

活性正离子聚合与原子转移自由基聚合转换 合成聚 β -蒎烯接枝共聚物*

李岸龙 梁 晖 卢 江**

(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 通过活性正离子聚合与原子转移自由基聚合(ATRP)转换合成了 β -蒎烯与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)的新型接枝共聚物.首先以 α -氯代乙苯/ $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 体系引发 β -蒎烯活性正离子聚合,合成预定分子量大小和窄分子量分布的聚 β -蒎烯,然后经 N -溴代琥珀酰亚胺(NBS)定量溴化,得到溴化聚 β -蒎烯大分子引发剂(Br/β -蒎烯链节摩尔比为 0.5).然后将该大分子引发剂与溴化亚铜($\text{CuBr}/2,2'$ -联吡啶(bpy))复合,引发 MMA、BA、St 进行 ATRP 接枝聚合.接枝反应显示一级动力学特征,且产物的分子量及分子量分布可控,表明上述 ATRP 接枝聚合反应具有可控聚合特征.接枝产物的结构经 $^1\text{H-NMR}$ 分析得到进一步证实.

关键词 聚 β -蒎烯接枝共聚物, MMA, BA, St, 活性正离子聚合, ATRP

可控/活性聚合是合成分子量可控、结构明确的精细高分子的有力工具之一^[1,2].我们曾经开发了单体-HCl 加成物/ $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 引发体系,实现了天然单体 β -蒎烯的活性正离子聚合^[3].该活性聚合体系的关键在于所选用的 $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$ 活化剂的 Lewis 酸性适合于 β -蒎烯活性正离子聚合的控制. $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$ 活化剂也可以在聚合体系中通过 TiCl_4 与 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 原位反应生成,这样可避免其复杂的合成过程和苛刻的保存条件^[4].在实现了 β -蒎烯活性正离子聚合的基础上,一些分子量可控、结构明确的含 β -蒎烯链节的大分子,如 β -蒎烯与苯乙烯、四氢呋喃的无规、接枝和嵌段共聚物已被合成^[5-7].然而, β -蒎烯只有正离子聚合活性,而适合正离子聚合的单体有限,这就使得能够用于合成 β -蒎烯基精细高分子的单体种类受限.若将活性正离子聚合与其它活性聚合方法相结合,便有望合成结构新颖、采用单一聚合方法难于获得的共聚物.

Sawamoto 等^[8]和 Matyjaszewski 等^[9]于 1995 年分别报道了以钨和铜催化剂引发下的原子转移自由基聚合(ATRP).由于其适用单体范围广、反应条件温和而成为控制自由基聚合的最有效方法之一^[10,11].随后,Matyjaszewski 等还首先报道了将活性正离子聚合与 ATRP 相结合合成嵌段共聚物的

方法^[12].

本文通过活性正离子聚合与 ATRP 的转换,合成了 β -蒎烯与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)的新型接枝共聚物.首先通过活性正离子聚合合成分子量大小一定、分子量分布较窄的聚 β -蒎烯,然后经 NBS 溴化在聚合物链上定量引入溴,得到一种含烯丙基溴的大分子引发剂.该大分子引发剂与 CuBr/bpy 复合,引发 BA、MMA、St 进行 ATRP 聚合便可得到预期结构的聚 β -蒎烯接枝共聚物.我们曾经尝试将活性正离子聚合和一般自由基聚合相结合合成 β -蒎烯与 MMA 的接枝共聚物^[13].结果表明,在第二阶段的自由基接枝聚合过程中不可避免地同时存在均聚反应,所以只能得到接枝共聚物和甲基丙烯酸甲酯均聚物的混合物;另外,该聚合反应过程也不可控制,即无法控制产物的分子量及其分布.

蒎烯树脂具有广泛的工业用途,尤其大量应用于压敏胶、热熔涂料和密封胶中^[14],它与(甲基)丙烯酸酯类单体的接枝共聚物可以提高蒎烯树脂与极性材料的相容性.此外,由于聚 β -蒎烯与聚烯烃相容性很好,所以这些接枝共聚物可望被用作聚烯烃与极性聚合物或聚苯乙烯共混体系的增容剂.

