

末端为噻吩基的聚苯乙烯大分子单体的合成 及其氧化偶联聚合*

何卫东^{1,2**} 梁万里² 王智宇¹

(¹中国科学技术大学高分子科学与工程系 中国科学院选键化学开放实验室 合肥 230026)

(²香港浸会大学化学系 香港)

摘 要 以丁基锂为引发剂、四氢呋喃为溶剂,在氮气气氛和 -78°C 下进行苯乙烯(ST)阴离子聚合,并加入3-溴噻吩作为终止剂,从而合成出末端含噻吩基的聚苯乙烯(PST-Thp),它可以进行氧化偶联聚合,是一类新的大分子单体.在无水三氯化铁作用下,PST-Thp可以进行均聚反应或与噻吩进行共聚反应,共聚反应生成主链刚性、支链分子量分布窄的聚(噻吩-接枝-苯乙烯)(PThp-g-ST),凝胶渗透色谱、红外光谱和吸收光谱证实接枝共聚物的生成.

关键词 大分子单体,接枝共聚物,聚噻吩,氧化偶联聚合

主链引发剂法(Graft-from)^[1-5]、主链-支链偶联法(Graft-onto)^[6-11]和大分子单体法(Macromonomer)^[12-17]是制备接枝共聚物常用方法,通过大分子单体的聚合可以很容易获得支链均一的接枝共聚物.人们已合成出多种以苯乙烯基和(甲基)丙烯酰基为端基的大分子单体,并研究了它们的自由基和离子聚合反应^[18-21].Mecerreyes等则制备了末端为己内酯基的大分子单体,它与己内酯聚合可进行活性阴离子开环聚合^[22].本文用3-溴噻吩终止PST阴离子,合成出末端含噻吩基的聚苯乙烯(PST-Thp),并研究其氧化偶联聚合反应.

1 实验部分

1.1 化学试剂

噻吩(Thp, Aldrich)和无水三氯化铁(FeCl_3 , Aldrich)皆为分析纯试剂,使用前未加处理.3-溴噻吩(Aldrich)用活化的分子筛干燥,苯乙烯按照常规方法纯化,聚合前用 CaH_2 作为干燥剂进行减压蒸馏.四氢呋喃(THF)用钠干燥,以二苯甲酮作为指示剂,聚合前蒸出.丁基锂(BuLi , Aldrich)作为引发剂,聚合前采用Gilemen双滴定法测定其真实浓度^[23].

1.2 端噻吩基大分子单体(PST-Thp)的合成

聚合反应之前体系经抽真空、充氮3次,最后

在高纯氮气气氛下进行.使用注射器加入溶剂四氢呋喃后,用液氮-丙酮冷浴将体系温度降至 -78°C ,加入少量萘钠除去体系中杂质,然后加入一定量的 BuLi 和ST.反应30 min以后,用注射器取出少量聚合液,加入到无水甲醇中,得到未封端的聚苯乙烯(PST).然后向体系中加入引发剂三倍摩尔量的3-溴噻吩,于室温下继续反应30 min.用甲醇作沉淀剂、THF为溶剂,经3次溶解沉淀纯化后,真空干燥,得到噻吩基封端的聚苯乙烯(PST-Thp).PST和PST-Thp的分子量及其分布用Waters 510凝胶渗透色谱仪(检测器为WatersTM 486吸光度检测器,波长为254 nm)测定,流动相为四氢呋喃,流速为1 mL/min.

1.3 PST-Thp的氧化偶联均聚

PST-Thp大分子单体的聚合反应采用与文献[24]相似的方法进行.0.56 g PST-Thp溶于20 mL氯仿中,将该溶液加入到40 mL氯仿-无水 FeCl_3 的混合液中, FeCl_3 用量为噻吩基团的4倍摩尔量.在通氮下于室温反应24 h,采用旋转蒸发法除去溶剂得到褐色固体,用蒸馏水洗涤固体直至在洗涤液中检测不出 Cl^- ,得到粗产物.用乙醚抽提粗产物48 h以除去未聚合的PST-Thp,得到褐色粉末状大分子单体均聚物,使用Waters 510凝胶渗透色谱仪测定其分子量及其分布.

