибутадиена. Первую стадию процесса проводили в неполярном растворителе (противоион Li^+) и по ее завершении в реакционную среду добавляли ТГФ. При катализитической гидрогенизации этого сополимера получен блок-сополимер ПЭ с полибутеном, который невозможно синтезировать никаким другим способом [42].

Перечисленные сополимеры можно получать последовательной анионной полимеризацией. Все они обладают характерными свойствами, обусловленными микрораслоением химически разнородных блоков, хотя в случае блоков сходной природы несовместимость не так уж высока.

Анионную безобрывую полимеризацию используют для получения довольно широкого круга гетероциклических мономеров, таких как эпоксиды, тиацикланы, лактоны, циклические диметилсилоксановые олигомеры (гексаметилциклотрисилоксан D_3 и октаметилциклотетрасилоксан D_4).

Можно получать блок-сополимеры, если использовать способность концевого карбаниона фортополимера инициировать полимеризацию с раскрытием цикла, например оксирана [43, 44], серосодержащих гетероциклов [45–47] или лактонов [48]. В таких случаях получаются хорошо идентифицируемые блок-сополимеры.

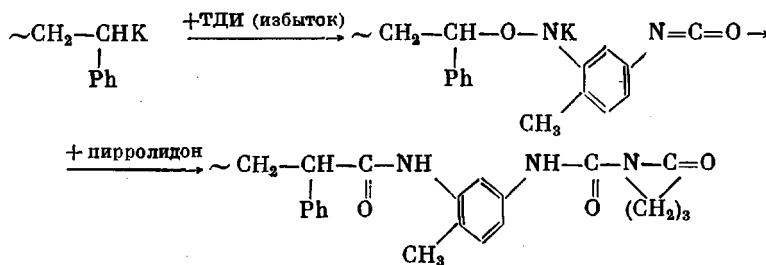
Известны методы синтеза блок-сополимеров, состоящих из двух блоков, каждый из которых получен полимеризацией гетероциклических мономеров. Скулиос [49] синтезировал и исследовал блок-сополимеры полиэтиленоксида и поликаапролактама. Свойства такого сополимера представляют особый интерес, так как оба блока — кристаллизующиеся полимеры. Благодаря внутримолекулярному расслоению фаз оба блока также кристаллизуются в массе.

Мортон [47] получил блок-сополимеры полицилогексилсульфида и полипропиленсульфида с хорошим выходом; Сигвальт и Буало [46] синтезировали блок-сополимеры оксирана и тиирана.

Анионную полимеризацию D_3 обычно проводят в ТГФ. В некоторых случаях в качестве противоиона предпочтительнее использовать Li^+ . Последовательная полимеризация виниловых мономеров (например, стирола) и D_3 приводит к образованию блок-сополимера [50]. Для получения трехблочных сополимеров, обладающих характерными свойствами термопластичных эластомеров, необходимо сочленение двухблочных цепей [51].

Методы введения функциональных групп в полимеры, полученные анионной полимеризацией. Анионная полимеризация предоставляет широкие возможности для синтеза полимеров с концевыми функциональными группами, которые в свою очередь можно использовать для получения блок-сополимеров. Функциональные группы на полимерной цепи появляются в результате реакции между концевыми карбанионами и электрофильными соединениями, такими как двуокись углерода (образование карбоксильных групп), окись этилена (образование гидроксильных групп) или избыток фосгена (образование хлорацильных групп). Эти реакции известны уже более 10 лет. Рассмотрим лишь некоторые новые примеры образования функциональных групп на полимерной цепи.

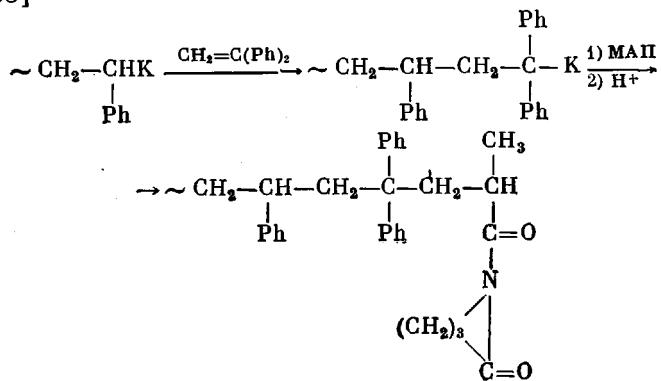
1. По реакции «живущего» анионного ПС или бутадиена с избытком толуилендиизоцианата (ТДИ) при очень низких температурах (для предотвращения полимеризации изоцианата), а затем с пирролидоном получают полимеры с концевыми ациллактамными группами, которые в свою очередь можно использовать как промоторы для полимеризации пирролидона [52] (или капролактама)



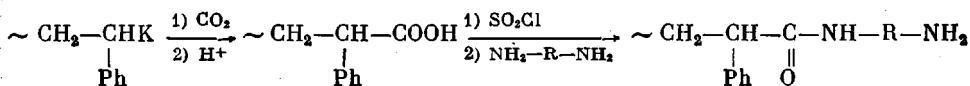
Избыточный ТДИ реагирует с пирролидоном с образованием нерастворимого продукта и, таким образом, легко отделяется. Блок-сополимеры полиамида и ПС (или полидиена) точно охарактеризованы и содержат лишь незначительные количества гомополимеров.

