

· 研究论文 ·

烷基磷酸铝催化环氧乙烷与环状磷酸酯共聚合的研究

屈甜甜 孙涵阳 张春阳 郭方*

(大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 研究了烷基磷酸铝催化剂 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化环氧乙烷 (EO) 与环状磷酸酯 (包括 2-甲氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷 (EMP)、2-乙氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷 (EEP) 和 2-异丙氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷 (IPP)) 共聚合的性能, 通过共聚合动力学、核磁共振波谱 (NMR)、凝胶渗透色谱 (GPC) 和差示扫描量热仪 (DSC) 对所得共聚物的微观结构和热性能进行分析。结果表明, $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂在 60 °C 甲苯溶剂中催化不同比例的环状磷酸酯与 EO 共聚合 2 h 可以高收率地获得共聚单体含量可控的 EO-EMP、EO-EEP、EO-IPP 三种共聚物。GPC 分析表明共聚物均为高分子量 ($M_n=1.9\times 10^4\sim 4.1\times 10^4$)、窄分布 ($M_w/M_n=1.83\sim 2.10$) 的聚合物, 改变单体与 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 比例可以调控聚合物的分子量。环状磷酸酯磷原子上取代基团如甲基、乙基、异丙基不影响 EO 环状磷酸酯开环共聚合活性和单体转化率, 但影响共聚合动力学和共聚物序列结构, 其中 EO-EMP 共聚为无规共聚合, 而 EO-EEP 和 EO-IPP 共聚为梯度共聚合, 通过改变环状磷酸酯磷原子上的取代基团可以实现共聚物的序列结构调控。

关键词: 环状磷酸酯; 环氧乙烷; 共聚

Aluminum-catalyzed Copolymerization of Cyclic Phosphoesters with Ethylene Oxide

QU Tian-tian, SUN Han-yang, ZHANG Chun-yang, GUO Fang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The copolymerization of cyclic phosphoesters (including 2-methoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane (EMP), 2-ethoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane (EEP) and 2-isopropoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane (IPP)) with ethylene oxide (EO) by $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ has been examined. The microstructures, thermal properties and molecular weights of the obtained copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimeter (DSC) and copolymerization kinetics. The copolymerization of EO with EMP, EEP, IPP by $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ has also been successfully achieved at 60 °C in 2 h to afford EO-EMP, EO-EEP, EO-IPP copolymers with controllable compositions in high yield by changing the feed ratio. The GPC analysis of copolymers showed that the copolymers possessed high molecular weight ($M_n=1.9\times 10^4\sim 4.1\times 10^4$) and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n=1.83\sim 2.10$). The alkoxy substituent group on the phosphorus atom of cyclic phosphoesters did not affect the copolymerization activity of EO with EMP, EEP and IPP, but affected the kinetic behaviours of the copolymerization and the sequence structure of the obtained copolymers. The EO-EMP copolymerization is random copolymerization, while EO-EEP and EO-IPP copolymerization are gradient copolymerization.

Keywords: Cyclic phosphoesters; Ethylene oxide; Copolymerization

2023-04-10 收稿, 2023-05-03 录用, 2023-11-17 网络出版

* 通信联系人: 郭方, E-mail: guofang@dlut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.131

引用: 屈甜甜, 孙涵阳, 张春阳, 郭方. 烷基磷酸铝催化环氧乙烷与环状磷酸酯共聚合的研究. 高分子通报, 2024, 37(1), 73-79

Citation: Qu, T. T.; Sun, H. Y.; Zhang, C. Y.; Guo, F. Aluminum-catalyzed copolymerization of cyclic phosphoesters with ethylene oxide. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 73-79

