

· 研究论文 ·

多甲基取代双苄基氯引发苯乙烯及其衍生物可控阳离子聚合

徐子淋^{1,2} 朱昱¹ 刘祎梦¹ 张星龙^{1,2} 徐博瑜¹ 李会¹ 李露^{2*} 刘强^{1*} 闫寿科^{1*}

(青岛科技大学¹橡塑材料与工程教育部重点实验室²化工学院 青岛 266042)

摘要 通过可控阳离子聚合合成双端官能化聚合物,一般需使用对二苄基氯(DCC)双端引发剂,其价格昂贵,化学性质不稳定,需低温储存.苄基氯可以引发阳离子聚合,但其引发效率一般较低.本工作在SnCl₄共引发的4-乙酰氧基苯乙烯(STO)聚合体系内,系统考察了苄基氯的取代基结构对其表观引发效率(I_{app})的影响.实验结果表明,苄基氯的取代基决定其引发效率,苯环上的甲基取代基数量越多,其引发效率越高.当选用多甲基取代基的双苄基氯引发剂,如2,4-双(氯甲基)-1,3,5-三甲基苯(VII)和3,6-二(氯甲基)杜烯(VIII)时,可以实现可控引发($I_{app} \approx 1$),所得的聚4-乙酰氧基苯乙烯(PSTO)的分子量分布也较窄(MWD, $D=1.14\sim 1.25$);通过调整双苄基氯引发剂的用量,能有效调控PSTO的分子量(M_n).进一步研究发现,VII和VIII同样可以实现对低活性单体苯乙烯(St)的可控引发,合成窄分子量分布的聚苯乙烯($D=1.22\sim 1.24$);但是对于单体聚合活性较高的对甲基苯乙烯(pMSt),其 I_{app} 仅能达到0.5左右.通过Gaussian 16软件进行Mulliken电荷计算,进一步证实苄基氯类引发剂的苄基碳原子的负电荷值和其引发能力密切相关,甲基取代基越多的苄基氯引发剂,其苄基碳原子的负电荷值越大,引发能力越强.本工作所开发的新型双端苄基氯引发剂化学性质稳定,可有效替代DCC用于STO、St等低活性苯乙烯衍生物单体的可控阳离子聚合,以制备双端官能化聚合物,具有广泛的应用价值.

关键词 4-乙酰氧基苯乙烯; 苯乙烯; 可控引发; 二苄基氯; 阳离子聚合

引用: 徐子淋, 朱昱, 刘祎梦, 张星龙, 徐博瑜, 李会, 李露, 刘强, 闫寿科. 多甲基取代双苄基氯引发苯乙烯及其衍生物可控阳离子聚合. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26061.

Citation: Xu, Z. L.; Zhu, Y.; Liu, Y. M.; Zhang, X. L.; Xu, B. Y.; Li, H.; Li, L.; Liu, Q.; Yan, S. K. Controlled cationic polymerization of styrene and its derivatives initiated by polymethyl-substituted dibenzyl chloride. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26061.

活性阳离子聚合技术自从上世纪80年代建立以后^[1,2],已成为合成各种功能性聚合物的重要手段之一.活性阳离子聚合要求引发剂结构与单体的聚合活性相匹配^[3],以实现可控引发.因此,筛选适宜结构的、具有高引发效率的引发剂是实现活性阳离子聚合的前提.一般来说,活性阳离子聚合多使用HCl或H₂O与各类单体的加成物作为引发剂,如叔丁基氯^[4]、苄基氯(CumCl)^[5]、2-苄基-2-丙醇(CumOH)^[6]等作为引发剂.对于苯

乙烯(St)单体的活性阳离子聚合,可用HX-苯乙烯单体加合物^[7]、1-氯-1-苯乙烷(1-phenylethyl chlorid)^[8]、1-苯乙醇(1-phenethylalcohol)^[9]、2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)^[10]等为引发剂.目前,对于4-乙酰氧基苯乙烯(STO)的活性阳离子聚合相关研究比较少,已知在St-HCl/SnCl₄引发体系下,可成功实现4-乙酰氧基苯乙烯单体的活性聚合^[11-13].但上述这类引发剂首端基通常没有官能团,只有通过末端官能化赋予聚合物单端官能

2026-04-25收稿, 2026-05-19录用, 网络出版.

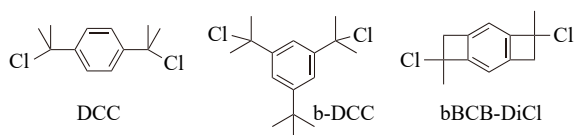
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52373011).

* 通信联系人, E-mail: lilu@qust.edu.cn; liuqiang@qust.edu.cn; skyan@qust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26061; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7616

化. 相比于单端官能化, 双端官能化可以合成遥爪聚合物, 还可以通过顺序加料, 制备三嵌段聚合物, 拓展聚合物的应用领域, 因此开发双端引发剂具有重要的研究价值^[14,15].

目前异丁烯(IB)以及一些低活性的苯乙烯衍生物单体可控/活性阳离子聚合中所使用的双端引发剂, 主要为少数几种芳香族叔氯化物(式1), 如二枯基氯(DCC)^[14]以及引发剂5-叔丁基-1,3-二(1-氯-1-异丙基)苯^[16], 后者苯环上带有叔丁基取代基, 可避免茚环副反应. 上述双端引发剂化学性质很活泼, 常温下很容易脱除HCl, 一般需要低温储存. DCC和b-DCC目前没有规模商业化产品, 只能通过相应的前驱体对二异丙烯基苯等和HCl原位加成合成. 对二异丙烯基苯价格昂贵, 而引发剂的价格很大程度决定了低分子量双端官能化聚合物的合成成本. Kennedy等^[17-19]为了解决引发剂的高额成本问题, 合成了二氯二苯基环丁烯(bBCB-DiCl)双端引发剂, 与TiCl₄配合, 可引发异丁烯(IB)活性阳离子聚合^[17], 但该引发剂也需要繁琐的合成步骤. 本课题组前期使用DCC作为引发剂^[20], 合成248 nm光刻胶树脂前驱体烯丙基封端的聚4-乙酰氧基苯乙烯(PSTO), 进而期望通过烯烃分解反应闭环, 最终合成环形聚对羟基苯乙烯(POHST)树脂, 进而减少链缠结, 提高分辨率. 但DCC高昂的成本, 成为限制该技术进行工业放大的关键因素.



Scheme 1 The structures of aromatic bifunctional initiators.

苄基氯化物化学性质稳定, 可很容易通过对苯环的氯甲基化反应获得, 其通过与路易斯酸的络合, 能生成苄基正离子. 一些带有苄基氯的乙烯基单体, 如对氯甲基苯乙烯(pCMSt)可以实现自加成乙烯基聚合(SCVCP), pCMSt既通过双键参与共聚, 其分子中的苄基氯也可引发, 从而制备支化聚合物^[21-23]. 一般来说, 由于苄基正离子上的碳原子缺乏供电子基团, 苄基氯相对于PEC和CumCl来说, 其引发能力明显较低. Iván和Müller等^[24]在TiCl₄/IB聚合体系内研究了不同

取代基苄基氯类引发剂的慢引发现象, 发现苄基氯的最高引发效率仅有17%. 本课题组前期研究发现, TiCl₄共引发的pCMSt和IB共聚合中, 反应后期共聚到分子链中的苄基氯只有50%的能够参与引发^[22,23].