* 2004-09-20 收稿,2004-10-29 修稿;广东省自然科学基金(基金号 039184)、国家自然科学基金(基金号 20374059)、高等学校博士学科点专项基金(基金号 20040558032)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: cedc10@zsu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂

β -蒎烯 (Acros, 纯度约 98%) 使用前在 CaH_2 存在下减压蒸馏两次; α -氯代乙苯 (PEC, Wako Chemicals, 纯度约 98%) 减压蒸馏精制; MMA、BA、St (纯度 > 99%) 用 10% NaOH 水溶液洗涤, 水洗至中性, 在无水 CaCl_2 存在下干燥过夜, 使用前在 CaH_2 存在下减压蒸馏两次; NBS (纯度 99.5%) 和 AIBN (纯度 99%) 分别用水和甲醇重结晶纯化; TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、 CuBr 、bpy (Aldrich, 纯度 > 99%) 直接使用; $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ (Tokyo Kasei, 纯度 98%) 直接使用; 二氯甲烷、四氯化碳 (均为 AR 级) 洗涤后分别在 P_2O_5 、 CaH_2 存在下蒸馏两次。

1.2 β -蒎烯的活性正离子聚合

β -蒎烯的活性聚合在干燥的 N_2 气氛下, 配有三通活塞的干燥试管中进行。用干燥的注射器快速地将含 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 和 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 的 CH_2Cl_2 溶液 (1.0 mL) 加到含 β -蒎烯、 α -氯代乙苯的 CH_2Cl_2 溶液 (4 mL) 中, 在 -40°C 下进行反应。在单体转化率约 100% 时, 用预冷的甲醇 (2 mL) 终止反应。终止后的反应液先用正己烷稀释, 再分别用稀盐酸溶液 (2%) 和去离子水洗涤除去 Ti-催化剂残余物直到溶液呈中性。取出有机层, 减压蒸馏除溶剂后, 在 40°C 下真空干燥 24 h 得到固体产物。

1.3 溴化聚 β -蒎烯的制备及其溴含量的测定

溴化反应在装配有冷凝管和磁搅拌子的干燥三颈瓶中进行。将 0.8 g 聚 β -蒎烯、0.5 g NBS (与 β -蒎烯链节的摩尔比等于 0.5)、0.034 g AIBN (摩尔数为 NBS 的 7%) 溶于 16 mL CCl_4 中。小心加热使混合物沸腾回流, 当反应过于剧烈时适当冷却。当沉淀在瓶底的 NBS 全部转化为悬浮在液面上的琥珀酰亚胺时, 表明反应已经完成, 为保证反应完全, 将混合物继续回流 30 min。然后趁热过滤除去琥珀酰亚胺, 用 200 mL 甲醇沉淀得到溴化聚 β -蒎烯。再经 CCl_4 溶解和甲醇沉淀纯化, 在室温下真空干燥。产物的溴含量采用燃烧滴定法测定^[6,15]。

1.4 接枝聚合物的合成

接枝聚合反应在装配有三通活塞和磁搅拌子的干燥试管中进行。一个典型的例子是, 先往试管中加入 0.1 g 的溴化聚 β -蒎烯、3.0 mL 单体、 CuBr 和联吡啶 ($\text{C-Br}/\text{CuBr}/\text{bpy}$ 的摩尔比为 1:1:3), 然

后经液氮冷冻-抽真空-解冻循环 3 次除氧。反应在干燥的氩气氛中、 100°C 下进行。反应至预定时间后, 冷却终止反应。反应液经甲苯稀释后离心分离除去 Cu-催化剂残余物, 然后蒸发除去溶剂和未反应单体, 重量法测定单体转化率。粗产物经甲苯溶解和甲醇沉淀纯化, 40°C 下真空干燥。

