

## (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>s</sub> 引发合成梳形羟基功能化 无规聚苯乙烯及聚合物结构与性能的研究\*

汪红丽 孔 媛 马利福 盛亚平 黄启谷\*\* 杨万泰

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘 要** 采用茂金属化合物(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, 还原剂(Sn), 引发剂苯基缩水甘油基醚甲醛共聚物(I<sub>s</sub>)组成的催化体系引发苯乙烯活性自由基聚合, 合成梳形羟基功能化无规聚苯乙烯. 考察了聚合温度、聚合时间及引发剂与单体的比例对苯乙烯聚合的影响. 当聚合温度在65~95℃范围内, 随着聚合温度的升高, 聚合物的分子量及单体转化率增加; 在一定温度下, 聚合物的分子量与单体转化率之间存在线性增长关系, 且聚合物的分子量分布较窄( $M_w/M_n = 1.6 \sim 1.9$ ). 采用GPC, WAXD, <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR对聚合物(沸丁酮可溶级分)的结构与性能进行了表征. GPC结果证明(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>s</sub>引发苯乙烯聚合为活性聚合; <sup>13</sup>C-NMR和WAXD结果说明聚苯乙烯链段为无规结构; <sup>1</sup>H-NMR结果表明聚合物分子链中含有羟基, 并根据其结果计算出聚合物分子的臂数为4, 与引发剂I<sub>s</sub>的环氧基团数相等. 这些结果证明了其聚合机理是经环氧基团开环后形成的自由基引发苯乙烯自由基聚合.

**关键词** 茂金属化合物, 活性自由基聚合, 梳形, 羟基功能化无规聚苯乙烯

20世纪以来, 采用非茂金属或茂金属催化剂实现了烯烃活性聚合, 合成了各种线型、枝化、无规、立构规整、端基功能化及嵌段结构的聚合物. 研究发现非茂金属催化体系[RN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NR]-TiMe<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (R = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[1]</sup>, {[((*t*-Bu-d<sub>6</sub>)N-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]ZrMe}/MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>或{[(*t*-Bu-d<sub>6</sub>)N-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]ZrMe(PhNMe<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[2]</sup>, [*t*-BuNSiMe<sub>2</sub>Flu]TiMe<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, C<sub>2</sub>对称的[ONNO]Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(R' = *t*-Bu, Me<sub>3</sub>)<sup>[4]</sup>, 水杨醛亚胺的[NO]ZrCl<sub>2</sub>/MAO<sup>[5]</sup>均可催化 $\alpha$ -烯烃活性聚合. Cp\*Ti(OBz)<sub>3</sub>/MAO体系<sup>[6,7]</sup>催化丁烯-1聚合, 得到窄分子量分布的聚合物. [Cp\*TiCl<sub>2</sub>(N = C-*t*-Bu<sub>2</sub>)]/MAO体系<sup>[8]</sup>催化苯乙烯聚合、苯乙烯/乙烯共聚均为活性聚合. Alexandru<sup>[9-12]</sup>采用单茂或双茂钛化合物/Zn/BDGE催化苯乙烯活性自由基聚合, 制备出无规聚合物. 我们曾简单介绍了二茂钛/Sn/环氧化合物引发苯乙烯活性自由基聚合, 主要涉及了茂金属化合物和环氧化合物的结构对聚合行为的影响<sup>[13]</sup>.

本文以(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>s</sub>为催化体系, 在1,4-二氧六环中引发苯乙烯活性自由基聚合, 得到数均分子量为 $6.61 \times 10^4$ 的梳形羟基功能化无规聚苯乙烯, 介绍了聚合条件, 包括聚合温度、聚合时间、引发剂与单体的摩尔比对聚合行为的影响, 并对所得聚合物的结构与性能进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要化学试剂

苯乙烯(分析纯, 北京化工厂); 二氯甲烷、四氢呋喃、1,4-二氧六环(分析纯, 北京化工厂), 常压下与金属钠回流48 h, 现蒸现用; 锡粉(分析纯, 汕头西陇市化工厂); 苯基缩水甘油基醚-甲醛共聚物(I<sub>s</sub>)(Aldrich公司); 正丁基环戊二烯、正丁基锂(2.5 mol/L正己烷溶液)(Acros公司); 四氯化钛(分析纯, 天津永大试剂公司); 高纯氩气(北京普莱克实用气体有限公司).

