

刚柔嵌段共聚物 聚苯基喹啉-*b*-聚苯乙烯的合成

张学骞 陈柯 龙永福 谢凯

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要:利用原子转移自由基聚合合成了端羧基聚苯乙烯, 然后与 4-氨基苯乙酮反应, 生成末端为乙酰基的聚合物, 以 P_2O_5 为催化剂, 将功能化的聚合物与 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮共聚, 合成出刚柔嵌段共聚物聚苯基喹啉-*b*-聚苯乙烯 (PPQ-*b*-PS), 用红外光谱 (IR)、氢核磁共振 (1H NMR) 和热重分析 (TGA) 对其结构和性能进行了表征, 并在三氟乙酸/二氯甲烷混合溶剂中进行了初步的自组装研究。

关键词:聚苯基喹啉; 聚苯乙烯; 刚柔嵌段共聚物; 合成; 自组装

中图分类号: TQ316

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)10-0039-04

Synthesis of rod-coil block copolymers of poly(phenylquinoline)-*b*-polystyrene

ZHANG Xue-ao, CHEN Ke, LONG Yong-fu, XIE Kai,

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Polystyrene telechelic prepolymer with carboxyl group terminated was synthesized by the atom transfer radical polymerization (ATRP), and the carboxylic acid terminated polystyrene (PS-COOH) was functionalized by reacted with 4-aminoacetophenone and the ketone methylene-terminated polystyrene obtained. Rod-coil block copolymers of poly(phenylquinoline)-*b*-polystyrene (PPQ-*b*-PS) was synthesized by the copolymerization of 5-acetyl-2-aminobenzophenone with the functionalized polystyrene by P_2O_5 as catalyst. The structure and properties of PPQ-*b*-PS diblock copolymers were characterized by IR, 1H NMR, TGA, and the self-assembling behavior of the copolymers in the mixed solvent of trifluoroacetic acid/dichloromethane was studied elementarily.

Key words: poly(phenylquinoline); polystyrene; rod-coil block copolymer; synthesis; self-assembly

刚柔嵌段共聚物 (rod-coil block copolymers) 是一种新型的嵌段共聚物, 由易于采取无规线团构象的柔性链高分子和易于采取伸直链构象的刚性链高分子通过共价键连结而成。不相容链段间的相分离受到共价键的限制只能发展到一定程度, 并且在刚、柔链段之间存在择优取向的竞争, 使得刚柔嵌段共聚物在一定条件下可以有序聚集, 成为广受关注的自组装材料^[1]。利用刚柔嵌段共聚物的自组装已经得到许多结构和形状确定的纳米、微米尺度的二维 (有序孔、片状等) 和三维 (球状、蘑菇状等) 有序分子聚集体, 含有共轭分子的刚柔嵌段共聚物的合成与自组装也很活跃, 研究人员在该方面进行了大量的研究工作^[2-5]。

PPQ-*b*-PS 是一种以共轭双键 PPQ (聚苯基喹啉) 为刚性嵌段的嵌段共聚物, 由于共轭刚性分子具有很好的光学和电子特性^[4-6], 但是关于 PPQ-*b*-

PS 的合成在该文献中没有详细的体现, 尤其在它的合成过程中所需的主要原料难以购买且价格昂贵, 比如端羧基的 PS 以及催化剂二苯磷酸酯 (DPP)。为此笔者通过原子转移自由基方法 (ATRP) 合成得到一系列不同分子质量端羧基的 PS, 再将其和 4-氨基苯乙酮反应, 生成末端为乙酰基的聚合物, 然后用 P_2O_5 代替 DPP 为催化剂, 将功能化的聚合物与 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮^[7] 共聚, 得到 PPQ-*b*-PS, 并初步研究了其在三氟乙酸/二氯甲烷混合溶剂中的聚集行为。

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯, 化学纯, 长沙延风化学试剂有限公司; 五氧化二磷 (P_2O_5)、氯乙酸、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、无水甲醇、4-氨基苯乙酮 (AAP)、氯化锂、亚磷酸三苯酯、*m*-甲

收稿日期: 2004-06-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划) 资助项目 (5130702002)

作者简介: 张学骞 (1977-), 男, 博士生, 主要从事功能材料方面的研究, 0731-4574786。

酚、三乙胺,均为分析纯;甲苯,分析纯,使用前加入适量 Na,过夜,减压蒸馏,截取中间馏分备用;磷酸二苯酯(DPP),99%,德国 ABCR 产品。

1.2 合成

刚柔嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 的合成分 3 步进行,其合成路线如图 1 所示。

