

高分子化工中功能性聚合物的精准合成与调控

吴斌, 王力, 林青儿, 谢芳玉

汉基森科技(杭州)有限公司, 浙江 杭州 310000

DOI: 10.61369/ME.2024070024

摘 要 : 功能性聚合物属于高分子化工产业中的中高端产品系列, 在制备高分子学材料的过程中起着至关重要的作用, 要想提高材料的功能化性能, 就一定要强对其精准的合成和控制, 同时在此基础上将其应用范围不断扩展, 包括先进的成套控速聚合新方法、智能分子设计理念、材料多功能化构筑方式等等。通过分子结构的调控, 调整微纳米结构, 输入功能基团等方式对材料的性能进行控制; 通过多尺度关联探寻分子链—凝聚态结构—宏观性能内在规律, 实现从微观层面对分子设计合成及性能调控的新路径。通过系统的研发现实功能聚合物结构与性能间的精确对应关系, 从根本上使功能聚合物向功能化、绿色化方向发展, 并为其应用于不同的功能化需求打下基础。

关 键 词 : 功能性聚合物; 精准合成; 性能调控; 多尺度结构; 高分子化工

Precise Synthesis and Regulation of Functional Polymers in Polymer Chemical Engineering

Wu Bin, Wang Li, Lin Qing'er, Xie Fangyu

Hanjisen Technology (Hangzhou) Co., LTD. Hangzhou, Zhejiang 310000

Abstract : Functional polymers belong to the medium and high-end product series in the polymer chemical industry and play a crucial role in the preparation of polymer materials. To enhance the functional performance of materials, it is essential to precisely synthesize and control them, and on this basis, continuously expand their application scope. This includes advanced new methods of complete speed-controlled polymerization, intelligent molecular design concepts, and multi-functional construction methods of materials, etc. The performance of the material is controlled by regulating the molecular structure, adjusting the micro-nano structure, and inputting functional groups, etc. Explore the inherent laws of molecular chains – condensed matter structures – macroscopic properties through multi-scale correlations, and achieve a new path for the design, synthesis and performance regulation of molecules at the microscopic level. Through systematic research and development, the precise correspondence between the structure and performance of functional polymers is realized, fundamentally promoting the development of functional polymers towards functionalization and greenization, and laying the foundation for their application in different functional requirements.

Keywords : functional polymers; precise synthesis; performance regulation; multi-scale structure; polymer chemical engineering

引言

功能性聚合物在现代高分子化工领域具有特殊性能, 在电子信息、生物医药、能源存储等高新技术产业发挥着举足轻重的作用。无论是柔性显示屏的光学功能聚合物薄膜还是靶向给药系统的智能响应高分子载体, 聚合物性能的精细调控将直接影响应用效果和产业的高度发展。但是传统的合成方法很难实现功能化的结构和性能的精准可控, 因此需要开发新型的功能化精准合成和调控技术。通过聚合物分子链结构、链节序列以及凝聚态形貌等分子尺度的精确调控赋予功能性的高性能材料, 是打破产业瓶颈的重要方法之一, 也是今后的重点攻关方向, 这就涉及到一系列控制聚合的方法及其机理的理解, 并最终建立由分子设计到宏观性能的调控体系。基于此本文围绕功能化聚合物合成和调控的几个关键步骤展开论述, 综述该领域中现阶段的一些核心技术以及成果。

一、精准合成技术

（一）可控聚合方法创新

可控聚合是实现功能性聚合物精准合成的基础，近年来活性自由基聚合、开环易位聚合、配位聚合等新技术不断发展，并为聚合物的结构调控提供了更多可能；原子转移自由基聚合 (ATRP) 通过引进卤代烃、过渡金属催化，实现抑制链终止和链转移，实现对聚合物分子量、分子量分布以及链段序列精准调控的目的，可以合成嵌段、梳型等不同拓扑结构聚合物；而可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合根据独特的链转移试剂的设计，可以在较低的温度下实现窄分布聚合物的合成，并且适合于多种类型的单体；开环易位聚合则是采用金属卡宾配合物作为催化剂，在实现烯烃复分解反应来构建聚合物链的同时也能得到规则的聚合物链，更有利于获得具有特殊的环状结构或功能化侧基的聚合物。总之，这三种可控聚合方法突破了很多方面的限制，在促进功能性聚合物分子设计上起到巨大的推动作用，为实现材料性能的精准调控打下良好的基础。

（二）单体分子设计策略

单体分子设计是赋予功能性聚合物特定性能的基础，合理地设计单体结构可以在分子水平上引入目标功能基团以及对应的响应特性。针对单体的官能团种类、官能团数量和官能团的空间排布开展精准设计，可定向调控聚合物的性质。比如将可聚合的含氟基团引入到单体中，可以得到表面疏水和低介电常数的聚合物材料，适合于电子封装材料的应用；设计含有可反应性环氧基、羧基等官能团的单体，有利于后续通过与功能性的小分子、纳米粒子发生反应的方式获得功能化聚合物；而把如偶氮苯和温敏性聚合物链段等作为刺激响应性基团添加进单体结构，可以形成光响应或温度响应型的智能聚合物。基于目标性能的要求开展单体分子的设计策略，有利于提高聚合物本身的本征性能，也可以赋予材料在特定的应用场合以功能，有助于功能性聚合物的精准合成。