苯乙烯的精制是将300 mL苯乙烯及4~5 g氢氧化钠于500 mL两口圆底烧瓶中, 常温下搅

\* 2009-04-15 收稿, 2009-06-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20574003)、北京市教委重点学科共建项目(项目号 XK100100540, XK100100640)和“长江学者和创新团队发展计划”教育部创新团队“高性能有机高分子材料集成制备”(编号 IRT0706)资助项目;

\*\* 通讯联系人, E-mail: qgh96@yahoo.com.cn

拌过夜, 取上层苯乙烯清液, 加入 7 ~ 8 g 氢化钙, 搅拌 3 h, 减压蒸馏, 得苯乙烯, 放入冰箱内备用.

## 1.2 茂金属化合物(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 的合成

参照文献[14]的方法制备了(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 茂金属化合物. 于 0℃ 向盛有 10.0 g ~ 0.0082 mol) 正丁基环戊二烯的 100 mL 四氢呋喃溶液的 500 mL 反应瓶中缓慢滴加 32.8 mL (0.082 mol) 正丁基锂(2.5 mol/L 正己烷溶液), 搅拌 3 h, 得到正丁基环戊二烯基锂的白色浑浊液体. 在 -70℃ 下, 向该溶液中慢慢滴加 4.50 mL (0.041 mol) 四氯化钛, 室温反应过夜. 在氩气保护下过滤除去四氢呋喃溶剂, 用二氯甲烷萃取, 过滤. 滤液浓缩后氩气保护, 放入冰箱中静置结晶, 得到鲜红色晶体 (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, 6.45 g, 收率 65.8%. 元素分析, 计算值: C 60.30, H 6.71, Ti 13.19, Cl 19.80, 实验值: C 60.73, H 6.79, Ti 13.18, Cl 19.76. <sup>1</sup>H-NMR: δ 4.6(6H, t), 1.1(6H, t), 1.7 ~ 1.9 (12H, m).

## 1.3 苯乙烯聚合

称取一定量的茂金属化合物(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> 及锡粉, 倒入带磁子的 Schlenk 反应瓶中, 抽真空, 氩气置换 3 ~ 4 次后, 用注射器滴加溶剂 1, 4-二氧六环 5 mL, 搅拌; 再加入定量的 I<sub>2</sub> 和苯乙烯, 升温至反应温度, 溶液由浅黄色逐渐变深黄色. 反应至预定时间, 以 10% 的乙醇盐酸溶液终止反应. 采用氧化铝柱过滤分离聚合物, 烘干至恒重得到白色产物, 称重并计算苯乙烯的转化率和引发剂效率(IE).

## 1.4 测试及表征方法

GPC 在常温下采用 PL-GPC200 凝胶色谱仪测定, 以聚苯乙烯作标准, 四氢呋喃为淋洗剂; <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR 采用 Varian Inova 600 MHz 核磁共振仪在 25℃ 测定, 溶剂为氘代氯仿, 四甲基硅烷为内标物; 宽角 X 衍射(WAXD)采用日本理光 D/MAX-3A X 射线衍射仪测定, 2θ 角扫描范围从 5° 到 40°, 波长 1.54 × 10<sup>-10</sup> m.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的影响

表 1 是催化体系(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>2</sub> 在不同聚合温度(65, 75, 95, 115℃)对苯乙烯聚合的影响. 95℃ 时, 苯乙烯(5 mL)在 1,4-二氧六环(5 mL)中热聚合的转化率可忽略, 115℃ 时热聚合转化率为 10.2%. 由表 1 可看出, 在 65 ~ 95℃ 聚合温度范围内, 所得聚合物的分子量分布窄(1.62 ~ 1.67); 随着聚合温度的升高, 聚合物的分子量、分子量分布和单体转化率逐渐增加, 这表明在该温度范围内, 催化剂活性中心比较稳定, 其中 95℃ 时引发剂效率最高. 但随着聚合温度的继续升高时(如 115℃), 聚合物的分子量减小, 可能是因为在高温下活性中心容易失活; 聚合物的分子量分布增加, 在高温下苯乙烯发生了热聚合, 体系中存在多种活性中心. 由于在 115℃ 时苯乙烯发生了热聚合, 催化体系(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>2</sub> 引发苯乙烯聚合的转化率应为 48% - 10.2% = 37.8%, 比在 95℃ 时的转化率低.