Другой метод, столь же эффективный, как и первый, заключается в следующем: сначала понижают нуклеофильность полимерного карбаниона посредством его реакции с дифенилэтиленом, затем при низкой температуре и в стехиометрическом соотношении вводят в реакцию метакрилил-пирролидон (МАП) с последующей нейтрализацией анионных центров

протонами. Выходы близки к количественным; этот полимер также с успехом можно использовать в качестве промотора при полимеризации дактамов [53].

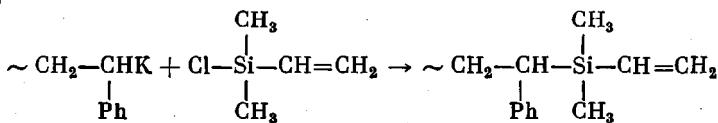


2. Для синтеза блок-сополимеров, содержащих полипептидные последовательности, нужны полимеры, имеющие на концах цепей аминогруппы. Такие полимеры недавно были получены Гайо [54] четырехстадийным синтезом.



Концевые первичные аминогруппы инициируют полимеризацию лейкоангиридидов по реакции присоединения и, следовательно, делают возможным получение блок-сополимеров.

3. Полимеры, содержащие на конце цепей винилсилановые функциональные группы, могут быть получены с хорошими выходами по реакции диметилв vinylхлорсилана с «живущим» полимером при низкой температуре [55].



Эти полимеры в свою очередь можно использовать для синтеза блок-сополимеров полистирола и полидиметилсилоксанов, обладающих типичными свойствами термопластов.

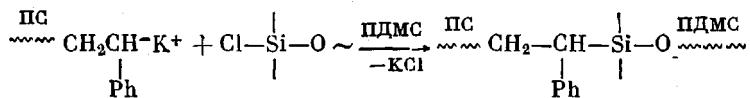
4. Перекисное окисление «живущего» ПС приводит к образованию в зависимости от условий реакции либо гидроксильных, либо гидроперекисных концевых групп. В последнем случае можно достичь почти количественных выходов; получаемые гидроперекисные группы можно использовать для инициирования свободнорадикальной полимеризации [56].

5. При взаимодействии «живущего» полимерного карбаниона (полидиена) с соединениями тяжелых металлов, таких как триэтилхлорид свинца Et_3PbCl или галогениды ртути HgX_2 , образуются аддукты, которые при нагревании или химической обработке инициируют радикальную полимеризацию [57].

Два последних метода являются примерами смешанных процессов, использующих анионную и радикальную полимеризацию, однако выходы блок-сополимеров в этих случаях не очень высоки.

6. В заключение необходимо отметить различные реакции поликонденсации между «живущим» полимерным ω -карбанионом и другими полимерами, содержащими на конце цепи электрофильные функциональные группы. Примером такой реакции может служить проведенный Гайо [58] синтез блок-сополимеров полистирола полидиметилсилоксаном (ПДМС)

по схеме



Методы получения привитых сополимеров анионной полимеризацией. Для получения привитых сополимеров анионную полимеризацию можно использовать двумя способами: либо в основную цепь вводить металлоорганические функциональные группы, которые затем будут инициировать полимеризацию второго мономера («прививка от»), либо проводить реакцию «живущих» макрокарбанионов с полимером, по цепи главной валентности которого распределены электрофильные функциональные группы, такие как сложноэфирные, нитрильные, хлорметильные («прививка на»).

Привитая сополимеризация при инициировании карбанионами. Основная трудность этого метода ввести в полимерную цепь металлизированные активные центры и установить, действительно ли они количественно инициируют полимеризацию второго мономера, образующего привитые блоки?

В некоторых случаях [59, 60] металлизование происходит непосредственно в результате реакции металла с поливинилнафталином, поливинилбензофеноном или поливинилфлуореном. Однако в первых двух случаях инициирование осуществляется за счет переноса электрона и поэтому привитых цепей не образуется (за исключением оксирана [59]). В третьем случае инициирование протекает медленно и далеко не количественно; исключение составляет привитая сополимеризация мономеров, проявляющих сродство к карбаниону метилметакрилата (ММА).

При взаимодействии галогенированных полимеров, например поли-*p*-бромстиrolа, с бутиллитием или натрийнафталиновым комплексом в результате обменной реакции образуются металлизированные активные центры, которые, как правило, хорошо инициируют полимеризацию второго мономера с образованием привитых сополимеров [61].

Металлизование таких полимеров, как полидиены, ПС, поли-окси-2,6-диметилфенилен, можно проводить с использованием комплексов бутиллитий — тетраметилэтилендиамин [62–64]. Таким способом можно получать привитые сополимеры с хорошими выходами. Но ни один из вышеприведенных методов не позволяет получать точно охарактеризованные привитые сополимеры, поскольку никогда нельзя быть уверенным в том, что все инициирующие группы вступили в реакцию и что привитые цепи имеют одинаковую длину.

