http://pmse.scu.edu.cn

双端呋喃官能化聚异戊二烯的合成及表征

韩春影，赵忠夫，刘宫涵晗 蒙罗丽，宋雨骏，张春庆
（大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024）

摘要：采用阴离子聚合方法，以双锂引发剂引发异戊二烯聚合并以2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃(FGE)为封端剂制备双末端含呋喃基团的聚异戊二烯。利用核磁共振和红外光谱对呋喃官能化聚异戊二烯的封端效率进行检测；利用凝胶渗透色谱、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱和差示扫描量热仪对其相对分子质量及分布和热性能进行分析。结果表明，官能化封端效率大于95%；聚异戊二烯的分子量分布指数(PDI)为1.07(<1.1)，符合活性阴离子聚合窄分布的特点；由于聚异戊二烯的1,4-结构含量较低且链端存在的呋喃环使得内旋转位阻增大，双端呋喃官能化聚异戊二烯的玻璃化转变温度比未封端的略有升高。这种高效呋喃封端方法为构建理想动态交联网络的橡胶材料提供了新的途径。

关键词：活性阴离子聚合；双锂引发剂；末端官能化
中图分类号：TQ333.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)08-0009-08

现代工业的发展离不开高性能的高分子材料，然而传统的高分子材料一旦到达使用寿命或者遭到损坏就只能被废弃，这对资源和环境是一种破坏。受到生物体伤口能够自愈合的启发，动态键在自修复领域的应用愈加广泛[1,2]，其在温度、光、化学作用等刺激下[3]，材料能够在分子水平上进行重组和解离。与外援型自修复相比，动态键在材料中依据本体结构进行设计，无需添加其他助剂就能够使材料具有修复能力，其研究具有重要的意义。

动态键可分为动态共价键和非共价键，目前已有文献报道将动态共价键引入到高分子材料内部[4]，并展望了其潜在的未来方向[5]。Chao等[6]制备了由亚胺交联组成的动态共价聚合物网络，探究了该聚合物网络的延展性是由动态亚胺键交换的相对速率所决定，并且由于亚胺键形成的可逆性，聚合物网络还可以在水中降解，增强了其环保性能。Capelot等[7]利用酯交换反应，使环氧酸和环氧酸酐热固性网络在较低温度下具有典型的环氧热固性，较高温度下酯交换速率加快，具有较强的愈合能力。动态共价键不仅仅只局限于二硫键[8]、亚胺键和酯交换反应，还包括酰腙键[9,10]、Diels-Alder反应等，其中，Diels-Alder反应由于无需催化剂和热可逆等优点而备受青睐。

在Diels-Alder反应中，呋喃和双马来酰亚胺是经典的[4+2]环加成反应[11]。文献[12,13]报道的有关呋喃和双马来酰亚胺的反应，多是将含呋喃团的化合物接到主链上，形成呋喃嵌段结构或主链上包含多个呋喃侧基的接枝结构。如Polgar等[14]首先用糠醛胺对酸酐部分进行改性，以将呋喃基团接枝到橡胶主链上，然后通过Diels-Alder偶联反应将呋喃侧基与双马来酰亚胺交联。而本文旨在聚合物链端引入呋喃官能化基团，再与双马来酰亚胺进行反应。端基的呋喃基团与双马来酰亚胺的Diels-Alder反应可以构建理想的交联网络，理论上不存在自由末端，能有效消除橡胶中自由末端产生的滞后性。但在阴离子聚合中，对于末端改性技术多是在其端基引入羟基[15]、羧基[16]、硅氧烷[17]等官能化基团，这类基团不具有动态可逆特性，无法继续生成动态交联网络结构，赋予材料可重复加工性。目前，有关通过阴离子聚合方法使环氧乙烷开环聚合的文献多有报道[18,19]，若能利用环氧乙烷做反应位点，将含呋喃基团的分子引入聚合物链中，是一种可行方法，而2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃(FGE)作为一种既含有环氧乙烷又含有呋喃基团的双官能团试

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0168
收稿日期：2022-10-25
通讯联系人：张春庆，主要从事活性阴离子聚合基础理论及功能化热塑性弹性体的合成等方向的研究，E-mail: zhangchq@dlut.edu.cn

剂，能满足上述要求。赵凯锋等[20]利用2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃与聚醚胺D2000的反应合成了端呋喃基树脂FGE-D2000；邓明[21]通过系列催化体系对FGE进行开环聚合，并与ECH，EO共聚，制备了组成和相对分子质量可调的FGE-ECH-EO三元无规共聚物。因此，本文采用活性阴离子聚合方法以双锂引发剂引发异戊二烯聚合，利用2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃进行末端官能化反应，在聚异戊二烯分子链双端引入呋喃官能团，这为下一步与双马来酰亚胺之间进行Diels-Alder反应打下重要基础，同时末端官能化改性技术也是提高材料综合性能的有效手段。