聚磷酸酯是一类主链通过磷酸酯键连接的高分子材料, 具有优异的生物相容性、抗菌性及可降解性, 在生物医学领域具有广阔的应用前景。目前通过磷酸、磷酰二卤素(或磷酸二酯)与多元醇、酚、氨缩聚可制备磷酸酯和醚的交替共聚物, 而环状磷酸酯(如2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷)开环聚合是制备聚磷酸酯材料的主要方法。异丙醇铝($\text{Al}(\text{O}_i\text{Pr})_3$)催化2-甲氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷(EMP)开环聚合, 25 °C聚合76 h, 以98%的收率获得分子量高于 1×10^4 的开环聚合产物^[1]。而辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)催化2-乙氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷(EEP)均聚合, 40 °C下聚合1 h, 以79%收率获得分子量为7630的开环聚合产物^[2]。以具有端羟基的聚醚如mPEG、mPEG-聚丙交酯^[3]、mPEG-聚己内酯^[4]嵌段共聚物为引发剂, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂, 引发EEP^[5]或2-异丙氧基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环戊烷(IPP)^[6]开环聚合, 以80%的收率获得具有聚磷酸酯和聚醚的嵌段共聚物, 嵌段共聚物分子量可达 4×10^4 以上。相比金属有机催化剂 $\text{Al}(\text{O}_i\text{Pr})_3$ 和 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 有机碱催化剂如1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、双环胍和DBU/二氧化硫脲可在温和的条件下快速催化环状磷酸酯开环聚合^[7-11]。当DBU与TU共同作为催化剂, 0 °C下催化IPP聚合75 min, 以96%的收率获得分子量为 6×10^4 的开环聚合产物^[12]。以端羟基的聚醚如mPEG为引发剂, 以DBU/TU为催化剂, 0 °C下催化EMP开环聚合1 h, 获得分子量为5700聚磷酸酯和聚醚的嵌段共聚物^[13]。通过文献调研可知, 采用金属有机催化剂和有机碱催化剂实现了环状磷酸酯的开环聚合, 获得了磷酸酯-脂肪环酯无规共聚物和聚磷酸酯-聚醚嵌段共聚物。环状磷酸酯与环氧烷烃的无规共聚鲜见报道。

最近我们课题组报道了烷基磷酸铝催化剂*i*Bu₃Al/H₃PO₄/DBU实现了环氧乙烷与含卤素^[14]、咪喃^[15]、炔基^[16]、羟基^[17]等功能环氧单体的高效共聚合, 合成了组成和分子量精确可控的无规共

聚物。该催化体系不仅能高效催化环氧类单体开环聚合, 还可以催化环内酯开环聚合^[18]。本文采用该烷基磷酸铝催化剂, 催化EMP、EEP和IPP与环氧乙烷(EO)共聚合, 通过聚合动力学和聚合物结构分析, 揭示环状磷酸酯结构对共聚合活性和共聚物结构的影响规律, 实现环状磷酸酯与环氧乙烷的无规共聚合, 高效制备组成和结构可控的聚磷酸酯新材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

将市售纯度为99%的环氧乙烷、1 mol·L⁻¹的三异丁基铝的甲苯溶液转移至手套箱中并放到-30 °C冰箱中待用。磷酸晶体在氮气保护下配制成乙醚溶液。1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)加氢化钙(CaH_2)搅拌12 h后真空蒸馏并冷冻脱气三次后, 转移到手套箱中配制成甲苯溶液备用。EMP、EEP和IPP通过文献报道的方法合成^[19], 真空蒸馏并冷冻脱气三次后, 转移到手套箱中备用。溶剂乙醚、甲苯采用Mbraun SPS-800溶剂处理系统纯化后, 放入装有金属钠的试剂瓶中保存在手套箱中待用。

1.2 聚合反应操作

在手套箱中, 向加有转子的安瓿瓶中加入1 mL的*i*-Bu₃Al甲苯溶液, 浓度为1 mol·L⁻¹。将安瓿瓶从手套箱取出, 置于0 °C的冷水浴中保温, 在0 °C下逐滴向安瓿瓶中滴加1 mol·L⁻¹的磷酸乙醚溶液0.33 mL, 滴加完毕后继续在冷水浴中反应10 min后, 将0.5 mol·L⁻¹ DBU甲苯溶液(0.5 mL)注入安瓿瓶中, 60 °C下搅拌反应2 h, 得到*i*-Bu₃Al/H₃PO₄/DBU催化剂^[20]。

在手套箱内, 60 °C下将定量的2 mol·L⁻¹的环状磷酸酯与EO甲苯溶液加入安瓿瓶中搅拌, 将定量*i*-Bu₃Al/H₃PO₄/DBU催化剂注入安瓿瓶中。反应一定时间后, 在安瓿瓶中加入乙醚沉淀聚合物。将析出的聚合物于40 °C真空干燥箱烘至恒重。

EO-EMP共聚物中各结构单元的含量分别由下述公式计算:

$$n(\text{EO}) \text{ mol}\% = I_1/(I_1+I_2) \times 100\% \quad (1)$$

$$n(\text{EMP}) \text{ mol}\% = 1 - n(\text{EO}) \text{ mol}\% \quad (2)$$

I_1 、 I_2 分别为 EO-EMP 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 中化学位移 $\delta=3.58\sim 3.73$ 和 $\delta=4.21\sim 4.39$ 处核磁峰面积。

