

·快 报·

## 自由基/正离子转化聚合法合成对甲氧基苯乙烯 与环己烯氧化物/1,2,5,6-二环氧基 环辛烷的嵌段共聚物\*

郭海清<sup>1\*\*</sup> 方 震<sup>1</sup> 梶原笃<sup>2</sup> 蒲池幹治<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>北京大学化学与分子工程学院材料化学系 稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

(<sup>2</sup>奈良教育大学物质科学科 奈良市高畑町 630-8528)

(<sup>3</sup>福井工业大学应用理化学科 福井市学園 3-6-1 910-8505)

**摘 要** 用自由基/正离子转化聚合法,由对甲氧基苯乙烯、环己烯氧化物、1,2,5,6-二环氧基环辛烷体系一步法合成了它们的嵌段共聚物。其中,聚对甲氧基苯乙烯构成自由基聚合链段,而环己烯氧化物与1,2,5,6-二环氧基环辛烷的共聚物构成正离子聚合链段。实验结果初步表明,1,2,5,6-二环氧基环辛烷的加入可有效地消除由正离子聚合时链转移产生的均聚物。

**关键词** 活性中心转化聚合,电子转移反应,嵌段共聚物,对甲氧基苯乙烯,环己烯氧化物,1,2,5,6-二环氧基环辛烷

从分子水平对高分子进行设计合成是高分子合成的一个重要课题。活性/可控聚合、立体规整性聚合等是其中的研究热点<sup>[1-5]</sup>。但一种活性/可控聚合或立体规整性聚合等聚合方法仅适用于某一类聚合机理的单体,而高分子末端基转化聚合可以集不同种聚合机理的特点于一体,弥补单一机理之不足,使不同聚合性质的单体能相互结合,得到单一聚合方法难于合成的特异结构和性质的高分子,如特种嵌段、接枝、梳状、星状等形态的高分子<sup>[6,7]</sup>。高分子末端基转化聚合狭义上是指经氧化还原反应直接进行聚合机理之间的相互转化,如自由基、正离子、负离子聚合之间的相互转化(图1)。用转化聚合法合成嵌段共聚物一般需要先合成稳定的活性末端基聚合物,其过程为:1)第一单体的聚合及其末端的转化反应,以合成稳定的活性末端基聚合物;2)生成的末端基聚合物的分离提纯;3)对第二单体的引发聚合反应等<sup>[8]</sup>。后来,远藤等在进行正离子到负离子的转化聚合时,免去了活性末端基聚合物的分离提纯步骤,通过一釜(One-pot)反应合成了嵌段共聚物<sup>[9]</sup>。在该方法中,仍然需先合成稳定的活性末端基聚合物,然

后加入第二单体进行聚合。笔者等将电子移动反应运用到自由基聚合过程中,实现了从自由基到正离子的直接转化聚合,不需要经过合成稳定的活性末端基聚合物及其分离步骤,用一步法(One-pot and one-shot)合成了嵌段共聚物<sup>[6,10-12]</sup>。但在该方法中,由于正离子聚合阶段的链转移反应,使得产生一定数量的正离子聚合单体的均聚物。要解决此均聚物的污染问题,方法之一是采用正离子聚合阶段的活性聚合,这需要在实验条件上进行较严格的控制。本文尝试采用另一种较简单的方法,即加入一定数量的双功能团的正离子聚合单体,通过该双功能团单体使链转移反应产生的链段与活性中心反应,进一步形成嵌段共聚物,从而消除正离子聚合单体的均聚物。实验结果初步说明了该方法的可行性。

### 1 对甲氧基苯乙烯与环己烯氧化物/1,2,5,6-二环氧基环辛烷的嵌段共聚物的合成

用自由基/正离子转化聚合法合成甲氧基苯乙烯(MOS)与环己烯氧化物(CHO)/1,2,5,6-二环

\* 2002-05-14 收稿,2002-06-06 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974001)、国家自然科学基金委员会和日本学术振兴会资助国际合作研究项目;\*\* 通讯联系人