* 2001-09-29 收稿,2001-12-07 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20104006);** 通讯联系人

1.4 PST-Thp 的氧化偶联共聚

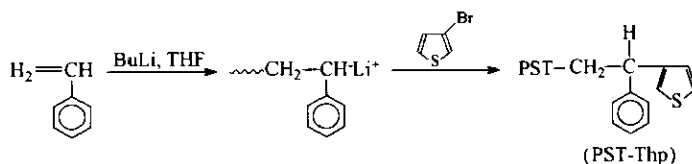
一定量的 PST-Thp2 和 0.56 g Thp 溶于 20 mL 氯仿后,加入到 100 mL 氯仿-无水 FeCl_3 (噻吩基团的四倍摩尔量)的混合液中,通氮室温反应 24 h. 旋转蒸发除去溶剂,用蒸馏水洗涤褐色固体直至在洗涤液中检测不出 Cl^- ,再以乙醇洗涤 3 次,得到粗产物.粗产物用乙醚抽提 48 h 以除去未聚合的 PST-Thp,最终得到有金属光泽的聚(噻吩-*g*-苯乙烯)(PThp-*g*-ST)固体.PThp-*g*-ST 进一步用氯仿抽提 48 h,抽提液除去溶剂后,得到深紫色、有金属光泽的薄膜,用 Waters 510 凝胶渗透色谱仪测定该氯仿可溶物的分子量及其分布.以 KBr 压片法在 Nicolet 550 FTIR 光谱仪上测定 PThp-*g*-ST 氯仿可溶物的红外光谱,以氯仿为溶剂用 Shimadzu UV-240 分光光度计测定 PThp-*g*-ST 氯仿可溶物的

紫外光谱.

2 结果与讨论

2.1 PST-Thp 的合成

以 BuLi 引发苯乙烯进行阴离子聚合,当加入 3-溴噻吩后,聚苯乙烯阴离子的深红色迅速褪去,表明聚合反应的终止.大分子单体(PST-Thp)的制备过程如反应式 1 所示,结果列入表 1 中,GPC 结果表明 PST-Thp 和相应 PST 的数均分子量非常接近,但是分布宽度略有增加.典型的 GPC 曲线如图 1 所示,PST-Thp 在高分子量一侧出现肩峰,对应的分子量正好是主峰对应分子量的两倍,可能是由聚苯乙烯阴离子发生双分子的结合反应导致.



Scheme 1 Preparation of macromonomer of PST capped with thienyl group

Table 1 Preparation of macromonomer with thienyl end-group (PST-Thp)

Polymer	ST (g)	Butyl lithium (mmol)	3-Bromothiophene (mmol)	GPC results	
				M_n	M_w/M_n
PST1	2.70	0.08	—	38300	1.05
PST-Thp1	2.70	0.08	0.24	39900	1.08
PST2	2.70	0.18	—	15500	1.04
PST-Thp2	2.70	0.18	0.54	17100	1.11
PST3	2.70	0.23	—	12100	1.03
PST-Thp3	2.70	0.23	0.69	15800	1.21

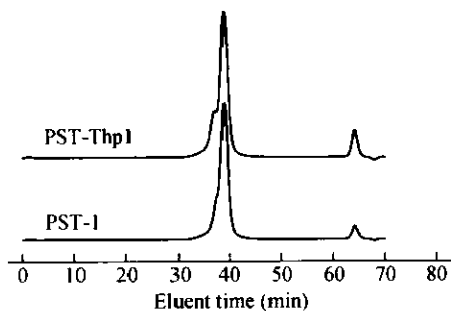
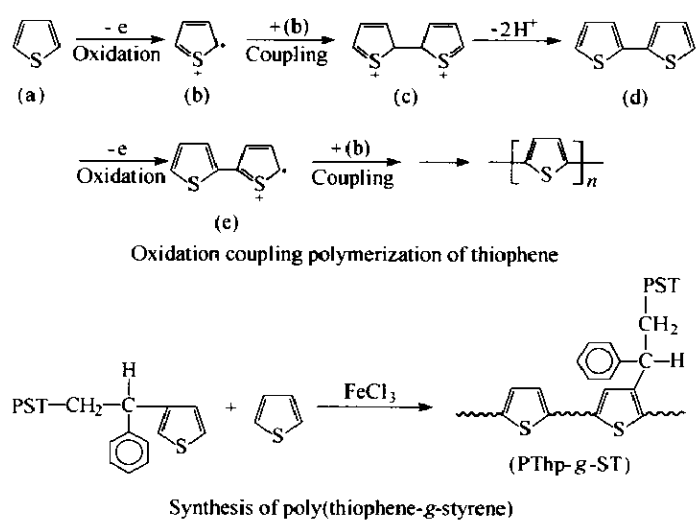


