

β -蒎烯嵌段、接枝共聚物的合成*

卢 江** 梁 晖 黎宝恩

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 分别使用苯乙烯-HCl 加成物(a)和 2-氯乙基乙烯基醚-HCl 加成物(b)作为引发剂, $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (3:1 mol/mol) 为活化剂, 在 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 存在下, -40°C 、 CH_2Cl_2 中, 通过顺序活性阳离子聚合, 合成了 β -蒎烯与苯乙烯、对甲基苯乙烯的嵌段共聚物. 又用带丙烯酰氧功能基的引发剂 $\text{c}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})\text{Cl}]$, $\text{X} = \text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 引发 β -蒎烯活性阳离子聚合, 合成了 β -蒎烯大分子单体. 该大分子单体在 AIBN 引发下与甲基丙烯酸甲酯进行自由基共聚, 获得主链为聚甲基丙烯酸甲酯、侧链为聚 β -蒎烯的接枝共聚物.

关键词 β -蒎烯, 嵌段共聚物, 接枝共聚物

80 年代中期由东村敏延和 Kennedy 分别发现乙烯基醚和异丁烯的活性阳离子聚合^[1,2], 随后的十几年时间, 关于活性阳离子聚合的研究引起了高分子界的浓厚兴趣, 新引发体系、新聚合物不断开发, 成就瞩目^[3,4]. 但研究主要集中于乙烯基醚、异丁烯、苯乙烯等乙烯基单体. β -蒎烯是天然单体中的重要品种之一, 有关它的聚合反应早在 50 年代就有报道^[5], 但由于聚合机理复杂, 其聚合产物分子量及结构难以控制. 而我们设计的一种新引发体系 HCl-单体加成物/ $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})/n\text{Bu}_4\text{NCl}$, 首次实现了 β -蒎烯活性阳离子聚合^[6,7]. 随后又同时使用强 Lewis 酸 TiCl_4 和弱 Lewis 酸 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 作为引发体系中的活化剂, 通过调节两者比例来改变活化剂的 Lewis 酸酸性, 使之与 β -蒎烯的聚合活性相匹配而实现活性聚合^[8].

本文利用 β -蒎烯活性阳离子聚合反应, 合成 β -蒎烯与苯乙烯类单体如苯乙烯(St)、对甲基苯乙烯($p\text{MeSt}$)的二元嵌段共聚物. 再使用带甲基丙烯酰氧功能基的引发剂引发 β -蒎烯活性阳离子聚合, 获得聚 β -蒎烯大分子单体, 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚, 合成主链为 PMMA、支链为聚 β -蒎烯的接枝共聚物.

1 实验部分

1.1 试剂

β -蒎烯(Wako chemicals, 纯度 > 97%)使用前在 CaH_2 中减压蒸馏二次. St、 $p\text{MeSt}$ 、MMA 按常规方法

处理, 使用前在 CaH_2 中减压蒸馏 2 次. α -氯代乙苯(引发剂 a, Wako Chemicals, 纯度 > 97%), 使用前减压蒸馏二次. $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ (Tokyo Kasei, 纯度 > 98%)直接使用. 引发剂 b $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]$ 、引发剂 c $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})\text{Cl}]$, $\text{X} = \text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 按文献[9]合成. 聚合溶剂(CH_2Cl_2 , 苯)按常规方法严格除水后使用.

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. 用注射器将 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 三混合物加到含有单体、引发剂的 CH_2Cl_2 溶剂中, 在 -40°C 下进行反应. 在合成嵌段共聚物时, 待第一单体的转化率接近 100% 时, 加入预冷的第二单体, 聚合反应完成后用甲醇终止反应. 终止后的反应液用酸洗涤除去催化剂残余后, 减压除去溶剂, 在 40°C 下真空干燥 24 h, 转化率用重量法测定.

自由基共聚反应在密封试管中进行. 将大分子单体、MMA、AIBN 溶于苯后封管, 在 60°C 下反应. 反应至预定时间后冷却终止反应, 用真空除去溶剂苯.

1.3 产物表征

产物分子量及分子量分布用 Waters 208 LG-GPC GPC 仪测定(A-803 柱, 氯仿流动相, 室温测定); 产物 NMR 分析在 JEOL GSX-270 核磁共振仪上进行.