1 实验部分

1.1 原材料

环己烷：分析纯，天津市富宇精细化工公司，加入5A分子筛置于密闭容器中浸泡30 d以上使用；异戊二烯：聚合级，中国石化燕山石化公司，用质量分数10%的氢氧化钠溶液洗涤除去阻聚剂后，经常压蒸馏提纯后冷藏备用；2,6-二甲基吡啶：99%，Thermo Fisher Scientific-CN，5A分子筛浸泡7 d以上使用；2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃（FGE）：97%，毕得医药，经减压蒸馏提纯后冷藏备用；N,N,N’N’-四甲基乙二胺（TMEDA）：分析纯，天津市大茂化学试剂厂，5A分子筛浸泡7 d以上使用；正丁基锂：1.6M，上海阿拉丁生化科技有限公司；3-溴呋喃（97%）、呋喃甲酰氯（97%）、2-乙酰基呋喃（99%）、糠醛（分析纯）：上海麦克林生化科技有限公司，5A分子筛浸泡7 d以上使用；无水乙醇：工业级，天津市富宇精细化工公司。

1.2 端基呋喃官能化聚异戊二烯的制备

将100 mL两口聚合瓶接入抽排系统，经过3次以上充氩气-抽真空-高温烘烤操作后，在氩气氛围下静置冷却到室温。而后依次导入溶剂环己烷、单体异戊二烯，在50 ℃恒温预热10 min，用注射器加入少量正丁基锂破杂，其后快速加入计算量的正丁基锂或双锂引发剂引发聚合。聚合20 min后以封端剂和正丁基锂摩尔比5:1的剂量导入FGE，而双锂封端剂的用量较单锂封端剂的用量提高1倍，之后再进行封端反应2 h，用300 mL乙醇沉淀洗涤样品3次，50 ℃真空干燥至恒量。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振波谱（NMR）分析：^{1}H-NMR采用德国Bruker公司生产的AdvanceII 400M型核磁共振仪测定，化学位移的内标物为四甲基硅烷，溶剂为氘代氯仿；^{13}C-NMR采用德国Bruker公司生产的AdvanceII 500M型核磁共振仪测定，化学位移的内标物为四甲基硅烷，溶剂为氘代氯仿，扫描400圈。

1.3.2 凝胶渗透色谱仪（GPC）分析：采用上海辉世仪器设备有限公司生产的GPC-100型凝胶渗透色谱仪测定产品的相对分子质量及其分布。以四氢呋喃为流动相，苯乙烯为标样，流速为1.0 mL /min，测试温度为25 ℃，样品浓度为4~5 mg/mL，检测器为示差检测器。

1.3.3 红外光谱（FT-IR）分析：采用美国Thermo Nicolet科技公司生产的IS50型红外分析仪测试聚合物中官能团。测试波长范围10~4000 cm^{-1}，采用衰减全反射法对精制的样品直接进行分析。

1.3.4 差示扫描量热（DSC）分析：采用美国TA公司生产的Q20型DSC，取5~10 mg样品置于铝制坩埚内，放入仪器盘待测。测试温度范围为－70~180 ℃，升温速率为20 ℃/min，测试过程均在氮气氛围下进行。

1.3.5 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪（MALDI-TOF MS）分析：采用美国Waters公司MALDI micro MX型号基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪进行表征。离子源为MALDI，质量分析器为TOF。低分子量测试条件为分辨率线性模式1000FWHM，以反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二氰（DCTB）和三氟乙酸钠做测试基质。

2 结果与讨论

以正丁基锂引发异戊二烯聚合并进行末端呋喃官能化，为防止由于聚合时间反应过长而引起活性种失活，能够在单体聚合结束时立即加入封端剂，因此对异戊二烯的聚合动力学进行探究。以5种含呋喃基团的化学试剂作为官能化封端剂并进行活性聚异戊二烯的封端反应，以选择出最优的封端剂，并应用于双端呋喃官能化聚异戊二烯的制备。利用GPC，NMR，DSC等对制备出的双端呋喃官能化聚异戊二烯进行相对分子质量及分布、封端效率和热性能的表征。

2.1 异戊二烯的聚合动力学探究

为减少由于反应时间过长而可能使部分活性种失活的几率，对异戊二烯的聚合动力学进行考察，探索其聚合反应动力学，以便于在异戊二烯全部聚合结束后立即加入封端剂，进行末端呋喃官能化反应。在两口聚合瓶中导入25 g环己烷溶剂及2 g的异戊二烯，经50 ℃水浴预热后，打入少量的正丁基锂破杂，当溶液从无色转为微黄时，立即打入0.5 mL的正丁基锂（1.6M）引发异戊二烯聚合。之后每间隔5 min从聚