Fig. 1 Molecular weight distribution of PST and PST-Thp by GPC

2.2 PST-Thp 的氧化偶联均聚合

噻吩的聚合为氧化偶联聚合,反应过程如反应式 2 所示.表 2 为不同 PST-Thp 氧化偶联均聚合的结果, W_0 为除去溶剂和无机盐后剩余固体的质量.白色的 PST-Thp 均聚后产物显褐色,溶解性质也发生变化.PST-Thp 能溶解于乙醚、氯仿和四氢呋喃中,但是粗产物不再完全溶解溶于乙醚中.用乙醚将粗产物中未反应的大分子单体除去,得到褐色粉末状大分子单体均聚物(GP-0x, x 表示所用的大分子单体类型).由 GP-0x 的质量可求得相应 PST-Thp 的转化率(Con),Con 随 PST-Thp 分子量的减小而增加,这与空间位阻有关.表 2 中 GP-0x 的 GPC 结果表明 PST-Thp 发生了聚合,但是产物的分子量仅仅增加少许;其分子量分布指数(M_w/M_n)明显增加,这是氧化偶联反应的结果.GP-0x 的分子量不到 PST-Thp 的 2 倍,表明 GP-0x 的聚合度应该很低.由于它不再溶解于乙醚中,可以推断 GP-0x 形成了以几个噻吩基为核的星形结构.对 PST-Thp 均聚产物的乙醚溶解物进行 GPC 分析,发现其分子量几乎与 PST-Thp 一致,可以认为是没有反应的 PST-Thp.



Scheme 2 Mechanism of oxidation coupling polymerization of thiophene and synthesis of PThp-g-ST

Table 2 Oxidation coupling homopolymerization of PST-Thp macromonomers

PThp-g-ST	PST-Thp (g)			W ₀ (g)	Con (%)	GPC results	
	1	2	3			M _n	M _w /M _n
GP-01*	0.56	-	-	0.56	49.6	48600	2.39
GP-02*	-	0.56	-	0.56	56.2	30200	1.79
GP-03*	-	-	0.56	0.56	63.0	27500	3.58

*The first digit denotes the amount of thiophene added and the second stands for the macromonomer used.

2.3 PST-Thp 与噻吩的氧化偶联聚合

PST-Thp2 与噻吩进行共聚反应如反应式 2 所示,粗产物分别用水和乙醇除去无机盐和可能未反应的噻吩,粗产物质量(W₀)与反应物总质量相同,表明噻吩聚合完全.可以预料,由于空间位阻 PST-Thp2 并不能完全聚合,为此使用乙醚抽提聚合产物除去残余的 PST-Thp2,得到不溶于乙醚的共聚产物(GP-y2),其中 y 表示不同噻吩加入量.GP-y2 占粗产物总质量的百分数(P_{ins})和 PST-Thp2 的转化率(Con)列入表 3.Con 随 PST-Thp2 加

入量增加而趋于恒定,并低于 PSt-Thp2 均聚的转化率,这可能是大分子单体的位阻效应和聚合的非均相过程共同导致的.大分子单体的转化率由下式确定:

Con = (W₀ × P_{ins} - W_{Thp}) / W_p (1)

其中 W_{Thp} 和 W_p 分别噻吩和 PST-Thp2 的加入量.由 PST-Thp2 的转化率可求出 PST-Thp2 在 GP-y2 中的质量百分含量(wt%)结果列入表 3 中.进一步用氯仿抽提 GP-y2,得到具有金属光泽可溶性聚合物,它还能溶解于 THF、苯和甲苯等溶剂,其质量占 GP-y2 的百分数(W_s)分别为 13.5、15.6、18.6 和 30.0,随 GP-y2 中 PSt-Thp2 的含量增加而增加.GP-y2 可溶性部分的 GPC 曲线如图 2 所示,具体结果列入表 3 中,可以发现 GP-y2 可溶性部分分子量分布比较宽,这应该是氧化偶联反应的结果.

