

前体法制备单分散遥爪聚乙炔*

何卫东^{1,2**} 梁万里²

(¹ 中国科学技术大学高分子科学与工程系和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 香港九龙)

摘 要 合成了苯基乙烯基亚砷(PVSO),并以萘-碱金属作为引发剂、丁二酸酐作为终止剂,进行阴离子聚合,制备出单分散、端羧酸盐的苯基乙烯基亚砷的遥爪聚合物,聚合物的功能度基本在1.60以上.在真空加热条件下,聚苯基乙烯基亚砷发生侧基热消除反应,从而获得末端为羧酸盐的遥爪聚乙炔.

关键词 聚乙炔,聚苯基乙烯基亚砷,遥爪聚合物,前体

作为聚乙炔(PA)的可溶性前体(Precursor),聚苯基乙烯基亚砷(PPVSO)采用阴离子聚合制备,为了避免聚合过程中副反应的发生,需要使用亲核性较弱的引发剂,并在低温和惰性气氛下进行^[1,2].PPVSO经热消除反应(室温~150℃)转变成PA,同时产生副产物苯亚磺酸,低温有利于获得共轭长度较长的主链^[3~5].人们已经合成出多种含PVSO的两嵌段和三嵌段共聚物,它们具有较窄的分子量分布^[5~7].吴奇等制备了PVSO和对-甲基苯乙烯的嵌段共聚物,并采用激光光散射在溶液中实时观察到这种嵌段共聚物由热消除反应诱导的自胶束化(Self-micellization)过程^[8].聚合物末端的官能团对聚合物的表面性质、链取向和聚合物形态有很大影响,赋予上述PPVSO嵌段共聚物末端官能团,会使它们在溶液中表现出新的自胶束行为、在薄膜中出现独特的相结构,并在某些基质发生优先吸附.本文通过PVSO阴离子聚合,以丁二酸酐作为终止剂,合成出单分散、端羧酸盐的PPVSO遥爪聚合物,并在真空加热条件下使之转变成端羧酸盐基的遥爪聚乙炔,为进一步合成PVSO嵌段遥爪共聚物摸索条件.

1 实验部分

1.1 化学试剂

所用试剂皆为分析纯试剂,除说明外直接使用.四氢呋喃经氢氧化钾初步干燥后,在二苯甲酮存在下用钠回流至深兰色,使用前蒸出.丁二酸酐(SAH)通过丁二酸与乙酰氯反应制得,经红外光谱和核磁氢谱验证.在干燥氮气流下,向50 mL两

口烧瓶中加入经重结晶和干燥的萘(0.023 mol),再加入无水四氢呋喃(40 mL)和碱金属(0.02 mol),用翻口橡皮塞密闭,于室温反应24 h,得到萘-铯、萘-钠和萘-锂引发剂,采用Gelman双滴定法测定引发剂的浓度^[9].1,1-二苯基乙烯(DPE)使用前在CaH₂存在下减压蒸馏,密封保存.

1.2 苯基乙烯基亚砷(PVSO)的制备

在500 mL的三颈瓶中,使钠(0.5 mol)和无水乙醇(150 mL)反应,生成乙醇钠溶液,冷却.室温和电磁搅拌下,于30 min内向乙醇钠溶液中缓慢滴加苯硫酚(0.5 mol),得到苯硫酚钠-乙醇溶液.另取1 L三颈瓶,加入二溴乙烷(0.75 mol)和无水乙醇(10 mL),强烈搅拌下在1 h内用内转移法逐滴加入上述苯硫酚钠溶液,并维持室温.加料完毕后继续反应0.5 h,反应混合物经过滤、旋转蒸发和减压蒸馏分别除去无机盐、溶剂和未反应二溴乙烷后,粗产物不经进一步纯化直接进行下一步反应.