* 2001-01-15 收稿, 2001-02-20 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29874040); ** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 β -蒎烯/St、 β -蒎烯/*p*MeSt 嵌段共聚物的合成

使用 $\mathbf{a}/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($20\text{ mmol L}^{-1}/75\text{ mmol L}^{-1}/25\text{ mmol L}^{-1}/10\text{ mmol L}^{-1}$) 引发体系, CH_2Cl_2 为溶剂, -40°C 下, 首先引发 St 聚合, 如前报道^[8], 获得窄分子量分布的 St 活的聚合物(图 1a, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.1$). 在此活的聚合物溶液中加入 β -蒎烯单体, β -蒎烯顺利地引发聚合(60 min 转化

率为 99%). 所得产物的分子量分布保持较窄(图 1b, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.26$), 且 GPC 曲线向高分子量部分移动, 表明生成了 St/ β -蒎烯嵌段共聚物. 用反的单体添加顺序, 即在活的 β -蒎烯的聚合物中(图 1c)添加 St, St 同样能被顺利地引发得到分子量分布较窄的 β -蒎烯/St 嵌段共聚物(图 1d). 不同的单体添加顺序均有高的嵌段效率, 表明由 β -蒎烯、St 两种单体产生的活性链末端的 C—Cl 键, 即 $\sim(\text{CH}_2)_2\text{—Cl}$ 和 $\sim\text{CH}(\text{Ph})\text{—Cl}$ 的活性相近.

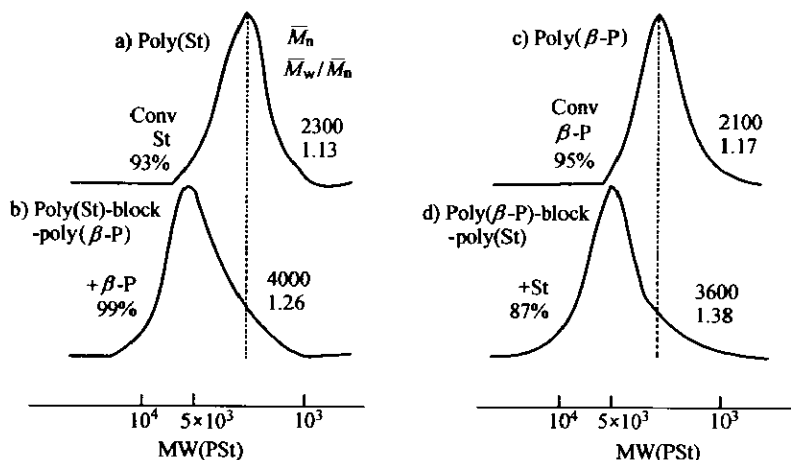


Fig. 1 MWD curves of poly(St)(a), poly(β -pinene)(c) and the polymers obtained after the addition of β -pinene (b) and St (d) to the samples a and c, respectively, with $\mathbf{a}/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($20\text{ mmol L}^{-1}/75\text{ mmol L}^{-1}/25\text{ mmol L}^{-1}/10\text{ mmol L}^{-1}$) in CH_2Cl_2 at -40°C

$[\text{M}]_0 = 0.50\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}]_{\text{add}} = 0.50\text{ mol L}^{-1}$

使用 $\mathbf{b}/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($20\text{ mmol L}^{-1}/75\text{ mmol L}^{-1}/25\text{ mmol L}^{-1}/10\text{ mmol L}^{-1}$) 进行 β -蒎烯与 *p*MeSt 的嵌段共聚合反应. 考虑到 *p*MeSt 的活性较高, 为使得反应可控, 首先在较低的催化剂浓度下 $[\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$ 由 $75\text{ mmol L}^{-1}/25\text{ mmol L}^{-1}$ 降至 $22.5\text{ mmol L}^{-1}/7.5\text{ mmol L}^{-1}$ 进行 *p*MeSt 聚合. 得到窄分子量分布的聚 *p*MeSt (图 2a, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.1$), 加入 β -蒎烯, 并补加 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 使浓度达到 $100\text{ mmol L}^{-1}/25\text{ mmol L}^{-1}$, β -蒎烯被引发聚合, 产物分子量分布保持较窄, 且向高分子量部分转移, 表明生成了 *p*MeSt/ β -蒎烯嵌段共聚物(图 2b). 相反的单体添加顺序, 即 β -蒎烯活的聚合物引发 *p*MeSt, *p*MeSt 虽然能被顺利地引发聚合(5 min 转化率达 100%), 产物分子量在 β -蒎烯均聚物基础上增长, 但分子量分布较宽(图 2d, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.9$), 这是由于 β -蒎烯的活性链末端的 C—Cl 键 $[\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—Cl}]$ 与 *p*MeSt 活性链末端的 C—Cl 键 $[\sim\text{CH}(\text{pMePh})\text{—Cl}]$ 相比活

性较低, 前者对 *p*MeSt 的引发速率较慢, 而使嵌段共聚物分子量分布变宽.