1.5 产物的表征

产物分子量、分子量分布采用 Water 208 LC-GPC 仪测定 (A-803 柱, 标准样聚苯乙烯; 折光指数检测器 RI-401)。 $^1\text{H-NMR}$ 分析在 Varian Unity Inova 500 核磁共振仪上进行 (溶剂 CDCl_3)。

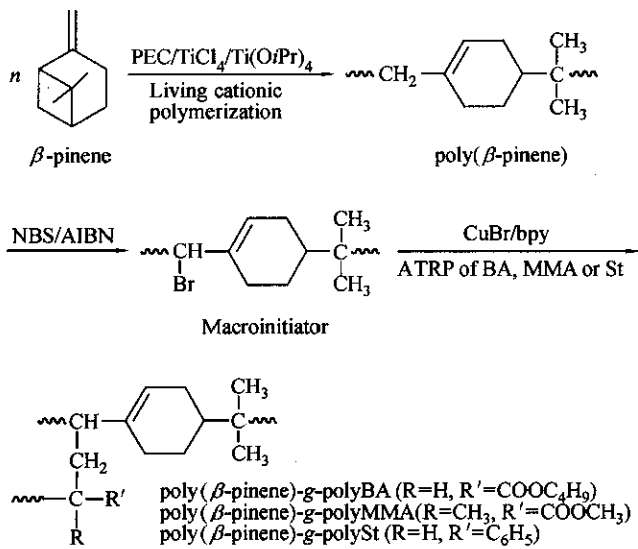
2 结果与讨论

2.1 接枝共聚物合成

在 -40°C 下、 CH_2Cl_2 中采用 $\text{PEC}/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ (20 mmol/L/25 mmol/L/75 mmol/L/10 mmol/L) 引发体系进行 β -蒎烯 (0.5 mol/L) 活性正离子聚合, 得到分子量及分子量分布可控的聚 β -蒎烯 (DP_n ca. 25, M_w/M_n ca. 1.29)。然后在 AIBN 催化下经 NBS 溴化, 得到含烯丙基溴的聚 β -蒎烯。产物的溴含量可由 NBS 与 β -蒎烯结构单元的投料比加以定量控制, 在 NBS/ β -蒎烯结构单元的摩尔投料比为 0.5 时, 得到溴含量为 50% (即平均每个 β -蒎烯链节含有 0.5 个溴原子) 的溴化聚 β -蒎烯^[6], 其溴含量通过燃烧滴定法^[15]进一步得到证实。以此溴化聚 β -蒎烯为大分子引发剂, 在 CuBr/bpy ($[\text{C-Br}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{bpy}]_0 = 1/1/3$) 催化下引发 MMA、BA、St 进行 ATRP 接枝反应, 反应过程如示意式 1 所示。

图 1 是各种单体的 ATRP 接枝反应的转化率-时间曲线。在本体聚合条件下溴化聚 β -蒎烯大分子引发剂可以有效地引发 St 和 BA 聚合, St 的聚合反应速率略高于 BA; 这可能与聚合单体的反应活性有关。但 MMA 进行本体聚合时, 反应速度过快 (10 min 内单体转化率约 60%) 而难于控制, 有可能导致如增长链自由基的交联的副反应发生。为了更好地控制 MMA 的接枝聚合反应, 采用溶液聚合方式, 结果反应速率显著下降, 但仍然明显高于 St 和 BA 本体聚合时的反应速率。

图 2 是 3 种单体接枝反应的一级动力学曲线。曲线均通过原点成一条直线, 这表明聚合反应没有诱导期, 而且聚合过程中活性种的浓度基本上保持恒定, 即基本不存在链终止和链转移反应。



Scheme 1 Preparation of macroinitiator and poly(β-pinene)-g-polyM (M = BA, MMA or St)