（三）合成路径优化技术

合成路径优化是指综合应用不同的聚合方法及反应条件来改进反应过程，使聚合物可以以更高的产率、更优的质量、更低的成本和更小的环境污染等优点进行高效的、绿色的合成，如可以使用连续流动化学技术以及可控聚合的方法将聚合物的合成进行连续化与自动化的反应，利用进料流速、反应温度和停留时间对反应进行严格把控，使得反应不存在批次差异，产品的质量也更为稳定；使用微波、超声等物理场强化技术来提高聚合反应速度，降低反应活化能，减少催化剂的使用量和反应时间；使用环境友好的溶剂和催化剂体系代替原有的有毒有害的试剂，达到聚合物合成的绿色化目的。合成路径优化技术在保证聚合物精准合成的前提下，提高生产效率和节约成本，并实现功能性聚合物从实验室到工业化生产的转变。

二、性能调控手段

（一）分子结构定向调控

分子结构决定了功能聚合物的性质。可以通过精确的调控分子链上的化学组成、序列分布和拓扑结构使聚合物得到特殊的性

能，在化学组成调控上，可以使用共聚的方法把具有不同特性的单体以一定的比例混合作用得到相应的共聚物，比如使用刚性苯乙烯单体和柔性丁二烯单体进行共聚制备出具有良好的强度和韧性的好丁苯橡胶。序列分布调控能够有效的控制单体单元之间的排列顺序，活性聚合可以获得嵌段共聚物，例如：两亲性的嵌段共聚物由亲水链段与疏水链段组成，能在溶液中自组装形成胶束结构，用作药物输送载体。拓扑结构调控能制备成线形、支化、交联或星形等结构形式，交联聚合物由于分子链间产生化学键的作用，所以能形成良好的尺寸稳定性和较高的机械强度，适用于热固性材料。星形聚合物因具有特殊分子结构而在流变学行为和溶液行为上不同于线形聚合物，并可用于涂料、油墨等领域。通过分子结构定向调控方法能使功能性聚合物达到更优性能。

（二）微观形态精准塑造

微观形态决定了功能性聚合物的一些主要特性，通过对结晶形态、取向结构和相形态等进行调控，以改善微观形貌来提高材料性能。对于结晶形态来说，改变冷却速率或加入成核剂等手段可以使聚合物结晶度、晶粒大小发生变化，对于聚乙烯，在加工时加入成核剂能使晶粒细化，从而提高材料的透明性及力学性能；对于取向结构来说，通过加工过程中的外力作用下使聚合物分子链沿一定的方向排布，可以得到注塑成型中由于剪切产生的分子链取向及经过拉伸法得到的纤维中由于拉伸产生的高取向度分子链；对相形态来说，可通过调节相容剂的选择或者共混工艺来调控不同的聚合物相间的状态，以及它们之间的界面作用情况。例如，对聚丙烯/乙丙橡胶共混体系中加入相容剂，可以使橡胶相在聚丙烯基体中共混更为均匀，有利于提高该体系的抗冲性能，这就要求通过对微观形貌的精准构筑来获取功能性聚合物的优异性能。

（三）功能基团引入技术

引入功能基团是赋予功能性聚合物特殊性能的一种直接途径。在满足一定的功能性能要求下，可以通过化学合成或者后修饰的方法将相应功能基团引入到聚合物的分子链中来实现该功能性能。例如：在通过化学合成的方法制备含有羧基的丙烯酸聚合物，进而用于离子交换树脂上时，由于羧基可以解离产生氢离子，故能利用其进行离子交换，从而达到需要的功能性能。如果从后修饰角度出发，先制得聚合物再在其上接入相应的功能基团，以聚烯烃类材料为例，可先用接枝的方式在该材料表面引入羟基、氨基等极性基团以改善其表面极性及亲水性，提高与其他材料的粘接性。在聚合物材料表面引入光响应基团(如偶氮苯)，可以制得具有光致变色、光驱动取向变化等功能性的光信息存储及光控微纳器件材料；在聚合物材料中引入温敏性基团(如聚 N-异丙基丙烯酸酰胺)，则能得到在一定的温度下会发生体积相变的温敏性聚合物材料，可用于智能药物释放体系等，通过不同功能基团的引入可以使功能性聚合物的种类大大的增加。

三、多尺度结构与功能关联

（一）分子链层次的性能关联

分子链层次的结构特征决定了功能性的聚合物的性质。分子链化学组成决定材料的基本属性，氟原子由于电负性较高使含有含氟基团的聚合物具有较好的耐候性、化学稳定性和低表面能；

