

双聚己内酯封端苯胺三聚体三嵌段聚合物的合成与研究^{*}

刘四委¹ 张 艺¹ 危 岩^{2**} 许家瑞^{1**}

(¹ 中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 广州 510275)

(² Department of Chemistry, Drexel University, PA 19104, USA)

摘 要 以双氨基封端的苯胺三聚体为引发剂,辛酸亚锡为催化剂,在无水甲苯溶液中引发 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合,得到了分子量约为 5900 的双聚己内酯封端苯胺三聚体 ABA 型三嵌段聚合物,并通过核磁、红外、紫外、循环伏安以及热分析等手段对聚合物进行了结构与性能的研究. 所得的三嵌段聚合物在有机溶剂中具有较好的溶解性,相比于双氨基封端的苯胺三聚体具有更好的热稳定性和电化学稳定性,特别地,所得聚合物对溶液 pH 值的变化响应范围更宽、更灵敏.

关键词 苯胺低聚物, 开环聚合, 传感材料, 传感器, 电活性

聚苯胺是目前主要被研究的导电高分子材料之一,主要是由于其具有较高的电导率、较好的环境稳定性以及原料的便宜易得等优点. 由于其优良的导电性能,聚苯胺可以用来作为非常有潜力的传感器材料使用,可以在室温下检测很多化学物质,比如盐酸^[1],有机蒸汽^[2],胍^[3]等. 然而,它的难以加工以及力学性能差等问题严重制约着它的实际应用. 苯胺低聚物,比如苯胺三聚体、四聚体(包括单封端以及双封端)等具有和聚苯胺相类似的化学结构,研究表明这些苯胺低聚物具有和聚苯胺相似的一些电性能,以至于苯胺八聚体就能够体现出和聚苯胺基本一样的电导率^[4,5]. 更为重要的是这些苯胺低聚物可以采用一些化学合成手段来获得其纯净物,其结构相比聚苯胺来说更易表征,性能与结构的关系更容易明确,因而近来获得了广泛的研究关注^[6~8].

然而苯胺低聚物的直接应用也有一些不足. 一是由于分子量比较小,其在一般溶剂中的溶解性较好,导致在实际应用过程中一部分的苯胺低聚物会发生流失;另外较低的分子量也使得苯胺低聚物的稳定性有所下降,使得其抗氧化能力比较弱. 作为传感器使用的材料来说,一方面要求材料具有较好的响应范围和较高的响应灵敏度,同时也要求材料具有足够的稳定性,这样才能保证传感器在使用过程中具有较好的稳定性和可重复性.

本文采用双氨基封端的苯胺三聚体为引发剂,辛酸亚锡为催化剂,在无水甲苯溶液中引发 ϵ -己内酯开环聚合,得到双聚己内酯封端苯胺三聚体 ABA 型三嵌段聚合物. 所得聚合物数均分子量约为 5.0×10^3 ,相比双氨基封端的苯胺三聚体,其热稳定性和电化学稳定性均有所提高,特别地,所得聚合物对溶液 pH 值的变化响应范围更宽、更灵敏,在 pH 为 7 时呈现紫罗兰色,调节 pH 值至 5 时,颜色变为暗青色,而 pH 由 7 调节至 8 时,颜色则明显变浅,有些泛青;而双氨基封端的苯胺三聚体溶液颜色则只对酸性有变化,由蓝紫色变为青绿色(pH 由 7 调节至 5),在碱性环境下颜色基本保持不变(pH 值由 7 调节至 8).

1 实验部分

1.1 主要试剂与测试仪器

双氨基封端的苯胺三聚体来自危岩实验室(美国 Drexel University),采用过硫酸铵氧化对苯二胺和苯胺一步法合成^[9]; ϵ -己内酯,辛酸亚锡,无水甲苯均购于 Sigma-Aldrich,除 ϵ -己内酯使用前经过氯化钙干燥并减压蒸馏外,其余均直接使用;二甲基甲酰胺、氢氧化钠、盐酸等均购于广州化学试剂厂并直接使用.

UV-3150 紫外可见分光光度计(日本岛津公司生产);Mercury-Plus 300 核磁共振波谱仪(美国 VARIAN 生产);IM6E 型电化学工作站(德国

^{*} 2008-12-24 收稿,2009-02-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873116)、广东省省部产学研结合项目(项目号 2008B090500196)、广东省科技计划项目(项目号 2006B11801001)和广东省粤港澳招标项目(项目号 2007A090604006)资助;** 通讯联系人, E-mail: weiyen@drexel.edu, xjr@mail.sysu.edu.cn

Zahner Elektrik 公司),以铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂电极为工作电极; Nicolet/ Nexus 670 傅立叶变换红外光谱仪(溴化钾压片),TA 公司的 Q50 热重分析仪和 Q100 差示扫描量热仪.