理论上讲, 通过在苄基氯中苯环上增加供电子基团, 提高苯环的电子云密度, 能够提高苄基正离子的稳定性, 从而提高其引发能力. 本工作详细研究了不同取代结构苄基氯在SnCl₄共引发STO聚合体系内的引发效果, 惊喜地发现一些带有多个甲基取代基的双苄基氯引发剂, 可以实现可控引发, 从得到可设计分子量、窄分子量分布(MWD, $\bar{D}$ =1.14~1.25)的PSTO. 进一步研究发现, 这些双苄基氯引发剂对低活性的苯乙烯(St)单体同样很好的引发效果, 但是对高聚合活性的对甲基苯乙烯(pMSt)单体引发效果不佳. 最后, 通过理论计算, 分析了苄基氯引发剂的引发能力与其苄基碳原子的负电荷值的关系.

1 实验部分

1.1 实验原料

4-乙酰氧基苯乙烯(STO, >98%)和二氯甲烷(CH₂Cl₂, AR)购自国药化学试剂; 四氯化锡(SnCl₄, 99%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 四丁基溴化铵(*n*-Bu₄NBr, >99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 对二氯苄(98%)和3,6-双氯甲基杜烯(98%)购自上海易恩化学技术有限公司; 2,4-双(氯甲基)-1,3,5-三甲基苯(98%)、2,4,6-三(氯甲基)-1,3,5-三甲基苯(≥97%)、2,4,6-三甲基苄氯(98%)、4-叔丁基苄氯(≥96%)和4-异丙基苄氯(98%)购自Macklin; 2,6-二甲基苄氯(99.2%)购自上海毕得医药科技股份有限公司; 氯化苄(98%)购自安耐吉化学; 二枯基氯(DCC)根据文献合成、无水乙醇(CH₃CH₂OH, AR)购自天津富宇化工, 高纯氮气保护下在CaH₂存在下回流24 h, 蒸馏后使用.

1.2 聚合过程

实验前, 将所需玻璃仪器在真空氮气环境中烘烤超过20 min. 将二氯甲烷(17.77 mL)、STO(2.0 mL, 0.65 mol/L)、2,4-双(氯甲基)-1,3,5-三甲基苯(0.091 g, 0.021 mol/L)、四丁基溴化铵(0.258 g, 40 mmol/L)加入聚合瓶中制备单体溶液, 并在-15 °C预冷超过30 min. 随后, 通过干

式注射器向单体溶液中加入四氯化锡(0.23 mL)以引发聚合反应. 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静置2 h后, 加入预冷乙醇终止聚合反应, 并用二氯甲烷/乙醇多次溶解/沉淀产物. 将纯化产物置于真空干燥箱中, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥2天, 最后通过重量法测定单体转化率.

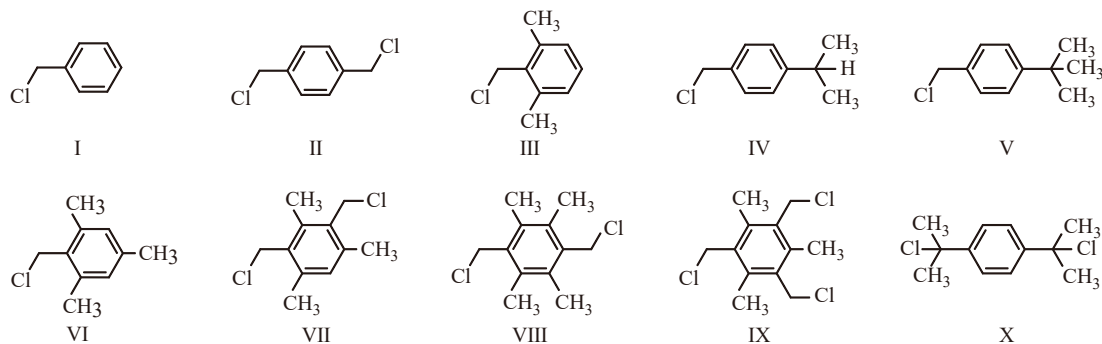
1.3 测试与表征

聚合物的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)使用400 UltraShield光谱仪(德国布鲁克公司)进行测定, 以四甲基硅烷(TMS)作为内标, 使用 CDCl_3 作为溶剂, 样品浓度为10 mg/mL, 温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

聚合物的数均分子量($M_{n,\text{GPC}}$)和分子量分布(M_w/M_n , MWD)使用1260 Infinity凝胶渗透色谱仪(安捷伦)测定, 该系统由1260 Infinity II系列泵、紫外(UV)检测器和示差(RI)检测器组成, 测

试温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. 以四氢呋喃(THF)作为流动相, 流速为1.0 mL/min, 样品浓度为2 mg/mL, 进样量为100 μL . 采用SF-5型微量水分测定仪(上海鲁玖科学仪器)测试聚合溶液的水含量.

基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)采用配备氮激光器(337 nm)的Autoflex III质谱仪(德国布鲁克有限公司)进行, 该质谱仪具有60 Hz重复率和50 μJ 能量输出. 使用干滴法制备PSt样品. 分别制备DCTB基质(20 mg/mL)、PSt样品(10 mg/mL)和AgTFA或 NH_4TFA 阳离子化剂(10 mg/mL)的THF溶液, 按基质/样品/阳离子化剂=4.0/1.0/0.2(体积比)混合, 并将0.5 μL 该混合物滴涂在样品靶板上. 在测定摩尔质量时, 使用聚苯乙烯标准品对质荷比进行校准, 所得光谱通过PolyTools软件计算.



Scheme 2 Structures of various initiators.

2 结果与讨论

2.1 苄基氯引发4-乙酰氧基苯乙单体聚合

采用不同取代结构的苄基氯化物为引发剂(示意图2), SnCl_4 为共引发剂, 在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的

CH_2Cl_2 中引发STO单体进行阳离子聚合. 反应2 h后, 用过量的预冷乙醇淬灭聚合反应, 单体转化率随聚合时间的变化曲线及反应产物的分子量(M_n)和分子量分布(MWD)曲线如表1和图1所示. 由表1可见, 没有引发剂加入时, 单体转化

Table 1 Cationic polymerization of STO initiated by different benzyl chlorides.

Entry	Initiator	Conv. (%)	k_{app} (h^{-1})	$M_{n,\text{GPC}}^{\text{a}}$ (g/mol)	$M_{n,\text{theo.}}^{\text{b}}$ (g/mol)	$I_{\text{app}}^{\text{c}}$	$\bar{D}$
1	—	8	—	12840	—	—	1.26
2	I	15	—	9060	970	0.11	1.17
3	II	6	—	12560	520	0.04	1.18
4	III	43	0.28	5560	2380	0.43	1.18
5	IV	24	0.13	8680	1420	0.16	1.19
6	V	22	0.12	8190	1320	0.16	1.21
7	VI	52	0.37	4280	2830	0.66	1.17
8	VII	82	0.94	4250	4330	1.02	1.14
9	VIII	82	0.86	4500	4350	0.97	1.25
10	IX	81	0.85	6100	4070	0.67	1.21

Conditions: $[\text{STO}]_0=0.65\text{ mol/L}$, $[\text{initiator}]_0=0.02\text{ mol/L}$, $[\text{t-Bu}_4\text{NBr}]_0=0.04\text{ mol/L}$, $[\text{SnCl}_4]_0=0.1\text{ mol/L}$ in CH_2Cl_2 at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{ h}$. $[\text{H}_2\text{O}]=2.1\text{ mmol/L}$. ^a Measured by GPC; ^b $M_{n,\text{theo.}} = M_w(\text{STO}) \times ([\text{STO}]_0/[\text{initiator}]_0) \times \text{Conv.} + M_w(\text{initiator})$; ^c $I_{\text{app}} = M_n[\text{theo.}]/M_n$.