EO-EEP 共聚物中各结构单元的含量分别由下述公式计算:

$$n(\text{EO}) \text{ mol}\% = 3I_1/(3I_1+4I_2) \times 100\% \quad (3)$$

$$n(\text{EEP}) \text{ mol}\% = 1 - n(\text{EO}) \text{ mol}\% \quad (4)$$

I_1 、 I_2 分别为 EO-EEP 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 中化学位移为 $\delta=3.56\sim 3.69$ 和 $1.30\sim 1.41$ 处核磁峰面积。

EO-IPP 共聚物中各结构单元的含量分别由下述公式计算:

$$n(\text{EO}) \text{ mol}\% = I_1/(I_1+4I_2) \times 100\% \quad (5)$$

$$n(\text{IPP}) \text{ mol}\% = 1 - n(\text{EO}) \text{ mol}\% \quad (6)$$

I_1 、 I_2 分别为 EO-IPP 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 中化学位移为 $\delta=3.60\sim 3.67$ 和 $\delta=4.58\sim 4.74$ 处核磁峰面积。

1.3 聚合产物表征

共聚物 NMR 由 Bruker 400MHz 核磁共振仪测定, 以 CDCl_3 为溶剂, 室温下测试。聚合物的热性能由 TA 公司 TA-Q20 型示差扫描量热仪 (DSC) 测定, 温度测量范围为 $-70\sim 85$ $^\circ\text{C}$, 升降温速率为 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。数均分子量 (M_n) 及分子量分布 (M_w/M_n) 由 Agilent 1260 Infinity II 测定, 测试温度为 80 $^\circ\text{C}$, 洗脱液为 *N*-甲基吡咯烷酮, 流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 聚苯乙烯为标准样。

1.4 聚合动力学实验操作

在手套箱内, 将 2 mmol EMP (或 EEP) 与 1 mL EO 的甲苯溶液 (溶液浓度为 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 加入安瓿瓶中搅拌均匀, 再将含 0.1 mmol *i*- Bu_3Al 的 *i*- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂注入安瓿瓶中在 60 $^\circ\text{C}$ 下反应。分别在聚合 10 min 以及 1 、 1.5 、 2 、 3 h 时, 加入乙醚沉淀聚合物。将析出的聚合物于 40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱烘至恒重称量收率。共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 由 Bruker 400MHz 核磁共振仪测定, 计算不同聚合时间下的单体转化率。

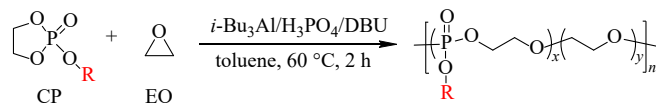
2 结果与讨论

2.1 环氧乙烷和环状磷酸酯的共聚合

i- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化环氧乙烷与环状磷酸酯共聚合的结果见表 1。首先 *i*- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 在 25 $^\circ\text{C}$ 下催化 EO 聚合 30 min, 以 100%

收率获得高分子量 ($M_n=4.1\times 10^4$)、窄分布 ($M_w/M_n=1.37$) 的聚环氧乙烷 (表 1, Run 1)。DSC 分析表明获得的聚环氧乙烷具有一个 -53 $^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 (T_g) 和 71 $^\circ\text{C}$ 的熔点 (T_m), 熔融焓为 146.2 J/g, 为结晶性聚合物。相同条件下, *i*- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化 EMP 聚合 2 h, 聚合物收率仅 60% (表 1, Run 2)。将聚合温度升高到 60 $^\circ\text{C}$ 聚合 2 h (表 1, Run 3), 以 87% 收率获得了数均分子量 (M_n) 为 9.2×10^3 、分子量分布 (PDI) 为 2.02 的聚合产物 (图 1)。聚合产物 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明 EMP 聚合过程未发生副反应, 产物为开环聚合产物 (图 2a)。DSC 分析表明 EMP 开环聚合产物为非晶聚合物, 具有一个 -46 $^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 (T_g) (图 3a)。

i- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化 EO 和 EMP 均聚合显示了优异的催化性能, 因此将其用于催化 EO 和 EMP 共聚合。 60 $^\circ\text{C}$ 下不同比例的 EO 和 EMP 共聚合 2 h, 获得了不同组成的 EO-EMP 共聚物。由 *i*- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂获得 EO 均聚物不溶于氯仿, 获得的 EMP 均聚物不溶于正己烷, 而获得 EO-EMP 共聚物完全溶于正己烷和氯仿, 说明 EO-EMP 共聚物中不含有 EMP 均聚物和 EO 均聚物, 为纯净的共聚物。选用氯仿作为氘代试剂, EO-EMP 共聚物 ^1H -、 ^{13}C -NMR 如图 2(a) 和 2(b) 所示。EO-EMP 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 中 $\delta=4.26\sim 4.39$ 的信号峰为 EMP 结构单元亚甲基氢信号峰, $\delta=3.76\sim 3.87$ 处为 EMP 结构单元甲基氢信号峰, $\delta=3.58\sim 3.73$ 处为 EO 结构单元亚甲基氢信号峰。 ^{13}C -NMR 分析也表明共聚物具有 EMP 和 EO 结构单元。共聚物的组成可由 $^1\text{H-NMR}$ 计算, 当 EMP 与 EO 摩尔比例从 $3/1$ 到 $1/6$ 调控时, 获得 EO-EMP 共聚物中 EMP 的插入率从 76 mol% 到 15 mol% 变化, 共聚物含量与单体加料比例变化趋势一致 (表 1, Runs 4~7)。由获得的共聚物计算单体转化率发现, 不同加料量的共聚合中, EMP 与 EO 两单体的转化率均达到 70% 以上。当 EO 和 EMP 用量与 *i*- Bu_3Al 摩尔比从 40 增加到 80 时, 室温共聚合 2 h, 共聚物收率仍达 89% (表 1, Run 8), 获得 EO-EMP 共聚物的 M_n 由 2.2×10^4 增加到 4.1×10^4 , 分子量分布保持单峰窄分布 (图 1), 共聚物的分子量可以通过控制单体与催化剂的比例进行调控。*i*- $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂在 60 $^\circ\text{C}$ 下实现了 EO 和 EMP 的高效共聚合, 接着考察了其催化 EO 和 EEP 及 IPP 共聚合的性能, 进一步研究环状磷酸酯取代基团聚

表1 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化环状磷酸酯(CP)与环氧乙烷(EO)共聚合Table 1 Copolymerization of cyclic phosphates (CP) with ethylene oxide (EO) by $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ ^a

Run	R	CP (mmol)	EO (mmol)	Yield (%)	Conversion (%)		Composition ^b (mol%)		T_g^c (°C)	T_m^c (°C)	ΔH^c (J/g)
					CP	EO	CP	EO			
1 ^d	—	0	4	100	—	100	—	100	-53	71	146.2
2 ^d		4	0	60	60	—	100	—	-46	—	—
3		4	0	87	87	—	100	—	-46	—	—
4		3	1	77	77	73	76	24	-44	—	—
5	Me	2	2	84	83	86	49	51	-40	—	—
6		1.3	2.7	76	74	79	31	69	-40	53	1.9
7		0.6	3.4	73	73	73	15	85	-42	60	20.8
8		4	4	89	88	91	49	51	-41	—	—
9		4	0	90	90	—	100	—	-55	—	—
10		2	2	87	90	77	54	46	-58	54	4.1
11		1.6	2.4	89	92	82	43	57	-55	53	5.5
12	Et	0.8	3.2	88	91	85	21	79	-56	55	26.8
13		0.4	3.6	90	90	90	10	90	—	57	65.6
14		4	4	88	91	75	55	45	-57	55	8.8
15		4	0	90	90	—	100	—	-45	—	—
16		3	1	81	82	69	78	22	-48	55	2.1
17		2	2	85	88	75	54	46	-42	60	9.2
18	<i>i</i> Pr	1.4	2.6	88	91	81	38	62	-40	61	23.1
19		0.4	3.6	87	87	87	10	90	—	63	60.0
20		4	4	84	87	71	55	45	-44	57	0.7

^a Polymerization condition: $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ molar ratio, 1/0.33/0.25; $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, 0.1 mmol; monomer concentration, 2 mol·L⁻¹; solvent, toluene; 60 °C; 2 h; ^b Determined by ¹H-NMR; ^c Determined by DSC; ^d 25 °C.

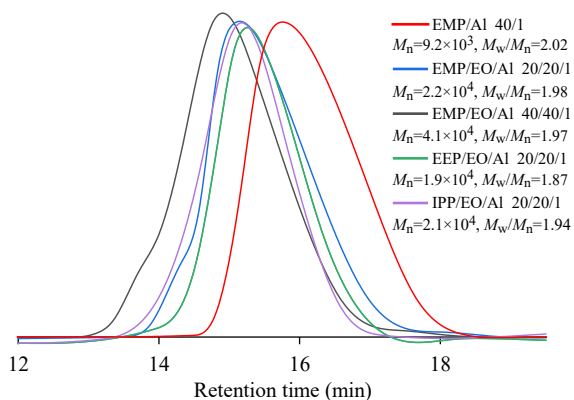


图1 EO-EEMP、EO-EEP和EO-IPP共聚物的GPC曲线

Figure 1 GPC curves of EO-EEMP, EO-EEP and EO-IPP copolymers

合的影响。 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 在60 °C下催化EEP和IPP均聚合2 h,均以90%收率获得了 M_n 为 9.0×10^3 、窄分布($M_w/M_n=1.86$)的纯净开环聚合物(表1, Run 9和Run 15)。EEP和IPP均聚物分别具有一个-55和-45 °C的 T_g (图3b和3c)。相