上述粗产物和乙醇(50 mL)加入到500 mL三颈瓶中,于45 min内逐滴加入由钠(0.6 mol)和乙醇(175 mL)生成的乙醇钠溶液,加入完毕后回流反应10 h.溶液冷却至室温,过滤除去NaBr,向滤液中加入蒸馏水(200 mL),充分混合后静置分层.水层用CH₂Cl₂(80 mL)萃取3次,收集有机层.有机层经无水CaCl₂干燥后,旋转蒸发除溶剂,再进行减压蒸馏,收集40~45℃/133.3 Pa的馏分,得到无色、催泪的液体苯基乙烯基硫醚(PVS).收率75%.

* 2001-05-21 收稿,2001-08-02 修稿;** 通讯联系人

取 PVS(0.15 mol)和冰乙酸(70 mL),加入到 250 mL 的三颈瓶中,室温下滴加 30% H_2O_2 水溶液(0.3 mol).滴加完毕后,搅拌反应过夜.加入 200 mL 饱和碳酸钠溶液,无气泡后用 CH_2Cl_2 (80 mL)萃取三次,收集有机层.有机层用水洗涤至中性,用无水 CaCl_2 干燥后旋转蒸发除溶剂,减压蒸馏,收集 92℃/26.7 Pa 的馏分,得到无色、无刺激性的液体,收率 80%.聚合之前,在 CaH_2 存在下减压蒸馏,单体充氮保护密封,保存于 -20℃ 冰箱中.

1.3 遥爪 PPVSO 的制备

以丙酮-液氮作冷浴(-78℃),在高纯氩气氛下进行聚合反应.用注射器向 100 mL 两口烧瓶中加入无水 THF(30 mL)和计算量的引发剂,再加入引发剂 3 倍摩尔量的 DPE,以降低活性种的引发活性,最后加入单体 PVSO(2.50 g).0.5 h 后,用注射器取出少量聚合液,加入到含甲醇的无水乙醚中,得到无末端官能团的 PPVSO-a,待测分子量.3 倍摩尔量于引发剂的丁二酸酐(SAH)溶于 4 mL 无水 THF,再加入到聚合体系,于室温继续反应 10 min.无色聚合反应液加入到乙醚(300 mL),出现白色粉末状沉淀.经溶解-沉淀纯化、冷冻干燥后,得到含末端官能团的 PPVSO,产物保存于 -20℃ 的冰箱中.使用凝胶渗透色谱(GPC, Styrogel™ Millipore 色谱柱和 Waters™ 486 可调吸光度检测器)测定聚合物的相对分子量及分布,以聚苯乙烯为基准,检测波长为 254 nm.

1.4 聚乙炔的制备

将 PPVSO 压成直径为 1 cm、厚度为 2 mm 的薄片,置于烧瓶中.在 13.3 Pa 的动态真空下,于 60℃ 油浴中加热 24 h,PPVSO 最终转变成黑色的聚乙炔(PA).为跟踪 PPVSO 的热消除反应,将 PPVSO 和 KBr 混合,压成直径为 1 cm、厚度为 2 mm 的薄片,在相同条件下进行热消除反应,并定时取出做红外测试以确定热消除反应程度,取样时先通氮和冷却以防止氧化.

1.5 PPVSO 的氧化

将 PPVSO(0.15 g)溶于 1,2-二氯乙烷(30 mL)中,加入间-氯过苯甲酸(CPBA,0.3 g),于室温反应 24 h.加入 1 mol/L 盐酸-甲醇溶液(1 mL),继续搅拌 15 min.减压除溶剂,用甲醇反复洗涤除去副产物,得到白色聚苯基乙烯基砜(PPVSO₂).使用抚顺仪器仪表厂 OX-8 VPO 仪测定 PPVSO₂ 的绝对数均分子

量($M_{n,PPVSO_2}$),溶剂为氯仿,温度为 40℃.

1.6 末端功能基的确定

以 KBr 压片法在 Nicolet 550 FTIR 红外光谱仪上测定不同聚合物的红外光谱,确定末端单元的存在及含量.

将 PPVSO(约 150 mg)溶于 THF(10 mL),加入 0.1 mol/L HCl 溶液(1.20 mL),充分搅拌后以酚酞作为指示剂,用 0.05 mol/L KOH/MeOH 溶液滴定端基含量.