Привитая сополимеризация по методу дезактивации карбаниона. Способность концевых карбанионов вступать в реакцию с электрофильными функциональными группами, такими как сложноэфирные, нитрильные, хлорацильные, оксирановые, аллильные или хлорбензильные, можно использовать для получения привитых сополимеров. Реагируя с указанными группами, в основной полимерной, цепиmonoфункциональные «живущие» цепи образуют ответвления. Последние в первом приближении можно рассматривать как одинаковые, и полидисперсность привитого сополимера будет обусловлена в основном полидисперсностью основной цепи.

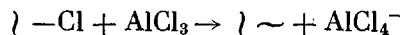
Можно привести много примеров осуществления привитой сополимеризации такого рода на различные полимеры, например на ПММА [65], частично хлорированный ПС [66] (или лучше ПС со статистически распределенными боковыми цепями $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [67]), ПВХ [70], поли-2-винилпиридин [71]. Таким методом обычно прививают ПС, полидиены и в некоторых случаях поливинилпиридин. Из более электрофильных, чем эти мономеры, образуются «живущие» полимерные цепи с меньшей реак-

ционной способностью карбанионов, и эффективность последующей прививки становится сомнительной.

Методы анионной полимеризации благодаря своим преимуществам и большим возможностям широко применяли для синтеза привитых и блок-сополимеров. Некоторые из описанных методов могут быть использованы для получения точно охарактеризованных образцов сополимеров с низкой композиционной неоднородностью и узким ММР. Другие методы не позволяют удовлетворительно контролировать параметры строения, но и в этом случае они все же представляют интерес, поскольку в получаемых образцах, как правило, отсутствуют соответствующие гомополимеры.

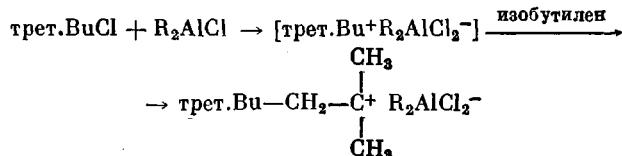
Методы катионной полимеризации для получения привитых и блок-сополимеров

Для катионной полимеризации характерны реакции передачи и обрыв цепи [1], что ограничивает возможности использования этого типа полимеризации для синтеза блок- и привитых сополимеров: эффективность прививки очень низка и образуется много гомополимеров. В более ранних исследованиях этих методов инициирующие прививку активные центры создавали, проводя реакцию галогенсодержащего полимера с кислотой Льюиса [72], например с AlCl_3 , TiCl_4 ,



Однако одновременно с этой реакцией происходит перенос гидрид-иона и разрыв основной цепи полимера.

Карбениевые активные центры очень реакционноспособны и, если в реакционной системе находится прививаемый мономер, могут вызвать его прививку. Систематические исследования механизма инициирования были весьма полезны. Показано, что карбениевые соли, образующиеся в результате реакции между галогеналкилами (трет. BuCl , бензилбромид, галогеналлилами) и диэтилалюминийгалогенидом способны эффективно вызывать полимеризацию мономеров, таких как стирол или изобутилен



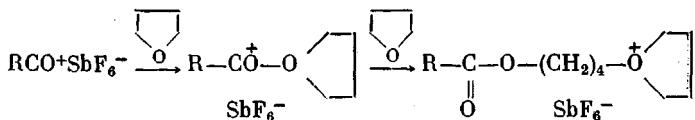
Эту реакцию используют для генерирования инициирующих центров на полимерной цепи; в этом случае достигается большая эффективность прививки [1, 74]. Гомополимер при этом все же образуется, однако это происходит только в результате передачи цепи, а не вследствие побочных реакций, протекающих на стадии инициирования. Активные инициирующие центры можно генерировать при обменной реакции между лабильными галогеналкилами и гексафторантимонатом серебра. Если проводить реакцию в CH_2Cl_2 и использовать в качестве основного полимера частично хлорированный полистирол, а в качестве прививаемого мономера изобутилен, то происходит очень эффективная прививка полизобутилена и образуется небольшое количество гомополизобутилена. Хотя привитые цепи сравнительно короткие, они весьма существенно влияют на свойства полимера, в частности, он становится растворимым в гептане — осадителе для основных цепей [75].

Были попытки осуществить катионную привитую полимеризацию в результате реакции растущих полимерных цепей и функциональных групп, обладающих гораздо более высокой нуклеофильностью. Использовали полидиметоксистирол, поливинилацетат и полидиены [76]. В большинстве случаев «прививка на» сопровождается отщеплением протона или карбе-

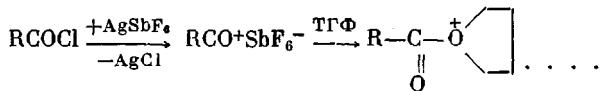
ниевого иона, который в свою очередь может инициировать гомополимеризацию присутствующего в системе мономера, при этом образуется смесь привитого сополимера и гомополимера.