同聚合条件下, $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化EEP和IPP与EO共聚合也获得了EO-EEP和EO-IPP共聚物。EO-EEP和EO-IPP共聚物的溶解性与EO-EEMP共聚物相同,EO-EEP和EO-IPP共聚物也是不含有均聚物的纯净共聚物,其¹H-、¹³C-NMR谱图如图2(c)和2(d)所示。核磁结果分析表明共聚物具有EO和EEP或IPP结构单元。当EEP与EO摩尔比例从1/1到1/9调控时,获得的EO-EEP共聚物中EEP插入率从54 mol%到10 mol%变化(表1, Runs 10~13)。当IPP与EO摩尔比例从3/1到1/9调控时,获得的EO-IPP共聚物中IPP插入率从78 mol%到10 mol%变化(表1, Runs 16~19)。通过调控共聚单体投料比同样可以获得含量可控的共聚物。当EO和EEP、IPP用量与 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 摩尔比从40增加到80时,室温共聚合2 h,共聚物收率在84%以上(表1, Run 14和Run 20),获得EO-EEP、EO-IPP共聚物的 M_n 均由 2×10^4 左右增

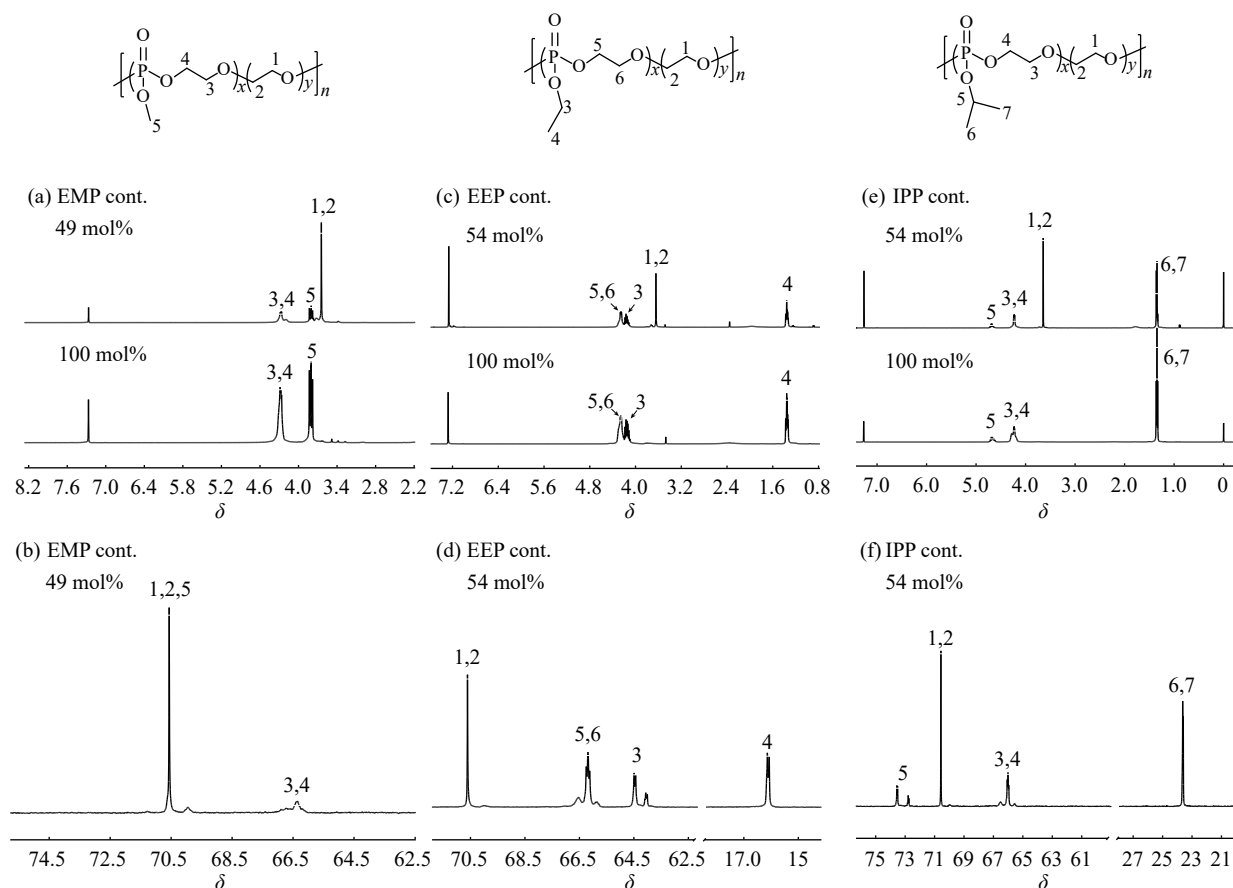


图2 EO-EMP (a, b), EO-EEP (c, d)和EO-IPP (e, f)共聚物的核磁共振氢谱 (a, c, e) 和碳谱 (b, d, f)

Figure 2 ^1H - (a, c, e) and ^{13}C -NMR (b, d, f) spectra of EO-EMP (a, b), EO-EEP (c, d) and EO-IPP (e, f) copolymers