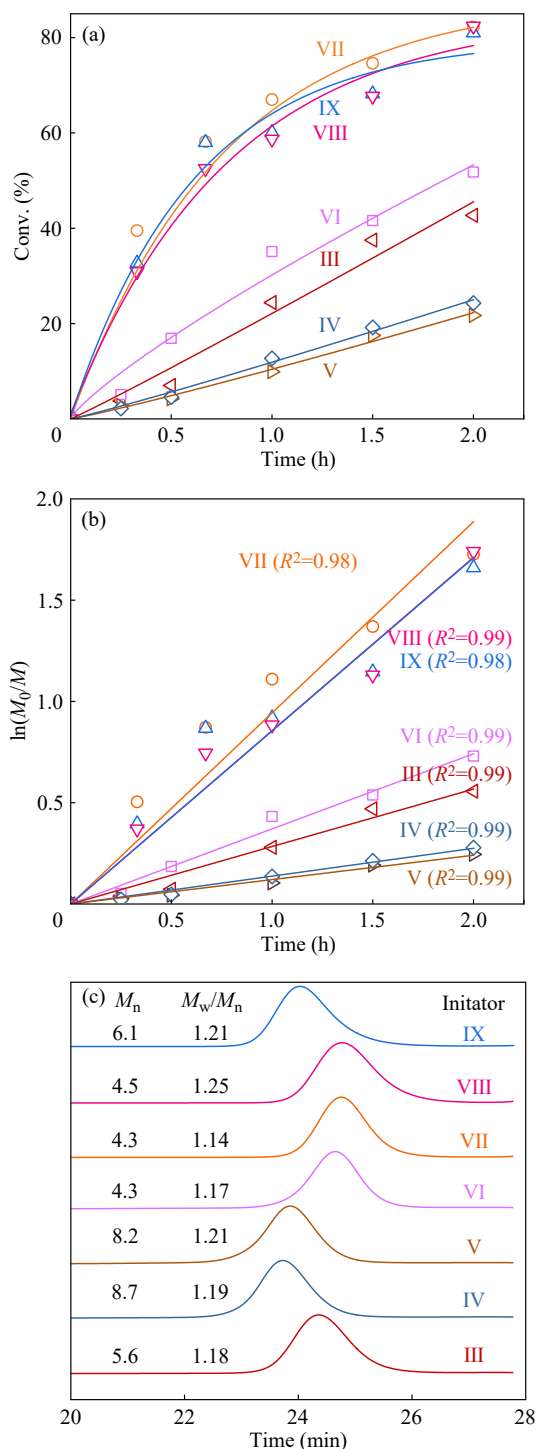


Fig. 1 (a) The conversion versus time curves for different benzyl chlorides; (b) First-order kinetic curves; (c) GPC curves of polymers with different benzyl chloride initiators.

率仅有8%, M_n 达到 1.28×10^4 g/mol, 这归因于体系内微量水的引发. 加入苯环不带取代基的苄基氯I、II之后, 单体转化率仍旧很低, 表明这2种引发剂引发聚合的能力很差. 从图1(a)和1(c)可以看出, 加入带有取代基的苄基氯后, 随着聚合

时间的延长, 单体转化率逐渐提高, 产物的 M_n 相比于空白样品显著降低, 表明此时引发剂参与了引发. 从反应动力学看, 图1(b)中 $\ln(M_0/M)$ 曲线近似呈现直线, 表明聚合过程中, 链增长活性中心的数目基本不变. 从表观聚合速率(k_{app})来看, 甲基供电子取代基越多的引发剂, 其 k_{app} 越高, III和VI的 k_{app} 明显高于IV和V. 带有多个甲基取代基的二苄基氯VII、VIII, 其反应速率比单苄基氯明显提高. 带有3个苄基氯的IX, 可能由于苄基氯的吸电子作用, 其聚合速率与VII、VIII近似. 从表观引发效率(I_{app})来看, 甲基供电子取代基越多的引发剂, 其表观引发效率越高. III和VI的引发效率, 明显高于IV和V, 表观引发效率分别提升至0.43和0.66. 带有多个甲基取代基的二苄基氯VII、VIII, 几乎达到了定量引发, 并且最终所得聚合物的MWD值均较窄($D=1.14 \sim 1.25$). 带有3个苄基氯的IX, 可能由于苄基氯的吸电子作用, 削弱了甲基的供电子作用, 导致其引发效率较低, 仅有0.67左右. 此时, 平均1个IX分子参与引发的苄基氯的数量在2 (3×0.67)左右, 因此IX的 k_{app} 与基本达到定量引发的2官能度引发剂VII、VIII较为接近.

从测试结果来看, 不同结构的引发剂对STO阳离子聚合的影响, 主要与其取代基结构有关. 无取代基的I和II引发效率最低、转化率也低, 产物的 M_n 较高. 具有多个供电子甲基的III和VI使苄基碳正离子的稳定性增强, 所以引发效果好于仅具有1个供电子基团的V和IV. 并且, 对于VII和VIII, 两者具有多个甲基供电子基团, 其引发效率最高, 产物转化率最高、产物的 M_n 较低. 三官能度的引发剂IX, 由于苄基氯自身具有吸电子的效果, 所以其引发效率不高, 单体转化率相对不高, M_n 较高. 由于 $SnCl_4$ 共引发的STO聚合末端基一般为活性休眠种Cl-端基, 即便一些苄基氯引发剂引发效率较低, 但是其末端基仍旧存在休眠/增长的平衡反应, 因此其产物的MWD值较窄. 从聚合速率上看, 二苄基氯引发剂较单个苄基氯因其具有2个链增长活性中心, 因此其聚合速率均较快. 引发剂IX虽然具有3个苄基氯基团, 但是由于苄基氯自身的吸电子性, 其引发效率较低, 聚合速率反而低于其他2个二苄基氯引发剂.

为了表征聚合反应的可控/活性特征, 检测

了VII引发STO时不同聚合时间下产物的GPC, 结果如图2所示. 根据图2(a), 产物的 M_n 与单体转化率基本成正比, 并与 $M_{n,theo.}$ 吻合良好. 图2(b)表明随着反应时间进行及单体转化率的逐渐提高, 产物的 M_n 也逐渐提高, GPC曲线呈现单峰, MWD值逐渐稳定在1.14~1.18左右. 通过保持

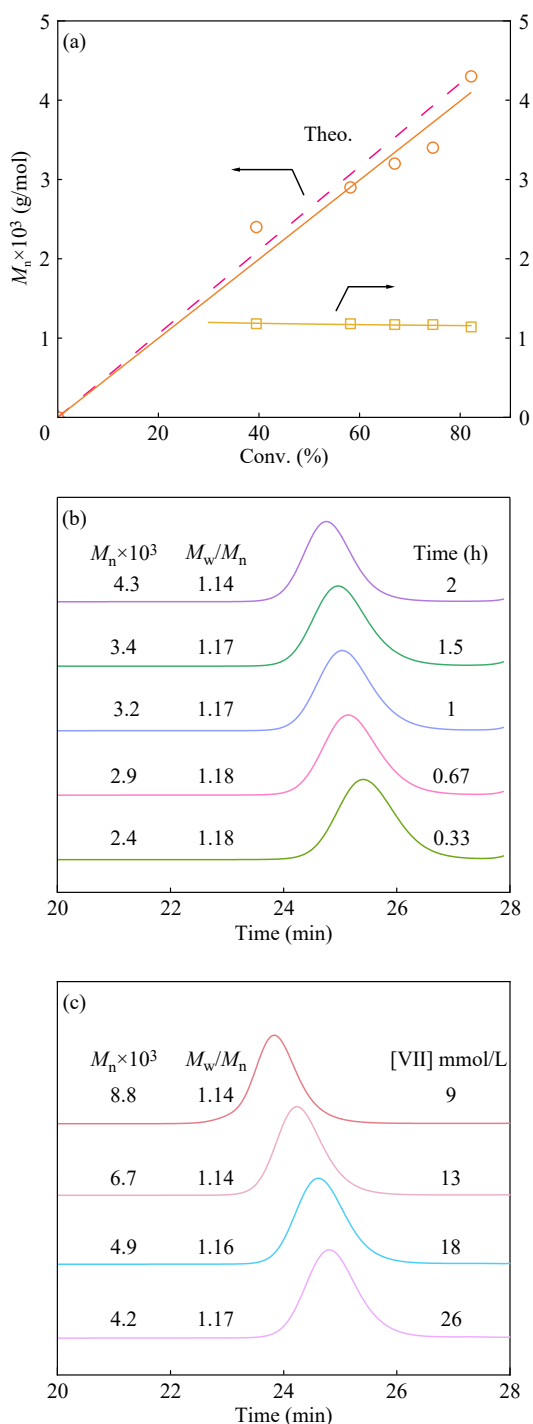


Fig. 2 (a) Conversion- M_n -MWD curves of PSTO initiated by VII; (b) GPC curves at different reaction time for PSTO initiated by VII; (c) GPC curves with different dosages of VII.

