

β 蒎烯与丙烯酸甲酯的 RAFT 自由基共聚合研究^{*}

王 毅^{1,2}, 李岸龙¹, 梁 晖¹, 卢 江¹
(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2. 电子科技大学中山学院, 广东 中山 528402)

摘 要: 以新合成的 1-甲氧羰基-乙基-苄基二硫代乙酯 (MEPD) 作为 RAFT 试剂, 在 70 °C 下进行了 β 蒎烯与丙烯酸甲酯的 RAFT 自由基共聚合研究。结果表明, 在较低 β 蒎烯投料比下 ($f_{\beta\text{-pinene}}=0.1$) 该共聚反应显示一级动力学特征, 产物相对分子质量随单体总转化率增加而增加, 相对分子质量分布较窄, 表现出活性/可控聚合特征。但在较高 β 蒎烯投料配比 ($f_{\beta\text{-pinene}}=0.2$ 或 0.3) 的共聚体系中, 随着单体转化率增加产物相对分子质量出现不增反降的反常现象, 而且单体投料中 β 蒎烯含量越高, 该行为越明显。该文对该现象提出了相应的降解 (链断裂) 机理, ¹H NMR 分析结果支持了该机理。

关键词: β 蒎烯; 丙烯酸甲酯; 共聚合; RAFT; 机理

中图分类号: O633.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 04-0050-05

β 蒎烯是一种天然单体, 由于其分子环上两个烷基的给电子效应, 使得它只有阳离子聚合活性^[1-3], 而可进行阳离子聚合的单体种类不多, 能与 β 蒎烯发生有效阳离子共聚的单体更加少, 这导致 β 蒎烯共聚物品种不多, 性能设计受限。然而, 给电子单体 β 蒎烯若能与种类繁多的受电子单体进行自由基共聚, 便有望大大丰富 β 蒎烯基聚合物的多样性。为此, 我们尝试了 β 蒎烯与丙烯腈、丙烯酸甲酯等极性单体的自由基共聚, 结果表明它们在适当条件下可以发生有效共聚^[3-4]。在此基础上, 本文将进一步尝试 β 蒎烯与丙烯酸甲酯的活性/可控自由基共聚合。

过去十多年来, 活性/可控自由基聚合开发成功, 由于其聚合条件温和和适用单体广泛而具有非常强的分子设计能力, 迅速成为当代高分子合成化学领域的研究热点之一。目前最常用的活性/可控自由聚合方法有氮氧调节自由基聚合 (NMP)^[5-6], 原子转移自由基聚合 (ATRP)^[7-8] 和可逆加成断裂链转移聚合 (RAFT)^[9-10]。

其中, RAFT 聚合适用的单体范围更加广泛, 聚合反应条件适用范围较宽, 而且没有聚合实施方法的限制, 因此具有更强的分子设计能力^[11]。目前普遍接受的 RAFT 聚合机理^[9] 如图 1, 首先, 初级自由基以及它与单体反应生成的链增长自由基, 与 (初始) RAFT 试剂加成形成过渡态中间体自由

基 [式 (1)], 该中间体不稳定, 断裂生成离去自由基 ($R^\bullet$)。离去自由基引发单体聚合形成链增长自由基 (这个过程叫“再引发过程”), 直到初始 RAFT 试剂消耗完毕, 活性种 (链增长自由基) 与休眠种 (大分子 RAFT 试剂) 之间的链平衡 [式 (2)] 便建立起来了。这些快速可逆的加成—断裂链转移平衡使聚合体系的活性自由基的浓度大大下降, 从而最大限度地减少了链终止反应的机会, 使聚合反应由不可控变为可控。

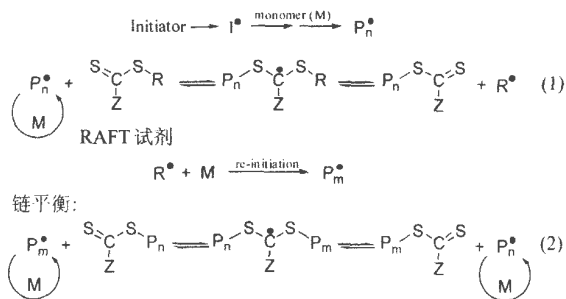


图 1 RAFT 聚合机理

Fig 1 Mechanism of the RAFT Process

本文尝试采用不同结构的 RAFT 试剂 MEDB 和 MEPD 对 β 蒎烯与丙烯酸甲酯共聚体系进行控制, 并详细研究了低 β 蒎烯投料配比条件 ($f_{\beta\text{-pinene}}=0.1$) 下 β 蒎烯与丙烯酸甲酯 RAFT 共聚合体系的动力学行为, 结果显示该共聚体系呈现活性/可控