合瓶中取样，利用凝胶渗透色谱仪对精制干燥后的样品进行测试，得到Tab.1的结果。

Tab. 1 Molecular weight and its distribution of polyisoprene at different polymerization time

t/min	M_n	M_w	PDI
5	1980	2220	1.12
10	2370	2600	1.10
15	2450	2680	1.09
20	2510	2750	1.09
25	2520	2740	1.08

note: designed value $M_n = \frac{2}{1.6 \times 0.5 \times 10^{-3}} = 2500$

在活性阴离子聚合中，转化率与单体的相对分子质量呈线性关系，因此通过GPC监测相对分子质量的变化可以确定单体转化完全的时间。从Tab.1数据可知，相对分子质量在20 min后达到设计值2500且不再增长，说明此时聚合体系内异戊二烯已经反应完全，封端剂应在异戊二烯聚合20 min后加入。

2.2 单端呋喃官能化聚异戊二烯的合成及表征

2.2.1 单端呋喃官能化聚异戊二烯的合成：根据2.1节中异戊二烯聚合动力学的实验条件及结论，在正丁基锂引发异戊二烯聚合后，采用1.2节中实验方法对市售的5种含呋喃基团的试剂进行考察。当封端剂和正丁基锂的摩尔比为5:1时，对聚异戊二烯进行呋喃官能化封端，其合成路线如Fig.1所示。

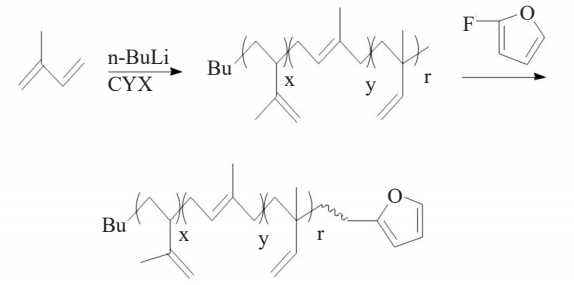
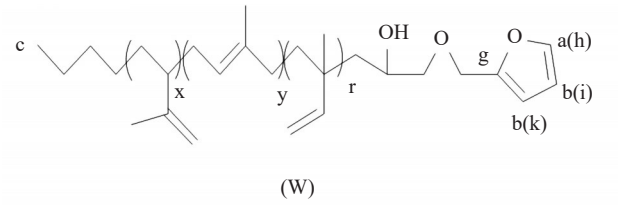


Fig. 1 Scheme of single-ended furan functionalized polyisoprene

2.2.2 NMR表征及分析：首先对单端呋喃官能化后的聚异戊二烯精制并进行^{1}H-NMR和^{13}C-NMR分析，其中FGE封端的聚异戊二烯的NMR谱图如Fig.2所示。从聚异戊二烯的^{1}H-NMR（Fig.2(m)）中可看出，化学位移在δ7.45（峰a）和δ6.3~6.4（峰b）归属于封端剂上呋喃环的氢质子特征峰，δ0.86~0.93（峰c）归属于引发剂正丁基锂中丁基上甲基的氢质子特征峰，δ5.75（峰d）归属于聚异戊二烯的1,2-结构，δ4.8~5.2（峰e）归属于聚异戊二烯的1,4-结构和1,2-结构，δ4.55~4.80（峰f）归属于聚异戊二烯的3,4-结构。在^{13}C-NMR(Fig.2(n))中，δ152（峰g）、δ143（峰h）、δ111(峰i)及δ109(峰k)处的峰为呋喃环中的4个碳原子的特征峰。

由于呋喃环上的季碳原子没有氢质子，在^{1}H-NMR上无峰出现，而^{13}C-NMR(Fig.2(n))中，δ152（峰g）



(W)

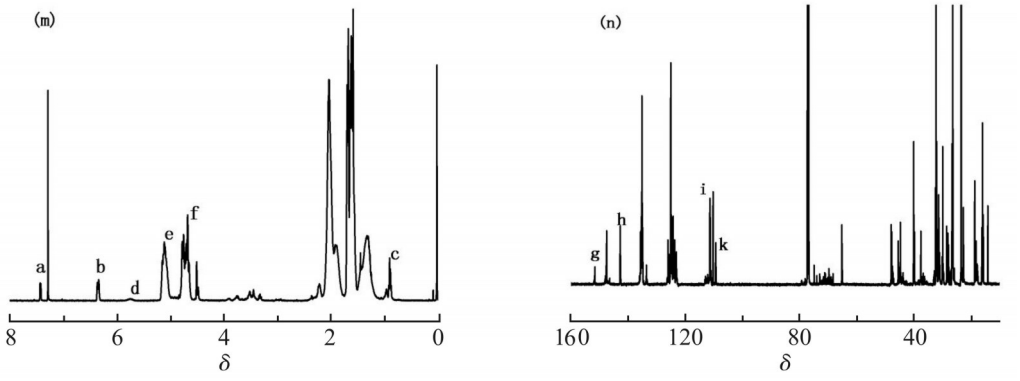


Fig. 2 NMR spectra of single-ended furan functionalized polyisoprene
(w): structural formula of single-ended furan-functionalized polyisoprene; (m): ^{1}H-NMR; (n): ^{13}C-NMR