1.2 双聚己内酯封端苯胺三聚体 ABA 型三嵌段聚合物的合成

双氨基封端的苯胺三聚体 0.29 g(1 mmol), ε-己内酯 3.42 g(30 mmol)和 0.2 g 辛酸亚锡一起加入到一个 50 mL 的圆底烧瓶中,然后加入 20 mL 的无水甲苯,加热反应体系至 120℃ 回流并维持 24 h,整个反应在氮气保护下进行.反应完毕后,产物在正己烷中沉淀获得,经丙酮抽提 24 h 后于真空烘箱中常温干燥,所得产物为灰色粉末,最终产率约 80%.

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构分析

以氘代 DMSO 为溶剂,我们检测了所得聚合

物的核磁氢谱(图 1),聚合物中的各种质子的归属如图所示.苯胺三聚体的端氨基与己内酯开环反应后形成酰胺键,其化学位移在 $\delta=9.5(1)$;苯胺三聚体中间两个亚胺上的氢化学位移在 $\delta=7.6(2)$,三聚体中间芳环上的氢化学位移为 $\delta=7.3(4)$,而三聚体中两端芳环上的氢位移则为 $\delta=6.9(3)$,聚合物的聚己内酯链段中与氧原子直接相连的氢位移在 $\delta=3.9(5)$,与羰基直接相连的氢位移在 $\delta=2.2(6)$,聚合物的聚己内酯链段中其余氢化学位移在 $\delta=1.2\sim 1.5$ 处(7).根据聚合物中苯胺三聚体链段中两端两个芳环上的氢(3)和聚己内酯链段中与氧原子直接相连的氢(5)的积分面积,可以计算出所得聚合物分子量大约为 5900(积分面积比为 8:99,即一个苯胺三聚体连有近 50 个 CL 链段),与该聚合物的 GPC 数据基本吻合($M_n=5.0\times 10^3$, $M_w=5.8\times 10^3$,单峰,以 DMF 为淋洗液),说明在聚合物中基本没有游离的苯胺三聚体存在.

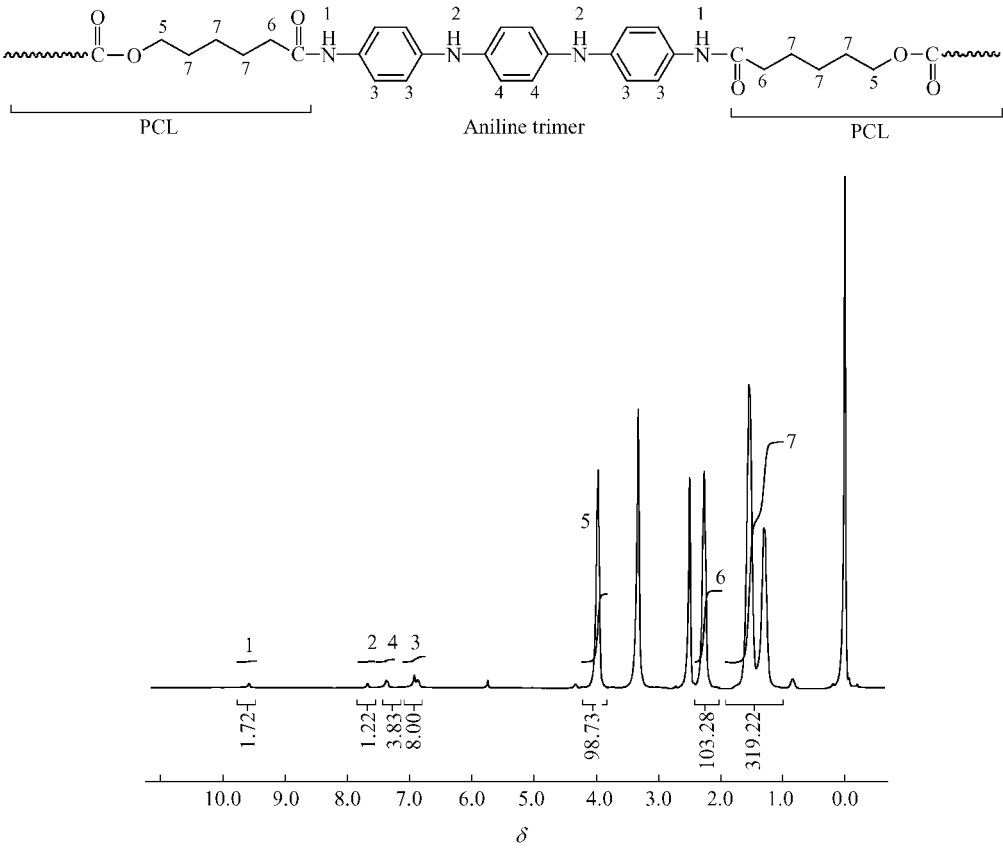


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of obtained double polyester capped aniline trimer polymer