Table 1 The effect of temperature on polymerization of styrene catalyzed by (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>2</sub> system

| Run | Temperature (°C) | $M_n^a \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^a$ | Conversion (%) | IE (%) |
|-----|------------------|------------------------|-------------|----------------|--------|
| 1   | 65               | 4.13                   | 1.62        | 21             | 26     |
| 2   | 75               | 5.20                   | 1.65        | 37             | 29     |
| 3   | 95               | 6.61                   | 1.67        | 42             | 33     |
| 4   | 115              | 6.01                   | 2.45        | 48             | —      |

Polymerization conditions: (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>2</sub>/styrene = 8/12/1/500; Monomer: styrene (5 mL); Solvent: 1,4-dioxane (5 mL); Time: 18 h; <sup>a</sup> Determined by GPC

### 2.2 时间的影响

催化体系(*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>2</sub> 于 95℃ 引发苯乙烯聚合时, 不同聚合时间(6, 8, 12, 16, 18 h)对苯乙烯聚合的影响见表 2. 由表 2 可看出, 随着聚合时间的延长, 聚合物的分子量和单体转化率增加, 聚合物的分子量分布变窄. 所得聚合

物的分子量、分子量分布与单体转化率之间的关系如图 1 所示. 由图 1 可知, 聚合物的分子量与单体转化率之间存在线性增长的关系, 且聚合物的分子量分布仍保持在较窄的范围内(1.67 ~ 1.82). 这些结果表明该聚合为活性聚合<sup>[15]</sup>.

**Table 2** The effect of time on polymerization of styrene catalyzed by  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s$  system

| Run | Time (h) | $M_n^a \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^a$ | Conversion (%) | IE (%) |
|-----|----------|------------------------|-------------|----------------|--------|
| 5   | 6        | 2.05                   | 1.82        | 13             | 33     |
| 6   | 8        | 3.06                   | 1.79        | 20             | 34     |
| 7   | 12       | 4.88                   | 1.73        | 31             | 33     |
| 8   | 16       | 6.39                   | 1.69        | 39             | 32     |
| 3   | 18       | 6.61                   | 1.67        | 42             | 33     |

Polymerization conditions;  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s/\text{styrene} = 8/12/1/500$ ; Monomer; styrene (5 mL); Solvent; 1,4-dioxane (5 mL); Temperature, 95°C; <sup>a</sup> Determined by GPC

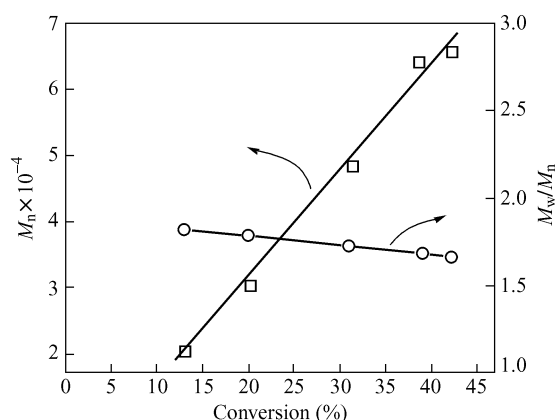


Fig. 1 Molecular weight and molecular weight distribution via monomer conversion with different polymerization time

### 2.3 单体与引发剂摩尔比的影响

改变单体和引发剂的摩尔比 ( $[\text{I}_s]/[\text{St}] = 1/250, 1/500, 1/750$ ), 催化体系  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s$  对苯乙烯聚合的影响见表 3. 由表 3 知, 随着苯乙烯转化率的提高, 聚合物的分子量增加、分子量分布变窄. 图 2 是聚合物的分子量、分子量分布与单体转化率之间的关系. 由图 2 可知, 随着苯乙烯转化率的提高, 聚合物的分子量线性增加; 改变单体和引发剂的比例, 聚合物的分子量与单体转化率之间依然存在线性增长的关系; 随着单体和引发剂的比例增大, 聚合物的分子量增大, 聚合物的分子量分布稍微变宽, 但小于 1.90. 结果说明此过程为活性聚合.