SnCl_4 和 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 的浓度分别为100和40 mmol/L不变, 改变VII的用量(9~26 mmol/L)对STO进行了聚合反应, 探究引发剂用量对聚合产物 M_n 的控制能力. 如图2(c)所示, 在不同的VII用量下, PSTO的 M_n 值与 $M_{n,theo.}$ 均非常相近. 结合图2(c)可见, 通过改变VII用量, 可以达到对 M_n 的控制效果, 所得产物在不同 M_n 下的MWD值也均在1.14~1.17左右.

进一步将无引发剂的空白对比样品、引发剂X、VII和VIII引发反应2 h后得到的聚合物进行了 $^1\text{H-NMR}$ 测试, 以分析其端基结构. 图3(a)为DCC引发所得PSTO产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从图中可见PSTO主链中亚甲基质子的特征吸收峰在 $\delta=1.2\sim 2.2$ (s, t)、苯环质子在 $\delta=6.2\sim 7.2$ (o, p)和乙酰氧基中的甲基质子在 $\delta=2.27$ (q), 在 $\delta=4.2\sim 4.5$ 出现了末端Cl-相邻的亚甲基质子(k)的特征峰; DCC引发剂的残留2个甲基质子吸收峰在x处($\delta=0.8\sim 1.1$)^[12]. 图3(b)空白样品中, 在 $\delta=1.0$ (f)处出现了水引发的甲基质子的特征峰. VII引发所得聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图3(c)所示, 除了主链亚甲基质子、苯环质子、乙酰氧基甲基质子, 以及末端氯相邻的亚甲基质子吸收峰外, 在 $\delta=1.9$ 处出现了1个新峰, 这与引发剂VII苯环上的甲基质子(b)相对应. VIII引发所得聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图3(d)所示, 它在相近的 $\delta=1.8$ 处也出现了1个新峰, 这对应于VIII苯环上的甲基质子(e). 特别需要注意的是, 图3(c)和3(d)中 $\delta=0.8\sim 1.1$ 处, 即使放大10倍, 也没有观察到水引发的特征峰, 说明在VII和VIII的存在下, 微量的水引发被完全抑制. 同时, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 计算了产物的分子量, 引发剂X (DCC)和空白实验由首端基结构计算, 二苄基氯引发剂则由末端Cl-结构计算. 从图3可以看出 $M_{n, \text{GPC}}$ 和 $M_{n, \text{NMR}}$ 数值相差不大, 这表明二苄基氯引发所得聚合物具有双Cl-末端基结构.

2.2 苄基氯引发其他苯乙烯衍生物单体聚合

继续研究了苄基氯引发剂对其他苯乙烯衍生物单体的引发控制作用. St单体的聚合活性比STO要低一些, 由表2可见, 引发St聚合时, 当没有外加引发剂时, 单体转化率仅有4%, M_n 为4950, 这同样归因于体系内微量水的引发. 而加入苯环上无取代基的II后, 单体转化率仍旧很低, 表明其对St的引发能力很差. 当加入苯环上

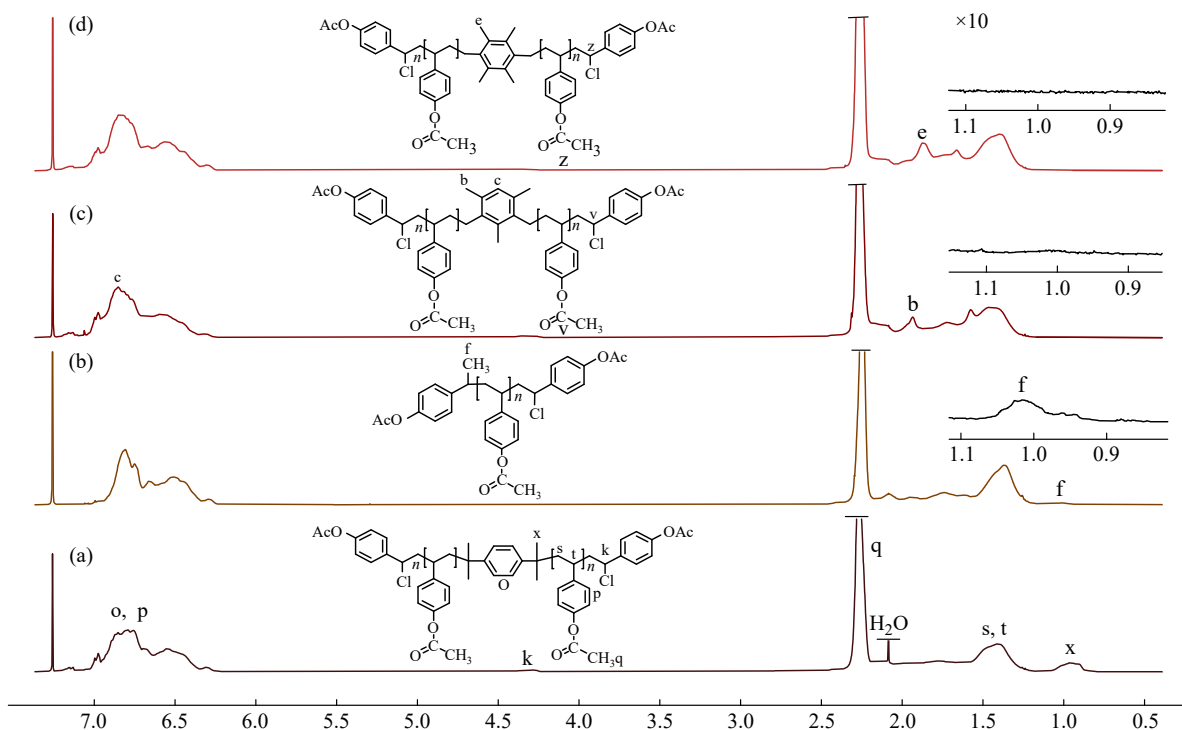


Fig. 3 (a) ^1H -NMR spectra of PSTOs obtained by cationic polymerization using X ($[\text{X}]=0.02$ mol/L, polymerization time=1 h, Conv.(%)=67%, $D=1.16$, $M_{n,\text{GPC}}=3090$ g/mol, $M_{n,\text{NMR}}=3180$ g/mol); (b) Controlled polymerization (polymerization time=2 h, $M_{n,\text{GPC}}=1.28\times 10^4$ g/mol; $M_{n,\text{NMR}}=1.26\times 10^4$ g/mol), (c) using VII (polymerization time=0.33 h, $M_{n,\text{GPC}}=2400$ g/mol, $D=1.18$, $M_{n,\text{NMR}}=2490$ g/mol), (d) using VIII (polymerization time=0.33 h, $M_{n,\text{GPC}}=2680$ g/mol, $D=1.17$, $M_{n,\text{NMR}}=2850$ g/mol).