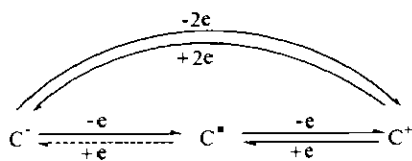


Fig. 1 Transformation of active centers

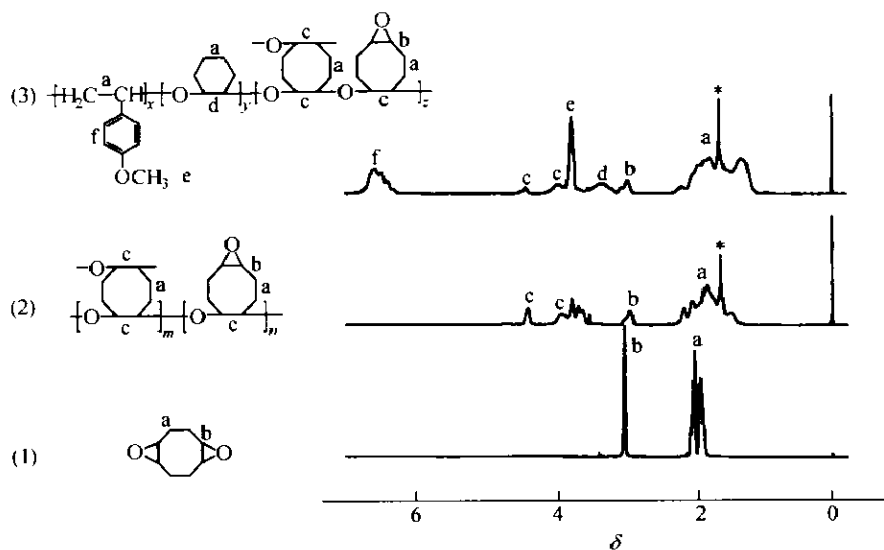
氧基环辛烷(DEC0)的嵌段接枝共聚物的过程与前文相似<sup>[6,10]</sup>.将所有单体、自由基引发剂以及

电子受体(Acceptor)的溶液加入到自制的玻璃聚合管中,在真空线上脱气后封管,然后在一定温度下聚合,为避免光线对电子受体的影响,将聚合管用铝箔包裹.聚合完毕后,开管并用适当溶剂稀释,在沉淀剂(一般为甲醇)中使之沉淀,洗涤,真空干燥.聚合具体条件见表1.聚合物的分子量用凝胶渗透色谱法(GPC)测定(Waters 515),聚合物的组成由核磁共振谱法(NMR)(Bruker ARX 400)表征(见图2).

**Table 1** Block copolymerization of *para*-methoxystyrene(MOS) and cyclohexene oxide(CHO) in the presence of 1,2,5,6-diepoxyoctane(DEC0)<sup>a</sup>

| MOS<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | CHO<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | DEC0<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | AIBN<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Ph <sub>2</sub> I <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup><br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Yield<br>(%) | $M_n \times 10^{-4}$ | Polymers<br>(MOS:CHO:DEC0 unit ratio) |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------------------------|
| 1.5                           | 2.0                           | 1.6                            | $1.0 \times 10^{-2}$           | 0                                                                                     | 21           | 2.56                 | 1:0:0                                 |
| 1.5                           | 2.0                           | 0                              | $1.2 \times 10^{-2}$           | $1.2 \times 10^{-2}$                                                                  | 46           | 1.64                 | 1:0.84:0                              |
| 1.5                           | 2.0                           | 1.6                            | $1.2 \times 10^{-2}$           | $1.2 \times 10^{-2}$                                                                  | 54           | 2.08                 | 1:1.05:0.95                           |
| 1.5                           | 2.0                           | 1.6                            | 0                              | $1.2 \times 10^{-2}$                                                                  | 2            | —                    | —                                     |
| 0                             | 2.0                           | 1.6                            | $1.2 \times 10^{-2}$           | $1.2 \times 10^{-2}$                                                                  | 1            | —                    | —                                     |