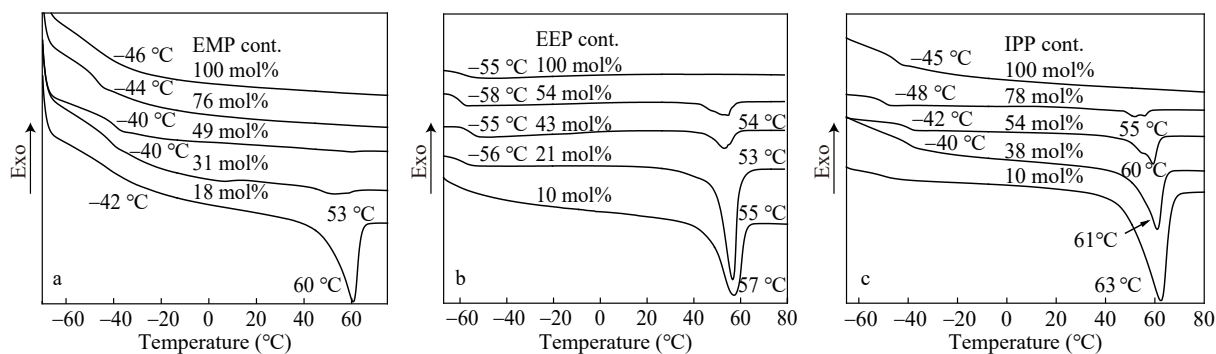


图3 EO-EMP (a), EO-EEP (b)和EO-IPP(c)共聚物的DSC 曲线

Figure 3 DSC curves of EO-EMP (a), EO-EEP (b) and EO-IPP (c) copolymers

加到达 4×10^4 左右,分子量保持单峰窄分布($M_w/M_n=1.83$)(图1)。计算EEP、IPP与EO单体的转化率发现,不同加料量时EEP、IPP的转化率均接近90%,EO的转化率也高于69%。 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂也可以高效催化EO和EEP及IPP共聚合,获得组成可控、高分子量的EO-EMP、EO-EEP、EO-IPP三种共聚物。磷原子上取代基团没有对聚合活性和单体转化率产生影响。

2.2 环氧烷烃/己内酯共聚合动力学研究

EO-EMP、EO-EEP和EO-IPP共聚物的DSC谱图如图3所示。不同组成的EO-EMP共聚物在 $-40 \sim -46^\circ\text{C}$ 范围具有一个 T_g ,与EO和EMP的均聚物的 T_g 相当;当EO含量大于69 mol%时,EO-EMP共聚物在 $53 \sim 60^\circ\text{C}$ 范围内具有 T_m ,熔融焓(ΔH)随EMP含量增加而减小,该 T_m 源自共聚物中聚环氧乙烷长嵌段;当EO含量小于51 mol%时,

共聚物不再具有 T_m , EO-EMP 共聚物中聚环氧乙烷长嵌段消失。与 EO-EMP 共聚物不同,不同组成的 EO-EEP 和 EO-IPP 共聚物在 53~63 °C 范围内均具有一个源自聚环氧乙烷长嵌段的 T_m , 熔融焓随 EO 含量的减小而减小。DSC 分析表明 EO-EMP、EO-EEP、EO-IPP 三种共聚物的序列结构不同。