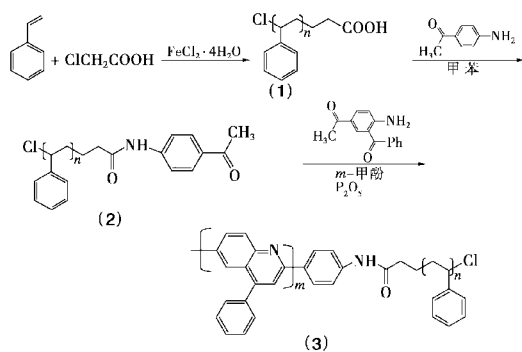


图 1 刚柔嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 合成路线

1.2.1 端羧基聚苯乙烯(1)的合成

在聚合管中加入一定配比的苯乙烯、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、一氯乙酸,抽真空,充氮气重复操作 3 次,除氧排气,开动磁力搅拌,将聚合管置于油浴中在室温下反应 1 h,然后升温至 110°C ,7 h 后取出,快速冷却终止反应。以甲苯为溶剂,甲醇为沉淀剂,纯化聚合物 3 次, 50°C 下真空干燥至恒重,以重量法计算单体转化率。

1.2.2 端乙酰基聚苯乙烯(2)的合成

2.0 g 端羧基的 PS ($M_n = 2\,000 \text{ g/mol}$)、0.54 g 的 4-氨基苯乙酮和 100 mL 的无水甲苯置于装有分水器的三口瓶中,氩气保护, 130°C 下回流搅拌 24 h。反应后加入 50 mL 甲苯和 50 mL 5% (质量分数) 的盐酸。有机相用 50 mL 5% 的盐酸溶液萃取 2 次,经水洗、无水硫酸镁干燥,减压蒸馏去掉甲苯,所得

产品恒温 60°C 下真空干燥 12 h。粗产品再用氯仿重结晶 2 次,甲醇作为沉淀剂。

或在反应体系中引入 1 g 氯化锂和 25 mL 亚磷酸三苯酯作为催化剂,其他条件不变。

1.2.3 PPQ-*b*-PS(3)的合成

在 *m*-甲酚/DPP 中聚合:1.79 g 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮和 1.2 g 的(2),倒入含有 5 g DPP 和 20 g 新蒸的 *m*-甲酚。在反应之前先通入氩气 10 min,然后缓慢加热到 140°C ,随着反应混合物的黏度增大,加入少量的 DPP,直到加入的总量为 20 g。恒温 140°C ,氩气保护,搅拌 48 h。反应后的深红色黏稠溶液在室温下冷却,倒入 500 mL、 φ (三乙胺) = 10% 的三乙胺/乙醇混合溶剂进行沉淀。所得产品在索氏提取器中用上述三乙胺/乙醇混合溶剂纯化 48 h,最后产品在 80°C 下真空干燥 24 h,得到刚柔嵌段共聚物 $\text{PPQ}_{3000}\text{PS}_{2000}$ (3000 和 2000 分别表示链段的相对分子质量,下同)。

或者在 *m*-甲酚/ P_2O_5 中聚合:8.5 g P_2O_5 和 20 mL *m*-甲酚在 140°C 下搅拌 3 h,同时氩气保护。溶液冷却至室温后,加入 1.79 g 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮和 1.2 g 的端乙酰基聚苯乙烯,和另外 10 mL *m*-甲酚的溶液。恒温 120°C ,氩气保护,搅拌 120 h,产物处理与在 *m*-甲酚/DPP 中聚合相同。

1.3 表征

转化率用称重法测定。红外光谱(IR)在日本 HITACHI 270-30 型光谱仪上绘制,KBr 压片法。氢核磁共振谱图(^1H NMR)使用日本 FX-90Q 型核磁共振仪,溶剂 CDCl_3 (共聚物所用的溶剂是 CF_3COOD 和 CDCl_3 混合溶剂),内标 TMS,温度 25°C 。热重分析(TGA)使用 ULVAC TGD 9600 热重分析仪, N_2 流速为 100 mL/min ,加热速度为 10°C/min 。偏光显微(PM)照片在 Olympus BHS-5719 偏光显微镜下拍摄。

(上接第 38 页)