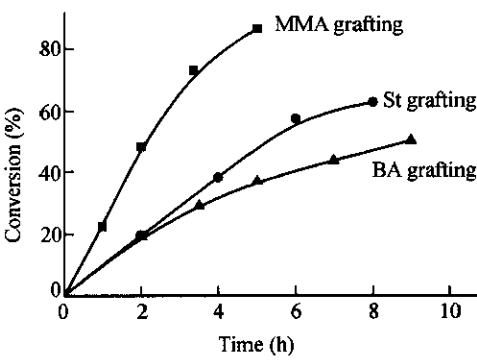


Fig. 1 Time-conversion curves of ATRP grafting of MMA, BA and St with brominated poly(β-pinene) in the presence of CuBr and bpy at 100 °C
0.1 g of brominated poly(β-pinene), 3 mL of monomer; [C-Br]₀/[CuBr]₀/[bpy]₀ = 1/1/3; in bulk (for BA and St) or in toluene (for MMA: 3 mL of toluene)

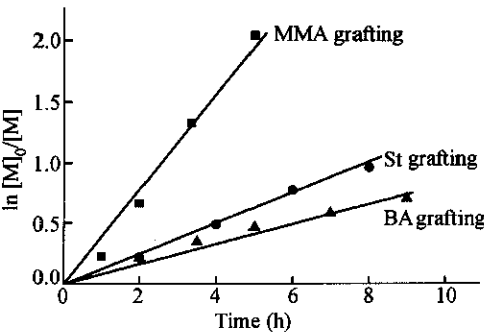


Fig. 2 First-order kinetic plots of the ATRP grafting of MMA, BA and St (see Fig. 1 for the polymerization conditions)

都基本呈现对称分布的单峰,且峰位明显向高分子量方向移动;这说明产物中不存在未反应的大分子引发剂. BA、St 接枝产物分子量分布仍然较窄(M_w/M_n ca. 1.5),以之相比, MMA 接枝产物的分子量分布略有变宽($M_w/M_n = 1.57$);这可能是由于大分子引发剂的烯丙基溴对于活泼的 MMA 单体具有较慢的引发速率.

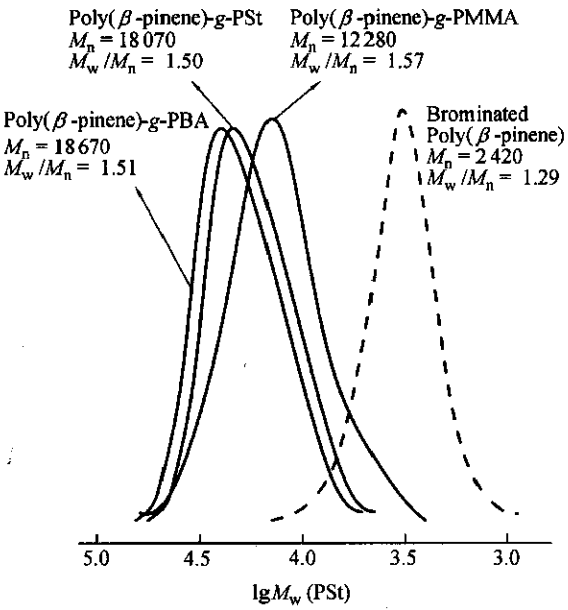


Fig. 3 MWD curves of the precursor macroinitiator and the grafting copolymers (BA conversion ca. 19.1%, MMA conversion ca. 22.5%, St conversion ca. 19.7%; see Fig. 1 for the reaction conditions)

如图 3 所示,与大分子引发剂溴化聚 β-蒎烯相比,经 MMA、BA 和 St 接枝后,产物的 GPC 曲线

以上动力学研究和 GPC 分析结果表明,溴化

聚 β -蒎烯大分子引发剂与 CuBr/bpy 复合组成的 ATRP 引发体系所引发的 BA、St 或 MMA 接枝反应显示可控聚合的特征.