处为呋喃环上季碳出峰位置。因此，通过碳谱与氢谱的相互佐证，表明呋喃基团成功引入到分子链末端，实现了聚异戊二烯的末端官能化。

根据阴离子聚合特征，每条分子链都由正丁基锂引发，在链的引发端都含有1个引发剂正丁基上的甲基，而末端为引入的呋喃基团。在核磁共振氢谱中，色谱峰面积与氢质子的个数成正比，由于引发剂上甲基特征峰不受其他峰干扰，因此通过呋喃环中氢质子特征峰的面积与引发剂甲基上的氢质子特征峰面积之比，可以计算出呋喃官能化封端的效率，如式(1)所示

$$T_e = (A_a + A_b)/A_c \quad (1)$$

式中：T_e——封端效率，%；A_a，A_b，A_c——Fig.2(m)中化学位移在a，b，c处峰所对应的积分面积。

通过对5种封端剂对聚异戊二烯封端后产品的^{1}H-NMR谱图进行积分并采用式(1)进行计算，5种封端剂的封端效率如Tab.2所示。

3-溴呋喃和呋喃甲酰氯做官能化封端剂时，核磁氢谱图上未出现呋喃特征峰，表明未能进行封端反应，可能原因是试剂所含杂质多，而阴离子聚合条件苛刻，导致活性种失活。2-乙酰基呋喃和糠醛为封端剂时，其封端效率低于70%，将导致后续Diels-Alder反应效率更低。FGE为呋喃官能化封端剂时，其封端效率为95%，封端反应程度较为理想，因此本文采取FGE作为后续封端反应的呋喃官能化试剂。

2.2.3 FT-IR表征及分析：红外光谱是检验官能团的有效测试方法，对精制后的Sample 5及未封端的Sample 5前体(表示为Sample 5-PI)进行了FT-IR分析，红外光谱如Fig.3所示。其中，1220 cm^{-1}和1085 cm^{-1}对应的是封端剂FGE上醚键的特征吸收峰，730 cm^{-1}处对应的是呋喃环单取代的特征峰，1150 cm^{-1}吸收峰是呋喃环上的C—O—C特征峰，1015 cm^{-1}是呋喃环呼吸振动吸收峰，915 cm^{-1}，887 cm^{-1}和840 cm^{-1}吸收峰分别是聚异戊二烯的1,2-，3,4-和1,4-结构特征峰。

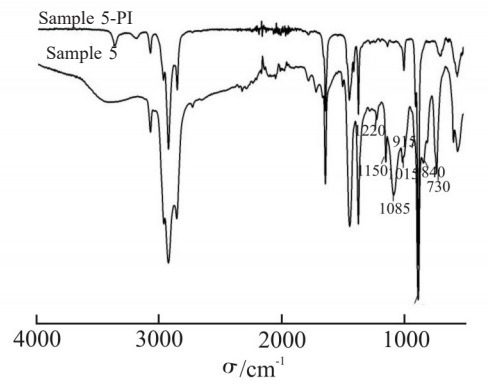
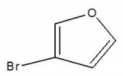
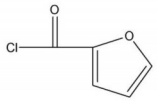
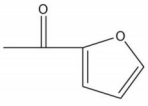
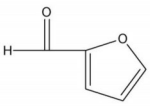
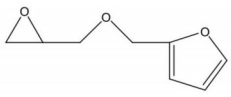


Fig. 3 FT- IR spectra of single- ended furan functionalized polyisoprene

以上NMR和FT-IR的测试结果相互证明了聚异戊二烯的分子链末端成功地引入了呋喃基团，且通过阴离子聚合方法得到的官能化封端效率较高，符合预期设计结果。

Tab. 2 Sealing efficiency of five furan group-containing reagents

Sample	Name of reagent	Structure	Efficiency of sealing end/%
Sample 1	3-Bromofuran		0
Sample 2	2-Furoyl chloride		0
Sample 3	2-Acetylfuran		70
Sample 4	2-Furaldehyde		60
Sample 5	FGE		95

