

· 研究简报 ·

聚己内酯、聚环氧丙烷大单体制备及其与 甲基丙烯酸正丁酯共聚合*

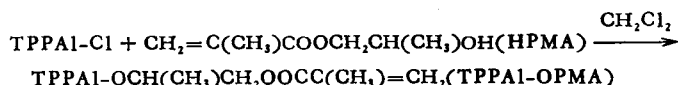
曹维孝 管治斌 江必旺 冯新德

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 大单体, 聚己内酯, 聚环氧丙烷

以四苯基卟啉氯化铝 (TPPAI-Cl) 与甲基丙烯酸- β -羟基丙酯 (HPMA) 制备的活性开环催化剂四苯基卟啉甲基丙烯酸- β -丙氧铝 (TPPAI-OPMA) 引发 ϵ -己内酯 (CL) 或环氧丙烷 (PO) 聚合, 分别制备了聚己内酯 (PCL)、聚环氧丙烷 (PPO) 大单体。

用 TPPAI-Cl 与醇的反应产物进行内酯或环氧化物的活性开环聚合, 已有很多报道^[1-4], HPMA 与 TPPAI-Cl 的反应可表示如下:



其铝氧键是活性的, 能使 CL 或 PO 开环聚合, 生成端基为双键的 PCL 和 PPO 即 PCL 和 PPO 大单体。

用此法制备的大单体的分子量可以从配比调节, 分布亦比较窄, 所以从分子设计的角度看是很有意义的。

1 TPPAI-Cl 的制备

将加有搅拌磁子和 1.0mmol (615mg) 四苯基卟啉 (TPPH₂, 自制) 的圆底瓶(瓶口务必与翻口塞的大小一致!) 在 120℃ 干燥 2h, 趁热塞紧翻口塞。通高纯氮并在抽真空下用干燥注射器加入 10mL 干燥的二氯甲烷及 1.2mmol 一氯二乙基铝 (Aldrich, 1.0mol · l⁻¹ 的己烷溶液 1.2ml), 室温 (~20℃) 下搅拌 0.5h 后用水泵抽去二氯甲烷, 再在加热下用油泵抽除其它可挥发物, 直至 150℃。可观察到 TPPAI-Cl 呈紫色金属光泽附着在瓶壁上。

2 TPPAI-OPMA 的制备

向制备的 TPPAI-Cl, 通过翻口塞用注射器加干燥二氯甲烷 20ml、HPMA 1.0mmol (144mg)。室温下搅拌 0.5h 后用水泵抽去二氯甲烷, 在 60℃ 下用油泵(小于 133Pa 真空度)抽除其它可挥发物, 得浅黄色 TPPAI-OPMA 附于瓶壁上, 待用。

3 聚己内酯大单体制备

在制备好的 1.0mmol TPPAI-OPMA 催化剂中注入 40ml 干燥甲苯, [CL]₀/[cat]₀ 按 25:1、50:1 注入计量的 CL (Aldrich, 用前蒸馏), 60℃ 搅拌 2h, 真空抽去甲苯, 打开

* 1994-09-23 收稿; 国家自然科学基金资助课题

翻口塞,加 30ml 甲醇,冰水冷却下过滤或离心分离,得白色聚己内酯大单体,真空干燥后备用。

4 聚环氧丙烷大单体制备

按上面同样的方法制备 1.0mmol TPPAl-OPMA 催化剂,按 $[\text{PO}]_0/[\text{cat}]_0$ 为 15:1, 50:1 分别注入计量 PO (氢化钙干燥后在一氯二乙基铝存在下蒸出),不加溶剂,室温下搅拌 12h 后加 20ml 甲醇终止反应。减压下抽去甲醇和未反应的 PO,得深紫色粘稠液。加入 20ml 己烷,大单体溶解,滤除不溶的催化剂,再蒸除己烷,得浅黄色 PPO 大单体,真空干燥后备用。