<sup>a</sup>Solvent: 1, 2-dichloroethane; polymerization temperature: 80°C; polymerization time: 5 h; radical initiator: 2, 2'-azoisobutyronitrile (AIBN); electron acceptor: diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra

Solvent: CDCl<sub>3</sub>, (1) Monomer: 1,2,5,6-diepoxyoctane(DEC0); (2) PolyDEC0 homopolymer; (3) Poly(MOS-*b*-CHO/DEC0)

图2中的(1)是 DEC0 单体的 NMR 氢谱,在  $\delta 2.9$  处的峰来源于氧原子邻位碳上的质子,其它质子的峰位于 2 附近;(2)是 DEC0 均聚物的氢谱.其中  $\delta 3.5$  到 4.5 的 c 峰归之于开环后的氧原子邻位碳上的质子,多重峰可能由环状立体异构引起,b 峰归之于未开环部分氧原子邻位碳上的质子;(3)是 MOS 与 CHO 和 DEC0 的共聚物的氢谱,其中有

关 MOS 与 CHO 聚合物的峰的归属见前文报道<sup>[10]</sup>.

表1中第一行是自由基聚合的结果,可以看出,CHO 和 DEC0 均不能进行自由基聚合,但在 MOS 自由基聚合体系中加入电子受体后,二者均很容易聚合(第二、三行),由于 CHO 和 DEC0 很难被电子受体本身以及自由基引发剂和电子受体体系引发聚合(第四、五行),二者的聚合应与

MOS 的自由基/正离子转化聚合有关(见图 3).即 MOS 的生长自由基通过电子移动反应转化为末端活性正离子,该正离子进而引发 CHO 和 DECO 的聚合,这样可以一步法合成嵌段共聚物.该转化反应由电子自旋共振(ESR)等实验得到证实,MOS 与 CHO 嵌段共聚物的生成由抽取实验、NMR、薄层分析(TLC)以及浊度滴定分析等方法证实<sup>[10,11]</sup>.实验还证明,在适当控制电子受体的活性和浓度的情况下,自由基聚合阶段的链终止反应产生的 MOS 均聚物的量很少,认为是在自由基终止反应前就发生了电子移动反应.表 2 是 MOS 在电子受体二特丁基苯基碘盐存在下,自由基聚合的结果.由于该电子受体的反离子为亲核性很高的碘负离子,MOS 的生长自由基在转化成正离子后,立即与 I<sup>-</sup> 反应,使产生终止反应,分子量随之降低.从表 2 可看出,在(*t*BuPh)<sub>2</sub>I<sup>+</sup>I<sup>-</sup> 的浓度为 1.2×10<sup>-2</sup> mol/L 时,PMOS 的分子量从 18000 降为 2500,且随其浓度增加,所得聚合物的分子量愈低.因此,可通过改变电子受体的活性和浓度,在一定范围内来控制自由基聚合链段的长度.

Table 3 Cationic polymerization of cyclohexene oxide(CHO) and 1,2,5,6-diepoxyoctane(DECO)<sup>a</sup>

| CHO<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | DECO<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Et <sub>3</sub> O <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup><br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Yield<br>(%) | M <sub>w</sub> × 10 <sup>-4</sup> | Polymers<br>(CHO:DECO unit ratio) | Solvent                         |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 2.0                           | 0                              | 1.2 × 10 <sup>-2</sup>                                                                | 90           | 0.84                              | 1:0                               | THF, CH <sub>3</sub> Cl, Hexane |
| 1.0                           | 0.8                            | 1.2 × 10 <sup>-2</sup>                                                                | 61           | 0.54                              | 1:0.83                            | THF, CH <sub>3</sub> Cl, Hexane |