2.3　双端呋喃官能化聚异戊二烯的合成及表征

2.3.1　双端呋喃官能化聚异戊二烯的合成：文献[22]报道的双锂引发剂的制备是以环己烷为溶剂，TMEDA为调节剂，仲丁基锂（sec-BuLi）与二甲基吡啶进行氢锂交换的反应。本文参考该文献采用1.2节的操作方法，将两口聚合瓶抽排至无水无氧状态备用，而后依次导入溶剂环己烷30 g、调节剂TMEDA100 μL以及2,6-二甲基吡啶77 μL，25 ℃水浴锅中预热10 min后，用注射器加入少量正丁基锂破杂，然后快速加入0.83 mL的正丁基锂（1.6M）进行氢锂交换反应，于25 ℃恒温水浴中反应1.5 h，制备出双锂引发剂。在50 ℃下，将装有2 g异戊二烯和8 g环己烷的聚合瓶中的溶液（预先用正丁基锂破杂）导入到合成双锂引发剂的聚合瓶中，聚合20 min后导入FGE封端剂，FGE和双锂引发剂的摩尔比为10:1，封端2 h后用乙醇沉出。其合成路线图如Fig.4。

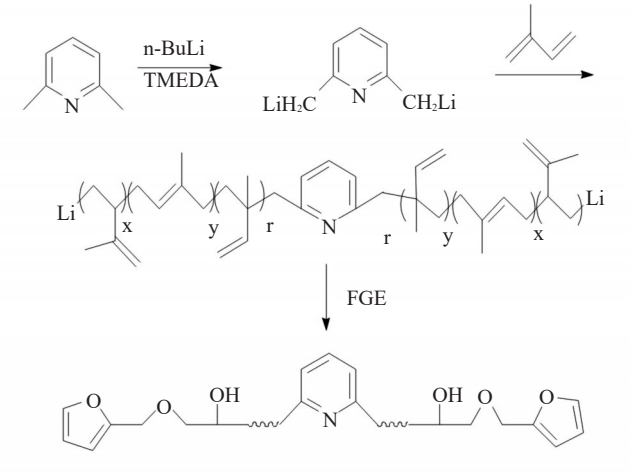


Fig. 4 Scheme of double-ended furan functionalized polyisoprene

2.3.2　^{1}H-NMR表征及分析：将2.3.1节中制备的双端呋喃官能化聚异戊二烯记为Sample 6，对其进行^{1}H-NMR分析，结果如Fig.5所示。

从Fig.5可知，双锂引发异戊二烯聚合的末端上呋喃环的化学位移与单封端的呋喃环上氢质子的化学位移基本一致（δ7.45和δ6.3~6.4归属于呋喃环上氢质子特征峰），表明双锂聚异戊二烯的末端含有呋喃结构。其中，聚异戊二烯的1,2-结构在δ5.75（峰d'）和δ4.8~5.2（峰e'）处出峰，1,4-和3,4-结构分别在δ4.8~5.2（峰e'）和δ4.55~4.80（峰f'）出峰，根据峰面积与氢质子的个数比，经归一化处理后，利用式(2)计算出聚异戊二烯不同结构的含量，其中，聚异戊二烯的1,2-结构含占比为11.4%，1,4-结构含占比为27%，3,4-结构含占比为61.6%。受合成双锂引发剂时添加的调节剂TMEDA的影响，在本实验设计调节剂与引发剂的比例下，根据计算后的数据可知聚异戊二烯的3,4-结构占比偏高。