Table 3 Oxidation coupling copolymerization of PST-Thp2 with thiophene

PThp-g-ST	W _{Thp} (g)	W _p (g)	W ₀ (g)	P _{ins} (%)	Con (%)	W _i (%)	A ₇₈₉ /A ₆₉₉	GPC results		W _s (%)
								M _n	M _w /M _n	
GP-12*	0.52	0.10	0.62	95.4	71.5	12.1	3.88	36800	2.30	13.5
GP-22*	0.52	0.20	0.72	85.0	46.0	15.3	2.28	42100	2.24	15.6
GP-32*	0.52	0.45	0.97	76.7	45.0	30.1	1.51	51800	1.98	18.6
GP-42*	0.52	0.56	1.08	72.5	47.0	33.6	1.43	57900	1.67	30.0

* The first digit denotes the amount of thiophene added and the second stands for the macromonomer used.

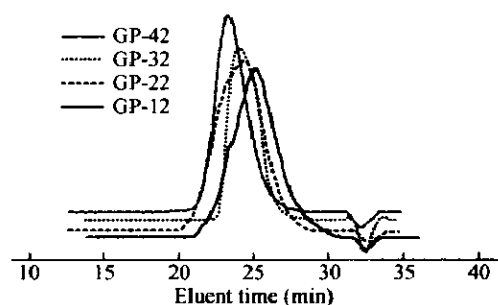


Fig. 2 GPC curve of the soluble of PThp-*g*-ST (GP-y2) in chloroform

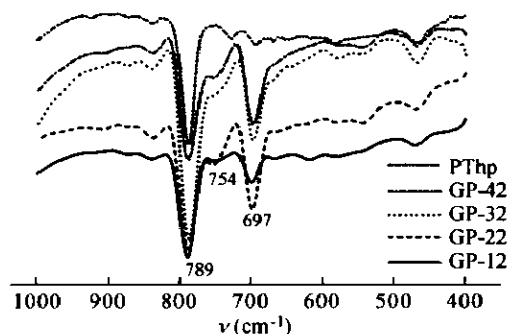


Fig. 3 FTIR spectra of the soluble of PThp-*g*-ST (GP-y2) in chloroform

GP-y2 可溶性部分的 FTIR 光谱如图 3 所示,

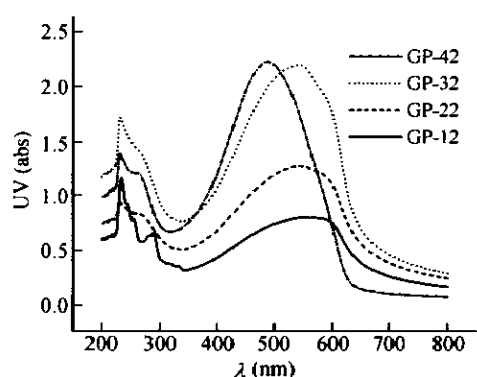


Fig. 4 UV-vis spectroscopy of the soluble of PST-*g*-ST (GP-y2) in chloroform

所有共聚物除具有聚噻吩中噻吩基 C—H 面外振动峰 (789 cm^{-1})^[24, 25], 还具有苯环的特征吸收峰 (强的 697 cm^{-1} 峰和弱的 754 cm^{-1} 峰). 噻吩峰和苯环峰的吸光度之比 (A_{789}/A_{697}) 列入表 3 中, 从中可知 GP-y2 中苯乙烯结构单元的含量逐步增加, 与氯仿抽提的结果相吻合.

它们的 UV-Vis 光谱如图 4 所示, 在可见光区域有明显的强吸收, 表明聚合物中存在较大的共轭体系. 由于噻吩单元和苯乙烯单元同时存在, 再考虑到两种单体的结构和产物的分子量, 我们认为噻吩和 PST-Thp2 聚合生成了接枝共聚物.