<sup>a</sup> Solvent: 1, 2-dichloroethane; polymerization temperature: 80℃; polymerization time: 2 h; cationic initiator: triethloxonium hexafluorophosphate (Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

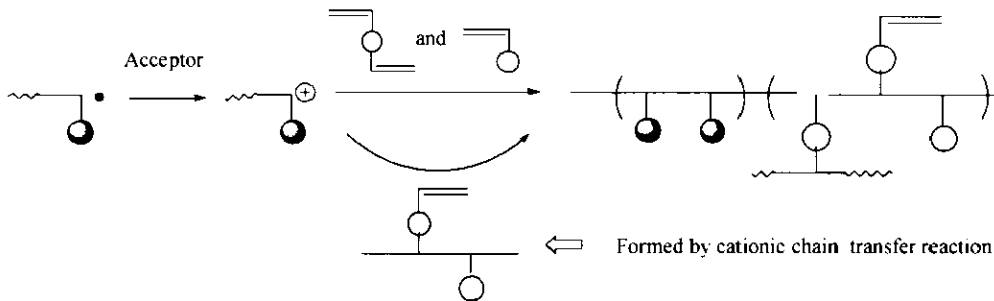


Fig. 3 Radical/cation transformation polymerization

2 对甲氧基苯乙烯与环己烯氧化物/1,2,5,6-二环氧基环辛烷的嵌段共聚物的分离与表征

表 3 是与表 1 相同温度和溶剂条件下,CHO 以及 CHO 与 DECO 正离子引发聚合的结果.CHO

Table 2 Radical/cationic transformation polymerization of *para*-methoxystyrene (MOS): effect of acceptor concentration on molecular weight of the polymers<sup>a</sup>

| MOS<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | AIBN<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | ( <i>t</i> -BuPh) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> I <sup>-</sup><br>(mol L <sup>-1</sup> ) | Yield<br>(%) | M <sub>w</sub>         |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|
| 1.9                           | 6.0 × 10 <sup>-3</sup>         | 0                                                                                      | 20           | 18.5 × 10 <sup>3</sup> |
| 1.9                           | 6.0 × 10 <sup>-3</sup>         | 1.2 × 10 <sup>-2</sup>                                                                 | 16           | 2.50 × 10 <sup>3</sup> |
| 1.9                           | 6.0 × 10 <sup>-3</sup>         | 2.4 × 10 <sup>-2</sup>                                                                 | 14           | 1.80 × 10 <sup>3</sup> |

<sup>a</sup> Solvent: 1, 2-dichloroethane; polymerization temperature: 80℃; polymerization time: 2 h; radical initiator: 2, 2'-azoisobutyronitrile (AIBN); electron acceptor: di(*t*-butylphenyl) idonium iodide (*t*-BuPh)<sub>2</sub>I<sup>+</sup>I<sup>-</sup>

但是,由于在正离子聚合阶段的链转移反应,根据聚合条件的不同有约 10% 到 30% 重量的 CHO 的均聚物产生.基于 DECO 可以很好地与 CHO 进行共聚合(见表 3)及其双功能团的反应特性,在 MOS 自由基/正离子转化聚合体系中同时加入 CHO 和 DECO,由链转移产生的分子链中的双功能团可以进一步与正离子活性种反应,生成枝化的嵌段共聚物(见图 3),下面的实验结果初步说明了这一点.

与 DECO 的投料比也与表 1 中二者的投料比相同.

由表 3 可看出,CHO 的均聚物(PCHO)以及 CHO 与 DECO 的共聚物(PCHO/DECO)均可以溶解在正己烷中.将 MOS 的均聚物(PMOS; M<sub>w</sub> 为 2.56×10<sup>4</sup>)与 PCHO/DECO(表 3 中的样品)等量

混合后,在索氏提取器中用正己烷提取分离,可在 20 h 内完全分离.而由 MOS 的转化聚合得到的 MOS 与 CHO 和 DECO 的共聚物(见表 1)用同样方法抽提的结果见图 4.由图 4 可看出,在延长抽提时间到 30 h 的情况下,也只有小到 1% 的物质被抽提出来,且其中也含有 PMOS 链节,说明该体系中几乎没有 PCHO/DECO 生成.作为对比,在没有加入 DECO 的情况下,即 P(MOS/CHO)体系,同样条件下抽提,得到约 25% 的 PCHO 均聚物,其分子量为 8000 左右.这些结果说明,在 MOS 和 CHO 体系中加入 DECO,可以消除正离子聚合过程中均聚物的生成.