Для катионной полимеризации гетероциклических мономеров, например оксолана, оксетана, оксепана, можно подобрать такие экспериментальные условия, при которых будут образовываться «живые» активные частицы [77]. Реакции самопроизвольной передачи цепи или обрыва практически не происходит. Однако, чтобы использовать катионную полимеризацию для синтеза блок- и привитых сополимеров, необходимо подобрать инициаторы, которые бы работали быстро и количественно и при присоединении к мономеру образовывали оксониевые соли. Большинство обычных применяемых инициаторов реагирует медленно или способствует протеканию реакций с переносом гидрид-иона [78, 79], работая тем самым неадекватно.

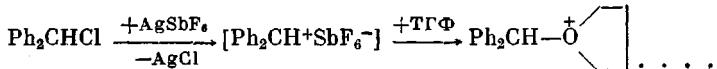
Недавно было показано, что оксокарбениевые соли быстро и количественно инициируют полимеризацию гетероциклических мономеров



Оксониевые соли образуются по реакции RCOF и SbF_5 ; их следует хранить в инертном растворителе или даже в кристаллическом состоянии. Их можно получать также *in situ* [79] в результате обменной реакции с AgSbF_6 ; инициирование полимеризации в ТГФ происходит согласно схеме



Другим эффективным катионным инициатором является дифенилметилкарбениевая соль [80], получающаяся аналогичным образом по следующей схеме:



Известно, что тритильные соли инициируют полимеризацию в ТГФ посредством передачи гидрид-иона; вот почему тритильные группы не присоединяются к растущей полимерной цепи [81]. Если использовать дифенилметильные соли или даже бензиловые соли, получающиеся по реакции $\text{PhCH}_2\text{Br} + \text{AgSbF}_6$, то углеводородные радикалы оказываются присоединенными к полимерной цепи; это свидетельствует о том, что инициирование осуществляется посредством присоединения их к мономеру. Было также установлено, что реакция происходит быстро и количественно.

Таким образом, синтез блок- и привитых сополимеров этим путем вполне возможен. Полимер, содержащий много хлорацильных [79] или галогенбензильных групп [82], реагирует с AgSbF_6 в присутствии гетероциклического мономера. Ниже приведены некоторые новые примеры подобного синтеза.

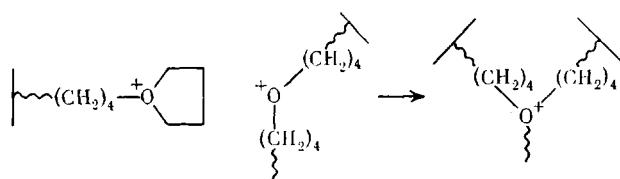
1. Полистирол, содержащий концевые хлорацильные группы, был получен по реакции «живого» анионного ПС с избытком фосгена. По вышеприведенной схеме реакции с хорошим выходом был синтезирован блок-сополимер ПС с поли-(тетраметил)оксидом [79]. Правда, небольшое количество гомополистирола, образующегося в результате частичной дезактивации исходного анионного полимера, все же присутствует в образцах. Опубликован другой метод [83], в котором фосген заменен на дибром-*n*-ксилол (в избытке); в этом случае гомополимер практически не обра-

зуется. Указанные методы являются примерами успешного совместного использования анионного и катионного процессов.

2. При свободнорадикальной сополимеризации стирола и некоторых метакрилхлоридов образуются полимеры с произвольным распределением хлорацильных групп в макромолекулах. На эти макромолекулы можно привить количественно политетраметиленоксид по методике, описанной выше [79].

3. Частичное хлорметилирование ПС при использовании хлорметилового эфира в присутствии SnCl_4 приводит к появлению произвольно распределенных галогенбензильных групп по цепи. Как и следовало ожидать, в результате реакции этого полимера в ТГФ с AgSbF_6 образуется привитой политетраметиленоксид [82].

Однако в этих двух случаях рост прививаемой цепи после своего начала быстро прекращается и образуются сшивки. Сшивание происходит вследствие атаки эфирной связи одной привитой цепи оксониевым активным центром другой, принадлежащей какой-то иной молекуле [82].



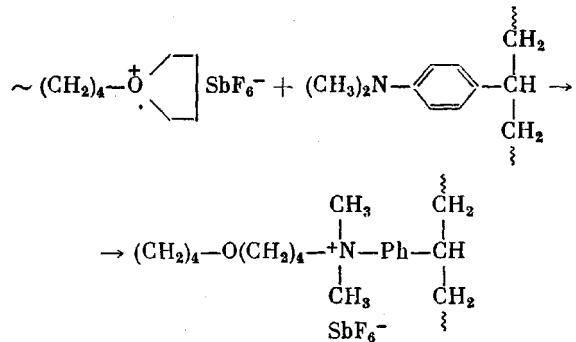
Таким образом, возникают связи между отдельными макромолекулами. Как только каждая макромолекула оказывается связанной более чем с двумя другими макромолекулами, реакционная среда становится гелеобразной. При дезактивации оксониевого активного центра две или три таких сшивки разрушаются. Однако, так как на каждой полимерной цепи находится сравнительно много инициирующих центров (обычно больше шести), сшивка происходит эффективно и сохраняется во времени. Чтобы избежать указанной реакции, вероятность протекания которой возрастает с конверсией, следует приостановить рост прививаемой цепи на ранних стадиях. Для осуществления эффективной прививки необходимо использовать возможность передачи растущих центров на основную цепь, поддерживая таким образом сравнительно небольшое число активных центров на цепи в любой момент времени.

