

含苄氯端基 β -蒎烯大分子引发剂及嵌段共聚物的合成*

卢 江** 梁 晖 黎宝恩 张 伟

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 在 -40°C 下, CH_2Cl_2 中以 α -氯代乙苯为引发剂, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 复合物(摩尔比为 1/3)为 Lewis 酸活化剂, $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 存在下先进行 β -蒎烯的活性聚合, 30 min 后当单体转化率接近 100% 时, 加入苯乙烯引发其活性聚合. 在苯乙烯低转化率(15% 左右)下终止反应, 得到由 3~5 个苯乙烯链节封端带苄氯端基的聚 β -蒎烯大分子引发剂. $^1\text{H-NMR}$ 分析表明每个大分子引发剂所带的苄氯端基数接近 1(1.1). 大分子引发剂与 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 复合后, CH_2Cl_2 中 -40°C 下能顺利引发苯乙烯阳离子聚合, 获得 β -蒎烯/苯乙烯嵌段共聚物; 与氯化亚铜(CuCl)/2,2'-联二吡啶(bipy)复合, 组成原子转移自由基聚合(ATRP)引发体系, 在甲苯中 110°C 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合, 得到 β -蒎烯/MMA 嵌段共聚物, 但此时大分子引发剂的引发效率小于 100%.

关键词 β -蒎烯大分子引发剂, β -蒎烯/苯乙烯嵌段共聚物, β -蒎烯/MMA 嵌段共聚物

活性聚合是控制聚合物链结构(包括分子量、分子量分布、大分子端基)的最有效方法, 因此是合成具有预期精细高分子的有力工具^[1,2]. 1997 年作者等首次以乙烯基醚—HCl 加成物为引发剂, $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ 为 Lewis 活化剂, 引发天然单体 β -蒎烯阳离子聚合, 首次实现活性聚合^[3]. 在此基础上又合成了结构明确的含 β -蒎烯大分子, 如 β -蒎烯/苯乙烯无规、嵌段共聚物^[4], 带乙酰氧基、甲基丙烯酰氧基的聚 β -蒎烯(前者可水解成羟基功能基, 后者可作为大分子单体)^[5].

β -蒎烯嵌段共聚物虽然可通过活性聚合常用的顺序单体添加法来合成, 但该法有其局限性, β -蒎烯只有阳离子聚合活性, 因此与之嵌段共聚的第二单体也必须是具有阳离子聚合活性; 同时还要求该单体在 β -蒎烯活性聚合条件下能发生活性聚合. 这样使得第二单体的种类受限, 相应地能获得的嵌段共聚物也有限. 本文拟通过在活的聚 β -蒎烯中, 添加苯乙烯封端获得含活性较高的苄氯端基 β -蒎烯聚合物. 因为该聚合物可作为大分子引发剂, 在不同催化剂作用下, 引发不同性质的单体聚合, 从而获得更多种类的含 β -蒎烯嵌段共聚物. 如在 Lewis 催化下, 引发其他单体进行阳离子聚合; 与 $\text{CuCl}/2,2'$ -联二吡啶(bipy)复合, 形成原子转移自由基聚合(ATRP)体系^[6], 引发自由基单体聚合, 实现阳离子聚合向自由基聚合的转换.

1 实验部分

1.1 试剂

β -蒎烯、 α -氯代乙苯(Wako chemicals, 纯度 ~98%), 使用前加 CaH_2 减压蒸馏两次. 苯乙烯、MMA(AR, 广州化学试剂厂), 以 10% 氢氧化钠水溶液除去阻聚剂, 再用蒸馏水洗至中性, 在氯化钙下减压蒸馏二次. TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、 CuCl 、bipy(Aldrich, 纯度 >99%) 直接使用. $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ (Tokyo Kasei, 纯度 ~98%) 直接使用; CH_2Cl_2 (AR, 广州化学试剂厂), 洗涤后分别在 P_2O_5 、 CaH_2 中蒸馏二次.