* 收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20374059); 广东省自然科学基金资助项目 (5003258 039184)

作者简介: 王毅 (1971 年生) 男, 博士, 通讯联系人: 卢江; E-mail: gaofenzj@mail.sysu.edu.cn

自由基聚合特征。另外, 我们发现, 随着共聚反应的进行, 特别是在较高 β 蒎烯投料配比条件下, 产物的相对分子质量随着单体总转化率的增加出现下降的反常现象, 本文对该现象作了相应解释。到目前为止, 已有大量关于 RAFT 聚合体系的研究报道, 但是有关 RAFT 共聚合体系的研究相对较少, 极性单体与非极性单体的 RAFT 共聚合体系更是少见^[12], 本文第一次实现了 β 蒎烯与丙烯酸甲酯的 RAFT 自由基共聚合。

1 实验部分

1.1 试剂

β 蒎烯 (Aldrich 纯度 > 99%), 使用前在 C_4H_8 存在下减压蒸馏 2 次; 丙烯酸甲酯 (纯度 > 99%), 先经过中性 Al_2O_3 柱以除掉阻聚剂, 然后在 C_4H_8 存在下减压蒸馏 2 次; AIBN (纯度 99%) 使用前用甲醇重结晶 2 次。MEDB 按文献方法合成和表征^[13]。MEPD 合成方法如下, 先按文献 [14] 制备双硫代苯乙酸, 取 3.36 g 溶于 10 mL 乙腈, 在室温下搅拌 30 min 然后加入 2 溴丙酸甲酯 (3.34 g), 在 30 °C 反应 24 h 后将反应液倒入水中, 用乙醚萃取 2 次, 无水 Na_2SO_4 干燥并过滤后, 旋转蒸发除掉溶剂乙醚得到粗产品, 粗产品以硅胶为固定相, 以正己烷/乙醚 (体积比为 6:1) 为展开剂过柱分离, 得到棕黄色油状液体 (3.1 g 产率 61%), 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.55 (d, 3H), 3.68 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 4.54 (q, 1H), 7.19 ~ 7.30 (m, 5H)。

1.2 β 蒎烯与丙烯酸甲酯的 RAFT 共聚合

一个典型的聚合反应如下, 在充有氮气的手套箱中, 将 AIBN (8.2 mg)、MEPD (38.1 mg)、 β -蒎烯 (1.56 mL) 和丙烯酸甲酯 (3.62 mL) 依次加入预先干燥的安培管中, 然后经过冷冻—抽气—充氮气循环 3 次除氧, 并熔融封口, 将安培管放入 70 °C 的油浴中开始反应。经过预定时间后, 取出反应管, 将反应液倒入大量预冷甲醇中, 所得沉淀分别用正己烷和乙腈洗涤, 然后真空干燥至恒质量, 称量并计算转化率。

1.3 表征

产物的相对分子质量及其分布采用 Waters Breeze 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定 (使用 HR1、HR3 和 HR4 串联色谱柱, RI2414 检测器), 以 THF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min 在 35 °C 下测定, 以聚苯乙烯为标样。 1H NMR 分析在 Varian Mercury Plus 300 核磁共振仪上进行, 以 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标。共聚物的组成由核磁谱图上

的 β 蒎烯结构单元的环内双烯氢的积分面积与丙烯酸甲酯结构单元中甲氧基氢的积分面积之比得到。

2 结果与讨论

2.1 低 β 蒎烯投料组成下与丙烯酸甲酯的 RAFT 共聚合

活性/可控 RAFT 聚合是通过在传统自由基聚合体系中引入合适的链转移剂 (RAFT 试剂) 来实现的, 常用的 RAFT 试剂包括双硫酯类化合物 (见图 1), 其中活性基团 Z 基决定了 RAFT 试剂的 $C=S$ 双键对自由基的加成活性, 而 R 基必须是很好的离去基团, 断裂后生成的自由基 $R\cdot$ 应具有再引发聚合活性。总之, 要成功实现控制聚合体系, 关键在于找到与聚合单体相匹配的 RAFT 试剂^[11]。

