

对甲氧基偶氮苯星形聚合物的合成与表征

唐新德^{1,2}, 曹俊¹, 崔艳梅¹, 张其震²

(1. 山东交通学院新材料研究所, 山东 济南 250023; 2. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要:利用原子转移自由基聚合(ATRP)技术合成了对甲氧基偶氮苯星形聚合物。均苯三酚与 2-溴异丁酰溴通过酯化反应得到三官能团引发剂, 引发对甲氧基偶氮苯单体 6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮)酚氧基]己基甲基丙烯酸酯(MMAzo)的 ATRP 反应。表征了星形聚合物结构、热行为与液晶性, 显示其与线性均聚物的液晶性相似, 均显示近晶相和向列相, 但其相转变温度有所降低。

关键词:星形聚合物; 甲氧基偶氮苯; 线性均聚物; 原子转移自由基聚合

中图分类号: O634.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)07-0031-03

Synthesis and characterization of *p*-methoxyazobenzene star polymer

TANG Xin-de^{1,2}, CAO Jun¹, CUI Yan-mei¹, ZHANG Qi-zhen²

(1. Research Institute of New Materials, Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: *p*-Methoxyazobenzene star polymer was synthesized by the atom transfer radical polymerization (ATRP). Trifunctional initiator prepared by the esterification of phloroglucinol with 2-bromoisobutyl bromide was used to initiate the polymerization of 6-[4-(4-methoxyphenylazo)phenoxy] hexylmethacrylate (MMAzo). The star polymer was characterized by gel permeation chromatography (GPC) and ¹H-NMR. The liquid crystalline properties of the star polymer were investigated by DSC and POM. It was found that the star polymer has similar LC behavior to its corresponding linear homopolymer, and its phase transition temperatures slightly decreased.

Key words: star polymer; *p*-methoxyazobenzene; linear homopolymer; atom transfer radical polymerization (ATRP)

星形聚合物为多条线性链通过结点连接的聚合物, 规则的星形聚合物具有单一的分枝点, 所有臂的分子质量大小与分布均匀^[1]。与分子质量或组成相近的线性聚合物相比, 星形聚合物具有独特的空间构型和流变性能。近年来, 星形聚合物的设计与合成及其结构-性能关系的研究引起了高分子化学界极大的兴趣^[2-4]。星形聚合物的合成方法主要分为 2 大类^[3]: 先核后臂法(core first)与先臂后核法(arm first)。近年来偶氮苯类聚合物的研究也引起了广泛关注^[5-6]。采用活性聚合技术可合成结构规整、分子质量分布均匀的偶氮苯聚合物, 对于研究其结构与性能的关系, 进一步探索其应用具有重要意义。原子转移自由基聚合(ATRP)作为一种典型的活性自由基聚合技术可实现可控/活性聚合^[7-8]。基于 ATRP 技术的星形聚合物不断地被合成出来^[9-10], 但有关以偶氮苯为功能基团的星形聚合物的报道很少^[11-12]。笔者通过均苯三酚与 2-溴异丁酰溴的酯化反应制备三官能团引发剂, 引发对甲氧基偶氮苯

单体 6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮)酚氧基]己基甲基丙烯酸酯(MMAzo)的 ATRP 聚合, 得到三臂对称星形聚合物。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

溴化亚铜, 纯度 99.9%, Aldrich 公司; 1, 1, 5, 5, 7-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA), 纯度 98%, Aldrich 公司; 1-溴乙基苯(BEB), 纯度 98%, Acros 公司; 均苯三酚, 纯度 99%, 进口分装; 甲基丙烯酰氯, 科利达公司; 2-溴异丁酰溴(BIBB), 纯度 98%, 科利达公司; 苯甲醚、三乙胺(TEA)、四氢呋喃(THF)均为分析纯, 经处理后使用。

对甲氧基偶氮苯单体 6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮)酚氧基]己基甲基丙烯酸酯(MMAzo)参照文献[13]合成。取 4-[4-(6-羟己氧基)苯基偶氮]甲氧基苯 10.2 g(0.031 mol)溶于 70 mL 无水 THF 中, 加入 14 mL(0.1 mol)三乙胺, 冰水浴下搅拌。取 10 mL

收稿日期: 2006-03-27; 修回日期: 2006-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(58573049); 山东省教育厅科技计划项目(J05D11)

作者简介: 唐新德(1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子和功能树状物研究, xdtang8033@163.com。

(0.1 mol) 甲基丙烯酰氯溶于 20 mL 无水 THF 中, 通过恒压滴液漏斗逐滴加入, 室温反应 24 h。缓慢加入大量水, 抽滤、洗涤、干燥, 用柱层析法提纯。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.9 (d, 4H, H—Ar), 7.0 (d, 4H, H—Ar), 6.1 和 5.5 (dd, 2H, =CH₂), 4.2 (t, 2H, OCH₂—Ar), 4.0 (t, 2H, COOCH₂), 3.9 (s, 3H, OCH₃), 1.9 (s, 3H, C(CH₃)), 1.8 ~ 1.5 (m, 8H, —(CH₂)₄)。