从苯胺三聚体和聚合物的红外光谱(图 2)中可以看出,苯胺三聚体在 3200~3400 cm⁻¹ 处有

较宽的吸收峰,反应后其端基氨基形成了酰胺,峰形有所改变,只在 3300 cm⁻¹ 处有吸收峰,说明氨基

转变为了亚氨基. 聚合物在 2900 cm^{-1} 左右出现了强的吸收峰, 归结为 CL 链段中 C—H 的 sp^3 振动吸收峰, 1090 cm^{-1} 左右的吸收峰则为 CL 链段中 C—O 的振动吸收峰, 1731 cm^{-1} 处则为 CL 链段中的羰基振动吸收峰. 在聚合物的红外光谱图中, 典型的酞式结构 (1600 cm^{-1}) 和苯式结构 (1500 cm^{-1}) 的吸收峰以及 C—N 键在 1310 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰都有体现^[10], 说明在聚合物中的苯胺链段在结构上和苯胺低聚物相似, 表明反应前后苯胺低聚物的链结构没有发生变化.

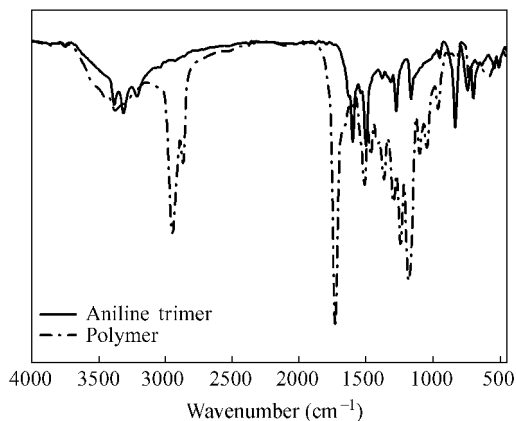


Fig. 2 FTIR spectra of aniline trimer and obtained polymer

2.2 聚合物稳定性研究

首先我们对聚合物的热稳定性采用 TG 进行了分析 (图 3), 测试在氮气气氛下进行, 升温速率为 20 K/min . 纯的苯胺三聚体在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 时缓慢失重, 可能是由于其端氨基的不稳定所致, 在 $300\sim 550^\circ\text{C}$ 之间失重较快, 对应于苯胺链段的破坏. 而所得聚合物直到近 300°C 的时候都一直保持很好的稳定性, 表明氨基反应后形成的酰胺键使聚合物稳定性有所提高; 之后急剧失重直到 400°C 左右, 对应于 CL 链段的破坏; 在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 之间失重比较缓慢, 对应于苯胺链段的热分解. 由此可知, 在不太高的温度时 (小于 300°C), 所得聚合物相比苯胺三聚体其热稳定性有一定程度的提高. 另外, DSC 数据表明该聚合物的熔点为 52°C .

电化学稳定性我们采用循环伏安方法来表征, 以 1.0 mol/L 硫酸为电解质, 分别测量了苯胺三聚体和聚合物的电化学性质 (图 4). 从图中可以看出, 二者具有相似的电化学性质, 氧化还原电位基本一致, 表明聚合物中苯胺低聚物链段结构没有发生破坏, 保持和苯胺低聚物一致的化学结