有人采用 RAFT 试剂 MEDB (见图 2) 有效地控制了丙烯酸甲酯的自由基聚合^[13], 因此, 本文首先选用 MEDB 作为 RAFT 试剂, 在 70 °C、低 β -蒎烯投料比 ($f_{\beta-pinene}=0.1$) 条件下进行 β 蒎烯和丙烯酸甲酯的 RAFT 共聚合。

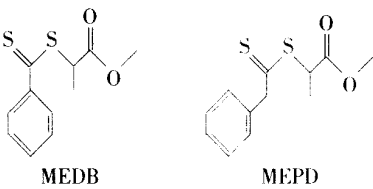


图 2 RAFT 试剂的结构

Fig 2 Structures of the RAFT agents

表 1 不同 RAFT 试剂对 β 蒎烯和丙烯酸甲酯共聚合体系的控制效果比较¹⁾

Tab 1 Effects of RAFT agents on the copolymerization of β -pinene and MA

No	RAFT 试剂	总转化率 %	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	$F_{\beta-pinene}$
1	—	37.3	38300	2.05	5.8
2	MEDB	8.2	9680	1.10	5.6
3	MEPD	27.4	12920	1.14	5.7

1) 聚合条件: 本体, 70 °C, 22 h [Monomer]_{total}/[RAFT]/[AIBN] = 1000/3/1 $f_{\beta-pinene}=0.1$

由表 1 所示, 与普通自由基共聚合 (No 1) 相比, 加入 RAFT 试剂 MEDB 后, 所得聚合产物的相对分子质量变小、相对分子质量分布很窄 (No 2), 即共聚合表现出一定程度上的可控。然而, MEDB 的加入使单体总转化率由 37.3% 下降为 8.2%, 出现了严重的缓聚现象, 其原因可能是由

MEDB与链自由基加成所形成的中间体自由基较稳定, 不易断裂成链自由基活性种 (图 1)^[11-13]。

由于 RAFT试剂的活性基团 Z基除了决定自由基与 $\text{C}=\text{S}$ 键的加成活性之外, 还直接影响了中间体自由基的断裂速率。为此, 我们合成了一种新的 RAFT试剂 MEPB (图 2), 即 Z基团由苄基替代了 MEDB上的苯基, 相应形成的中间体自由基也由于其共轭体系受到破坏, 而使其稳定性降低, 断裂速率加大。实验结果证明了这一点, 以 MEPB替代 MEDB作为 RAFT试剂后, 缓聚效应显著减小 (No3)。更重要的是, 聚合产物相对分子质量分布仍然很窄, 即保持了较好的聚合控制效果。值得一提的是, 从表 1 还可以看出, 在 β 蒎烯和丙烯酸甲酯的 RAFT聚合体系中, 共聚产物的组成几乎不受 RAFT过程的影响。

为进一步证明 MEPB为 RAFT试剂时, β 蒎烯和丙烯酸甲酯共聚的活性可控性质, 本文对聚合反应的动力学进行了研究。共聚反应呈现准一级动力学特征 (图 3), 聚合产物相对分子质量与单体总转化率几乎成线性增长关系, 而且保持较窄的相对分子质量分布 (图 4)。以上结果表明以 MEPB作为 RAFT的共聚体系, 在低 β 蒎烯投料比 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.1$ 条件下, 表现出了活性可控聚合特征。

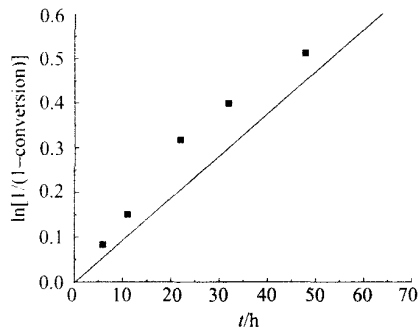


图 3 β 蒎烯和丙烯酸甲酯本体 RAFT 共聚下的动力学曲线

Fig 3 The semi-logarithmic kinetics plots for the bulk copolymerization of β -pinene and MA with AIBN as an initiator and MEPB as a RAFT agent at 70 °C:

$$[\text{MEPB}] = 3.09 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{AIBN}]_0 = 1.03 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad f_{\beta\text{-pinene}} = 0.1$$

2.2 较高 β 蒎烯投料条件下 RAFT共聚体系的降解反应

为了研究 β 蒎烯投料比对 RAFT共聚行为的影响, 在相同条件 (MEPB为 RAFT试剂、70 °C、本体聚合) 但较高的 β 蒎烯投料比 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.2$ 或 0.3) 下, 进行共聚反应, 结果见图 5。结果表明, 随着单体投料中 β 蒎烯含量的增加, 在相同聚合时间内单体总转化率下降, 即聚合反应速率