为进一步掌握 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化 EO 与 EMP、EEP、IPP 共聚合过程及形成共聚物的序列结构,测试不同聚合时间 EO 与 EMP 及 EEP 的单体转化率如图 4 和 5 所示。由图 4 可知,EO 与 EMP 共聚合反应速率呈现先快后慢的特征,整个聚合过程中 EO 与 EMP 同时转化,转化率基本相当。EO 与 EMP 共聚合动力学及 EO-EMP 共聚物的 DSC 研究表明,EO 与 EMP 共聚合为无规共聚合。由图 5 可知 EO 与 EEP 共聚合反应速率也呈现先快后慢的特征,聚合初期 EEP 迅速聚合,共聚合 10 min 时 EEP 转化率即达 79%, 而 EO 转化率仅有 7%; 聚合后期 EEP 大量转化后,EO 才开始

大量转化。EO 与 EEP 共聚合动力学及 EO-EEP 共聚物的 DSC 结果表明 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化 EO 与 EEP 共聚合为 EEP 先转化而 EO 后转化的梯度共聚合,获得的 EO-EEP 共聚物为梯度共聚物。将上述梯度共聚物完全溶于正己烷和氯仿,不存在 EEP 均聚物及含有少量 EO 的 EO-EEP 共聚物,说明前期以 EEP 聚合为主的共聚合并未发生链转移副反应,具有准活性聚合特征。后期以 EO 聚合为主的共聚合,由于 EO 的聚合始终受到共聚单体 EMP 和 EEP 的影响,其不能快速完全转化。虽然环状磷酸酯磷原子上取代基团没有对 EO 与 EMP、EEP、IPP 共聚合活性和效率产生影响,但却影响了共聚物的序列结构。 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化 EO 与不同环状磷酸酯共聚合,通过控制环状磷酸酯磷原子上的取代基团,可以实现其与 EO 共聚物的序列结构调控。

3 结论

$i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{DBU}$ 催化剂实现了 EO 与 EMP、EEP、IPP 的高效共聚合,获得了三种高分子量、窄分布的共聚物。环状磷酸酯磷原子上的取代基团不影响共聚合活性,但影响共聚合动力学和共聚物的序列结构。其中 EO-EMP 共聚合为无规共聚合,而 EO-EEP 和 EO-IPP 共聚合为梯度共聚合,通过控制环状磷酸酯磷原子上的取代基团可以实现其与 EO 共聚物的序列结构调控。本文对可降解聚磷酸酯新材料的研发具有重要的理论和应用价值。

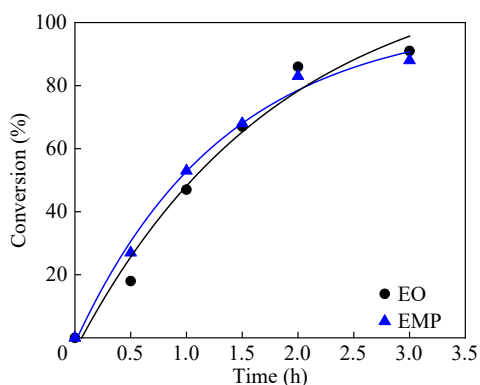


图 4 EO 与 EMP 共聚合时转化率与时间曲线

Figure 4 Monomer conversions versus time in the copolymerization of EO with EMP

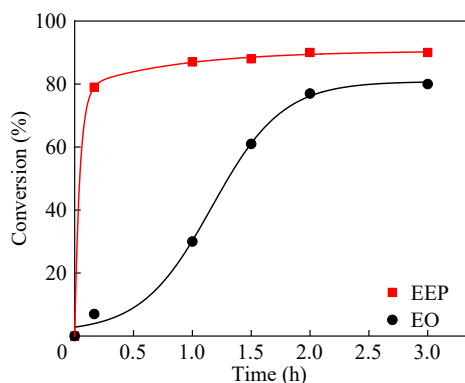


图 5 EO 与 EEP 共聚合时转化率与时间曲线

Figure 5 Monomer conversions versus time in the copolymerization of EO with EEP

参考文献

- Penczek, S.; Libiszowski, J. Polymerization of 2-methoxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane. kinetics and polymer microstructure. *Makromol. Chem.*, **1988**, 189(8), 1765–1785.
- Bian, J.; Zhang, M. Z.; He, J. L.; Ni, P. H. Preparation and self-assembly of double hydrophilic poly-(ethylene phosphate)-block-poly[2-(succinyloxy) ethyl methacrylate] diblock copolymers for drug delivery. *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73(3), 579–587.
- Wu, Q. H.; Wang, C. A.; Zhang, D.; Song, X. M.; Verpoort, F.; Zhang, G. L. Synthesis and micellization of amphiphilic biodegradable methoxypolyethylene glycol/poly(D,L-lactide)/polyphosphate block copolymer. *React. Funct. Polym.*, **2011**, 71(9), 980–984.
- Yuan, Y. Y.; Wang, J. Temperature-induced mor-