$$C_{1,2} = \frac{2S_1}{2S_2 - 2S_1 + S_3}$$

$$C_{3,4} = \frac{S_3}{2S_2 - 2S_1 + S_3}$$

$$C_{1,4} = \frac{2S_2 - 4S_1}{2S_2 - 2S_1 + S_3} \quad (2)$$

式中：C_i——不同聚异戊二烯结构的含量；S_1，S_2，S_3——峰d'，e'，f'处的峰面积。

2.3.3　相对分子质量及其分布的表征与分析：对封

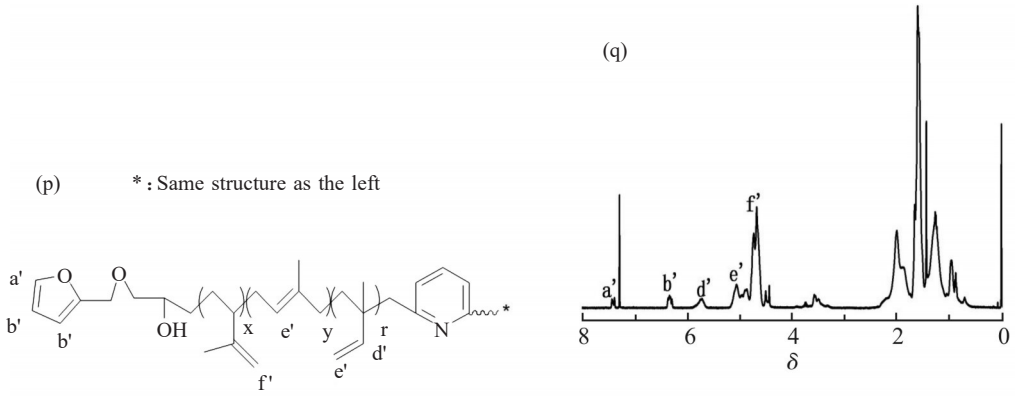


Fig. 5 ^{1}H-NMR spectrum of double-ended furan functionalized polyisoprene
(p): structural formula of double-ended furan-functionalized polyisoprene; (q): ^{1}H-NMR

端反应前后的聚异戊二烯分别进行GPC测试（记为Sample 6-PI和Sample 6），结果如Fig.6所示。

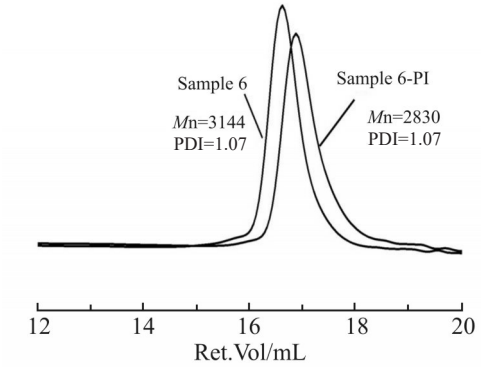


Fig. 6 GPC efflux curves of double-ended furan functionalized polyisoprene

从Fig.6可知，假设聚合时非双锂引发聚合，那么从GPC分析结果看，相对分子质量应该是设计值的1/2；假设聚合时部分由双锂引发，那么GPC流出曲线应该是双峰，且二者之间相对分子质量是2倍的关系。从Fig.6所示的GPC流出曲线可知，流出曲线为单峰，证明双锂成功引发异戊二烯聚合且分布窄（<1.1），符合阴离子聚合特点。

对未封端的聚异戊二烯进行MALDI-TOF MS表征，测试结果如Fig.7所示。从Fig.7(a)可看出，聚异戊二烯的数均分子量为$M_n = M_{max} - M_{Ag} = 3091.6 - 108 = 2983.6$，测试结果与GPC中Sample 6-PI的结果基本一致，且局部放大图相邻两峰之间的差值是68，与聚合产物中异戊二烯重复单元的相对分子质量一致，表明双锂成功引发异戊二烯的聚合。其次对封端后的聚异戊二烯也进行了MALDI-TOF MS表征，结果见Fig.7(b)。封端后的数均分子量$M_n = M_{max} - M_{Ag} = 3416.7 - 108 = 3308.7$，与GPC测试结果也基本一致。

从Fig.6可知数据可知，聚异戊二烯封端前后的数均分子量差值为314；从Fig.7可知，封端前后分子量差值为325.1。理论上当聚异戊二烯100%封端时，数均分子量应增长308，但从GPC及MALDI-TOF MS测试结果可知封端率分别为102%和105%，考虑到仪器存在误差等因素，本文结合GPC和^{1}H-NMR的数据对双封端效率再次进行验证。首先利用GPC数据中Sample 6-PI的数均分子量计算出聚异戊二烯重复单元的个数，其次在氢谱中可知每种结构单元特征峰的峰面积与呋喃环特征峰的峰面积之比，根据式(3)可计算出官能化封端效率。通过计算可得，在该实验条件下所制备的双端官能化聚异戊二烯的封端效率为93%。由此可见，采用该实验方法得到的单、双封端效率均较高。

$$T_e = \frac{(S_4 + S_5)/6}{(S_2 - S_1 + \frac{S_3}{2})/\frac{\overline{M}_n}{68}} \quad (3)$$

式中：S_4，S_5，S_1，S_2，S_3——Fig.5中化学位移在a'，b'，d'，e'，f'处峰所对应的积分面积；6——双末端呋喃环上氢质子总个数；2——聚异戊二烯3,4-结构双键上氢质子个数；$\overline{M}_n$——通过GPC测试得到的数均分子量；68——结构单元相对分子质量。