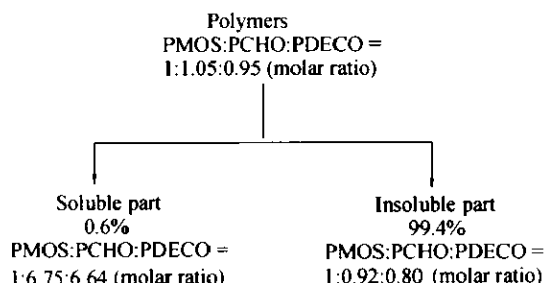


Fig. 4 Separation of polymers with hexane extraction

图 5 是 Poly(MOS-*b*-CHO/DECO) 分离前样品的 GPC.在该图中没有观察到低分子量 PMOS 均聚物的峰(2500 时,流出时间应在 25 min 以上).从表 2 的对照实验可看出,在电子受体的存在下,PMOS 的分子量大大降低,说明在 MOS 的自由基增长链发生终止前就发生了电子转移反应.另外,

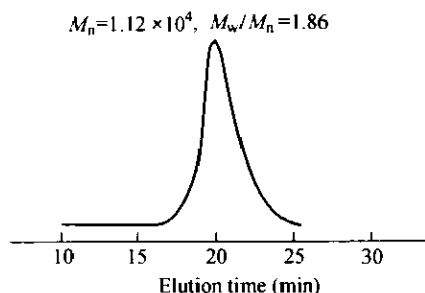


Fig. 5 GPC chart of Poly(MOS-*b*-CHO/DECO) before separation

在 TLC 实验中,也说明没有明显的 PMOS 存在<sup>[10,11]</sup>.

从分子量来看,PCHO 以及 PCHO/DECO 均比较低,PCHO 的重均分子量为 8400,而 PCHO/DECO 的更低为 5400,说明在 80℃ 下,CHO 和 DECO 在聚合过程中均易发生链转移反应.在 MOS 的自由基/正离子转化聚合时,得到的共聚物的分子量低于 MOS 自由基均聚物的分子量;这说明确实发生了 MOS 生长自由基到正离子的转化,因为转化成正离子后,更易发生链转移反应.但是,PMOS/CHO 和 Poly(MOS/CHO/DECO) 的分子量远大于 PCHO 和 PCHO/DECO 的分子量,说明 PMOS-*b*-CHO 和 Poly(MOS-*b*-CHO/DECO) 嵌段共聚物的生成.因为,MOS 生长自由基在电子受体的存在下转化成正离子后,自由基聚合得到的链段的分子量在数千以下(见表 2),如果没有嵌段共聚物的生成,应该只得到分子量较低的齐聚物.另一方面,虽然 CHO 与 DECO 的正离子共聚合时,得到的共聚物的分子量(5400)较 PCHO(8400)的低,但 Poly(MOS/CHO/DECO) 的分子量( $2.08 \times 10^4$ )却大于 PMOS/CHO 的分子量( $1.64 \times 10^4$ ),且为单峰,这也说明在 MOS/CHO/DECO 体系中,由于 DECO 的双功能团反应,避免了均聚物的生成.因为,如果有 PCHO/DECO 均聚物存在的话,Poly(MOS/CHO/DECO) 的分子量必定会低于 PMOS/CHO 的分子量.而 PMOS/CHO 体系中,有约 25% 的 PCHO 均聚物(分子量为 8000)的影响,使 PMOS/CHO 体系的总体分子量降低.