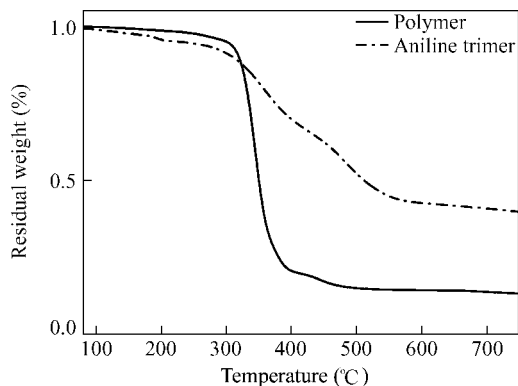


Fig. 3 Thermal gravimetric analysis of aniline trimer and obtained polymer

构, 因为在所得聚合物中氧化还原性的体现主要依靠其中苯胺三聚体链段的共轭结构. 另外, 纯的苯胺三聚体随着扫描次数的增加, 虽然氧化还原峰位置基本没有发生变换, 可是其电流越来越小, 表明苯胺三聚体不断被破坏, 说明双氨基封端的苯胺三聚体的电化学稳定性不是很好. 而所得聚合物的循环伏安曲线十分稳定, 扫描次数的增加并不影响聚合物的电化学性质, 说明聚合物的电化学稳定性较好.

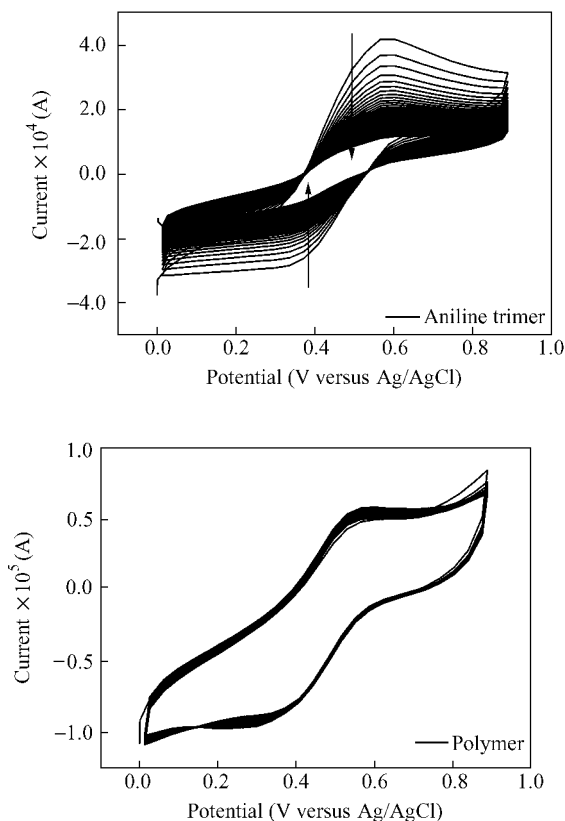


Fig. 4 Cyclic voltammograms of aniline trimer and obtained polymer in $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ with a scan rate of 100 mV/s

2.3 聚合物的 pH 响应特性

以二甲基甲酰胺为溶剂,我们分别检测了双氨封端苯胺三聚体和聚合物在不同 pH 环境下的紫外光谱(图5)。研究发现,双氨封端的三聚体在 pH=8 和在中性时峰形基本一致,溶液颜色基本没有发生变化,呈蓝紫色;当 pH 由中性调节至 pH=5 时,在 410 nm 处出现了一个新峰,另外 570 nm 左右的峰红移至 730 nm 左右,溶液颜色有明显变化,由蓝紫色变为青绿色。而聚合物的情况和双氨封端三聚体有较大的不同:当其溶液由

中性调节 pH 至 8 时,由 530 nm 处比较弱的宽峰红移至 672 nm,并且峰强度大大增强,溶液颜色明显变浅,并有些泛青;而当溶液 pH 值由中性调节到 pH=5 时,530 nm 处的宽峰只红移到了 570 nm 且峰强度基本没有发生变换,不过在 420 nm 处出现了一个新峰,溶液颜色由紫罗兰色变为暗青色。总之,所得聚合物对酸碱都有响应,响应范围更宽且更为灵敏。溶液颜色变化的原因并不十分清楚,可能和聚合物的两亲性有关,有待我们进一步研究。

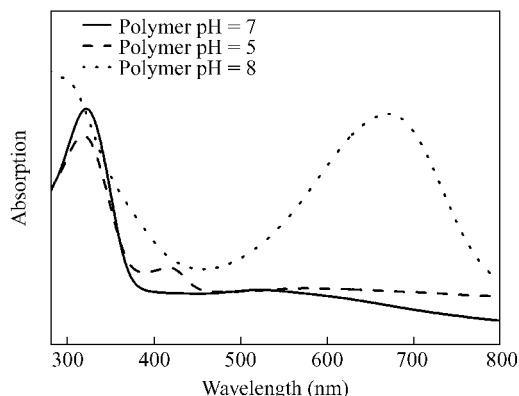
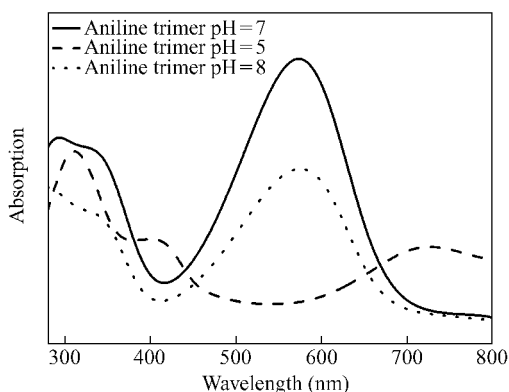