**Table 3** The effect of different  $[\text{I}_s]/[\text{St}]$  ratio on the polymerization of styrene catalyzed by  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s$  system

| Run | $\text{I}_s/\text{St}$ | Time (h) | $M_n^a \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^a$ | Conversion (%) | IE (%) |
|-----|------------------------|----------|------------------------|-------------|----------------|--------|
| 9   | 1/250                  | 6        | 1.50                   | 1.81        | 19             | 33     |
| 10  |                        | 8        | 2.07                   | 1.78        | 27             | 34     |
| 11  |                        | 12       | 2.84                   | 1.72        | 36             | 33     |
| 12  |                        | 16       | 3.50                   | 1.67        | 43             | 32     |
| 13  |                        | 18       | 3.70                   | 1.65        | 47             | 33     |
| 5   | 1/500                  | 6        | 2.05                   | 1.83        | 13             | 33     |
| 6   |                        | 8        | 3.06                   | 1.79        | 20             | 32     |
| 7   |                        | 12       | 4.88                   | 1.73        | 31             | 32     |
| 8   |                        | 16       | 5.82                   | 1.69        | 38             | 34     |
| 3   |                        | 18       | 6.61                   | 1.67        | 42             | 33     |
| 14  | 1/750                  | 6        | 2.36                   | 1.86        | 10             | 33     |
| 15  |                        | 8        | 3.90                   | 1.82        | 16             | 32     |
| 16  |                        | 12       | 5.91                   | 1.75        | 25             | 33     |
| 17  |                        | 16       | 7.55                   | 1.71        | 31             | 32     |
| 18  |                        | 18       | 8.51                   | 1.69        | 36             | 34     |

Polymerization conditions;  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s = 8/12/1$ ; Monomer; styrene (5 mL); Solvent; 1,4-dioxane (5 mL); Temperature, 95°C;

<sup>a</sup> Determined by GPC

### 2.4 分步加料法引发苯乙烯聚合

图 3 为  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s = 8/12/1$  体系引发苯乙烯聚合时, 苯乙烯采用三步加料法, 其中每次加入苯乙烯 5 mL, 所得聚合物的 GPC 谱图. 图 3 中曲线(a)表示聚合体系反应 6 h 时聚

合物的 GPC 谱图, 聚合物的  $M_n = 2.05 \times 10^4$ ,  $MWD = 1.83$ ; 再加入 5 mL 单体, 反应至 8 h, 聚合物的 GPC 谱图如图 3 曲线(b), 聚合物的  $M_n = 3.81 \times 10^4$ ,  $MWD = 1.78$ ; 最后加入 5 mL 单体, 反应至 10 h, 聚合物的 GPC 谱图如图 3 曲

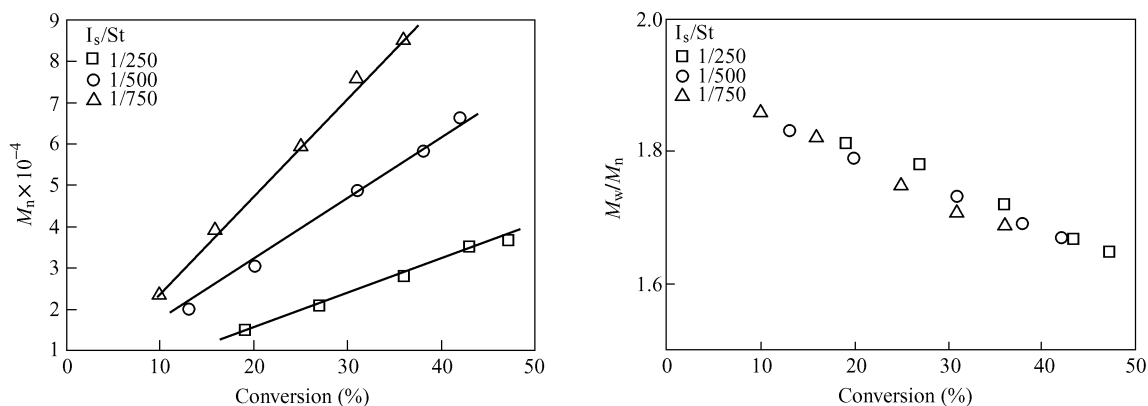


Fig. 2 Molecular weight and molecular weight distribution *via* monomer conversion with different  $[I_s]/[St]$  ratios