用核磁对嵌段共聚物的结构进行表征. 图 3(a) 给出 β -蒎烯/St 嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在 $\delta = 5.1 \sim 5.5$ 、 $\delta = 6.3 \sim 7.1$ 处可以清楚地观察到 β -蒎烯重复单元的环内双键 e 的吸收和 St 重复单元的苯环 c 吸收. $\delta = 4.5$ 处的吸收则为嵌段共聚物末端与 C—Cl 键相连 H 的吸收. 嵌段共聚物 α -末端的引发剂 $\mathbf{a}$ 的碎片吸收由于同 St 单元的吸收重叠而不能被独立观察得到. 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱的吸收峰面积之比 e/i 和 c/5i 可以算出嵌段共聚物中 β -蒎烯、苯乙烯两段的聚合度, 分别是 24 和 21. 这二个值与理论计算值 $([\text{单体}]_0/[\text{引发剂}]_0 \times \text{转化率})$ 的 25 和 22 非常接近.

图 3(b) 为 *p*MeSt/ β -蒎烯嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 图中除显示出两种单体重复单元的吸收外, 还能观察到嵌段共聚物 α -末端引发剂 $\mathbf{b}$ 的碎片吸收(k, l, m). 由吸收峰面积 e/4(k + l + m) 和

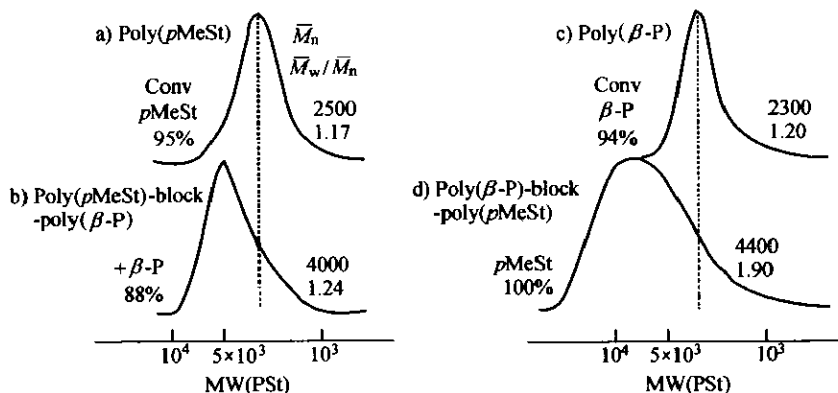


Fig. 2 MWD curves of poly(*p*MeSt)(a), poly(β -pinene)(c) and the polymers obtained after the addition of β -pinene (b) and *p*MeSt (d) to the samples a and c, respectively, with $\text{b)/TiCl}_4(\text{O}i\text{Pr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($22.5\text{ mmolL}^{-1}/7.5\text{ mmolL}^{-1}/10\text{ mmolL}^{-1}$ for a, $20\text{ mmolL}^{-1}/75\text{ mmolL}^{-1}/25\text{ mmolL}^{-1}/10\text{ mmolL}^{-1}$ for b, c and d) in CH_2Cl_2 at -40°C

$[\text{M}]_0 = 0.50\text{ molL}^{-1}$, $[\text{M}]_{\text{add}} = 0.50\text{ molL}^{-1}$

$5p/4(k+l+m)$ 可得到聚 β -蒎烯和*p*MeSt的聚合度. 分别是22和25, 与理论计算值完全吻合.

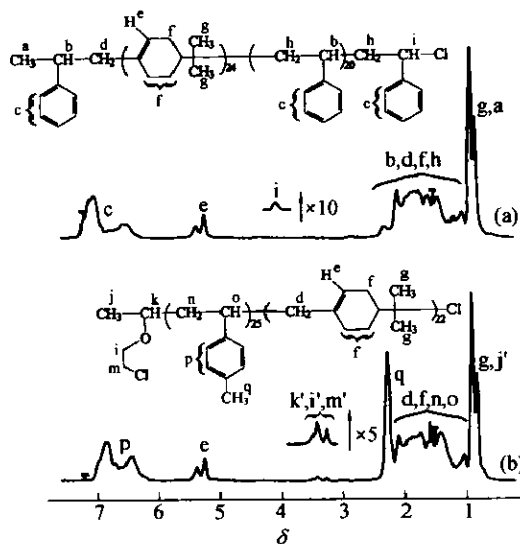


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of poly(β -pinene)-block-poly(St) (a), and poly(*p*MeSt)-block-poly(β -pinene) (b)

以上结果表明, 分别使用 $\text{a)/TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 和 $\text{b)/TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ 体系, 成功地获得 β -蒎烯与 St、*p*MeSt 的嵌段共聚物.