5 大单体与甲基丙烯酸正丁酯 (BMA) 共聚合

用 $\bar{M}_n$ 约 5000 的 PCL 大单体 0.1g, BMA 0.9g, 苯 4ml, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 8mg 于聚合管中,通高纯氮并真空下封管,60℃ 聚合 36h 后加甲醇沉出聚合物(粗产物),干燥后溶于少量丙酮,慢慢倒进 60℃ 的甲醇中,未反应的少量大单体溶于 60℃ 甲醇,共聚体不溶。过滤后真空干燥备用。

用 $\bar{M}_n$ 约 2.44×10^3 PPO 大单体 0.1g, BMA 0.9g, 苯 4ml, AIBN 8mg 于聚合管中封管后 60℃ 下聚合 36h,倒入甲醇中分出共聚体,再用丙酮溶解、甲醇中沉出,真空干燥后备用。PPO 大单体在室温下即溶于甲醇,从而不必再用 60℃ 甲醇溶解的纯化操作。

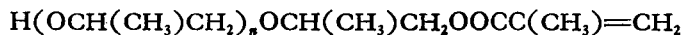
PCL-HPMA 大单体可用下面结构式表示:



在 $^1\text{H-NMR}$ 图(图 1)上清楚地标出各峰的归属, $\delta = 5.5$ 和 6.0 处的峰是端基双键的氢,表明 HPMA 已接到 PCL 的链上。由于 HPMA 只作为大单体的端基,所显示的吸收峰应该还是比较小的。

GPC 测定(甲苯为溶剂)合成的两种 PCL 大单体的分子量和分布分别为:
 $[\text{CL}]_0/[\text{cat}]_0 = 25:1$ 时, $\bar{M}_n = 2.7 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 3.22 \times 10^3$, 分散度为 1.19。
 $[\text{CL}]_0/[\text{cat}]_0 = 50:1$ 时 $\bar{M}_n = 5.34 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 6.19 \times 10^3$, 分散度为 1.16。
 分散度比较小,表明此法合成的 PCL 大单体的分子量分布较窄。

PPO-HPMA 大单体的结构式可表示为: $(\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CO})_n\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$



在其对应的 $^1\text{H-NMR}$ 图(图 2)上同样标出了各峰的归属, $\delta = 5.5$ 和 6.0 处的峰是端基双键,表明 HPMA 接到了 PPO 的链上。

GPC 测定所合成的两种 PPO 大单体的分子量和分布分别为: $[\text{PO}]_0/[\text{cat}]_0 = 15:1$ 时, $\bar{M}_n = 600$, $\bar{M}_w = 700$, 分散度为 1.16。 $[\text{PO}]_0/[\text{cat}]_0 = 50:1$ 时, $\bar{M}_n = 2446$,

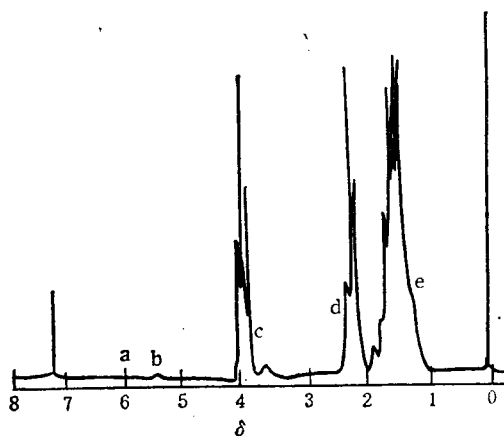


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCL macromer (recorded on varian, 80MHz)