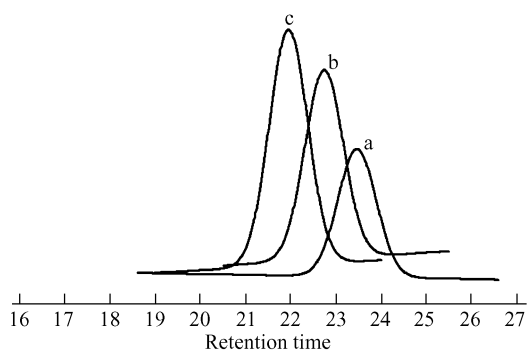


Fig. 3 An evolution of GPC traces of the obtained polymers

线(c), 聚合物的  $M_n = 4.61 \times 10^4$ ,  $MWD = 1.71$ . 由图3可以看出, 随着单体转化率的提高, 淋洗时间缩短, 聚合物的分子量增大. 聚合物分子量分布较窄.

## 2.5 引发剂 $I_s$ 的 FTIR 分析

引发体系  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn/I_s$  引发苯乙烯聚合时, Sn 作为还原剂还原  $(n-BuCp)_2TiCl_2$ , 使 Ti(IV) 转化为 Ti(III) 自由基, 再与环氧化物  $I_s$  反应生成次亚甲基自由基(图4)<sup>[9]</sup>.

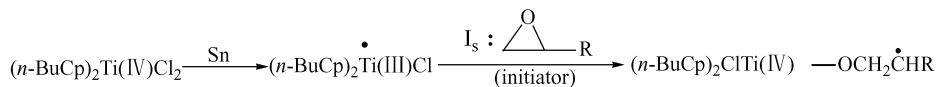


Fig. 4 The mechanism of  $I_s$  initiated by  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn$

图5为引发剂  $I_s$  及催化体系  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn/I_s$  中  $I_s$  发生图4所示的反应并终止后所得产物的红外谱图. 由图5曲线(a)可看出引发剂  $I_s$  在未分解前, 在  $913.2\text{ cm}^{-1}$  出现了环氧基团的特征吸收峰<sup>[16]</sup>. 体系  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn/I_s$  中  $I_s$  分解后,  $913.2\text{ cm}^{-1}$  处的环氧基团吸收峰消失(见图5曲线b), 说明催化体系  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn/I_s$  在发生图4所示的反应时, 环氧基团全部转化为可引发苯乙烯聚合的自由基<sup>[9]</sup>.

## 2.6 $^1H$ -NMR 分析

引发剂  $I_s$  的分子量为 570, 其环氧官能团的数目(m)为 3.5 ( $m = 570/163$ ). 聚合物(表1试验3)的 $^1H$ -NMR如图6所示,  $\delta = 6.4 \sim 7.2$  之间的峰属于聚苯乙烯侧链苯环上的质子峰(5H),  $\delta = 5.24$  为羟基峰( $-OH$ ). 聚合物分子中每臂的

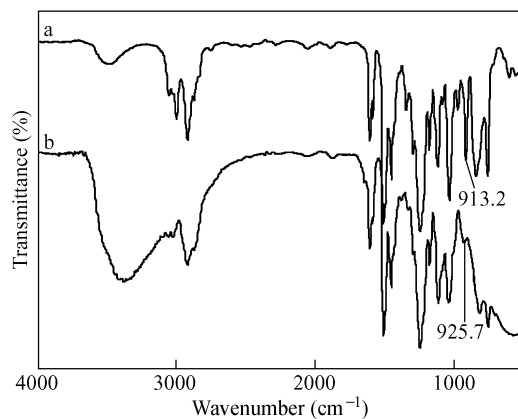


Fig. 5 FTIR spectrum of  $I_s$  (a) and the residue (b) from the treatment of  $I_s$  with  $(n-BuCp)_2TiCl_2/Sn$