2.2 带甲基丙烯酸酯氧端基 β -蒎烯大分子单体合成

使用甲基丙烯酸酯氧基功能化的引发剂 **c** 与 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($75\text{ mmolL}^{-1}/25\text{ mmolL}^{-1}/10\text{ mmolL}^{-1}$) 复合, 在 -40°C CH_2Cl_2 中引发 β -蒎烯聚合, 3 h 转化率达 100%, 经 GPC 分析表明产物分子量随转化率线性增加, 且分子量分布较窄

($M_w/M_n \sim 1.2$), 显示活性聚合的特征. 在产物 ^1H -NMR 谱图(图 4)上除出现聚 β -蒎烯的吸收外, 还可清楚地观察到引发剂碎片的吸收, 由引发剂碎片中的乙烯基质子 *j* 与 β -蒎烯重复单元环内双键 **a** 的吸收峰面积比可得到聚合物聚合度 ($DP_n = 2a/j$), 其值为 26, 与理论值 ($[\text{M}]_0/[\text{C}]_0 \times \text{转化率}$) 25 非常接近, 表明获得了甲基丙烯酸酯基的大分子单体, 且每个大分子单体上带有一个甲基丙烯酸酯氧基.

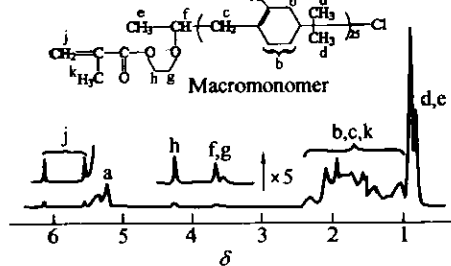


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of β -pinene macromonomer obtained with $\text{c)/TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$ ($20\text{ mmolL}^{-1}/75\text{ mmolL}^{-1}/10\text{ mmolL}^{-1}$) in CH_2Cl_2 at -40°C

2.3 大分子单体与甲基丙烯酸甲酯的共聚反应

改变引发剂和单体的投料比, 获得不同聚合度的大分子单体 ($DP_n = 8, 15, 25$), 在 80°C 苯中 AIBN 引发下与 MMA 进行自由基共聚反应. 反应 18 h 后, MMA 的转化率达 100%, 但产物的 GPC 曲线(图 5)在低分子量部分出现肩峰, 且位置与大分子单体相同, 表明大分子单体的转化率小于 100%.

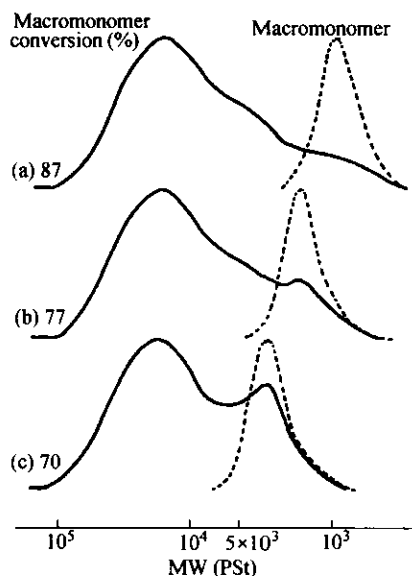


Fig. 5 MWD curves of the products obtained in the radical copolymerization of macromonomer and MMA with AIBN in benzene at 60 °C
 $[\text{Macromonomer}]_0 = 20 \text{ mmolL}^{-1}$, $[\text{MMA}]_0 = 1.2 \text{ mmolL}^{-1}$,
 $[\text{AIBN}]_0 = 72 \text{ mmolL}^{-1}$, DP_n of macromonomer = 8 (a), 15 (b),
 25 (c)