把 18.2 g 粗品 3-溴甲基噻吩、18 g Na_2CO_3 、80 mL 水混合,在 95°C 下强烈搅拌 3 h。冷却后分出有机相,水层用少量二氯甲烷提取。合并有机相,蒸除溶剂后即得 3-羟甲基噻吩粗品。

将上述粗品加 2.4 g NaOH 和 50 mL 水混合加热至缓慢回流。把 3.0 g Zn/Cu 粉在 1 h 内分次加至反应混合物中,继续回流 3 h,反应物冷却至常温,过滤。滤液用少量二氯甲烷提取,无水 MgSO_4 干燥。

减压蒸除溶剂后,减压蒸馏,收集 $75 \sim 120^\circ\text{C}/1\,333.3 \text{ Pa}$ 的馏分得 3-羟甲基噻吩 6.5 g,气相色谱分析纯度为 97.8%。总收率以 3-甲基噻吩计为 51.6%。

参考文献

- [1] Raich W J, Hamilton C S. [J]. J Am Chem Soc, 1957, 79:3800 - 3804.
- [2] Archer W J, Taylor R. [J]. J C S Perkin 2, 1982, (3):295 - 296.
- [3] Campigne E, Bourgeois R C, Mearthy W C. [J]. Org Synth Coll, 1963, 4:919 - 921. ■

2 结果与讨论

2.1 ATRP 法合成端羧基聚苯乙烯

ATRP 是目前最新型的可控自由基聚合^[8],能制备出含有各种端基的新型结构均聚物及共聚物,并可有效地控制分子质量分布,合成出单一分子质量的聚合物。笔者以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化剂,带有双官能团的一氯乙酸为引发剂,对苯乙烯进行了原子转移自由基聚合,一步合成出含端羧基的聚苯乙烯遥爪聚合物^[9],所得聚合物分子质量可控性较好,相对质量分布在 1.4 左右。

2.2 端羧基聚苯乙烯的功能化

这步反应主要是端羧基聚苯乙烯的羧基和 4-氨基苯乙酮发生酰胺化反应,反应过程中有水生成,必须引入分水器等不断将水除去。Jenekhe 的报道^[4]中没有指出反应的温度和催化剂对反应的影响。根据所用溶剂甲苯的沸点以及酰胺化反应的特点,对反应的温度和催化剂(氯化锂/亚磷酸三苯酯)的使用做了对比试验,如表 1 所示(反应时间均为 24 h)。

表 1 反应温度和催化剂对反应的影响

反应温度/℃	催化剂	转化率/%
100	无催化剂	54.8
110	$\text{LiCl}/\text{亚磷酸三苯酯}$	62.1
120	$\text{LiCl}/\text{亚磷酸三苯酯}$	68.4
130	$\text{LiCl}/\text{亚磷酸三苯酯}$	68.2

从表 1 可以看出,反应温度在 120℃ 是最为适宜的,这是因为甲苯沸点为 110℃,水的沸点 100℃,所以 120℃ 时水基本能够除去。但温度过高,将使反应物氧化,颜色变暗,转化率随之下降。同时表 1 还说明催化剂的使用能够提高反应转化率,关于氯化锂/亚磷酸三苯酯对于酰胺化的催化作用,文献^[10]做了详细报道。

2.3 不同催化剂对 PPQ-*b*-PS 聚合的影响

Stille 等^[11]曾在聚喹啉的均聚中采用 *m*-甲酚/ P_2O_5 等催化体系,效果不错,而 Jenekhe 则使用了 *m*-甲酚/DPP 催化体系^[4-5]。由于 DPP 价格昂贵,笔者将 *m*-甲酚/ P_2O_5 聚合体系引入到 PPQ-*b*-PS 的共聚。

从表 2 可以看出,2 种催化体系均能应用于 PPQ-*b*-PS 聚合,转化率都在 90% 以上。*m*-甲酚/DPP 催化体系的聚合温度稍高于 *m*-甲酚/ P_2O_5 催化体系;比较两者,发现无论从效果和经济上考虑,*m*-甲酚/ P_2O_5 都是一种较为理想的催化体系。只