聚合度( $n$ )可按照方程(1)计算:

$$n = \frac{I_a/I_{OH}}{5/1} = \frac{770/1}{5/1} = 154 \quad (1)$$

其中  $I_a$  和  $I_{\text{OH}}$  分别是芳香质子峰 (5H) 与羟基峰 (—OH) 的积分强度.  $M_{n,r}$  表示聚合物每臂分子量的大小, 由红外分析结果可知, 引发剂  $\text{I}_s$  中所有的环氧基团全部分解为可引发苯乙烯聚合的自由基,  $M_{n,r}$  可以根据方程 (2) 计算:

$$M_{n,r} = n \times M_s + M_i = 154 \times 104 + 163 = 16179 \quad (2)$$

其中  $M_s$  是苯乙烯单体的分子量 (104),  $M_i$  (163) 是引发剂对聚合物每臂分子量的贡献. 聚合物的臂数 ( $r$ ) 可通过方程 (3) 计算:

$$r = M_n/M_{n,r} = 66100/16179 = 4.09 \quad (3)$$

其中  $M_n$  表示聚合物的数均分子量 (66100). 聚合物的臂数 ( $r$ ) 与引发剂  $\text{I}_s$  的环氧官能团数目 ( $m$ ) 基本一致, 说明引发剂  $\text{I}_s$  上环氧基团的数目控制了聚合物的臂数.

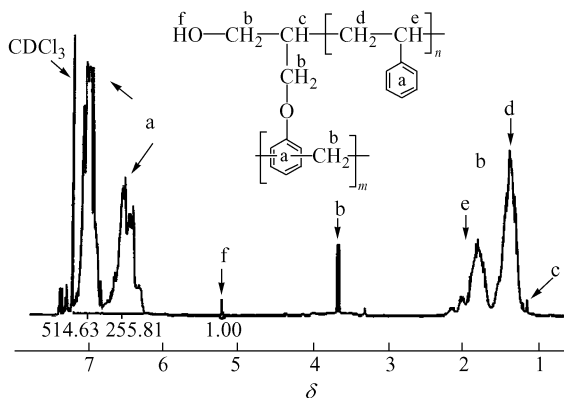


Fig. 6  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the sample (Run 3 in Table 1) catalyzed by  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{I}_s/\text{Sn}$  system

## 2.7 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

聚合物 (表 1 试验 3) 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 如图 7 所示, 结果表明在  $\delta = 145 \sim 147$  之间出现多峰, 证明该聚合物是无规聚苯乙烯 ( $a\text{PS}$ ).

## 2.8 WAXD 分析

图 8 为聚苯乙烯粉末 (表 1 试验 3) 的 WAXD

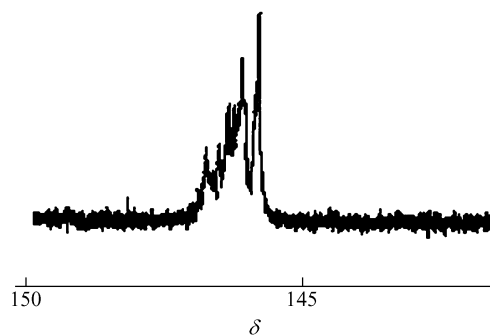


Fig. 7  $^{13}\text{C}$ -NMR of the sample (Run 3 in Table 1) catalyzed by  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{I}_s/\text{Sn}$  system

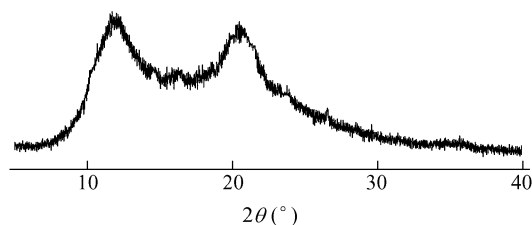


Fig. 8 WAXD curve of the sample (Run 3 in Table 1) catalyzed by  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{I}_s/\text{Sn}$  system

衍射谱图, 没有尖锐的衍射峰产生, 只是在衍射角  $2\theta = 10^\circ \sim 15^\circ$  和  $18^\circ \sim 25^\circ$  两处出现宽峰, 表明该聚合物不结晶. 因此, WAXD 结果也证明所得聚苯乙烯链段为无规结构.