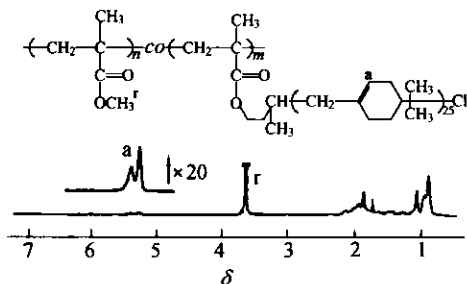


Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of the higher molecular weight fraction in the product obtained in the copolymerization of macromonomer ($DP_n = 25$) with MMA

将产物经制备 GPC 分离除去未反应的大分子单体, 然后进行 ^1H -NMR 分析. 图 6 为 $DP_n = 25$ 的大分子单体与 MMA 共聚产物的 ^1H -NMR 图, 除了 PMMA 的甲氧基 r 吸收之外, 仍能观察到聚 β -蒎烯环内双键 a 的特征吸收, 且大分子单体的双键功能基的吸收峰消失 (见图 4). 以上结果表明大分子单体确实与 MMA 共聚生成了主链为 PMMA, 侧链为聚 β -蒎烯接枝共聚物.

共聚物中 β -蒎烯链节与 MMA 链节的重量比 $[R(\beta\text{-P})]$ 可以由它们的 ^1H -NMR 特征吸收峰 a 和 r 的面积比获得: $R(\beta\text{-P}) = 3a/136 \times r/100$ (136、100 分别为 β -蒎烯、MMA 单体的分子量). 由于 MMA 的转化率为 100%, 则大分子单体的转化率 $[\text{Conv}(\text{macro})]$ 和 β -蒎烯段在接枝共聚物中的重量分量 $[C(\beta\text{-P})]$ 可由下式求得:

$$\text{Conv}(\text{macro}) = R(\beta\text{-P})/r(\beta\text{-P})$$

$$C(\beta\text{-P}) = R(\beta\text{-P})/[1 + r(\beta\text{-P})]$$

式中 $r(\beta\text{-P})$ 为 β -蒎烯单元与 MMA 的投料重量比.

Table 1 Radical Copolymerization of Macromonomer with MMA

DP_n of macromonomer	Conv(macro) (%)	$C(\beta\text{-P})$ %	M_n	M_w
8	87	13	8200	18000
15	77	20	14000	23000
25	70	28	16000	25000

Polymerization conditions: $[\text{macromonomer}]_0/[\text{MMA}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 20 \text{ mmolL}^{-1}/1.2 \text{ mmolL}^{-1}/72 \text{ mmolL}^{-1}$ in benzene at 60 °C, MMA conversion ~ 100%, 18 h

由表 1 所示, 大分子单体的转化率都较高 ($\geq 70\%$), 随着大分子单体聚合度增加, 由于空阻原因其转化率下降, 但共聚物中 β -蒎烯单元的含量增加.

REFERENCES

- Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17: 262 ~ 270
- Faust R, Kennedy J P. *Polym Bull*, 1986, 15: 317 ~ 323
- Sawamoto M. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 111 ~ 130
- Matyjaszewski K. *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1996. 51 ~ 136
- Roberys W J, Day A R. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 1226 ~ 1230
- Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. *Macromolecules*, 1997, 30: 22 ~ 26
- Lu Jiang (卢江), Liang Hui (梁晖), Zhang Renjun (张任俊), Deng Yunxiang (邓云祥). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998, (6): 698 ~ 703
- Lu Jiang (卢江), Liang Hui (梁晖), Zhang Rongfu (张荣福). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2000, 21(12): 1932 ~ 1935
- Miyashita K, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1994, 27: 1093 ~ 1098

SYNTHESIS OF BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS OF β -PINENE

LU Jiang, LIANG Hui, LI Baoen

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

Abstract Block copolymers of β -pinene with styrene (St) and *p*-methylstyrene (*p*MeSt) were prepared by sequential living cationic polymerization initiated with HCl-adducts of styrene(**a**) and 2-chloroethyl vinyl ether(**b**) respectively, in the presence of $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (at 3:1 mole ratio) and $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 at -40°C . β -pinene macromonomer with methacryloxy group at the α -end was also synthesized by the living cationic polymerization of β -pinene initiated with HCl adducts of vinyl ether (**c**, $\text{CH}_3\text{CH}^+(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})\text{Cl}$, $\text{X} = \text{methacrylate}$). The macromonomer was copolymerized with methyl methacrylate(MMA) in the presence of AIBN in toluene at 60°C to give graft copolymers carrying poly(β -pinene) as graft chain.

Key words β -Pinene, Block copolymer, Graft copolymer