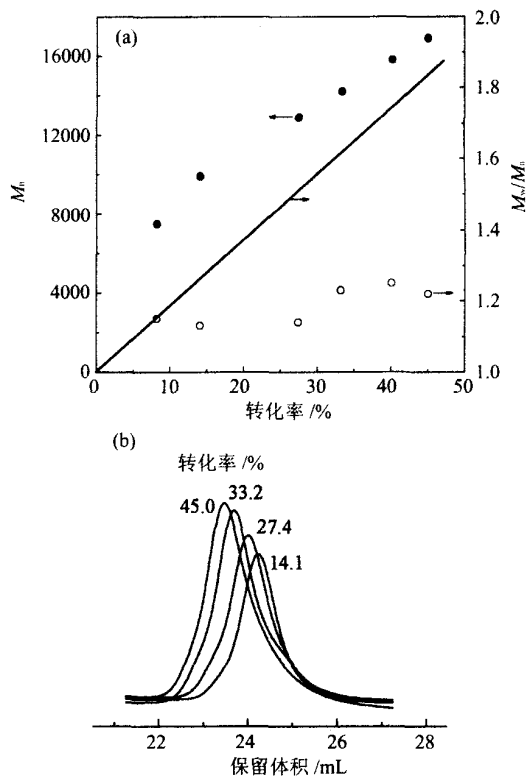


图 4 β 蒎烯和丙烯酸甲酯的 RAFT共聚所得共聚物相对分子质量和相对分子质量分布随转化率变化的曲线

Fig 4 M_n and M_w/M_n values (a) and molecular weight distribution curves (b) for the copolymers obtained in the same experiments used for Fig 3

变慢, 这可能与 β 蒎烯参与不可逆链转移反应有关, 即链自由基向 β 蒎烯单体链转移后, 生成稳定的烯丙基自由基 (C1=CC2C(C1)C(C2)C) 不再引发聚合活性而导致链终止。

有趣的是, 与上述条件 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.1$) 下的 RAFT聚合体系不同, 在较高的 β 蒎烯投料比 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.2$ 或 0.3) 条件下, 随着反应时间的延长或单体转化率的上升, 聚合产物的相对分子质量不增加反而下降, 表明此时的 RAFT共聚体系存在着聚合物的降解反应, 而且随着 β 蒎烯投料比的提高, 降解反应倾向更明显, 如图 5 所示。

上述共聚产物的相对分子质量随着单体总转化率的增加不升反降的反常现象, 可能是由于聚合过程中发生了向大分子的链转移副反应, 其机理推测如图 6 所示。自由基 (初级自由基或增长链自由基) 向体系中的 β 蒎烯-丙烯酸甲酯共聚物分子 (I) 发生链转移, 后者脱去一个 β 蒎烯单元上的烯丙基氢 (a) 生成大分子烯丙基自由基 (II), 该大分子烯丙基自由基虽不再引发聚合活性, 但容易通