## 3 结论

采用  $(n\text{-BuCp})_2\text{TiCl}_2/\text{Sn}/\text{I}_s$  催化体系引发苯乙烯自由基聚合, 得到梳形羟基功能化无规聚苯乙烯. GPC 结果表明单体转化率与聚合物分子量之间存在线性增长的关系, 该聚合过程具有活性聚合的特征;  $^{13}\text{C}$ -NMR 和 WAXD 结果表明该聚合物是无规聚苯乙烯;  $^1\text{H}$ -NMR 结果证明聚合物分子量中含有羟基, 并根据其结果计算出聚合物臂数为 4, 与引发剂  $\text{I}_s$  的环氧基团数基本一致.

## REFERENCES

- Scollard J D, McConville D H. J Am Chem Soc, 1996, 118: 10008 ~ 10009
- Robert B, William M D, Richard R S. J Am Chem Soc, 1997, 119: 3830 ~ 3831
- Hideaki H, Takeshi S, Tomiki I. Macromolecules, 1998, 31: 3184 ~ 3188
- Edit Y T, Isreal G, Moshe K. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10706 ~ 10707
- Matsui S, Fujita F. Catalysis Today, 2001, 66: 63 ~ 73
- Huang Qigu (黄启谷), Zhu Fangming (祝方明), Wu Qing (伍青), Lin Shangan (林尚安). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4): 489 ~ 491
- Huang Qigu (黄启谷), Zhu Fangming (祝方明), Wu Qing (伍青), Lin Shangan (林尚安). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001,

(1):48~51

- 8 Hao Z, Kotohiro N. J Am Chem Soc, 2005, 127:9364~9365
- 9 Alexandru D A, Isaac W M. J Am Chem Soc, 2004, 126:15932~15933
- 10 Alexandru D A, Chen Y H, Isaac W M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44:1060~1070
- 11 Alexandru D A, Isaac W M, Gobind S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44:2156~2165
- 12 Alexandru D A, Isaac W M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43:6039~6047
- 13 Sheng Yaping (盛亚平), Bi Tao (闭涛), Huang Qigu (黄启谷). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, 2:179~182
- 14 Wilkinson G, Birmingham J M. J Am Chem Soc, 1954, 76:4281.
- 15 Masami K, Kotaro S. Macromolecules, 2008, 41:269~276
- 16 Xue Ping (薛屏), Lu Guanzhong (卢冠忠), Guo Yanglong (郭杨龙), Wang Yunsong (王筠松). Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 2004, (2):361~365

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMB-LIKE HYDROXYL FUNCTIONALIZED ATACTIC POLYSTYRENE INITIATED BY (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>s</sub> CATALYTIC SYSTEM

WANG Hongli, KONG Yuan, MA Lifu, SHENG Yaping, HUANG Qigu, YANG Wantai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, The College of Materials Science and Technology,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** Comb-like hydroxyl functionalized atactic polystyrene was synthesized using the catalytic system (*n*-BuCp)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Sn/I<sub>s</sub> via living radical polymerization with Sn as the reducing agent and poly[(phenylglycidyl ether)-*co*-formaldehyde] (I<sub>s</sub>) as the initiator. The effect of polymerization conditions, such as temperature, time, as well as the ratio of initiator to monomer on the polymerization performance was investigated. The catalytic active center was stable at the temperature range of 65~95°C, and the propagation rate increased with temperature. The structure and the properties of the obtained polymer were characterized by GPC, <sup>13</sup>C-NMR, WAXD and <sup>1</sup>H-NMR. The GPC result indicated that a linear dependence of *M<sub>n</sub>* on the monomer conversion was observed in each case, and the resulting polymer exhibited a rather low polydispersity (*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>* = 1.6~1.9) even the polymerization time (6, 8, 12, 16, 18 h) or the ratio of initiator to monomer (*[I<sub>s</sub>]/[St]* = 1/250, 1/500, 1/750) had been changed, which confirmed that living radical polymerization characters prevailed in the polymerization process. The results of <sup>13</sup>C-NMR and WAXD suggested that the polymer is featured by an atactic structure. The <sup>1</sup>H-NMR results showed that the polymer molecules possessed hydroxyl groups, and the number of arms in each polymer molecule was in good agreement with the number of epoxy functional groups in the initiator (I<sub>s</sub>), which indicated the radicals derived from ring opening reaction of epoxide were the active species for living radical polymerization of styrene.

**Keywords** Metallocene complexe, Living radical polymerization, Comb-like polymer, Hydroxyl functionalized atactic polystyrene