

· 研究简报 ·

ϵ -己内酯与环氧丙烷嵌段共聚合研究*

曹维孝 江必旺 冯新德

(北京大学化学系,北京)

关键词 ϵ -己内酯、活性聚合、嵌段共聚合

Inoue 等用四苯基卟啉 (TPP) 与 $\epsilon\text{t}_2\text{AlCl}$ 的作用产物四苯基卟啉氯化铝 (TPPAI₂Cl) 进行环氧乙烷、环氧丙烷 (PO)、 β -丙内酯的开环聚合与嵌段共聚合已有很多报道^[1], 但 Inoue 近期文章也有己内酯开环聚合的报道, 但 1986 前只用于开丙内酯聚合. 所以我们 1986 年的文章 (即本文的文献 [2]) 是最早用此催化剂进行 ϵ -己内酯聚合的. 我们用此催化剂进行了 CL 的开环聚合^[2]. 至于 CL 的嵌段共聚合, Endo 等报道了用 TPPAI₂Cl/甲醇或 TPPAI₂Cl/双酚 A 体系, 先进行 PO 聚合再与 CL 嵌段^[3], 而直接用 TPPAI₂Cl 对 CL/PO 进行嵌段共聚合报道较少. 本文研究用 TPPAI₂Cl 作催化剂对 CL/PO 或 PO/CL 进行嵌段聚合.

1. CL/PO 嵌段共聚合

61.4mg 实验室自制的四苯基卟啉 (0.1mmol), 2ml 干燥二氯甲烷, 于 50ml 单口玻璃容器, 配一翻口塞通 N₂ 下加 1.2ml 0.1mol 的二乙基氯化铝的己烷溶液 (Aldrich 公司), N₂ 气氛、室温 (25°C) 下反应 1 小时, 真空 (1—5mmHg) 下加热至 180°C, 除去 CH₂Cl₂ 和多余的 $\epsilon\text{t}_2\text{AlCl}$, 得四苯基卟啉氯化铝, 系呈金属光泽的蓝紫色固体, 即为开环催化剂. 向上述催化体系用注射器通过翻口橡皮塞加入 15ml 干燥甲苯, 5ml 新蒸馏的 ϵ -己内酯 (Aldrich 公司), 80°C 加热 1 小时, 得聚己内酯 (PCL) 甲醇中沉淀, 真空干燥, 转化率 98%, $\bar{M}_n = 1.5 \times 10^4$ (GPC 测), $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.19$.

重复上面实验, 待 CL 聚合完成后, 用注射器加入 5ml PO, 室温 (25°C) 放置 2 天后, 在甲醇中沉淀出聚合物, 再用四氢呋喃溶解-甲醇沉淀, 反复三次, 得白色聚合物, 真空干燥, 即为 PCL-PPO 嵌段共聚体.

2. PO-CL 嵌段共聚合

50ml 单口玻璃容器, 配一翻口塞, 按上述方法制备 0.1mmol TPPAI₂Cl, 从干燥注射器加 5ml 充分除去杂质的 PO (在 $\epsilon\text{t}_2\text{AlCl}$ 存在下蒸出的 PO). 反应放热, 必要时冰水冷却, 待液体稍稠 (约 0.5 小时) 后再室温 (25°C) 下放置 12 小时, 取样分析, PO 转化率 85%, \bar{M}_n (GPC 测) = 6.5×10^3 , $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.25$. 减压除去未聚合的 PO 后, 用注射器加干燥甲苯 20 ml, CL 5ml, 50°C 下加热 3 小时, 取样分析, CL 转化率 95%. 用甲醇沉出聚合物, 再用丙酮溶解-甲醇沉淀反复三次, 得白色或浅黄色聚合物, 即为 PPO-PCL 嵌段共聚体.

3. CL 的活性聚合与 CL/PO 嵌段共聚合

图 1、2 分别表示 80°C 下用 TPPAI₂Cl 引发 CL 聚合的转化率~时间、转化率~分

* 1989 年 9 月 5 日收到.

子量关系。结果是转化率随时间、分子量随转化率基本上是线性增加。图 3 表示第二次加 CL 后(加量同第一次), PCL 分子量成倍增加,说明第一段 PCL 是活性的。

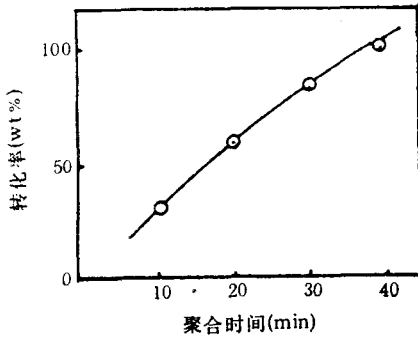


图 1 CL 聚合物转化率~时间关系

TPPAICl 0.1mmol, CL 5ml, 甲苯 15ml, 80°C.

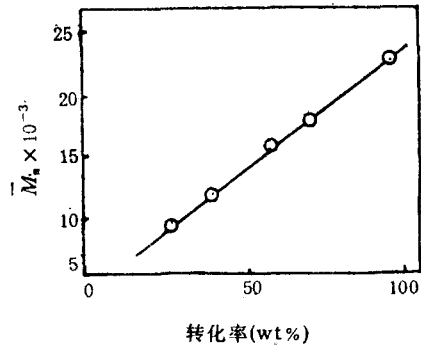


图 2 CL 聚合物的转化率~分子量关系

TPPAICl 0.1mmol, CL 5ml, 甲苯 15ml, 80°C.