2 结果与讨论

2.1 PVSO 的合成

PVSO 的合成、聚合及聚合物的反应如反应式 1 所示.

图 1 为 PPVSO 和中间产物 PVS 的 500 MHz ^1H -NMR 谱,具体结果见表 1,表明产物结构的正确.

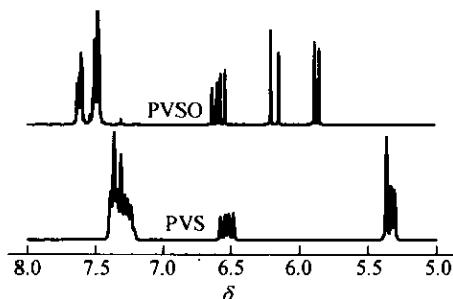


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of PVS and PVSO

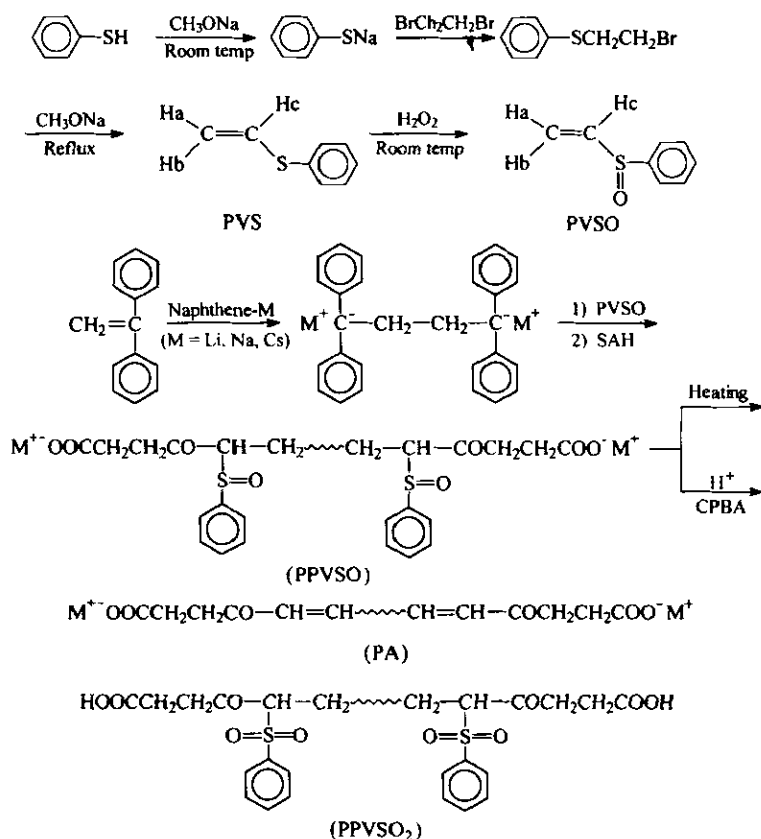
Table 1 ^1H -NMR results of PVS and PVSO

Monomer	Chemical shift and coupling of proton			
	Ha	Hb	Hc	Phenyl
PVS	5.24, d	5.28, d	6.49, dd	7.15, m
PVSO	5.78, d	6.09, d	6.55, dd	7.50 and 7.61, m

Solvent: CDCl_3

2.2 PVSO 的阴离子聚合

阴离子聚合于 -78℃、氩气氛下进行,加入单体后体系由深红色转变成绿黄色,表明聚合反应的正常进行.加入终止剂丁二酸酐后,体系的颜色完全消失,表明活性中心的完全终止.聚合反应结果列入表 2 中,由表中数据可知萘-铯、萘-钠和萘-锂皆能定量引发 PVSO 进行阴离子聚合反应,生成的聚合物皆具有很窄的分子量分布.PPVSO-a(无官能团端基)和相应 PPVSO(有官能团端基)的 GPC 曲线皆为单峰,表明在实验条件下未发生丁二酸酐的双官能团终止.