Table 2 Living cationic polymerization of other monomers.

Entry	Mono.	Initiator	[Initiator] (mmol/L)	Conv. (%)	$M_{n,\text{GPC}}$ (g/mol)	$M_{n,\text{theo.}}$	I_{app}	D
1	St	—	—	4	4950	—	—	1.26
2		II	21	10	4520	1250	0.28	1.21
3		VII	21	82	4840	4480	0.93	1.22
4		VIII	21	86	4430	4720	1.07	1.24
5		IX	21	90	4480	4950	1.10	1.21
6		VII	10	53	4110	3550	0.86	1.22
7		VII	15	71	4090	3220	0.79	1.23
8		VII	25	77	3140	2710	0.86	1.26
9	pMSt	VII	10	93	11150	7190	0.64	1.41
10		VII	15	93	8910	4870	0.55	1.46
11		VII	19	87	7860	3700	0.47	1.52
12		VII	26	94	7100	3040	0.43	1.50

Conditions: $[\text{H}_2\text{O}]=2.8$ mmol/L, the other conditions are the same as in Table 1.

有多个甲基取代基的二苄基氯和三苄基氯引发剂 VII、VIII、IX 时, 相比于无取代基的 II, 单体转化率均明显提高, 且 M_n 下降, 这说明此时这几种引发剂都参与了引发反应, 经计算其 I_{app} 均达到 0.9 左右. 如图 4(a) 所示, 不同引发剂引发 St 单体聚合时, 所得产物的 MWD 也较窄, 均在 1.21~1.24 左右. 之后又探究了 VII 用量对 St、pMSt 单体聚合反应的影响, 探究其对产物 M_n 的

控制效果. 如图 4(b) 所示, 随着引发剂 VII 用量的增加, St 转化效率提高, 分子量 M_n 下降, 且和 $M_{n,\text{theo.}}$ 均比较接近. 这说明通过改变 VII 的用量, 也能实现对 St 单体的控制引发, I_{app} 在 0.8~0.9 左右, 产物的 MWD 较窄, 均在 1.2~1.3 左右. 但对于 pMSt 单体, 如图 4(c) 所示, 随着 VII 用量的增加, 单体的转化率均较高, 而且聚合产物的 M_n 和 $M_{n,\text{theo.}}$ 相差较大, 这说明 VII 引发 pMSt 这种苯

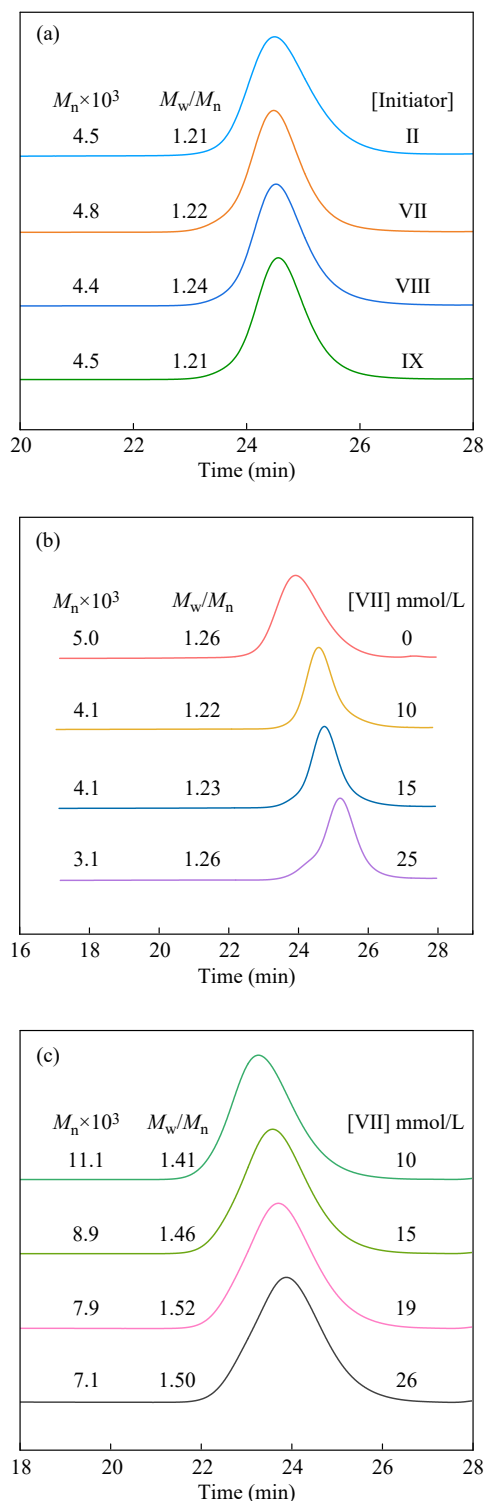


Fig. 4 (a) GPC curves of PS with different initiators; (b) GPC curves of PS obtained with different dosages of VII; (c) GPC curves of PMSt with different dosages of VII.

环带有甲基供电子基团的、活性较高的单体聚合时的引发能力较差, I_{app} 在 0.5 左右; 同时, 所得产物的 MWD 也较宽, 均在 1.4~1.5 左右。

为了进一步分析聚合物的结构, 分别对无引

发剂的空白样品、VII 引发 St (表 2, 样品 8) 和 pMSt (表 2, 样品 12) 所得的聚合物样品进行了 $^1\text{H-NMR}$ 测试, 结果如图 5 所示。图 5(a) 为空白样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 图中 $\delta=1.0$ 处出现了甲基质子(f)的特征峰, 证实该聚合物由水引发。图 5(b) 为 VII 引发 St 聚合所得样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从图中可以观察到 PS 主链中亚甲基质子出现在 $\delta=1.2\sim 2.0$ (e、n)、苯环质子出现在 $\delta=6.2\sim 7.2$ (c、q)、在 $\delta=4.2\sim 4.5$ 可观察到与末端氯相邻的亚甲基质子(v)的特征峰。除此之外, 在 $\delta=1.9$ 处出现了 VII 苯环上的甲基吸收峰(b); 同样需要特别注意的是在放大后的 $\delta=1.0$ 处未观察到任何水的引发特征峰。VII 引发 pMSt 聚合所得样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 5(c) 中, 单体苯环上的甲基质子的特征峰出现在 $\delta=2.1\sim 2.3$ (d)、苯环质子的特征峰出现 $\delta=6.2\sim 7.2$ (p)、在 $\delta=1.9$ 处也出现了较弱的 VII 苯环上的甲基吸收峰 b、同样在 $\delta=1.0$ 处, 经过放大后也未观察到水引发的特征峰。核磁结果表明说明在 VII 和 VIII 的存在下, 引发 St 聚合时, 微量的水引发被完全抑制; 引发活性较高的 pMSt 单体时, 虽然引发效率较低, 但也能抑制微量水的引发。如果想进一步提高引发效率, 可以考虑在 pMSt 体系内引入给电子体, 降低其聚合速率。通过 $^1\text{H-NMR}$ 也计算了产物的分子量。从图 5 可以看出 $M_{n,GPC}$ 和 $M_{n,NMR}$ 数值相差不大, 这表明二苄基氯引发所得 PS 也具有双 Cl—末端基结构。