由于用 TPPAICl 聚合之 PCL 是活性的,加入 PO 就可制备 PCL-PPO 嵌段共聚体。图 4 表示 CL 聚合后加 PO 聚合,得之聚合体的 NMR 图。图中 1.1ppm 和 3.4—3.6ppm 分别为聚环氧丙烷链上的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-$ 的质子的核磁共振吸收,其余为聚己内酯链上的质子的吸收。由于 PPO 均聚体易溶于甲醇,经多次四氢呋喃-甲醇处理后不会进入聚合物,所以核磁谱上明显的 PPO 吸收表明得到的是嵌段共聚体。

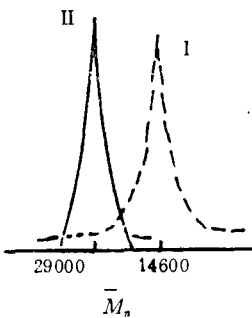


图 3 两次加料得到的 PCL 的 GPC 图
I. 第一次聚合的 PCL; II. 第二次聚合的 PCL.

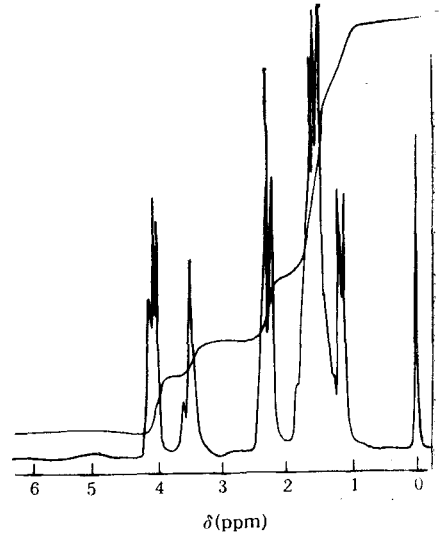


图 4 PCL-PPO 嵌段共聚体的 ^1H -NMR 图

4. PO-CL 嵌段共聚合

用充分除去杂质的 PO 在干燥无氧条件下以 TPPAICl 为催化剂进行聚合(见实验部分),得到的 PPO 中加 CL 再聚合,分出的聚合物进行核磁分析,其谱图上有明显的 PPO 和 PCL 质子的吸收(与图 4 相似,未列出),表明是嵌段共聚体。

表 1 列出 PO 聚合后加第二单体 CL, 不同聚合时间时 CL 的转化率、共聚体的 \bar{M}_n 、PCL 的分子量 ($\Delta\bar{M}_n$) 以及共聚体中 CL/PO 链节比 (mol:mol)。

表 1 共聚体中 CL 转化率, \bar{M}_n 、 $\Delta\bar{M}_n$ 及 CL/PO 比

聚合时间 (min)	10	15	28	48	120
CL 转化率 (wt%)	65.7	71.8	78.1	88.7	90
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	1.41	1.51	1.60	1.72	1.81
$\Delta\bar{M}_n \times 10^{-4}$	0.91	1.01	1.10	1.22	1.31
CL/PO*	0.92(0.74)	1.03(1.00)	1.12(1.08)	1.26(1.28)	1.32(1.45)

PO 5ml, TPPAlCl 0.1mmol, 室温(25°C) 12h 后加 CL5ml, 50°C。

* CL/PO 值从 PCL、PPO 的 \bar{M}_n 计算, 括弧中的数值从共聚体核磁谱上相应的 PCL、PPO 的积分曲线计算。

参 考 文 献

- [1] Inoue, S. and Aida, T., *Maκromol. Chem.*, **1981**, 182, 1073;
Macromolecules, **1981**, 14, 1166; **1984**, 17, 2217;
Maκromol. Chem, Rapid Commun., **1982**, 3, 585.
- [2] W. X. Cao, G. F. Lin, X. Y. Li and X. D. Feng, *Polymer Bulletin*, **1988**, 20, 117;
曹维孝、李秀艳、冯新德, 科学通报, **1986**, 31, 959.
- [3] Endo, M., Aida, K. and Inoue, S., *Macromolecules*, **1987**, 20, 2982.

STUDIES ON THE BLOCK COPOLYMERIZATION OF CAPROLACTONE-PROPYLENE OXIDE CATALYZED BY PORPHYRIN-DIETHYLALUMINIUM CHLORIDE

CAO Weixiao, JIANG Biwang and FENG Xinde
(Department of chemistry, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT

The polymerization of ϵ -caprolactone (CL) or propylene oxide (PO) with tetraphenylporphyrin (TPP)-diethylaluminium chloride (ϵt_2AlCl) as catalyst in toluene gives the polymer with narrow molecular weight distribution and is living polymerization in nature.

From the living polymerization of CL or PO the block copolymers of PCL-PPO or PPO-PCL were prepared, The \bar{M}_n and \bar{M}_w/\bar{M}_n of homo-or copolymers were determined by GPC and showed that the \bar{M}_n increased linearly with the increase of conversion and the value of \bar{M}_w/\bar{M}_n was 1.19—1.25, indicating the narrow distribution of the molecular weights. The ratio of CL/PO (mole/mole) in the block copolymers were estimated by GPC or NMR spectroscopy.

Key words Caprolactone, Living polymerization, Block copolymers