1.2 测试仪器

分子质量大小与分子质量分布采用 Waters 2410 凝胶色谱 (GPC) 法, 以 THF 为流动相 (流速 1.0 mL/min, 35℃), 以聚苯乙烯 (PS) 为标准; 单体与聚合物的分子结构采用 Bruker ARX 400 MHz 核磁共振仪测试, 溶剂为 CDCl_3 , 四甲基硅烷 (TMS) 为内标; 热分析采用差示扫描量热法 (DSC) (TA Q100 型); 利用 Leitz Laborlux 12 偏光显微镜 (带 Leitz 热台) 进行液晶性测试, 偏光照片采用 Leica 相机自动拍摄。

1.3 均聚物的合成

干燥试管内加入 24 μL (0.12 mmol) PMDETA、8.6 mg (0.06 mmol) CuBr、5.5 mg (0.03 mmol) BEB 和 300 mg (0.75 mmol) MMAzo, 经 3 次冷冻-抽气-融化, 真空封管, 在预热 85℃ 的油浴中反应 20 h。用无水 THF 稀释, 通过活性氧化铝柱过滤除去催化剂, 在冷乙醚中沉淀, 反复 3 次除去单体, 室温下真空干燥 48 h。GPC 表征: $M_n = 13\ 900$, $M_w/M_n = 1.17$ (M_w 为相对重均分子质量, M_n 为相对数均分子质量)。

1.4 三官能团引发剂的合成

50 mL 三角瓶中加入 2.52 g (0.02 mol) 均苯三酚、30 mL THF 和 8.6 mL 三乙胺, 25 mL 恒压滴液漏斗加入 9.5 mL (0.09 mol, 过量 50%) 2-溴异丁酰溴, 电磁搅拌下缓慢逐滴加入。加完后继续在室温下反应 24 h。将反应物过滤, 分别用去离子水、10% (质量分数) 碳酸钠稀溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥过夜。旋蒸出大部分溶剂, 在石油醚中沉淀, 得白色晶状固体 7.00 g (理论产量 10.61 g), 产率 66%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 6.97 (3H, H—Ph), 2.06 (18H, CH₃)。元素分析实验值 (理论值): C 34.43% (33.90%), H 2.93% (2.83%)。

1.5 星形聚合物的合成

干燥试管内加入 36 μL (0.18 mmol) PMDETA, 13.0 mg (0.09 mmol) CuBr, 8.0 mg (0.015 mmol) 三官

能团引发剂和 300 mg (0.75 mmol) MMAzo。经 3 次冷冻-抽气-融化, 真空封管。在预热 85℃ 的油浴中反应 20 h。用无水 THF 稀释, 通过活性氧化铝柱过滤除去催化剂, 在冷乙醚中沉淀, 反复 3 次除去单体, 室温下真空干燥 48 h。GPC 表征: $M_n = 13\ 600$, $M_w/M_n = 1.39$ 。

2 结果与讨论

2.1 引发剂与聚合物的合成

三官能团引发剂合成通过均苯三酚与 2-溴异丁酰溴的酯化反应实现, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 表征, $\delta = 6.97$ 处为苯环上氢的特征峰, $\delta = 2.06$ 处为甲基上氢的特征峰, 积分结果与分子结构相吻合, 说明三官能团引发剂成功合成, 元素分析数据也证明了其结构的准确性。聚合物的合成路线如图 1 所示, 1-溴乙基苯用于引发偶氮苯单体在苯甲醚中的 ATRP 反应, 得到偶氮苯线性均聚物; 三官能团引发剂用于引发偶氮苯单体在苯甲醚中的 ATRP 反应, 得到三臂偶氮苯星形聚合物, $^1\text{H-NMR}$ 谱图上 7.80 和 6.91 处为苯基上氢的特征峰。通过 GPC 分析, 偶氮苯线性均聚物与三臂星形聚合物均为单峰, 分子质量分布 (M_w/M_n) 窄, 分别为 1.17 和 1.39, 说明聚合物结构比较规整, 空间结构对称。

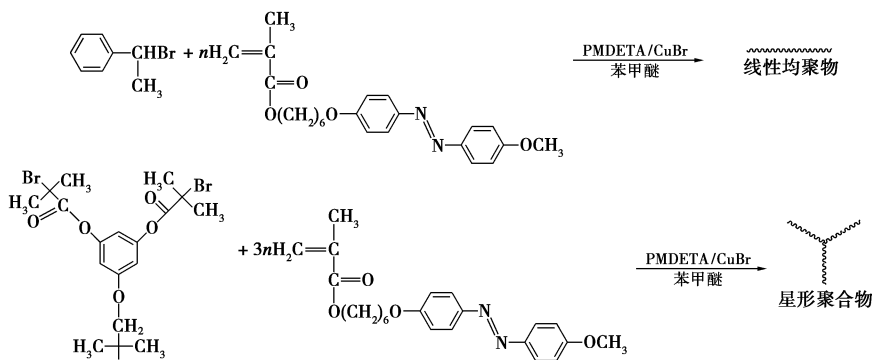
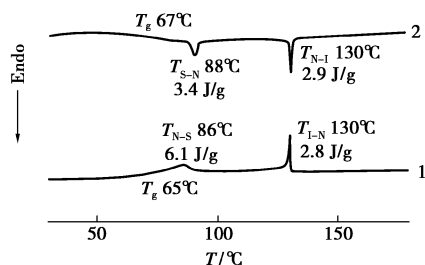