1.2 聚合过程

活性聚合反应是在干燥的 N_2 气氛下、配有三通活塞的干燥试管中进行的. 用注射器将 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、 $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 的混合物加到含有单体、 α -氯代乙苯的 CH_2Cl_2 的溶液中, 在 -40°C 下进行反应. 用甲醇终止反应. 终止后的反应液再分别用稀盐酸溶液、水洗涤除掉 Ti 催化剂残余物. 减压蒸馏除去溶剂后, 在 40°C 下真空干燥 24 h. 用重量法测转化率.

大分子引发剂采用活性阳离子聚合单体顺序加入法, 先进行 β -蒎烯的活性聚合, 当单体转化率接近 100% 时, 加入苯乙烯进行活性聚合. 在苯乙烯的转化率为 15% 左右时终止反应, 反应液经

* 2000-07-20 收稿, 2000-08-28 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29874040)

洗涤、真空干燥后得到由 3~5 个苯乙烯链节封端带苄氯端基的聚 β -蒎烯大分子引发剂。

嵌段共聚物的合成是将大分子引发剂与 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 复合在 CH_2Cl_2 中 -40°C 引发苯乙烯阳离子聚合,得到 β -蒎烯/苯乙烯嵌段共聚物;与 CuCl/bipy 复合,在甲苯中 120°C 引发 MMA 自由基聚合得到 β -蒎烯/MMA 嵌段共聚物。

1.3 产物表征

产物分子量及分子量分布用 GPC 仪测定(柱:K-802+K-803+K-804,流动相:氯仿)。产物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析在 JEOL GSX-270 核磁共振仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 β -蒎烯、苯乙烯的活性聚合

为合成结构明确带苄氯端基聚 β -蒎烯大分子引发剂($\text{P}(\beta\text{-p})\text{-St-Cl}$),需在活性聚合条件下进行。为此首先在 -40°C 下, CH_2Cl_2 中以 α -氯代乙苯为引发剂, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 复合物(摩尔比为 1/3)为 Lewis 酸活化剂、 $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 存在下,分别进行 β -蒎烯、苯乙烯阳离子聚合,研究其实现活性聚合的可能性。图 1 为聚合反应时间-转化率曲线。可见,在上述引发体系下, β -蒎烯和苯乙烯的聚合反应速率相近,表明两者的聚合活性接近。产物经 GPC 分析表明,不论是聚 β -蒎烯还是聚苯乙烯,分子量都随单体转化率的增加线性增长,且分子量分布较窄($M_w/M_n \sim 1.2$)(图 2)。由此可见这两

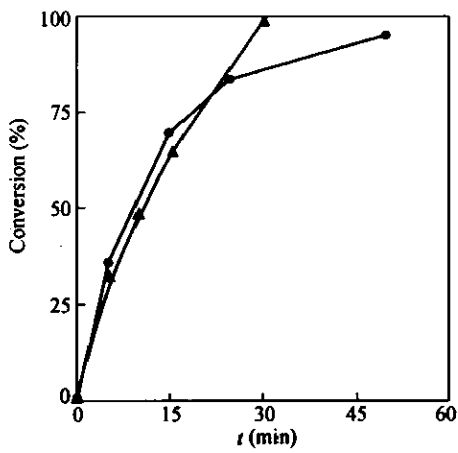


Fig. 1 Conversion-time curves for the polymerization of β -pinene (▲) and styrene (●) with α -chloroethylbenzene/ $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ in CH_2Cl_2 at -40°C
[M]₀ = 1.0 mol/L; [Ti(OiPr)₄]₀ = 25 mmol/L;
[TiCl₄]₀ = 75 mmol/L