$\bar{M}_n = 3074$, 分散度为 1.26。表明 PPO 大单体的分子量分布也是比较窄的。

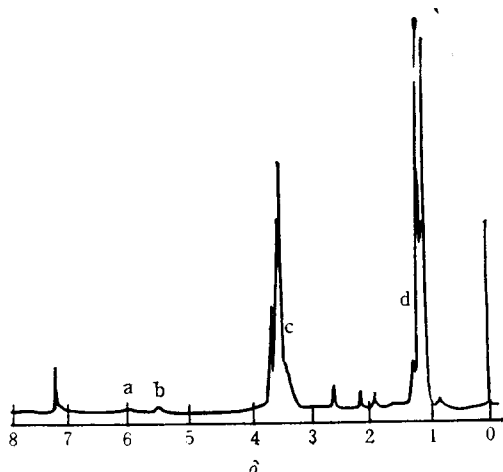
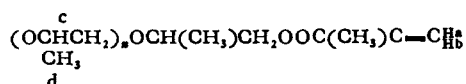
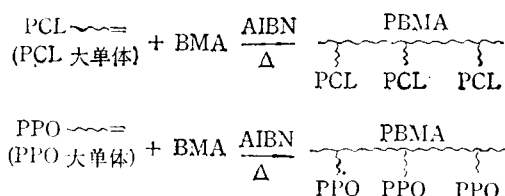


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PPO macromer



PCL 大单体、PPO 大单体与 BMA 共聚制备梳形共聚体可示意如下:



Tab. 1 Copolymerization of BMA with PCL-or PPO-macromer*

Macromer (g)	BMA(g)	conversion(%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	MWD
0.30 (PCL-macromer)	0.70	51	5.18	1.84
0.20 (PCL-macromer)	0.80	52	4.73	2.25
0.10 (PCL-macromer)	0.90	41	5.86	1.84
0.34 (PPO-macromer)	0.66	46	5.42	2.47
0.22 (PPO-macromer)	0.78	60	5.97	1.91
0.10 (PPO-macromer)	0.90	73	3.89	2.42

* PCL-macromer: $\bar{M}_n = 5.34 \times 10^3$, MWD = 1.16; PPO-macromer: $\bar{M}_n = 2.44 \times 10^3$, MWD = 1.26
benzene 4ml, AIBN 8mg, 60°C, 36h

表 1 列出共聚体的制备条件、转化率、分子量及分子量分布 (MWD)。

从大单体、共聚体的分子量可以计算平均接枝数 $N_g(5)$:

$$N_g = \frac{\bar{M}_{nc} \times W_g}{\bar{M}_n}$$

式中 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 分别为共聚体、大单体的数均分子量, W_g 为共聚体中大单体的重量分数。粗略计算的结果, 平均接枝数在 1—5 之间。

参 考 文 献

- [1] Yasuda T, Aida T, Inoue S. *Bull Chem Soc Jpn*, 1981, 59:3931
- [2] Endo M, Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1987, 20:2982
- [3] Aida T, Maekawa Y, Asano S, *et al*, *Macromolecules*, 1988, 21:1195
- [4] Cao Weixiao, Lin Guofu, Feng Xinde. *Polymer Bulletin*, 1988, 20:117
- [5] 刘沿 (Liu Yan), 谢洪泉 (Xie Hongquan). 高分子学报 (*Acta Polymerica Sinica*), 1991, (4):444

PREPARATION OF POLYCAPROLACTONE MACROMER, POLYPROPYLENE OXIDE MACROMER AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH BUTYL METHACRYLATE

CAO Weixiao, GUAN Zhibin, JIANG Biwang, FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Both polycaprolactone macromer and polypropylene oxide macromer were prepared from the ring opening polymerization of caprolactone and propylene oxide respectively through the tetraphenyl porphyrin aluminium chloride/hydroxypropyl methacrylate catalytic system. Both the polycaprolactone macromer and polypropylene oxide macromer possess narrow molecular weight distributions around 1.20. The butyl methacrylate copolymers with polycaprolactone macromer or polypropylene oxide as the side chains were prepared from the copolymerization of butyl methacrylate with polycaprolactone macromer or polypropylene oxide macromer respectively.

Key words Macromer, Polycaprolactone, Polypropylene oxide