Были предприняты попытки привить, используя эту же методику, поливинилхлорид, однако в этом случае эффективность прививки оказалась очень низкой [84]. Скорее всего вторичные атомы галогена не реагируют в этом случае, активные центры прививки возникают из аллильных или третичных атомов галогена, число которых в ПВХ весьма невелико. Однако эффективную прививку можно осуществить по реакции ПВХ с «живыми» оксониевыми центрами растущих цепей политетраметиленоксида, при этом она происходит в результате передачи цепи [85].

4. Недавно была осуществлена прививка на полидиеновые цепи. Образец полибутиадиена сначала подвергали частичному гидрогалогенированию (присоединение галогенводорода в растворе в хлороформе или в толуоле). Такая галогенсодержащая цепь реагирует в ТГФ с AgSbF_6 , в результате чего образуются привитые сополимеры [86].

Были предприняты попытки осуществить «прививку на», используя реакцию «живых» оксониевых солей растущих цепей политетраметиленоксида с полимерами, имеющими азотсодержащие заместители, например с поли-*n*-диметиламиностиролом и даже с поливинилпиридином [87]. В результате реакции образуется стабильная четвертичная аммонийная

соль, которая служит мостиком между основной и привитой цепью



Было установлено, что эффективность такой прививки очень высока. При использовании этого метода удается не только получить точно охарактеризованные сополимеры, но и избежать вышеупомянутых побочных реакций, приводящих к спшиванию макромолекул. К сожалению, этот изящный метод пока применим лишь к очень немногим системам.

Методы, основанные на реакциях функциональных групп полимеров

О некоторых методах, основанных на реакциях функциональных групп полимеров, уже было упомянуто в предыдущих разделах. Например, прививка «живого» полимерного карбаниона в результате реакций его с функциональными группами другого полимера или «живого» катиона политетраметиленоксида на полимерную цепь, имеющую амино- или пиридиновые боковые группы. Здесь хотелось бы отметить попытки получить блок-сополимеры с использованием реакции форполимеров, содержащих концевые активные группы. В последний год интерес к этому направлению значительно возрос.

1. Реакция концевой OH-группы бисфенола A поликарбоната с концевыми группами Si—Cl полидиметилсилоксана приводит к образованию блок-сополимера поликарбонат — ПДМС [88].

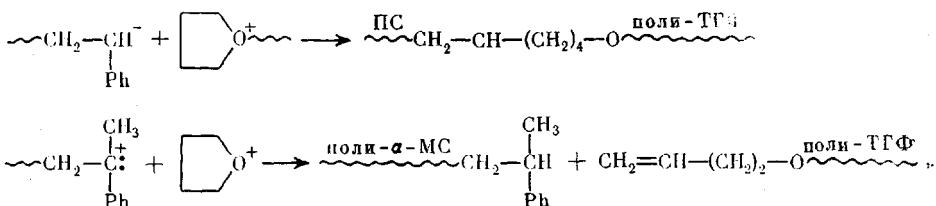
2. Происходит обменная реакция между полиэфиром и полиамидом в разбавленном растворе при 175° , в результате которой образуется блок-сополимер [89].

3. Блок-сополимеры простого и сложного полиэфиров с уретановыми «мостиками» были получены по двухстадийной методике из сложного эфира и полиэтиленоксида, имеющих концевые OH-группы, с использованием дизоцианата в качестве спивающего агента [90].

Основным препятствием в осуществлении методов, основанных на взаимодействии двух полимеров различной химической природы, является несовместимость, которая часто приводит к разделению фаз, тем самым существенно понижая скорость реакции. Однако эту трудность удается избежать в некоторых случаях, если начать реакцию при очень низких концентрациях реагентов и упарить часть растворителя сразу после начала реакции; один блок сополимера играет роль совмещающего агента.

В заключение следует отметить реакцию взаимной дезактивации «живых» анионных полимеров (ПС, полидиены) и «живого» катионного политетраметиленоксида. Эта реакция, впервые изученная Леви и Вовси [91], была также исследована и другими авторами [92–94]. В некоторых случаях взаимодействие происходит с хорошими выходами и образуются хорошо идентифицируемые блок-сополимеры, однако бывают случаи, когда доминирует передача протона и образуется смесь гомополимеров. По-видимому, нуклеофильность карбаниона является главным фактором, определяющим

путь реакции



где поли- α -МС — поли- α -метилстирол.