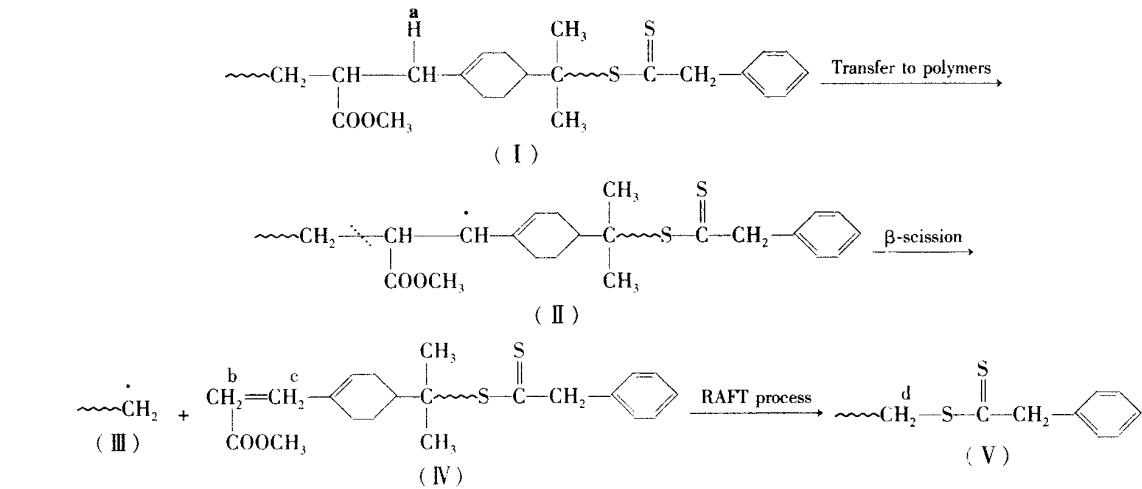
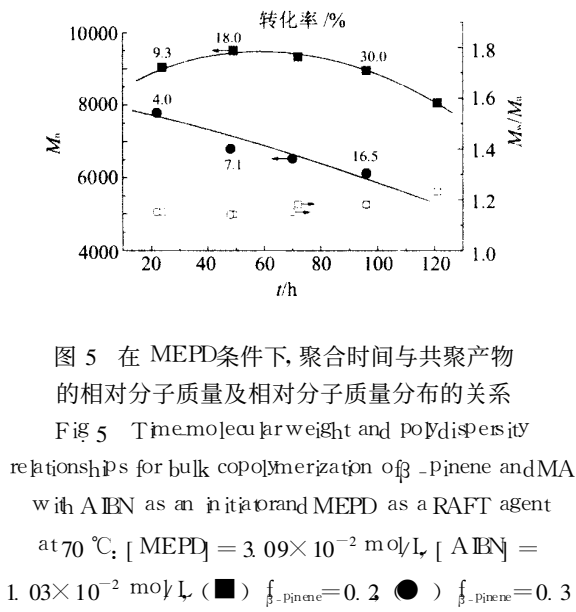


图 6 β 蒎烯与丙烯酸甲酯 RAFT 共聚合的降解机理

Fig 6 Mechanism of the degradation in the RAFT copolymerization of β -pinene and MA

的特征吸收峰, 聚合物末端来自 RAFT 试剂碎片的苄基上的亚甲基氢 (δ 4.2 ~ 4.3) 和苯环 (δ 7.3 ~ 7.4) 的吸收峰, 以及与 RAFT 试剂碎片苯基二硫代乙酯直接相连的丙烯酸甲酯单元上的次甲基氢 (h) 吸收峰 (4.6 ~ 4.7)。此外, 从谱图中还可以看到属于 (IV) 的乙烯基氢 (b, c) 的吸收峰 (5.8, 6.4) 以及链自由基 (III) 参与 RAFT 链平衡所形成的聚合物分子 (V) 的末端亚甲基氢 (d) 的吸收峰 (3.2)。以上 ^1H NMR 分析结果支持本文所提出的链裂解机理。

3 结 论

以新合成的 1-甲氧羰基-乙基-苄基二硫代乙酯 (MEPD) 作为 RAFT 试剂, 在 70 °C、低 β 蒎烯投料

过 β 裂解方式使聚合物分子链降解, 生成共轭稳定的降解产物 (IV) 和较低相对分子质量的链自由基 (III)。由于以上降解反应是在 RAFT 聚合体系中发生的, 降解产物 (IV) 链末端仍然带有 RAFT 基团, 可以与体系包括 (III) 在内的链自由基反应进入 RAFT 链平衡过程, 所以最终聚合产物的相对分子质量由于降解反应虽然下降, 但相对分子质量分布仍然保持较窄 (图 5)。显然, 共聚物分子链上 β 蒎烯单元随单体投料中 β 蒎烯含量的增加而增加, 体系发生以上通过 β 蒎烯单元烯丙基氢的大分子链转移反应及 β 裂解反应的机率也就增大。

为了印证以上链裂解机理, 本文对聚合反应产物 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.3$ 单体总转化率 ~16.5%) 进行了 ^1H NMR 分析 (图 7)。在 ^1H NMR 谱图上可以看到 β -蒎烯单元 (δ 5.2 ~ 5.5) 和丙烯酸甲酯单元 (δ 3.6)

配比 ($f_{\beta\text{-pinene}} = 0.1$) 条件下, 实现了 β 蒎烯与丙烯酸甲酯的活性可控自由基共聚合。但是, 在较高 β 蒎烯投料配比的共聚合体系中, 随着单体转化率增加产物相对分子质量出现不增反降的反常现象, 而且单体投料中 β 蒎烯含量越高, 该行为越明显。这可能是因为, 通过 β 蒎烯单元烯丙基氢的大分子链转移反应及 β 裂解反应, 使得最终聚合物发生降解 (链断裂), 导致了最终产物相对分子质量下降。

参考文献:

[1] ROBERTS W J, DAY A R. Polymerization of α and β -pinene with Friedel-Crafts type catalysts [J]. J Am Chem Soc 1950 72: 1226-30

[2] KENNEDY J P. Cationic polymerization of olefins [A].