2.3.4 DSC表征及分析：对双末端呋喃官能化聚异戊二烯进行了DSC分析，如Fig.8所示。聚异戊二烯的玻璃化转变温度（T_g）为－13.07 ℃，而封端后的聚异戊二烯玻璃化转变温度（T_g）为－12.21 ℃，其升高了0.86 ℃。

封端后的玻璃化转变温度略有升高，可能原因是聚异戊二烯链段为柔性结构，相对于异戊二烯结构单

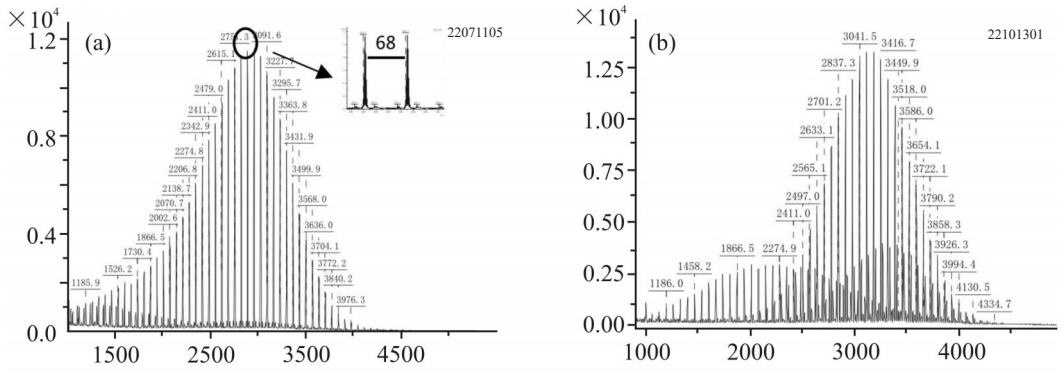


Fig. 7 Mass spectra of double-ended furan functionalized polyisoprene
(a): mass spectra of sample 6-PI; (b): mass spectra of sample 6

元，封端剂由于极性较大且含有呋喃环，有类似于苯环的刚性结构，使得内旋转位阻增加，当末端引入呋喃基团后会使得 T_g 升高。但由于双锂引发聚合时分子链较长，而呋喃基团仅在两侧末端引入，并且聚异戊二烯的1,4-结构含量较低，所以 T_g 升高并不明显。

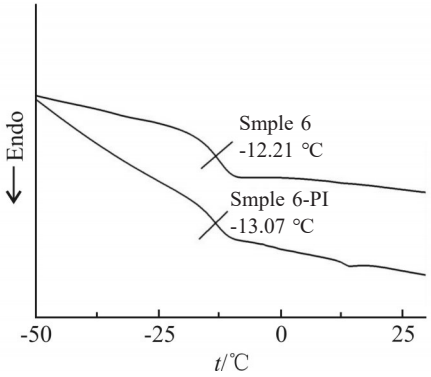


Fig. 8 DSC curves of functionalized polyisoprene

3 结论

（1）以正丁基锂引发异戊二烯聚合并考察了5种含呋喃基团试剂的封端效率。其中以2-((环氧乙烷-2-基甲氧基)甲基)呋喃（FGE）为封端剂的封端效果最优，呋喃封端效率可达95%。

（2）以自制双锂引发异戊二烯聚合并进行双端呋喃官能化，得到的产物的分子量分布窄（PDI<1.1），符合阴离子聚合特点，且封端效率为93%，成功制备出双端呋喃官能化聚异戊二烯。

（3）本文采用活性阴离子聚合法成功引入了Diels-Alder反应基团，同时也为弹性体末端官能化改性提供了新的技术手段。

参考文献：

[1] Saed M O, Gablier A, Terentjev E M. Exchangeable liquid crystalline elastomers and their applications[J]. Chemical Reviews, 2022, 122: 4927-4945.

[2] Ma S Q, Webster D C. Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: a review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 76: 65-110.

[3] Podgorski M, Fairbanks B D, Kirkpatrick B E, *et al.* Toward stimuli- responsive dynamic thermosets through continuous development and improvements in covalent adaptable networks (CANs)[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 1906876.

[4] Chen X. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material [J]. Science, 2002, 295: 1698-1702.

[5] Liu T, Zhao B M, Zhang J W. Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification[J]. Polymer, 2020,194: 122392.

[6] Chao A, Negulescu J, Zhang D H. Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: tuning the malleability and self- healing properties by solvent[J]. Macromolecules, 2016, 49: 6277-6284.

[7] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, *et al*. Metal- catalyzed transesterification tor healing and assembling of thermosets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 7664-7667.

[8] Zhang Q, Qu D H, Feringa B, *et al*. Disulfide-mediated reversible polymerization toward intrinsically dynamic smart materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144: 2022-2033.

[9] Chen M M, Tian J, Liu Y, *et al.* Dynamic covalent constructed self-healing hydrogel for sequential delivery of antibacterial agent and growth factor in wound healing[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 413-424.

[10] Yang X F, Liu G Q, Peng L, *et al*. Highly efficient self-healable and dual responsive cellulose- based hydrogels for controlled release and 3D cell culture[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1703174.

[11] Gandini A. The furan/maleimide Diels-Alder reaction: a versatile click- unclick tool in macromolecular synthesis[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38: 1-29.