Центр макромолекулярных исследований,
Страсбург, Франция

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Kennedy, Appl. Polymer Symp., 30, 1, 1977.
2. P. Rempp, E. Franta, Pure Appl. Chem., 30, 229, 1972.
3. Block copolymers, ed by D. S. Allport, W. H. James, London, 1973.
4. M. Szwarc, Carbanions, living polymer, electron transfer processes, N. Y., 1968.
5. J. A. Hicks, H. W. Melville, J. Polymer Sci., 12, 461, 1954.
6. R. B. Seymour, G. A. Stahl, J. Macromol. Chem., A11, 53, 1977.
7. G. M. Burnett, P. Meares, C. Paton, Trans. Faraday Soc., 58, 723, 1962.
8. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc., 56, 907, 932, 1960.
9. J. Stehlícek, J. Sebenda, Europ. Polymer J., 13, 949, 955, 1977.
10. J. C. Brosse, G. Legeay, J. C. Lenain, M. Bonnier, C. P. Pinazzi, Makromolek. Chem., 179, 79, 1978.
11. G. Smets, M. Van Beylen, Makromolek. Chem., 69, 140, 1963.
12. E. Zaganaris, J. Polymer Sci., 9, A-1, 497, 1971.
13. M. A. Новицкая, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 7, 1893, 1965.
14. G. Riess, F. Palacin, IUPAC Symposium, Helsinki, Preprint I, 1971, p. 123.
15. E. Agouri et al., Makromolek. Chem., 137, 229, 1970.
16. C. H. Bamford, E. F. T. White, Trans. Faraday Soc., 54, 268, 278, 1958; C. H. Bamford, A. D. Jenkins, E. F. T. White, J. Polymer Sci., 34, 271, 1959.
17. J. C. Galin, Bui Duc Hao, (to be published); Bui Duc Hao, Thesis, Strasbourg, 1978.
18. C. H. Bamford et al., Trans. Faraday Soc., 66, 2598, 1970.
19. Y. Pietrasanta et al., to be published in Tetrahedron Letters.
20. M. Asscher, D. Vofsi, J. Chem., 1963, 1887.
21. Y. Yamashita et al., Makromolek. Chem., 176, 1207, 1975.
22. P. Delaplace, Thesis, Strasbourg, 1978.
23. J. F. Henderson, M. Szwarc, J. Polymer Sci., D3, 317, 1968.
24. L. Gold, J. Chem. Phys., 28, 91, 1958.
25. E. Franta, P. Rempp, C.R. Acad. sci., 254, 674, 1962.
26. M. Morton, L. J. Fetter, J. Polymer Sci., D2, 71, 1967.
27. S. Bywater, Progress in Polymer Sci., ed Jenkins, (to be published).
28. P. Sigwalt, Bull. Soc. chim. France, 1964, 423.
29. L. J. Fetter, J. Polymer Sci., C 26, 1, 1969.
30. P. Seow, J. P. Lingelser, Y. Gallot, Makromolek. Chem., 178, 107, 1978.
31. L. J. Fetter, M. Morton, Macromolecules, 2, 453, 1969.
32. R. C. Morrison, C. W. Kamienski, Пат. США, 3776964, 1973.
33. J. Journe, J. M. Widmayer, Europ. Polymer J., 11, 179, 1977; R. P. Foss, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, Macromolecules, 10, 287, 1977.
34. B. Francois, M. Vernois, E. Franta, French Pat. 7503890, 1975; M. Fontanille, P. Guyot, P. Sigwalt, J. P. Vairon, French. Pat., 2313389, 1975.
35. G. Beinert, E. Franta, P. Lutz, P. Rempp, Makromolek. Chem., 179, 551, 1978.
36. J. Heller, J. F. Schimscheiner, R. Pasternak, C. Kingsley, J. Moacanin, J. Polymer Sci., 7, A-1, 73, 1969.
37. C. Price, A. G. Watson, M. T. Chow, Polymer, 13, 333, 1972.
38. L. J. Fetter, unpublished results; J. G. Zilliox, D. J. Worsfold, P. Rempp, Canad. J. Chem., 47, 3379, 1969.
39. D. Decker, P. Rempp, H. Benoit, Polymer Letters, 2, 217, 1964; Bull. Soc. chim. France, 1964, 221; P. Grosius, Y. Gallot, A. Skoulios, Makromolek. Chem., 127, 94, 1969; 132, 35, 1970.
40. R. G. Kirste, D. Rahles, Makromolek. Chem., 178, 1793, 1977.
41. P. Grosius, Y. Gallot, A. Skoulios, Makromolek. Chem., 136, 191, 1970.
42. J. C. Falck, R. J. Schott, Macromolecules, 4, 152, 1971.
43. G. Finaz, P. Rempp, J. Parrot, Bull. Soc. chim. France, 1962, 262.
44. M. Gervais, B. Gallot, Makromolek. Chem., 178, 1577, 2071, 1977.
45. M. Gourdenne, Makromolek. Chem., 158, 261, 271, 1971.
46. P. Sigwalt, S. Bolleau, Makromolek. Chem., 171, 11, 1973.