是 P_2O_5 具有一定的危险性,*m*-甲酚/DPP 体系则相对安全。

表 2 不同催化溶液体系对聚合的影响

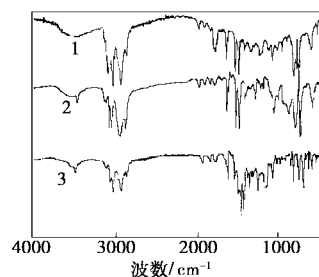
样品	催化剂 质量/g	<i>m</i> -甲酚 质量/g	聚合条件		转化率/ %
			温度/℃	时间/h	
<i>m</i> -甲酚/ P_2O_5	8.5	30	120	48	96
<i>m</i> -甲酚/DPP	25	30	140	48	92

2.4 PPQ-*b*-PS 及其中间产物的表征

以 $\text{PPQ}_{2000}\text{PS}_{1000}$ 为例进行讨论。

2.4.1 IR 光谱

图 2 是 PPQ-*b*-PS 及其中间产物的 IR 谱图,其中谱线 1 为端羧基聚苯乙烯,2 和 3 分别为端乙酰基聚苯乙烯和 PPQ-*b*-PS。3 条谱线上都具有聚苯乙烯的特征吸收峰:3 020,3 050,1 600,1 500,760,700 cm^{-1} ,表明分子结构中含有聚苯乙烯片断。谱线 1 在 1 735 cm^{-1} 处有强的吸收峰,这是 C=O 的伸缩振动;同时在 3 500 cm^{-1} 处有一宽峰,这是 O—H 的伸缩振动,这表明分子结构中有一 COOH 基团。谱线 2 在 3 370 cm^{-1} 处有一较强的单峰,表明分子结构中具有—NH—;同时谱线 1 中 1 735 cm^{-1} 处的强吸收峰在谱线 2 中发生蓝移,这是因为结构由羧基变为酮基(C=O)。谱线 3 除了上述特征(谱线 2)以外,在 1 346 和 1 028 cm^{-1} 处有强峰,为 PPQ 中喹啉结构的特征吸收峰^[11]。以上 IR 谱图与 PPQ-*b*-PS 及其中间产物的结构相符。



1—端羧基聚苯乙烯;2—端乙酰基聚苯乙烯;3—PPQ-*b*-PS

图 2 PPQ-*b*-PS 以及中间产物的 IR 光谱图

2.4.2 ¹H NMR 谱图

在图 3 中, δ 1.3(2H, 双峰)属于—CH₂—上 H_c, 1.5(1H, 单峰)归属于—CH 上 H_a, 1.6(1H, 宽峰)属于—NH—上 H_d, 2.3(3H, 单峰)属于—CH₃ 上 H_f, 6.6(4H)属于苯环上 H_e, 7.0、7.2(5H)属于苯环上 H_a。比较图 3 和图 4,图 4 在 δ 7.6~9.0 多了一系列峰而其他位置的峰类似,说明后者的分子结构中含有 PS。 δ 7.6~9.0 处是 PPQ 嵌段的吸收峰,7.7(5H, 单峰)的吸收归属于喹啉取代苯环上 H_e, 8.4(1H, 单

峰)属于 H_a , 8.7 属于 H_b , 8.8 属于 H_d , 9.0 属于 H_c 。

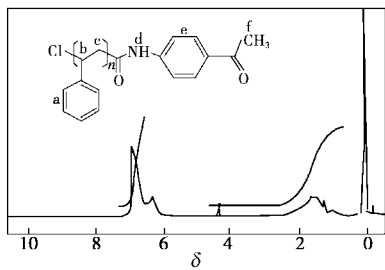


图 3 端乙酰基聚苯乙烯的¹H NMR 谱图

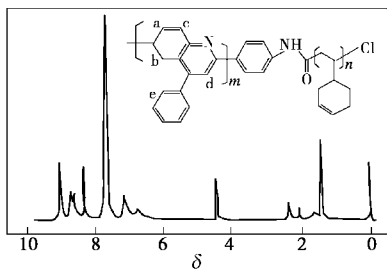
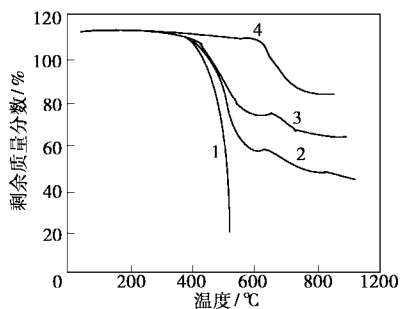


图 4 PPQ-*b*-PS 的¹H NMR 谱图

2.4.3 热重分析(TGA)