进一步对 VII 引发的低分子量 PS 样品进行了 MALDI-TOF MS 测试, 以证实其分子结构。在 MALDI-TOF 测试中, 阳离子聚合产物末端基结构中的 C—Cl 或者 C—OH 键的键能较弱, 经常会被打掉^[9]。从图 6 中可以看出, 该质谱图由两组峰构成, 主峰和次峰上相邻 2 个峰之间的间距为 104.2 Da, 对应于 St 的分子量。在 $m/z=1915.5$ 处 PS 的聚合度为 16, 接近于理论值 1918 (Cl₃₉H₁₄₀Ag), 此时两个末端的苄基氯结构均被打掉。此外, 次峰偏离主峰约 36.4 Da, 说明这一部分 PS 在质谱测试过程中只断裂了一个 Cl 原子。MALDI-TOF 测试证实了聚合物完全由苄基氯引发剂 VII 引发。

2.3 理论分析

对于单取代的苄基氯来讲, 苯环上的给电子基团越多, 给电子能力越强时, 苄基正离子的稳定性越强, 因此 III、VI 和 V 的引发效率显著高于 I 和 II, 这符合聚合实验结果。对于甲基数量相同

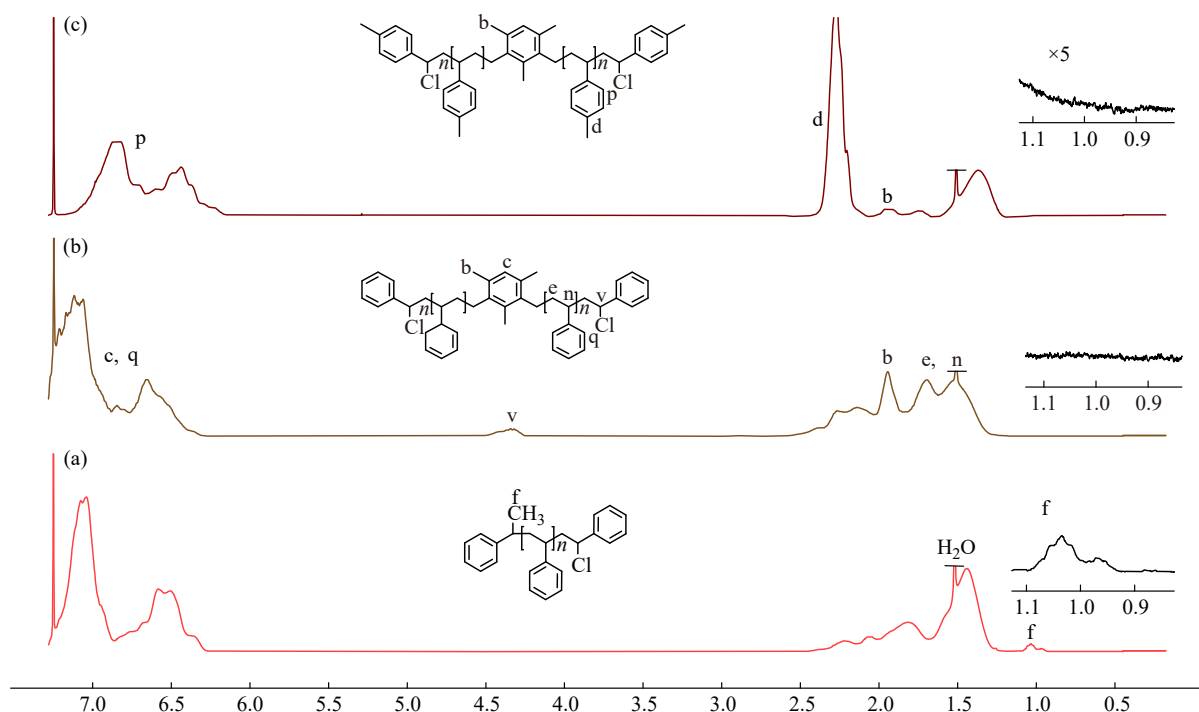


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of PS of (a) controlled polymerization ($M_{n,\text{GPC}}=4950$, $D=1.26$, $M_{n,\text{NMR}}=4870$), (b) obtained by cationic polymerization with VII ($M_{n,\text{GPC}}=2340$, $D=1.17$, $M_{n,\text{NMR}}=2230$); (c) ^1H -NMR spectrum of poly(pMSt) obtained by cationic polymerization with VII (sample 12 in Table 2, $M_n=7100$, $D=1.50$, $M_{n,\text{NMR}}=6920$).

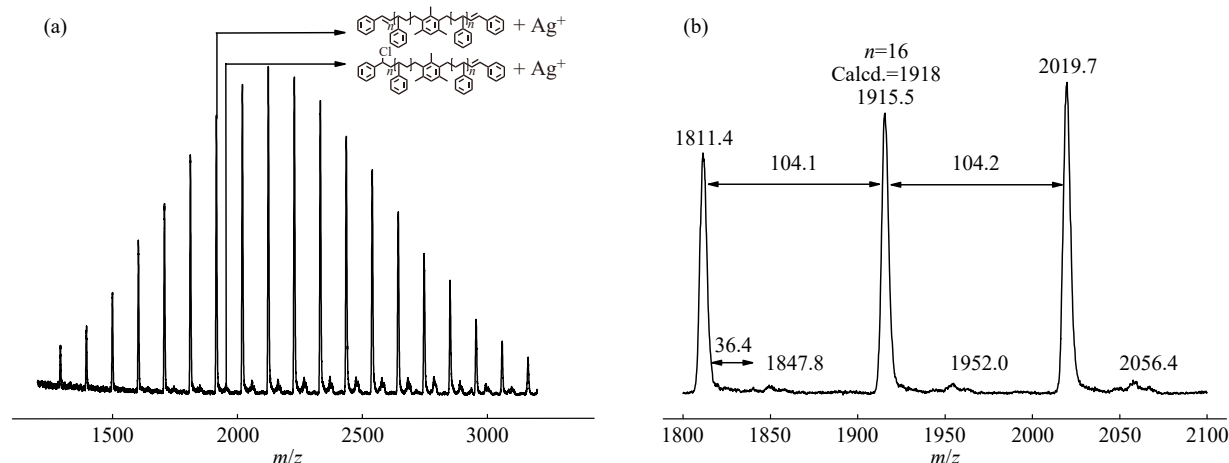


Fig. 6 (a) MALDI-TOF MS spectrum of PS initiated by VII ($M_{n,\text{GPC}}=2340$, $D=1.17$); (b) Partially enlarged spectrogram.

的苄基氯引发剂，其甲基的数量和位置决定其形成碳正离子的能力。V带有1个叔丁基，VII具有三个甲基，V取代基中碳原子总数量超过了VII，但VII的3个甲基均分布在苯环上，因此其供电能力强于V。利用 Gaussian 16 软件，采用 B3LYP 泛函结合 6-311G(d, p) 基组，并加入 GD3 (BJ) 经验色散校正，计算了 V、VII、VIII 和 X 的 Mulliken 电荷值^[25]。计算结果(图 7)显示，对叔丁基苄基氯 V 中苄基碳原子的电荷值为 -0.286，显著大于 VII 的 -0.364，实验结果也表明 V 的引发效

率显著小于 VII。而 VIII 的甲基数目最多，但 2 个苄基氯处于对位，其引发活性和 VII 推测应该相差不大，计算结果显示 VIII 中苄基碳原子的电荷值为 -0.377，相差相对较小。DCC 中枯基碳原子的电荷值为 -0.391，是三者里面最低的，这表明 DCC 的引发速度相比于其他的苄基氯是最高的。但是，从实验结果来看，采用多甲基供电基团取代的双苄基氯引发剂，可以完全实现对 STO 和 St 等低活性苯乙烯单体的可控引发，无需使用价格昂贵的传统高活性引发剂 DCC，产