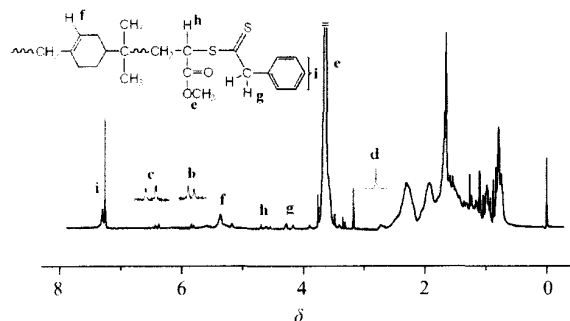


图 7 β -蒎烯和丙烯酸甲酯共聚产物的 ^1H NMR 谱图

Fig 7 ^1H NMR spectrum of copolymer of β -pinene and MA overall monomer conversion $\sim 16.5\%$, $M_n \sim 6120$

$M_w/M_n \sim 1.18$ $F_{\beta\text{-pinene}} \sim 13.8\%$, $[\text{MEPD}] =$

$3.09 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ $[\text{AIBN}] = 1.03 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

critical inventory [M]. New York: John Wiley & Sons, 1975: 215

- [3] WANG Y LIA L, LIANG H et al. Reversible addition-fragmentation chain transfer radical copolymerization of β -pinene and methyl acrylate [J]. Eur Polym J 2006 42 (10): 2695–2702
- [4] LIA L, WANG Y, LIANG H et al. Controlled radical copolymerization of β -pinene and acrylonitrile [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2006 44(8): 2376–2387
- [5] GEORGES M K, VEREGIN R P N, KAZMAIER P M et al. Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process [J]. Macromolecules 1993 26(11): 2987–2988
- [6] HAWKER C J, BOSMAN A W, HARTH E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations [J]. Chem Rev 2001 101(12): 3661–3688

- [7] WANG J S, MATYJASZEWSKI K. Controlled/"living" radical polymerization: atom transfer radical polymerization in the presence of transition metal complexes [J]. J Am Chem Soc 1995 117: 5614–5615
- [8] KAMIGAITO M, ANDO T, SAWAMOTO M. Metal catalyzed living radical polymerization [J]. Chem Rev 2001 101(12): 3689
- [9] CHIEFARI J. Living free radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process [J]. Macromolecules 1998 31(16): 5559–5562
- [10] MOAD G, MAYADUNNE R T A, RIZZARDO E et al. Synthesis of novel architectures by radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) [J]. Macromol Symp 2003 192: 1–12
- [11] CHIEFARI J, MAYADUNNE R T A, MOAD G et al. Thiocarbonylthio compounds ($\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{R}$) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group Z [J]. Macromolecules 2003 36(7): 2273–2283
- [12] VENKATESH R, KLUMPERMAN B. Olefin copolymerization via controlled radical polymerization: Copolymerization of methyl methacrylate and 1-octene [J]. Macromolecules 2004 37(4): 1226–1233
- [13] PERRIER S, BARNER-KOWOLLIK C, QUINN J F et al. Origin of inhibition effects in the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate [J]. Macromolecules 2002 35(22): 8300–8306
- [14] QUINN J F, RIZZARDO E, DAVIS T P. Ambient temperature reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization [J]. Chem Commun 2001(11): 1044–1045

Controlled Radical Copolymerization of β -Pinene with Methyl Acrylate

WANG Yi², LIAN-long, LIANG Hu¹, LIU Jiang

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. University of Electronic Science & Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China)

Abstract: The controlled copolymerization of β -pinene and MA was carried out via the reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) technique in bulk at 70°C . The copolymerization ($f_{\beta\text{-pinene}}=0.1$) using 1-methoxy-carbonyl ethyl phenyl thioacetate (MEPD) as a RAFT agent exhibits "living"/controlled nature evidenced by the first order polymerization kinetics, the linear increase in molecular weight with the overall conversion and the narrow molecular weight distribution. However, the molecular weights were found to decrease with conversion at higher β -pinene content ($f_{\beta\text{-pinene}}=0.2$ or 0.3) in the feed during the RAFT copolymerization. And a new mechanism of degradation was proposed for this "abnormal" behavior.

Key words: β -pinene; methyl acrylate; copolymerization; RAFT; mechanism