Scheme 1 Synthesis route of PPVSO and its reaction

Table 2 Anionic polymerization of PVSO at -78°C ^a

Polymer	Initiator (mmol)	SAH (mg)	Yield (%)	Theor M_n	GPC	
					M_n	PDI
PPVSO-1	Cs-Naph, 0.306	95	100	8830	9380	1.04
PPVSO-2	Cs-Naph, 0.504	150	91	5360	5600	1.05
PPVSO-2a	Cs-Naph, 0.504	0	91	5360	5500	1.05
PPVSO-3	Cs-Naph, 1.100	330	74	2450	3510	1.01
PPVSO-4	Na-Naph, 0.288	90	100	9370	9820	1.03
PPVSO-4a	Na-Naph, 0.288	0	100	9370	9760	1.03
PPVSO-5	Na-Naph, 0.435	130	100	6210	6080	1.03
PPVSO-6	Na-Naph, 0.748	230	100	3610	3720	1.03
PPVSO-7	Li-Naph, 0.804	240	95.3	3360	3920	1.01
PPVSO-8	Li-Naph, 0.462	140	95.1	5840	6010	1.03
PPVSO-9	Li-Naph, 0.310	95	92.5	8720	10670	1.04
PPVSO-9a	Li-Naph, 0.310	0	92.5	8720	9740	1.01

^a 2.50 g PVSO monomer was used.

The molar amount of DPE and SAH are more than three times that of the initiator.

2.3 PPVSO 的热消除和氧化

PPVSO 于 60°C 真空下发生侧基消除反应, 最后转变成 PA, 两种聚合物的红外光谱如图 2 所示. 经热消除反应, PPVSO 的 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰 (1043 cm^{-1}) 基本消失, PA 的反式 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩转动峰 (1009 cm^{-1}) 出现. 虽然 PPVSO 热消除反应遵从立构选择的顺式消除机理^[4], 但

是反式具有较高的热稳定性, 因此在热消除过程中会发生主链的顺-反异构化.

PPVSO 易氧化成聚苯基乙烯基砜 (PPVSO₂), 故上述红外谱图中皆存在 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰 (1305 cm^{-1} 和 1145 cm^{-1}). 为了跟踪 PPVSO 的热消除反应, 将 1305 cm^{-1} 作为内标准峰, 以 A_{1043}/A_{1305} 比值来确定热消除反应程度 (DE), 典型曲线

如图 3 所示,不同 PPVSO 的热消除程度皆达到 96%~98%.

$$DE = \frac{(A_{1043}/A_{1305})_t}{(A_{1043}/A_{1305})_0} \tag{1}$$

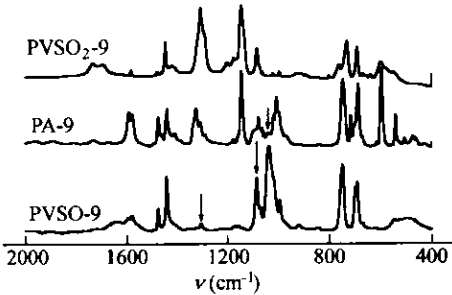


Fig. 2 FTIR spectra of PPVSO-9, PA-9 and PPVSO₂-9
PPVSO₂-9 was acidified, PPVSO-9 or PA-9 was not acidified.

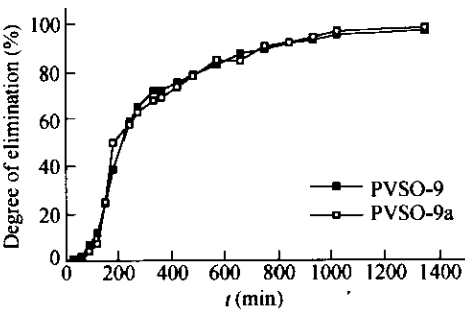


Fig. 3 Elimination degree of PPVSO with time

由于 PPVSO 受热极容易发生消除反应,所以将 PPVSO 氧化成热稳定的 PPVSO₂ 以确定聚合物的绝对分子量.氧化结束后,1305 cm⁻¹ 和 1145 cm⁻¹ 处 O=S=O 伸缩振动峰明显增强.进一步加入盐酸使端基全部酸化,羧羰基峰发生红移.用 VPO 测定双羧基封端的 PPVSO₂ 绝对数均分子量 $M_{n,PPVSO_2}$,结果列入表 3 中.如果能确定聚合物的功能度,就能知道 PPVSO 的绝对分子量.