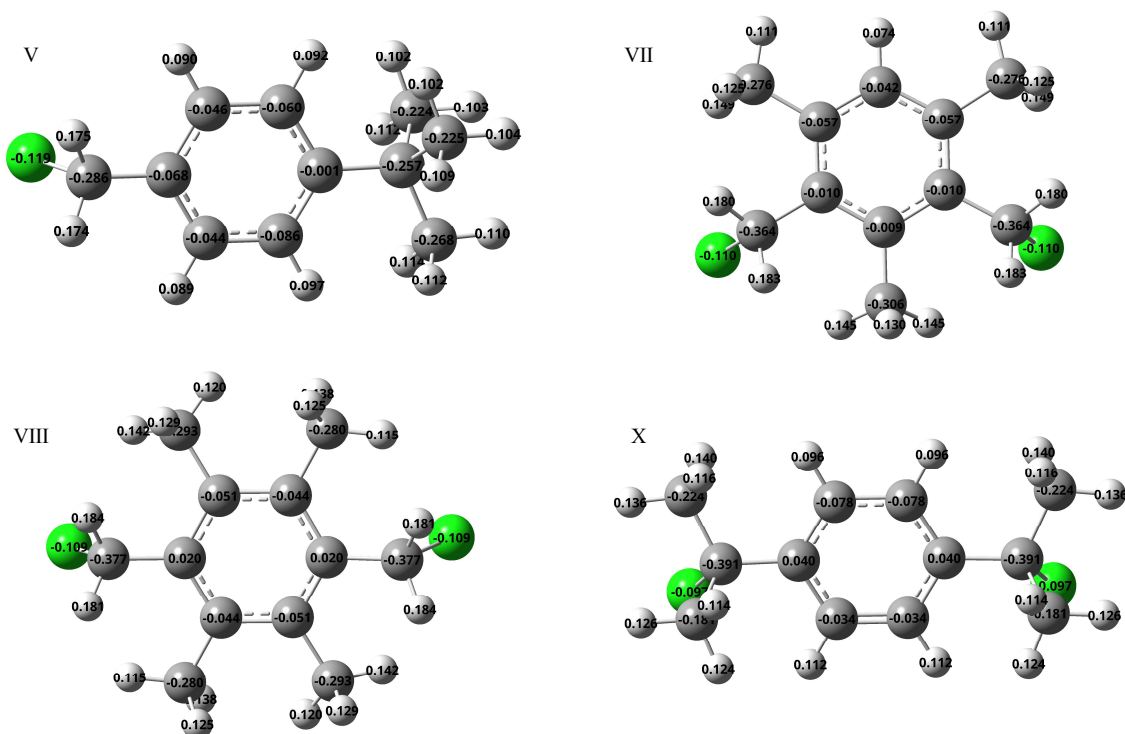


Fig. 7 Mulliken charge value distribution map of different initiators.

物的MWD值也较窄，能现对聚合很好的控制作用。

3 结论

在 SnCl_4 共引发的4-乙酰氧基苯乙烯(STO)和苯乙烯(St)聚合体系内，通过调整苄基氯的取代基结构，可以有效提高其引发效率。通过GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 及MALDI-TOF MS研究证实，当选用多个甲基取代基的双苄基氯引发剂2,4-双(氯甲基)-1,3,5-三甲基苯(VII)和3,6-二(氯甲基)杜烯(VIII)时，可以实现对聚合反应的可控引发，

得到分子量分布较窄，且分子量可控的聚合物。但是VII和VIII对单体聚合活性较高的对甲基苯乙烯(pMSt)的引发效果较差，引发效率较低。通过Gaussian 16软件的Mulliken电荷计算，证实苄基氯类引发剂的取代基结构和其引发能力密切相关；取代基越多的苄基氯引发剂，其苄基碳原子的负电荷值越大，引发能力越强。本文所开发的新型双端苄基氯引发剂化学性质稳定、合成便捷，可有效替代DCC用于STO、St等低活性苯乙烯衍生物单体的活性阳离子聚合，实现可控引发，制备双端官能化聚合物。

REFERENCES

- 1 Aoshima, S.; Kanaoka, S. A renaissance in living cationic polymerization. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 5245–5287.
- 2 Tasdelen, M. A.; Kahveci, M. U.; Yagci, Y. Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(4), 455–567.
- 3 Kennedy, J. P.; Iván, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: theory and practice*. Munich: Hanser Publishers, **1992**, p.128.
- 4 Wang, H. Y.; Zhang, F. Y.; Li, S. H.; Song, Z. Y.; Wang, Y.; Wu, Y. X. Highly efficient synthesis of random isobutylene/alkenyl styrene copolymers with pendant vinyl groups *via* cationic polymerization for versatile functionalization. *Polym. Chem.*, **2025**, 16(9), 1044–1056.
- 5 Fodor, Z.; Faust, R. The living cationic polymerization of α -methylstyrene with BCl_3 as coinitiator. *J. Macromol. Sci. Part A*, **1998**, 35(2), 375–394.

- 6 Mishra, M. K.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P. Living carbocationic polymerization: XXXII. Living polymerization of isobutylene by tertiary alcohol/boron trichloride systems. *Polym. Bull.*, **1989**, 22(5–6), 455–462.
- 7 Banerjee, S.; Paira, T. K.; Kotal, A.; Mandal, T. K. Room temperature living cationic polymerization of styrene with HX-styrenic monomer adduct/FeCl₃ systems in the presence of tetrabutylammonium halide and tetraalkylphosphonium bromide salts. *Polymer*, **2010**, 51(6), 1258–1269.
- 8 Ishihama, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Living cationic polymerization of styrene by the 1-phenylethyl chloride/tin tetrachloride initiating system in the presence of tetra-*n*-butylammonium chloride. *Polym. Bull.*, **1990**, 24(2), 201–206.
- 9 Satoh, K.; Nakashima, J.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Novel BF₃OEt₂/R–OH initiating system for controlled cationic polymerization of styrene in the presence of water. *Macromolecules*, **2001**, 34(3), 396–401.
- 10 Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Hager, W. G. Polyisobutylene-containing block polymers by sequential monomer addition. I. The living carbocationic polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1991**, 29(3), 421–426.
- 11 Shinke, Y.; Yamamoto, H.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. Precision synthesis of graft copolymers *via* living cationic polymerization of *p*-acetoxystyrene followed by Friedel-Crafts-type termination reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51(21), 4675–4683.
- 12 Wen, S.; Liu, Q.; Liang, W. T. Synthesis of benzyl chlorine-free poly(4-acetoxystyrene) *via* cationic polymerization followed by Friedel-Crafts alkylation. *Polym. Adv. Technolog.*, **2021**, 32(8), 2908–2915.
- 13 Wen, S.; Liu, Q. Synthesis of branched and benzyl chlorine-free poly(4-acetoxystyrene) *via* living polymerization followed by Friedel-Crafts alkylation. *Polym. Bull.*, **2023**, 80(7), 8031–8043.
- 14 Storey, R. F.; Chisholm, B. J. Aspects of the synthesis of poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) block copolymers using living carbocationic polymerization. *Macromolecules*, **1993**, 26(25), 6727–6733.
- 15 Kang, J.; Erdodi, G.; Kennedy, J. P. Polyisobutylene-based polyurethanes with unprecedented properties and how they came about. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49(18), 3891–3904.
- 16 Wang, B.; Mishra, M. K.; Kennedy, J. P. Living carbocationic polymerization: XII. Telechelic polyisobutylenes by a sterically hindered bifunctional initiator. *Polym. Bull.*, **1987**, 17(3), 205–211.
- 17 Nugay, T.; Keszler, B. L.; Deodhar, T.; Nugay, N.; Kennedy, J. P. Low cost bifunctional initiators for bidirectional living cationic polymerization of olefins. I. isobutylene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, 55(22), 3716–3724.
- 18 Nugay, N.; Nugay, T.; Deodhar, T.; Keszler, B. L.; Kennedy, J. P. Low cost bifunctional initiators for bidirectional living cationic polymerization of olefins. II. Hyperbranched styrene-isobutylene-styrene triblocks with superior combination of properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2018**, 56(7), 705–713.
- 19 Nugay, T.; Deodhar, T.; Nugay, N.; Kennedy, J. P. Low-cost bifunctional initiators for bidirectional living cationic polymerization of olefins. III. Centrally functionalized polyisobutylenes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2018**, 56(11), 1140–1145.
- 20 Zhu, Y.; Wen, S.; Li, H.; Zhuang, T.; Li, L.; Liu, Q.; Yan, S. K. Synthesis of allyl telechelic poly(4-acetoxystyrene) *via* living cationic polymerization and electrophilic substitution of allyltrimethylsilane. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(6), 1043–1049.
- 21 Nuyken, O.; Sanchez, J. R.; Voit, B. Synthesis of amphiphilic graft copolymers by ring-opening polymerization of 2-methyl-2-oxazoline initiated by poly[isobutene-*co*-(*p,m*-chloromethylstyrene)] macroinitiators. *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18(2), 125–131.
- 22 杨科, 刘强, 文帅, 徐舒心, 施晨琦. 异丁烯与对氯甲基苯乙烯正离子共聚合研究. *高分子学报*, **2020**, 51(4), 355–365.
- 23 Yang, K.; Liu, Q.; Wen, S.; Zhuang, T. Synthesis of branched polyisobutylenes *via* cationic copolymerization of *p*-chloromethylstyrene and isobutylene. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(13), 1424–1433.