[12] Sun C, Jiang Y H, Zhang Z F, *et al.* Thermoreversible and recycling properties of ethylene propylene diene rubber based on Diels- Alder reaction[J]. Macromolecular Research, 2021, 29: 543-550.

[13] Orozco F, Li J, Ezekiel U, *et al.* Diels- Alder- based thermo-reversibly crosslinked polymers: interplay of crosslinking density, network mobility, kinetics and stereoisomerism[J]. European Polymer Journal, 2020, 135: 109882.

[14] Polgar L M, Duin M V, Picchioni F. The preparation and properties of thermo- reversibly cross- linked rubber via Diels-Alder chemistry[J]. Journal of Visualized Experiments Jove, 2016, 114: e54496.

[15] Zhang W B, Zhang G H, Du L, *et al.* Synthesis of hydroxyl-terminated polybutadiene bearing pendant carboxyl groups by combination of anionic polymerization and blue light photocatalyticthiol- ene reaction and its pH- triggered self-assemble behavior[J]. Reactive & Functional Polymers, 2018, 127: 161-167.

[16] 尹红, 柳琳, 袁慎峰, 等. 羧基封端的聚苯硫醚的合成及热学性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2021, 35(1): 51-56.
Yin H, Liu L, Yuan S F, *et al.* Synthesis and thermal properties of carboxyl- terminated polyphenylene sulfide[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2021, 35(1): 51-56.

[17] 廖明义, 张贺. 负离子法合成POSS端基官能化聚丁二烯及其表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 24-29.

Liao M Y, Zhang H. Synthesis and characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane end functionalized polybutadiene by anionic polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5): 24-29.

[18] 王玉东, 张孝彦, 刘晓琼, 等. 聚环氧乙烷-聚丙交酯嵌段共聚物的合成[J]. 郑州大学学报(工学版), 2011, 32(2): 26-28.
Wang Y D, Zhang X Y, Liu X Q, *et al*. The synthesis of block copolymer mPEO- b- PLA[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Edition), 2011, 32(2): 26-28.

[19] 郭天瑛, 宋谋道, 郝广杰,等. 苯乙烯-环氧乙烷嵌段共聚物的阴离子聚合与表征[J]. 离子交换与吸附, 1999(2): 138-143.
Guo T Y, Song M D, Hao G J, *et al.* Synthesis and characterization of poly(styrene)- block- poly(ethylene oxide) copolymer[J]. Ion Exchange & Adsorption, 1999(2): 138-143.

[20] 赵凯锋, 张士玉, 王晓飞, 等. 一种基于Diels-Alder可逆共价键自修复聚合物的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(12): 8-16.
Zhao K F, Zhang S Y, Wang X F, *et al.* Preparation and properties of thermally reversible self- healing polymer based on Diels-Alder reversible covalent bond [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(12): 8-16.

[21] 邓明. 环氧烷烃开环共聚合制备功能化聚醚的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
Deng M. Synthesis of functionalized polyethers by ring-opening coordination copolymerization of epoxides[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[22] Ying W B, Ko N Y, Yao C K, *et al.* A convenient dual- side anionic initiator based on 2,6- luditine/s- butyl lithium[J]. Macromolecular Research, 2019,27: 601-605.

Synthesis and Characterization of Double Ended Furan Functionalized Polyisoprene

Chunying Han, Zhongfu Zhao, Hanhan Liugong, Luoli Meng, Yujun Song, Chunqing Zhang
(*Department of Polymer Materials, College of Chemical Engineering，Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

ABSTRACT: Polyisoprene containing furan groups at both ends was prepared by anionic polymerization using dilithium initiator to initiate isoprene polymerization and 2-((oxiran-2-ylmethoxy)methyl)furan (FGE) as capping agent. The capping efficiency of the furan-functionalized polyisoprene was examined by nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared spectroscopy (FT- IR); the molecular weight and its distribution, and thermal properties of the furan-functionalized polyisoprene were characterized by gel permeation chromatography (GPC), matrix- assisted laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry(MALDI-TOF MS) and differential scanning calorimetry (DSC). The experimental results show that the functionalized capping efficiency is more than 95%; the polymer distribution index (PDI) of polyisoprene is 1.07 (<1.1), which is consistent with the narrow distribution of living anionic polymerization; the glass transition temperature of the double-ended furan-functionalized polyisoprene is higher than that of the uncapped one due to the low 1,4-structure content of polyisoprene and presence of furan group at the ends of the chains, which increases the internal rotation resistance. The efficient furan capping method in this paper provides a preliminary basis for the construction of rubber materials with ideal dynamic crosslinking networks.

Keywords: living anionic polymerization; dilithium initiator; end-functionalization