REFERENCES

- Huglin M B. *Polymer*, 1964, 5(3): 135 ~ 141
- Minoura Y, Harada H. *J Polym Sci(A-1)*, 1969, 7(1): 3 ~ 14
- Se K, Miyawaki K, Hirahara K, Takano A, Fujimoto T. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 36(17): 3021 ~ 3034
- Ruckenstein E, Zhang H M. *Macromolecules*, 1997, 30(22): 6852 ~ 6855
- Zhang H M, Ruckenstein E. *Macromolecules*, 1998, 31(3): 746 ~ 752
- Defieux A, Schappacher M. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 1797 ~ 1802
- Xenidou M, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5690 ~ 5694
- Iatrou H, Avgeropoulos A, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1994, 27(21): 6232 ~ 6233
- Gido S P, Lee C, Pochan D J. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 7022 ~ 7028
- Iatrou H, Mays J W, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1998, 31(19): 6697 ~ 6701
- Virtanen J, Baron C, Tenbu H. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 336 ~ 341
- Wang X S, Luo N, Ying S K. *Polymer*, 1999, 40(16): 4515 ~ 4520
- Liu S, Sen A. *Macromolecules*, 2000, 32(14): 5106 ~ 5110
- Rempp P, Franta E. *Adv Polym Sci*, 1984, 58: 1 ~ 53
- Shoji H, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1992, 25(1): 53 ~ 57
- Asami R, Takaki M, Hanahata H. *Macromolecules*, 1983, 16(4): 628 ~ 631
- Schulz G O, Johnson S C, Racine S I. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27(12): 4773 ~ 4786
- Maniruzzaman M, Kawaguchi S, Ito K. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1583 ~ 1592
- Qiu X P, Wu C. *Macromolecules*, 1997, 30(25): 7921 ~ 7926
- Sadicoff B L, Acar A E, Mathias L J. *Polymer Preprints*, 2000, 41(2): 1247 ~ 1248

- 21 Ruckenstein E, Zhang H M, *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2977 ~ 2982
- 22 Mecerreyes D, Atthoff B, Boduch K A, Trollas M, Hedrick J L, *Macromolecules*, 1999, 32(16): 5175 ~ 5182
- 23 Wu Chengpei(吴承佩), Zhou Caihua(周彩华), Li Fangxing(栗方星). *Experiments of Polymeric Chemistry(高分子化学实验)*, Hefei(合肥): Anhui Science and Technology Press(安徽科技出版社), 1998. 158 ~ 161
- 24 Jin S H, Lee H J, Sun Y K, Kim H D, Koh K N, Gal Y S, Park D K, *Eur Polym J*, 1999, 35: 89 ~ 94
- 25 Yamamoto T, Kamijoh T, Wataru I, *J Polym Sci, Chem Ed*, 2000, 38: 1642 ~ 1646

SYNTHESIS OF MACROMONOMER OF PST CAPPED WITH THIENYL GROUP AND STUDY OF ITS OXIDATION COUPLING POLYMERIZATION

HE Weidong^{1,2}, LEUNG L M², WANG Zhiyu¹

(¹ *Department of Polymer Science and Engineering and Laboratory of Bond Selective Chemistry of China Science Academy, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(² *Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon, Hong Kong*)

Abstract A novel macromonomer, polystyrene capped with thienyl group (PST-Thp), which can undergo oxidation coupling polymerization, has been synthesized by anionic polymerization of styrene with butyl lithium as the initiator and 3-bromo-thiophene as the terminator. Its homopolymerization and copolymerization with thiophene in the presence of anhydrous ferric chloride produced poly(thiophene-*g*-styrene) (PThp-*g*-ST) and were studied by GPC, FTIR and UV-Vis spectroscopy. The homopolymerization just gave out polymacromonomer with very low polymerization degree. Copolymerization of PST-Thp with thiophene produced graft copolymer with conjugated main chain of polythiophene and narrowly-distributed branch chain of PST. Copolymerization conversion of PST-Thp and the fraction of the soluble of PThp-*g*-ST increase with molecular weight of PST-Thp.

Key words Macromonomer, Graft polymer, Thiophene, Oxidation coupling polymerization