- 24 Held, D.; Iván, B.; Müller, A. H. E. Kinetic treatment of slow initiation in living carbocationic polymerization and investigation of benzyl halides as initiators for the polymerization of isobutylene. *Macromolecules*, **1998**, 31(21), 7199–7202.
- 25 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Revision C. 01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2019**.

Controlled Cationic Polymerization of Styrene and Its Derivatives Initiated by Polymethyl-substituted Dibenzyl Chloride

Zi-lin Xu^{1,2}, Yu Zhu^{1,2}, Yi-meng Liu¹, Xing-long Zhang^{1,2}, Bo-yu Xu¹, Hui Li¹,
Lu Li^{2*}, Qiang Liu^{1*}, Shou-ke Yan^{1*}

⁽¹⁾Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education,

⁽²⁾College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042)

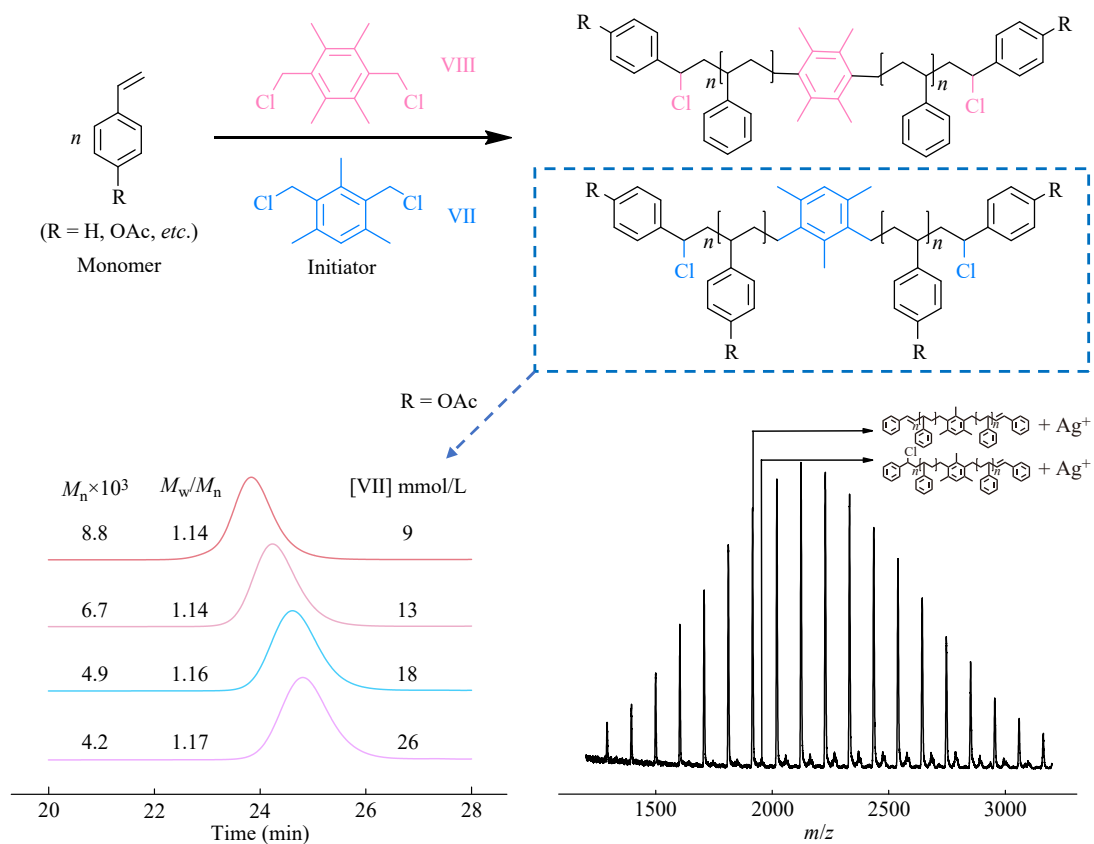
Abstract The synthesis of bimodal functionalized polymers *via* cationic polymerization typically requires bimodal initiators such as *p*-dichlorobenzyl chloride (DCC), which are expensive, chemically unstable, and require low-temperature storage. Benzyl chloride can initiate cationic polymerization, but its initiation efficiency is generally low. In this study, the effect of the substituent structure of benzyl chloride on its apparent initiation efficiency (I_{app}) was systematically investigated within the SnCl_4 co-initiated 4-acetoxybenzene (STO) polymerization system. Experimental results demonstrated that the substituent of benzyl chloride determined its initiation efficiency, with higher methylation on the benzene ring leading to greater efficiency. When using bimethylbenzyl chloride initiators with multiple methyl substituents, such as 2,4-bis(methyl)chloro-1,3,5-trimethylbenzene (VII) and 3,6-bis(methyl)chlorodiene (VIII), controllable initiation ($I_{\text{app}} \approx 1$) was achieved, resulting in a narrow molecular weight distribution (MWD, $\bar{D}=1.14\text{--}1.25$). By adjusting the dosage of the bimethylbenzyl chloride initiator, the molecular weight (M_n) of the polymer could be effectively controlled. Further studies revealed that VII and VIII could also achieve controllable initiation of the low-reactivity monomer styrene (St), synthesizing polystyrene with a narrow molecular weight distribution ($\bar{D}=1.22\text{--}1.24$). However, *p*-methylstyrene (pMSt), which exhibited high monomer polymerization activity, demonstrated relatively low initiation efficiency. Mulliken charge calculations performed with Gaussian 16 software further confirmed that the negative charge value of benzyl carbon atoms in benzyl chloride initiators was closely correlated with their initiation capability. The novel bifunctional benzyl chloride initiator developed in this study exhibited stable chemical properties and could effectively replace DCC for the active cationic polymerization of low-reactivity styrene derivatives, such as STO

* Corresponding authors: Lu Li, E-mail: lilu@qust.edu.cn

Qiang Liu, E-mail: liuqiang@qust.edu.cn

Shou-ke Yan, E-mail: skyan@qust.edu.cn

and St, enabling the preparation of bifunctional polymers with broad application potential.



Keywords 4-Acetoxy-styrene; Styrene; Controlled initiation; Di-benzyl chloride; Cationic polymerization