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of aniline trimer and obtained polymer in DMF solution

3 结论

以双氨封端苯胺三聚体为引发剂,辛酸亚锡为催化剂,引发 ϵ -己内酯开环聚合,得到了一分子量约为 5900 的双聚己内酯封端的苯胺三聚体的聚合物。在所得的聚合物结构中,苯胺三聚体化

学链结构得到了完整的保留,聚合物也体现出了和苯胺低聚物相类似的一些性质。在聚合物中,苯胺低聚物的双端氨基经反应后形成酰胺键,热稳定性和电化学稳定性均得到了较大的提高,特别地,聚合物对溶液 pH 值的变化响应范围更宽、更灵敏。

REFERENCES

- 1 Virji S, Huang J, Kaner R B, Weiller B H. Nano Lett, 2004, 4: 491 ~ 496
- 2 Xie D, Jiang Y, Pan W, Li D, Wu Z, Li Y. Sens Actuators B: Chem, 2002, 81: 158 ~ 164
- 3 Huang J, Virji S, Weiker B H, Kaner R B. Chem Eur J, 2004, 10: 1314 ~ 1319
- 4 Amrani M E H, Payne P A, Persaud K C. Sens Actuators B: Chem, 1996, 33: 137 ~ 141
- 5 Lu F L, Wudl F, Nowak M, Heeger A J. J Am Chem Soc, 1986, 108: 8311 ~ 8313
- 6 Liu Siwei(刘四委), Zhu Kaizheng(朱凯征), Zhang Yi(张艺), Zhu Yafei(祝亚非), Xu Jiarui(许家瑞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 264 ~ 268
- 7 Riskin M, Vered R T, Bourenko T, Granot E, Willner I. J Am Chem Soc, 2008, 130: 9726 ~ 9733
- 8 Kumar P A, Chakraborty S, Ray M. Chem Eng J, 2008, 141: 130 ~ 140
- 9 Guo Y, Mylonakis A, Zhang Z, Yang G, Lelkes P I, Che S, Lu Q, Wei Y. Chem Eur J, 2008, 14: 2909 ~ 2917
- 10 Wei Y, Yang C, Ding T. Tetrahedron Lett, 1996, 37: 731 ~ 734
- 11 Quillard S, Louarn G, Buisson J P, Lefrant S, Masters J, MacDiarmid A G. Synth Met, 1992, 50: 525 ~ 530

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A DOUBLE POLYESTER CAPPED ANILINE TRIMER ABA BLOCK POLYMER

LIU Siwei¹, ZHANG Yi¹, WEI Yen², XU Jiarui¹

(¹Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

(²Department of Chemistry, Drexel University, PA 19104, USA)

Abstract An ABA block polymer, double polyester capped aniline trimer was synthesized by the reaction of double amino-capped aniline trimer and ϵ -caprolactone with stannous octoate as catalyst, *via* ring-opening polymerization in anhydrous toluene solution. The molecular weight of the obtained polymer was *ca.* 5.9×10^3 , calculated through $^1\text{H-NMR}$, very close to the data collected by gel permeation chromatography (GPC: $M_n = 5.0 \times 10^3$, $M_w = 5.8 \times 10^3$, DMF as solvent). The structure of the polymer was characterized and verified by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-Vis, cyclic voltammetry (CV) and GPC. The polymer obtained has good solubility in common organic solvents. Both thermostability and electrostability are enhanced, compared to aniline trimer. Especially, the polymer's sensibility to pH value is superior to the standalone aniline trimer. The color of the polymer's solution can be changed from violet to cyanic (from pH = 7 to pH = 5). When the pH value is adjusted from 7 to 8, the solution color is bleached greatly. However, the standalone aniline trimer responds only to acid solution, with the color from royal purple to turquoise. The enhancement of both stability and sensibility gives the polymer more opportunity to be used as sensor materials.

Keywords Oligoaniline, Ring-opening polymerization, Sensor materials, Sensor, Electroactivity