2.2 接枝共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 4(A)~4(D)分别为溴化聚 β -蒎烯大分子引发剂, β -蒎烯与 BA、MMA 和 St 的接枝共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在接枝共聚物的谱图上, 除保留了

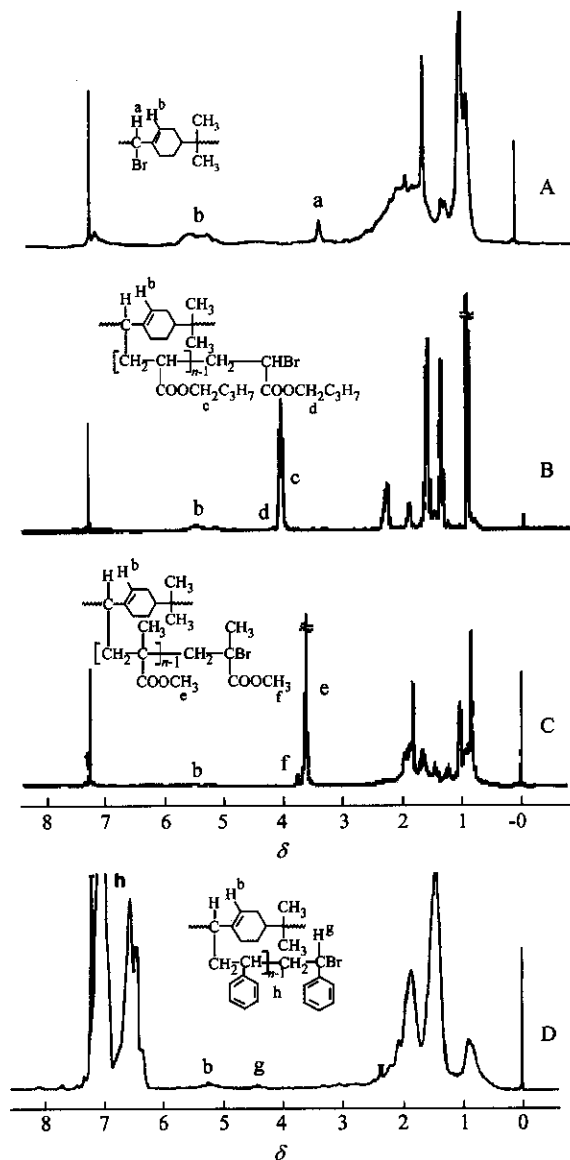


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of macroinitiator (A), poly(β -pinene)-g-polyBA (B), poly(β -pinene)-g-polyMMA (C) and poly(β -pinene)-g-polySt (D) (BA conversion ca. 19.1%, MMA conversion ca. 22.5%, St conversion ca. 19.7%; see Fig. 1 for the reaction conditions)

β -蒎烯结构单元的环内双键特征吸收峰(b)之外, 还可以观察到 BA 单元的丁氧基特征吸收峰(c)、MMA 单元的甲氧基吸收峰(e)和 St 单元的苯环吸收峰(h). 图 4(B)~4(D)中的(d)、(f)和(g)小峰分别为聚 BA、聚 MMA 和聚 St 接枝链末端与溴相连的结构单元的特征吸收峰^[16,17]. 图 4(A)中大分子引发剂的溴代烯丙基上与 Br 同碳的氢($-\text{C}=\text{CHBr}-$)的吸收峰(a)在接枝共聚物的谱图上消失. 这些结果表明, 溴化聚 β -蒎烯引发上述单体进行 ATRP 接枝聚合, 生成了以聚 β -蒎烯为主链, 聚 BA、聚 MMA 或聚 St 为支链的新型接枝共聚物.