图 1 线性均聚物与星形聚合物的合成

2.2 聚合物的热行为与相态分析

图 2 为星形聚合物一次降温与二次升温的 DSC 曲线。升温时在 67℃ 出现一个吸热平台, 为玻璃化转变, 88℃ (T_{S-N} , 近晶相-向列相转变温度) 和 130℃ (T_{N-I} , 向列相-各向同性转变温度) 各出现一个吸热峰, 之后达到各向同性; 降温时在 130℃ (T_{I-N} , 各向同性-向列相转变温度) 和 86℃ (T_{N-S} , 向列相-近晶相转变温度) 各出现 1 个放热峰, 65℃ 对应于玻璃化转变。星形聚合物的相转变温度与焓变如图 2 所示。线性均聚物升温时在 76℃ 出现玻璃化转变, 分

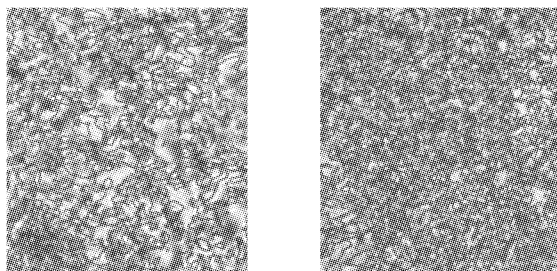
别在 91℃ 和 132℃ 出现吸热峰;降温时分别在 129℃ 和 86℃ 出现放热峰。通过比较可以看出,星形聚合物的相转变温度比均聚物略低。



1—第一次降温;2—第二次升温

图2 星形聚合物的 DSC 曲线

通过热台偏光显微镜观察发现,星形聚合物升温至 130℃ 左右时达到各向同性,继续升温至 140℃,通过程序降温观察,在 130℃ 以下出现纹影和丝状织构,为典型的向列相特征织构,进一步降温至 86℃ 得到近晶相织构,且能在室温下稳定保持(如图 3 所示)。线性均聚物液晶性与星形聚合物类似。



(a) 110℃, 放大 200 倍

(b) 75℃, 放大 200 倍

图3 星形聚合物在偏光显微镜下的织构

参考文献

[1] Ueda J, Kamigaito M, Sawamoto M. Calixarene-core multifunctional ini-

tiators for the ruthenium-mediated living radical polymerization of methacrylates[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6762 - 6768.

- [2] Xu Y, Pan C. Block and star-block copolymers by mechanism transformation. 3. S-(PTHF-PSt)₄ and S-(PTHF-PSt-PMMA)₄ from living CROP to ATRP[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 4750 - 4756.
- [3] Matyjaszewski K, Miller P J, Pyun J, *et al.* Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6526 - 6535.
- [4] Sugi R, Hitaka Y, Yokozawa T, *et al.* Well-defined star-shaped aromatic polyamides from chain-growth polymerization of phenyl 4-(alkylamino) benzoate with multifunctional initiators[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 5526 - 5531.
- [5] Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers[J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139 - 4176.
- [6] Ikeda T. Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2037 - 2057.
- [7] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization[J]. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 - 2990.
- [8] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization[J]. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689 - 3746.
- [9] Wang J S, Greszta D, Matyjaszewski K. Star polymers synthesized via atom transfer radical polymerization[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73: 416 - 418.
- [10] 唐新德, 范星河, 陈小芳, 等. 原子转移自由基聚合(ATRP)在星形聚合物合成中的应用[J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 1089 - 1095.
- [11] Chen J, Zhang H, Wang X, *et al.* Synthesis of a novel miktoarm star azobenzene side-chain liquid crystalline copolymers by atom transfer radical polymerization[J]. *Polym Bull*, 2005, 53: 223 - 230.
- [12] He X, Yan D. Branched azobenzene side-chain liquid-crystalline copolymers obtained by self-condensing ATR copolymerization[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 949 - 953.
- [13] Stewart D, Imrie C T. Synthesis and characterization of spin-labelled and spin-probed side-chain liquid crystal polymers[J]. *Polymer*, 1996, 37: 3419 - 3425. ■

欢迎登陆现代化工网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部 and 外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的现代化工网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆现代化工网站 <http://www.xdhg.com.cn>。