2.4 聚合物末端功能度的确定

PPVSO 和 PPVSO₂ 有较强的吸湿性,在 3000 cm⁻¹ 附近有强而宽的水吸收峰,热消除反应后消失.1600 cm⁻¹ 附近,它们还存在“馒头”状的吸收峰,干扰聚合物端羰基分析.但是如图 4 所示,即使对于分子量较高的 PPVSO-9,仍可以观察到 1591 cm⁻¹ 处的 COO⁻ Li⁺ 羰基伸缩振动峰,对应未封端聚合物 PPVSO-9a 则不存在.相比较,热消除产物 PA-9 和 PA-9a 皆没有“馒头”峰,且 PA-9 存在羧酸根的伸缩振动峰,然而上述聚合物末端的酮羰基吸收峰没有观察到.

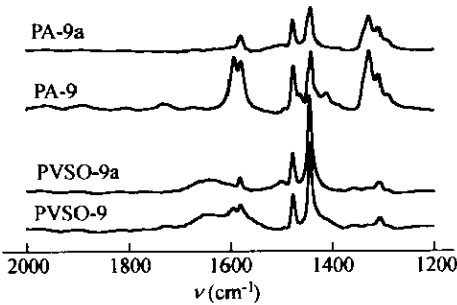


Fig. 4 Comparison of PPVSO and PA with(out) carboxylate group

从图 3 还可以看出,PPVSO-9 氧化成 PPVSO₂-9 后,羧酸盐末端基转变成羧酸,在 1710 cm⁻¹ 附近同时末端两种羰基的伸缩振动峰位,其中 1695 cm⁻¹ 处为 COOH 的羰基,此外在 1200 cm⁻¹ 处出现羧基的 C—O 振动峰.以上结果表明,使用丁二酸酐作为终止剂成功地在 PPVSO 活性链末端引入了羧基单元.

为了测定聚合物的功能度,选择丁二酸和不含末端功能基的 PPVSO₂ 作为基准物来确定工作曲线,732 cm⁻¹ 的苯环峰和 1695 cm⁻¹ 的羧羰基峰作为内标峰.由不同聚合物 PPVSO₂ 的两种吸收峰吸光度比 A_{732}/A_{1695} 可求得 PVS0 单元与羧羰基的摩尔比(R),结果列入表 2 中,由式(2)、(3)求

Table 3 Absolute molecular weight and functionality of polymers								
Polymer	End-Group	$M_{n,PPVSO_2}$ (VPO)	$R(IR)$	$2n$	Polymer	End-Group	$M_{n,PPVSO_2}$ (IR)	F
PPVSO ₂ -1	—COOH	11420	35.4	64.6	PPVSO-1	—COOH	10330	1.94
PPVSO ₂ -2	—COOH	6790	22.5	37.1	PPVSO-2	—COOH	6590	1.92
PPVSO ₂ -3	—COOH	3400	12.0	1.0	PPVSO-3	—COOH	3960	1.76
PPVSO ₂ -4	—COOH	11740	35.5	66.5	PPVSO-4	—COOH	3440	1.98
PPVSO ₂ -5	—COOH	6240	24.0	34.0	PPVSO-5	—COOH	5700	1.60
PPVSO ₂ -6	—COOH	3730	9.8	18.7	PPVSO-6	—COOH	10680	2.44
PPVSO ₂ -7	—COOH	3220	13.7	16.3	PPVSO-7	—COOH	3230	1.48
PPVSO ₂ -8	—COOH	7220	23.0	39.7	PPVSO-8	—COOH	6190	1.90
PPVSO ₂ -9	—COOH	11360	38.8	64.4	PPVSO-9	—COOH	10380	1.76