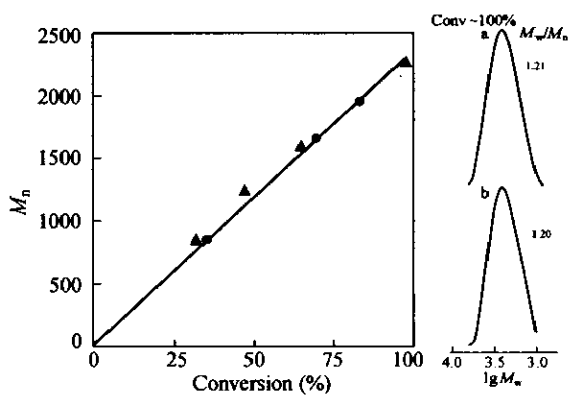


Fig. 2 M_n , MWD curves of poly(β -pinene) (▲, a) and polystyrene (●, b) obtained in the same experiments as for Fig. 1

种单体都可在该条件下可实现活性聚合。

2.2 含苄氯端基的聚 β -蒎烯大分子引发剂的合成

在实现 β -蒎烯和苯乙烯活性阳离子聚合的基础上,采用活性阳离子聚合单体顺序加入法,先进行 β -蒎烯的活性聚合,30 min 后当单体转化率接近 100%时,加入苯乙烯进行活性聚合。在苯乙烯的转化率为 15%左右时终止反应,预计制备由 3~5 个苯乙烯链节封端带苄氯端基的聚 β -蒎烯大分子引发剂。产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 3,除显示 β -蒎烯开环聚合所得结构单元的环内双键的特征吸收(a, δ 5.2~5.5)外,还显示出苯乙烯结构单元的苯环吸收(b, $\delta \sim 7$)及苄氯末端的吸收(c, $\delta \sim 4.5$)。根据 a、b 的积分之比可计算出 β -蒎烯与苯乙烯两结构单元的链节数之比,由此可得出平均每条大分子上所含的苯乙烯链节数为 3.6(谱图计算值 4.6,需减去一个引发剂残基),该值与由苯乙烯转化率计算出的理论值 4.2 较吻合。更重要的是,由 a、c 峰的积分之比可得出每条大分

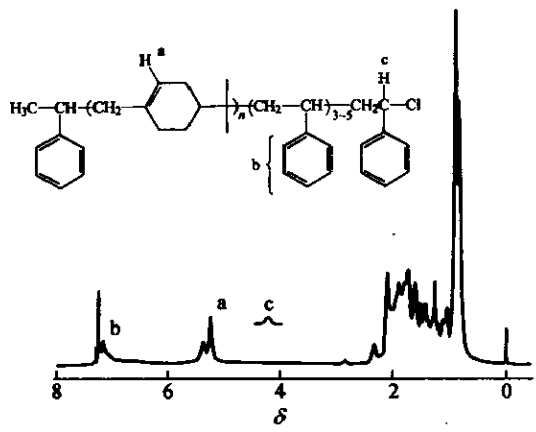


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the macroinitiator ($\text{P}(\beta\text{-p})\text{-St-Cl}$)