47. M. Morton, R. F. Kammerer, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **4**, 11, 1971.
 48. Y. Yamashita, K. Ito, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 435, 1973.
 49. R. Perret, A. Skoulios, *Makromolek. Chem.*, **156**, 143, 1972.
 50. J. C. Saan, D. J. Gordon, S. Lindsey, *Macromolecules*, **3**, 1, 1970; A. Marsiat, Y. Galloot, *Makromolek. Chem.*, **176**, 1641, 1975.
 51. M. Morton, *Advances Chem.*, ed. Plätzter, 1976.
 52. Y. Nitadori, E. Franta, P. Rempp, *Makromolek. Chem.*, **179**, 927, 1978.
 53. M. Schmitt, E. Franta, P. Rempp, (to be published).
 54. J. P. Billot, A. Douy, B. Gallot, *Makromolek. Chem.*, **178**, 1641, 1977.
 55. Ph. Chaumont, G. Beinert, J. Herz, P. Rempp, to be published in *Makromolek. Chem.*
 56. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet, Z. Gallot, *C.r. Acad. sci.*, **271**, 1031, 1974; J. M. Catala, G. Riess, J. Brossas, *Makromolek. Chem.*, **178**, 1249, 1977.
 57. T. Souel, F. Schue, M. Abadie, D. H. Richards, *Polymer*, **18**, 1292, 1977; A. V. Cunliffe, G. F. Hayes, D. H. Richards, *J. Polymer Sci.*, **B14**, 483, 1976.
 58. Y. Gallot, A. Marsiat, *C.r. Acad. sci.*, **C272**, 1474, 1971.
 59. J. Herz, D. J. Worsfold, P. Rempp, *Europ. Polymer J.*, Suppl., 1969, 453.
 60. A. Rembaum, J. Moacanin, *J. Polymer Sci., C* **4**, 529, 1964; D. Braun, J. Lofflund, *Makromolek. Chem.*, **53**, 219, 1962.
 61. A. Dondos, *Bull. Soc. chim. France*, 1963, 2762.
 62. N. Plate et al., *J. Polymer Sci.*, **C 22**, 547, 1969.
 63. D. P. Tate et al., *J. Polymer Sci.*, **9**, A-1, 139, 1971; A. J. Chalk et al., *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 691, 1359, 1969.
 64. G. Clouet, J. Brossas, *Makromolek. Chem.*, **177**, 2963, 1976.
 65. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, Р. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **4**, 1366, 1962; Y. Gallot, P. Rempp, *J. Parrod, Polymer Letters*, **1**, 329, 1963; K. Ishizu, T. Fukutomi, F. Kakurai, T. Nogushi, *Polymer J.*, **4**, 105, 1973.
 66. F. Candau, E. Franta, *Makromolek. Chem.*, **149**, 41, 1971; M. Takaki, R. Asami, M. Ishikawa, *Macromolecules*, **10**, 850, 1977.
 67. D. Rahlfes, J. E. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules*, **10**, 604, 1977.
 68. M. Takaki, R. Asami, M. Mizuno, *Macromolecules*, **10**, 845, 1977.
 69. J. J. O'Malley, R. H. Marchessault, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3255, 1966.
 70. P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent, Y. Gallot, *C.r. Acad. sci.*, **260**, 903, 1965.
 71. A. Dondos, P. Rempp, *C.r. Acad. sci.*, **C264**, 869, 1967.
 72. P. H. Plesch, *Chem. Ind.*, 1958, 954.
 73. J. P. Kennedy, J. K. Gillham, *Advances Polymer Sci.*, **10**, 1, 1972.
 74. J. P. Kennedy, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, Abst. 2.04, 1, 1966.
 75. E. Franta, P. Rempp, F. Afshar-Taromi, *Makromolek. Chem.*, **178**, 2139, 1977.
 76. C. G. Overberger, Burns, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 333, 1969; Y. Ueno, Y. Minoura et al., *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 339, 1967.
 77. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *Advances Polymer. Sci.*, **4**, 528, 1967.
 78. M. L. Hallensleben, *Makromolek. Chem.*, **178**, 2125, 1977.
 79. E. Franta, L. Reibel, J. Lehmann, S. Penczek, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Symp.*, **56**, 139, 1976.
 80. F. Afshar-Taromi, M. Scheer, P. Rempp, E. Franta, *Makromolek. Chem.*, **179**, 849, 1978.
 81. E. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **A5**, 193, 1967.
 82. E. Franta, F. Afshar-Taromi, P. Rempp, *Makromolek. Chem.*, **177**, 2191, 1976; F. Afshar-Taromi, Thesis, Strasbourg, 1977.
 83. F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, D. C. Sherrington, *J. Polymer Sci.*, **B14**, 471, 1976.
 84. P. Dreyfuss, J. P. Kennedy, *J. Polymer. Sci.*, **B14**, 135, 1976.
 85. E. Franta, J. Brossas, Sh. Mohammadi, M. Scheer, J. G. Zilliox, *Europ. Disc. Meeting*, Strasbourg, 1978, Abst., p. 65.
 86. E. Franta, J. C. Schweickert, to be published.
 87. A. Dondos, L. Reibel, P. Rempp, E. Franta, to be published.
 88. E. A. Williams, J. D. Gargioli, S. Y. Hobbs, *Macromolecules*, **10**, 782, 1977.
 89. B. Jasse, *C.r. Acad. sci.*, **C268**, 319, 1969.
 90. M. Galin, J. C. Galin, *Makromolek. Chem.*, **160**, 321, 1972.
 91. G. Berger, M. Levy, D. Vofsi, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 183, 1966.
 92. Y. Yamashita et al., *Macromolecules*, **4**, 548, 1971.
 93. E. Goethals, Lambert, *Makromolek. Chem.*, **133**, 289, 1970.
 94. D. H. Richards et al., *Polymer*, **18**, 713, 726, 733, 1977; **19**, 68, 1978.