主链含有硅氧键的聚硅氧烷，因为具有独特的键角以及较低的内聚能密度，使聚硅氧烷具备良好的柔韧性和宽温度区间使用条件。序列分布对于分子链物理化学性质有很大影响，无规共聚物介于单体均聚物之间，嵌段共聚物由于存在微相分离形成纳米级有序结构如 SBS 嵌段共聚物由硬段聚苯乙烯通过物理交联和软段聚丁二烯的弹性协同作用实现了塑料加工性与橡胶弹性的统一；分子链的支化程度、构象、分子量分布等参数均会直接影响到分子链的缠结和运动行为，从而调控着聚合物的力学、流变以及响应性质，如表一所示。如表一所示：

表1 不同组成 PET 的玻璃化转变温度与结晶速率常数

PET 组成（乙二醇:对苯二甲酸）	玻璃化转变温度（℃）	结晶速率常数（min ⁻¹ ）
1:1	78	0.02
1.1:1	72	0.05
1.2:1	65	0.08

（二）凝聚态结构的功能表达

凝聚态结构作为沟通聚合物微观分子链与宏观材料间的桥梁，决定了功能性聚合物的各种性能。结晶态和非晶态的比例、分布决定了材料的刚柔平衡，不同的 PET 可通过调节结晶度制成透明柔性薄膜或高强工程塑料；取向态赋予了材料的各向异性的属性，纤维和薄膜内的取向定向分子链使沿取向方向具有更优秀的力学和光学性能；相分离结构是共混体系中比较普遍的存在形式，在橡胶增韧塑料中，橡胶相粒子的分散状态、颗粒尺寸以及橡胶相与塑料相界面之间的相互作用决定了材料冲击韧性的高低；而液晶聚合物（LCP）的取向态能够引起其独特的光学响应，用作显示领域的部分基础材料，证明凝聚态结构调控是充分

发挥材料自身功能的作用方式之一。

（三）宏观性能的协同优化

功能性聚合物宏观性能的发挥需要通过不同层次结构和加工过程协同来进行调控，比如功能化的具体体现之一，对于力学性能而言需要通过分子间作用力的提高、结晶结构的改进以及填充增强来实现；比如对于热性能的提升需要从耐热基团的引入、结晶行为的调整以及阻燃手段的加入等方面来进行；再比如对于智能响应材料来说，则需要将刺激响应基团接在分子链上，调节凝聚态结构，改善信号传递，再结合成型工艺实现功能化集成，例如形状记忆聚合物，设计交联网络、相转变温度，并结合加工方法，最终获得形状回复性能。除却单方面对某一类结构的调控之外，多方面结构并重调控打破了单一结构调控的局限性，使得多功能聚合物材料更好的匹配复杂的应用场景中多方面的功能要求。

四、结语

基于可控聚合、分子设计以及多尺度结构调控的精准合成与可控调控得到了一定的研究进展，能够实现针对聚合物材料的性能定向调控，并能突破分子链结构的设计进而拓展其功能。从分子链结构设计至宏观性能调控的系统技术的进步对于促进高分子化工产业的发展起到了关键作用。另外，随着合成技术的发展以及多种学科交叉领域的不断交融，功能性聚合物也将会在将来向着更加广阔的领域出发，例如，在生物医药，新能源，高端装备等，为解决世界性难题提供更多的可能性。

参考文献

[1] 马亿珠,陈蕾,王凯,谢文佳.功能性高分子聚合物在检测领域中的应用 [J].应用化工,2023,52(11):3179-3183+3188.

[2] 张倩.聚合物高分子益胶泥的防水墙体设计分析 [J].粘接,2022,49(7):9-12.

[3] 阳志荣.高分子化工材料的用途和发展现状 [J].化工管理,2022,(09):64-66.DOI:10.19900/j.cnki.ISSN1008-4800.2022.09.020.

[4] 陈鹏翔.高分子化工材料的应用现状及发展趋势探析 [J].当代化工研究,2021,(17):15-16.

[5] 营飞,王木立,顾斌,马智俊,张东阳.功能性含氟聚合物在涂料中的应用 [J].涂料工业,2016,46(1):81-87.

[6] 徐虹,冯小海,徐得磊,邱益彬.聚氨基酸功能高分子的发展状况与应用前景 [J].生物产业技术,2017(6):92-99.

[7] 中石化启动功能性高分子膜材料重大项目 [J].新材料产业,2017(9):91-91.

[8] 云梁,李国峰.我国高分子化工材料的研究进展 [J].合成材料老化与应用,2021,50(3):146-148.

[9] 李鹏飞,王建南,许建梅.功能性高分子柱塞微球的制备与研究进展 [J].现代纺织技术,2022,30(6):242-251.

[10] 李鹏辉,黄丽菁,李家全,任建鹏,吴文娟.功能化木质素在高分子材料中的应用研究进展 [J].高分子材料科学与工程,2022,38(3):159-165+173.