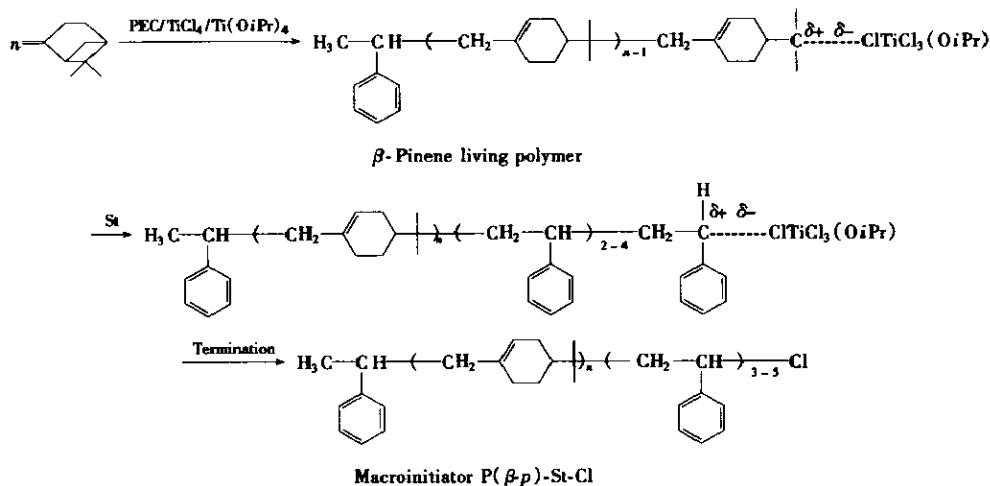
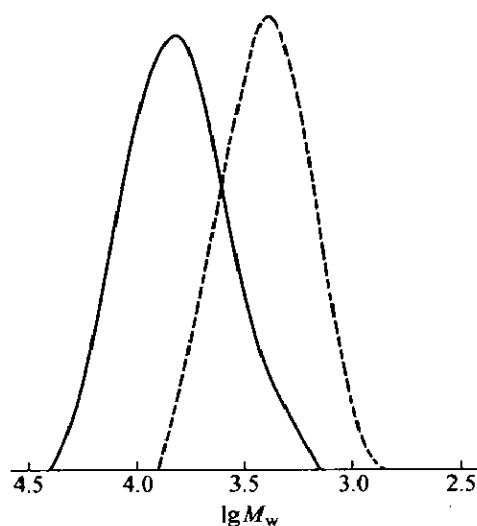
Scheme 1 Preparation of the macroinitiator P(β -p)-St-Cl

Fig. 4 GPC profile of the product (solid line) obtained by the cationic polymerization of styrene initiated with the macroinitiator (dash line)/TiCl₄/Ti(OiPr)₄ in CH₂Cl₂ at -40 °C

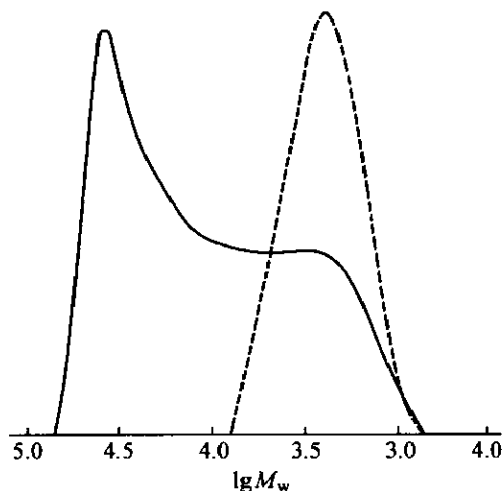


Fig. 5 GPC profiles of the product (solid line) obtained by the polymerization of MMA initiated with the macroinitiator (dash line)/CuCl/bipy in toluene at 110 °C

子链所带的苄氯端基数为 1.1, 与理论值 1 吻合很好. 以上结果表明, 成功地合成带苄氯端基的聚 β -蒎烯大分子引发剂(反应式 1), 其关键是在活性聚合条件下进行, 反应过程可控, 且 β -蒎烯与苯乙烯的聚合活性接近(图 1), 从而保证苯乙烯的封端效率接近 100%.

2.3 大分子引发剂的引发聚合性能及嵌段共聚物的合成

为考察以上合成的带苄氯端基的聚 β -蒎烯(P(β -p)-St-Cl)的引发活性, 我们将其作为大分子引发剂, 分别与 Ti(OiPr)₄/TiCl₄(摩尔比为 1:3)复合, 在 CH₂Cl₂ 中 -40 °C 引发苯乙烯阳离子聚合, 合成 β -蒎烯/苯乙烯嵌段共聚物; 与 CuCl/bipy 复

合, 组成原子转移自由基聚合(ATRP)引发体系, 在甲苯中 120 °C 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合合成 β -蒎烯/MMA 嵌段共聚物.