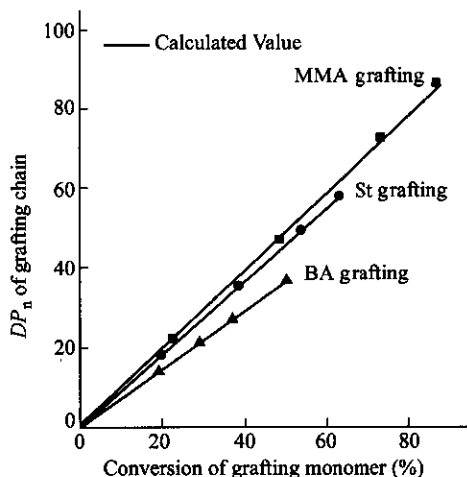


Fig. 5 DP_n values of the grafting chains as a function of the conversion of the grafting monomers (see Fig. 1 for the reaction conditions)

由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上吸收强度比还可以获得接枝链的数均聚合度(DP_n)值. 对于 BA 接枝链, $DP_n = c/d + 1$; 对于 MMA 接枝链, $DP_n = e/f + 1$; 对于 St 接枝链, $DP_n = h/g$. 如图 5 所示, 从 $^1\text{H-NMR}$ 得到的聚 MMA、聚 St 和聚 BA 接枝链长度的实验值随各自的单体转化率线性增加, 而且与由反应掉的单体对大分子引发剂上的烯丙位溴的摩尔比计算得到的理论值相吻合. 以上 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果表明, 接枝链的接枝长度可控; 同时由于聚 β -蒎烯的溴化反应是定量进行的, 所以接枝密度也可以通过调节大分子引发剂的溴含量进行控制.

REFERENCES

- 1 Matyjaszewski K. Cationic Polymerization, Mechanisms, Synthesis, and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. 51 ~ 136
- 2 Joseph J G. Reactive & Functional Polymer, 2001, 49: 1 ~ 54
- 3 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. Macromolecules, 1997, 30: 22 ~ 26
- 4 Lu Jiang(卢江), Liang Hui(梁晖), Zhang Rongfu(张荣福). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2000, 21(12): 1932 ~ 1935
- 5 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. Macromolecules, 1997, 30: 27 ~ 31
- 6 Lu J, Liang H. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 599 ~ 603
- 7 Lu J, Liang H, Zhang R F, Li B E. Polymer, 2001, 42: 4549 ~ 4553
- 8 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1995, 28: 1721 ~ 1723
- 9 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614 ~ 5618
- 10 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101: 3689 ~ 3745
- 11 Matyjaszewski K, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 12 Coca S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1997, 30: 2808 ~ 2810
- 13 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35: 1423 ~ 1430
- 14 Ruckel E R, Arlt H G, Wojcik R T. Adhesion Science and Technology. New York: Plenum Press, 1975. 395 ~ 400
- 15 Fritz J C, Yamamura S S. Anal Chem, 1955, 27: 1461 ~ 1464
- 16 Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. Tetrahedron, 1997, 53: 15445 ~ 15457
- 17 Liu S S, Ayusman S. Macromolecules, 2000, 33: 5106 ~ 5160

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF β -PINENE BY THE COMBINATION OF LIVING CATIONIC POLYMERIZATION AND ATRP

LI Anlong, LIANG Hui, LU Jiang

(Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275)

Abstract Graft copolymers of β -pinene with methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) or styrene (St) were synthesized by the combination of living cationic polymerization and atom transfer radical polymerization (ATRP). β -Pinene polymers with predetermined molecular weights and narrow molecular weight distributions (MWDs) were prepared by living cationic polymerization with the 1-phenylethyl chloride/TiCl₄/Ti(OiPr)₄/*n*Bu₄NCl initiating system, and the obtained polymers were brominated quantitatively by *N*-bromosuccinamide in the presence of AIBN, yielding poly(β -pinene) macroinitiators with 50% of bromine contents (Br/ β -pinene unit molar ratio = 0.5). The macroinitiator, in conjunction with CuBr and 2,2'-bipyridine, was used to initiate ATRP grafting of BA, MMA and St. All of the grafting polymerizations induced linear first-order kinetic plots and gave graft copolymers with controlled molecular weights and MWDs, suggesting that these polymerizations are controllable. The structures of the obtained graft copolymers of β -pinene with (methyl) methacrylate or styrene were confirmed by ¹H-NMR spectra.

Key words β -Pinene-based graft copolymers, MMA, BA, St, Living cationic polymerization, ATRP