NOVEL METHODS FOR THE SYNTHESIS OF WELL DEFINED AND WELL CHARACTERIZED BLOCK AND CRAFT COPOLYMERS

Rempp P., Franta E.

Summary

Investigations on well defined macromolecules have been devoted increasing interest for the past 20 years. To study the properties of block and of graft copolymers as a function of their structural features, the samples of such materials should exhibit well known molecular weights, compositions and structural characteristics, low compositional heterogeneity and sharp molecular weight distributions. Special methods of synthesis have been developed to yield samples that could meet the above requirements.

Anionic polymerization in aprotic solvents has proved to be the most powerful technique in this respect. Since the active sites remain «living» for long times, sequential polymerization of two- or even three-monomers yields block copolymers. The molecular weights of the samples can be chosen at will, and the molecular weight distributions for each individual block in sharp, which means that fluctuations in composition remain negligible. Difunctional initiators can be used for the synthesis of triblock-BAB-copolymers. However, there are some limitations involved: monomers should be added in the order of increasing electroaffinity; some side reactions can occur with monomer bearing electrophilic functions: anionic polymerization does not apply to a great number of monomers. Recent progress was made along several lines in that field.

Anionic polymerization techniques can also be employed to synthesize graft copolymers. A polymer backbone is fitted with metal sites, which in turn initiate the polymerization of a second monomer, thus producing the grafts. This grafting process by carbanionic initiation has been widely used in spite of the fact that it does not allow a very precise control of the number and of the length of the grafts. Conditions for the metallation of backbone polymers have been improved recently.

A better way to synthesize well defined graft copolymers is to react a «living» anionic polymer onto a polymer backbone fitted with electrophilic groups. This method of grafting by carbanionic deactivation provides for an adequate control of the number and of the length of grafts, and it also implies that the length of the grafts fluctuates little within a sample. This rather satisfactory reaction applies unfortunately to a small number of systems only; it has been applied recently to the synthesis of amphiphilic graft copolymers.

Cationic polymerizations have been considered as far less useful for the synthesis of well defined block or graft copolymers. This is due mainly to the occurrence of transfer and termination steps in cationic polymerization of vinyl monomers. The situation looks better in the case of heterocyclic monomers, which can undergo «living» cationic polymerization under adequate conditions, and provided anion cleavage can be avoided. New efficient initiators reacting quantitatively — by addition onto the monomer — were developed recently. The results could be applied to synthesis of block copolymers, starting from a precursor polymer fitted at chain end with a function able to yield such a carbonium salt. Similarly, grafting by cationic initiation could be performed successfully. It was also established recently that transfer reactions in cationic polymerization can be used to synthesize rather well defined graft copolymers.

A number of methods of synthesis involving two types of reaction mechanisms have been developed in recent years. One of the earliest examples of such reactions is the mutual deactivation process of «living» anionic polystyrene and «living» cationic polytetrahydrofuran which yields almost quantitatively block copolymer. More recently a number of processes were published to synthesize block copolymers by polymerizing successively monomer A and monomer B, each of them by a different mechanism, whereby one has to switch from anionic to cationic, or from anionic to free radical polymerization (or vice versa). Also Ziegler — Natta type polymerizations, carried out in the presence of transfer agents, can yield sites which are can be used thereafter as free radical initiators for the polymerization of a second monomer.

Finally condensation of polymers bearing functional end groups has to be mentioned as an efficient technique to synthesize block copolymers. Again, anionic polymerization techniques are efficient methods to functionalize the ends of polymer chains. Polycondensation methods, yield also polymers with functional end groups, and even cationic polymerizations and free radical (in the presence of a transfer agent) can be used for that purpose. The condensation reaction between the endstanding functions of chemically unlike polymers starts often heterogeneous, owing to incompatibility. When some block copolymer has been formed, it acts as a compatibilizer: the reaction medium then becomes homogeneous and the reaction rate increases. Several examples fo such reactions will be discussed.