P(β -p)-St-Cl 大分子引发剂在 Ti(OiPr)₄/TiCl₄ 活化下能顺利引发苯乙烯阳离子聚合, 6 h 苯乙烯转化率达 87%. 此时, 苯乙烯的聚合速率低于采用相似结构的小分子引发剂 α -氯代乙苯时的聚合速率(50 min 转化率为 95%, 见图 1). 原因有两方面, 一是大分子引发剂中与引发基团相连的是一条大分子链, 其位阻比小分子引发剂大, 因而活性较低; 此外可能是由于大分子引发剂分子链上 β -蒎烯的环内双键与 Ti(OiPr)₄/TiCl₄ 络合, 而使其有效浓度降低. 图 4 为产物的 GPC 曲

线,与大分子引发剂相比,产物的 GPC 曲线仍为单峰,并明显地向高分子量部分移动,且分子量分布保持较窄.这些结果表明生成了 β -蒎烯/苯乙烯二元嵌段共聚物.

P(β -p)-St-Cl 大分子引发剂在 CuCl/bipy 存在下引发 MMA 自由基聚合,15 h 时 MMA 转化率达 93%,表明大分子引发剂同时具有自由基聚合引发活性.产物的 GPC 曲线如图 5,可见其分子量分布曲线呈双峰,其中高分子量部分为大分子引发

剂引发 MMA 聚合生成的 β -蒎烯/MMA 嵌段共聚物,而低分子量部分的分子量则与大分子引发剂的相吻合,即产物中有未反应的大分子引发剂存在,表明大分子引发剂的引发效率小于 100%.有文献报道,用含苄氯端基的聚苯乙烯大分子引发剂 PSt-Cl 引发 MMA 的 ATRP 时,同样也存在着引发效率小于 100% 的问题^[7, 8],其原因可能在于聚合体系中同时存在两种活性不同的活性链末端 St-Cl 和 MMA-Cl.

REFERENCES

- 1 Matyjaszewski K. *J Phys Org Chem*, 1995, 8: 197 ~ 201
- 2 Matyjaszewski K. *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc, 1996
- 3 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. *Macromolecules*, 1997, 30: 22 ~ 26
- 4 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. *Macromolecules*, 1997, 30: 27 ~ 31
- 5 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1423 ~ 1430
- 6 Wang J, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5618
- 7 Matyjaszewski K, Wang J L, Grimaud T, Shipt D A. *Macromolecules*, 1998, 31: 1527 ~ 1534
- 8 Fu Zhifeng (傅志峰), Shi Yan (石艳), Jiao Shuke (焦书科), Huang Mingzhi (黄明智). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1999, (6): 692 ~ 696

SYNTHESIS OF BENZYL CHLORIDE CAPPED β -PINENE MACROINITIATOR AND BLOCK COPOLYMERS

LU Jiang, LIANG Hui, LI Baoen, ZHANG Wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The living cationic polymerization of β -pinene was carried out with α -chloroethylbenzene/Ti(OiPr)₄/TiCl₄ (Ti(OiPr)₄/TiCl₄ mole ratio: 1/3) initiating system in CH₂Cl₂ at -40 °C. After 25 min of reaction (β -pinene conversion ~ 100%), the resulted living poly(β -pinene) was capped with a few units of styrene and then the polymerization was quenched to give β -pinene macroinitiator with benzyl chloride chain end (P(β -p)-St-Cl). ¹H-NMR analysis of the obtained polymer showed that each macroinitiator molecule possessed almost one benzyl chloride end group. The macroinitiator in conjunction with Ti(OiPr)₄/TiCl₄ (Ti(OiPr)₄/TiCl₄ mole ratio: 1/3) could readily initiate the cationic polymerization of styrene to give β -pinene/styrene block copolymers. The macroinitiator was also used to initiate the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of CuCl/2,2'-bipyridine. The product was a mixture of β -pinene/MMA block copolymer and unreacted macroinitiator, indicating that the initiating efficiency was below 100%.

Key words β -Pinene macroinitiator, β -Pinene/Styrene block copolymer, β -Pinene/MMA block copolymer