- phological change of ABC 3-miktoarm star terpolymer assemblies in aqueous solution. *Colloids Surf. B*, **2011**, 85(1), 81–85.
- 5 Wu, J.; Liu, X. Q.; Wang, Y. C.; Wang, J. Template-free synthesis of biodegradable nanogels with tunable sizes as potential carriers for drug delivery. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19(42), 7856–7863.
- 6 Wang, Y. C.; Tang, L. Y.; Li, Y.; Wang, J. Thermoresponsive block copolymers of poly(ethylene glycol) and polyphosphoester: thermo-induced self-assembly, biocompatibility, and hydrolytic degradation. *Biomacromolecules*, **2009**, 10(1), 66–73.
- 7 Zhang, S. Y.; Zou, J.; Zhang, F. W.; Elsbahy, M.; Felder, S. E.; Zhu, J. H.; Pochan, D. J.; Wooley, K. L. Rapid and versatile construction of diverse and functional nanostructures derived from a polyphosphoester-based biomimetic block copolymer system. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(44), 18467–18474.
- 8 Müller, L. K.; Steinbach, T.; Wurm, F. R. Multifunctional poly(phosphoester)s with two orthogonal protective groups. *RSC Adv.*, **2015**, 5(53), 42881–42888.
- 9 Iwasaki, Y.; Yamaguchi, E. Synthesis of well-defined thermoresponsive polyphosphoester macroinitiators using organocatalysts. *Macromolecules*, **2010**, 43(6), 2664–2666.
- 10 Zhang, S. Y.; Li, A.; Zou, J.; Lin, L. Y.; Wooley, K. L. Facile synthesis of clickable, water-soluble, and degradable polyphosphoesters. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(2), 328–333.
- 11 Zhai, X.; Huang, W.; Liu, J. Y.; Pang, Y.; Zhu, X. Y.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y. Micelles from amphiphilic block copolyphosphates for drug delivery. *Macromol. Biosci.*, **2011**, 11(11), 1603–1610.
- 12 Clément, B.; Grignard, B.; Koole, L.; Jérôme, C.; Lecomte, P. Metal-free strategies for the synthesis of functional and well-defined polyphosphoesters. *Macromolecules*, **2012**, 45(11), 4476–4486.
- 13 Tee, H. T.; Zipp, R.; Koynov, K.; Tremel, W.; Wurm, F. R. Poly(methyl ethylene phosphate) hydrogels: degradable and cell-repellent alternatives to PEG-hydrogels. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 141, 110075.
- 14 Guo, F.; Deng, M.; Li, F.; Chen, S. L. Aluminum-catalyzed statistical copolymerization of mono-, tri- and penta-fluorophenyl glycidyl ether with ethylene oxide and epichlorohydrin. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(38), 5477–5484.
- 15 Deng, M.; Guo, F.; Li, Y.; Hou, Z. M. Synthesis of alkynyl-functionalized linear and star polyethers by aluminium-catalyzed copolymerization of glycidyl 3-butynyl ether with epichlorohydrin and ethylene oxide. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(9), 1110–1118.
- 16 Deng, M.; Guo, F.; Liao, D. H.; Hou, Z. M.; Li, Y. Aluminium-catalyzed terpolymerization of furfuryl glycidyl ether with epichlorohydrin and ethylene oxide: Synthesis of thermoreversible polyepichlorohydrin elastomers with furan/maleimide covalent crosslinks. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(1), 98–107.
- 17 李璠, 陈首龙, 董显文, 郭方. 羟基功能化聚环氧乙烷的可控合成. *高分子学报*, **2022**, 53(5), 482–487.
- 18 陈首龙. 烷基磷酸铝催化内酯与环氧烷烃共聚合的研究. 大连: 大连理工大学, **2022**.
- 19 Wu, Q. H.; Zhou, D.; Kang, R. Y.; Tang, X. P.; Yang, Q.; Song, X. M.; Zhang, G. L. Synthesis and self-assembly of thermoresponsive amphiphilic biodegradable polypeptide/poly(ethyl ethylene phosphate) block copolymers. *Chem. Asian J.*, **2014**, 9(10), 2850–2858.
- 20 邓明. 环氧烷烃开环共聚合制备功能化聚醚的研究. 大连: 大连理工大学, **2020**.