以上结果初步说明,在 MOS/CHO 自由基/正离子转化聚合体系中,加入 1,2,5,6-二环氧基环辛烷双功能团单体,可以消除在正离子聚合阶段由于链转移反应产生的环己烯氧化物的均聚物.从而可以更有效地合成嵌段共聚物. Poly(MOS-*b*-CHO) 嵌段共聚物的生成已在前文中得到证明<sup>[10]</sup>,本实验中的 Poly(MOS-*b*-CHO/DECO) 的结构表征正在进行中.另外,如果正离子聚合单体均采用双功能团单体 DECO,且让所有环氧基均开环反应,则可以得到微胶束状共聚物.

## REFERENCES

- 1 Shipp D A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33: 1553 ~ 1559
- 2 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura H. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 3 Wayland B B, Posznik G, Mukerjee S L, Fryd M. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 7943 ~ 7944
- 4 Otsu T, Matsumoto A. *Adv Polym Sci*, 1998, 136: 75 ~ 137
- 5 Moad G, Solomon D H, Johns S R, Willing R I. *Macromolecules*, 1982, 15: 909 ~ 914
- 6 Guo Haiqing(郭海清). *Polym Bull(高分子通报)*, 1999, (3): 107 ~ 114
- 7 Yagci Y, Mishra M K. *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*. Vol 1, Salamone J C Ed. Boca Raton: CRC Press, 1996. 789
- 8 Richards D H. *Br Polym J*, 1980, 12: 89
- 9 Nomura R, Endo T. *Macromolecules*, 1994, 27: 5523 ~ 5526
- 10 Guo H Q, Kajiwar A, Morishima Y, Kamachi M. *Macromolecules*, 1996, 29: 2354 ~ 2358
- 11 Guo H Q, Kajiwar A, Morishima Y, Kamachi M. *Polym Adv Tech*, 1997, 8: 196 ~ 202
- 12 Kamachi M, Guo H Q, Kajiwar A. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 991 ~ 997

## BLOCK COPOLYMER SYNTHESIS OF *para*-METHOXYSTYRENE AND CYCLOHEXENE OXIDE AND 1,2,5,6-DIEPOXYCYCLOOCTANE BY RADICAL/CATION TRANSFORMATION POLYMERIZATION

GUO Haiqing<sup>1</sup>, FANG Zhen<sup>1</sup>, KAJIWARA Atsushi<sup>2</sup>, KAMACHI Mikiharu<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(<sup>2</sup> Department of Materials Science, Nara University of Education, Takabatake-cho, Nara 630-8528, Japan)

(<sup>3</sup> Department of Applied Chemistry and Physics, Fukui University of Technology, 3-6-1 Gakuen, Fukui 910-0028, Japan)

**Abstract** Active center transformation polymerization from a radical to a cationic mechanism of *para*-methoxystyrene (MOS) was performed by using 2, 2'-azoisobutyronitrile (AIBN) as a radical initiator and diphenyliodonium hexafluorophosphate ( $\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$ ) as an electron acceptor. Block copolymers of poly(MOS-*b*-CHO/DECO) were prepared by one step by adding monomer cyclohexene oxide (CHO) and bifunctional monomer 1,2,5,6-diepoxyoctane (DECO) to the above system. Using bifunctional monomer DECO successfully eliminated homopolymers formed by chain transfer reaction during cationic polymerization. The polymers obtained by the system containing MOS, CHO, AIBN,  $\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$  and DECO were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, extraction separation, and gel permeation chromatography (GPC), etc. Neither homopolymer of PCHO nor copolymers of CHO and DECO (poly(CHO-*co*-DECO)) were obtained by this system, suggesting the success and the efficiency of the method.

**Key words** Active center transformation polymerization, Electron transfer reaction, Block copolymers, *para*-Methoxystyrene, Cyclohexene oxide, 1,2,5,6-Diepoxyoctane