图 5 是 PPQ-*b*-PS 以及 PS 和 PPQ 均聚物的热重分析。图中除了标出了嵌段共聚物的 TGA 曲线,同时标出了 PPQ 和 PS 均聚物的 TGA 曲线作为比较。从图中可以看出,PPQ 和 PS 均聚物的分解温度分别为 600℃ 和 360℃。两嵌段共聚物的 TGA 曲线具有 2 次明显的热失重过程,曲线 2 和曲线 3 的第一次分解温度分别为 360℃ 和 380℃,这是因为 PS 嵌段分解所导致的。两者第一次分解所对应的质量分别为 50% 和 33% 左右,这和它们在整个嵌段分子中所对应的质量比相近。这也证明了预期的嵌段共聚物的分子质量和理论上是一致的。事实上 PS 的分子质量可以通过 GPC(凝胶渗透色谱)精确的测定,但是 PPQ-*b*-PS 由于不溶于一般溶剂,故难以利用 GPC 测量分子质量,所以根据 TGA 分析可以从另一途径对嵌段共聚物的分子质量进行估计。



1—PS₁₀₀₀; 2—PPQ₂₀₀₀-PS₂₀₀₀; 3—PPQ₂₀₀₀-PS₁₀₀₀; 4—PPQ

图 5 嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 和 PPQ 以及 PS 均聚物的热重分析

3 PPQ-*b*-PS 在选择性溶剂中的自组装

Jenekhe 等^[4-5]报道过 PPQ-*b*-PS 的自组装研究,为了验证本文中所合成嵌段共聚物结构的正确,笔者也进行了类似的自组装试验。将 PPQ-*b*-PS 溶于不同体积比的三氟乙酸/二氯甲烷混合溶剂中,形成 1 mg/mL 左右的稀溶液,然后在载玻片上浇铸成膜,在不同温度下挥发溶剂,观察其形成的微结构。通过偏光显微镜的观察,发现了许多和文献报道类似的球状、片状、孢状等微观结构(见图 6,照片已作反色处理),该聚合物的自组装还有待于进一步研究。

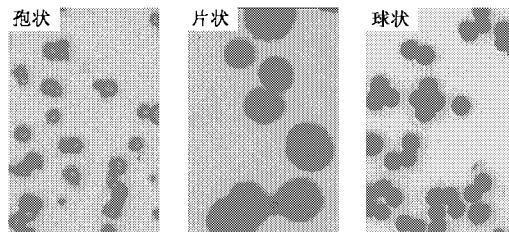


图 6 PPQ-*b*-PS 自组装成的偏光显微照片

4 结语

通过 ATRP 合成得到一系列不同分子质量端羧基的 PS,再将端羧基的聚合物和 4-氨基苯乙酮反应,生成末端为乙酰基的聚合物,然后将功能化的聚合物与 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮共聚,并采用了新的催化体系 *m*-甲酚/P₂O₅,成功合成出 PPQ-*b*-PS。IR、¹H NMR 和 TGA 表征结果和 PPQ-*b*-PS 以及其中间产物的结构相符,初步的自组装试验也表明了合成物结构的正确性。

参考文献

- [1] Radzilowski J L, Wu J L, Stupp S I. [J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 879 - 882.
- [2] Lee M S, Cho B K, Zin W C. [J]. *Chem Rev*, 2001, 101: 3869 - 3892.
- [3] Stupp S I, Lebonheur V, Walker K, et al. [J]. *Science*, 1997, 276: 384 - 389.
- [4] Jenekhe S A, Chen X L. [J]. *Science*, 1998, 279: 1903 - 1907.
- [5] Jenekhe S A, Chen X L. [J]. *Science*, 1999, 283: 372 - 375.
- [6] Kraft A, Grimsdale A C, Holmes A B. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 402 - 428.
- [7] 张学鹭, 龙永福, 谢凯. [J]. *精细化工*, 2003, 20: 638 - 640.
- [8] Wang J S, Matyjaszewski K. [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614.
- [9] 邓奎林, 张艳哲, 刘峰颖. [J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2002, 22: 136 - 140.
- [10] Xiao Lixin, Kitazawa Koichi, Saigo Kazuhiko. [J]. *Fullerene Science and Technology*, 2000, 8(6): 531.
- [11] Stille J K. [J]. *Macromolecules*, 1981, 14: 870 - 880. ■