得端基为羧基的 PPVSO 的绝对数均聚合物 ($M_{n, PPVSO}$).

$$M_{n, PPVSO} = 2M_{DPE} + 2n \times M_{PVSO} + (2n + 4) \times M_{COOH}/R \quad (2)$$

$$M_{n, PPVSO_2} = 2M_{DPE} + 2n \times M_{PVSO_2} + (2n + 4) \times M_{COOH}/R \quad (3)$$

其中 $2n$ 为聚合物的平均单体单元数目, M_{DPE} 、 M_{PVSO_2} 、 M_{PVSO} 和 M_{COOH} 分别为 DPE、PVSO₂、PVSO 和 COCH₂CH₂COOH 的分子量, 进一步由下式求得聚合物的功能度 (F), 结果列入表 3.

$$F = (n + 2)/R \quad (4)$$

滴定法测定的结果列入表 4 中, 其中 G 为每克聚合物含 COO⁻M⁺ 的摩尔数, $2n'$ 和 F' 分别为滴定法测得的聚合物所含单体单元的平均数目和功能度, 由式 (5)、(6) 可求得功能度 F' , 其中 M_{COOM} 为 COCH₂CH₂COOM 的分子量.

$$M_{n, PPVSO_2} = 2M_{DPE} + 2n' \times M_{PVSO_2} + F' \times M_{end}/R \quad (5)$$

$$F'/G = 2M_{DPE} + 2n' \times M_{PVSO} + F' \times M_{COOM} \quad (6)$$

Table 4 Functionality of PPVSO by titration results

Polymer	End-Group	G (10^{-4} mol/g)	$2n'$ Titration	F' Titration
PPVSO-1	—COOCs	2.35	64.2	2.52
PPVSO-2	—COOCs	3.42	36.8	2.22
PPVSO-3	—COOCs	5.04	17.0	1.69
PPVSO-4	—COONa	1.66	66.5	1.77
PPVSO-5	—COONa	3.14	33.8	1.80
PPVSO-6	—COONa	4.97	18.9	1.72
PPVSO-7	—COOLi	4.62	16.1	1.37
PPVSO-8	—COOLi	3.41	39.4	2.25
PPVSO-9	—COOLi	1.69	64.3	1.75

由表 3 和 4 数据可知, 聚合物功能度在 1.60 左右, 即 PPVSO 活性中心被丁二酸酐终止分数为 0.80, 表明丁二酸酐是较为有效的产生端羧基的终止剂.

REFERENCES

- Kanga R S, Hogen-Esch T E, Randrianalimanana E, Soum A, Foutanille M. *Macromolecules*, 1990, 23(19): 4235 ~ 4240
- Kanga R S, Hogen-Esch T E, Randrianalimanana E, Soum A, Foutanille M. *Macromolecules*, 1990, 23(19): 4241 ~ 4246
- Reibel D, Nuffer R, Mathis C. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7090 ~ 7095
- Reibel D, Nuffer R, Mathis C. *J Chin Phys, Chin Biol*, 1992, 89(5): 1251 ~ 1256
- Leung M, Tan K H. *Polymer*, 1994, 35(7): 1556 ~ 1560
- Reibel D, Nuffer R, Mathis C. *Synth Met*, 1993, 55(2-3): 791 ~ 796
- Reibel D, Nuffer R, Mathis C. *Synth Met*, 1995, 69(1-3): 17 ~ 18
- Wu Chi, Niu Aizhen, Leung L M, Tan K H. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(9): 1954 ~ 1955
- 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

SYNTHESIS OF MONODISPERSED TELECHELIC POLYACETYLENE FROM ITS PRECURSOR

HE Weidong^{1,2}, LEUNG Louis M²

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

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

Abstract With 1,2-dibromoethane and thiophenol as two initial chemicals, phenyl vinyl sulfoxide (PVSO) was synthesized through substitution of thiophenol, elimination of phenyl 2-bromoethyl sulfide and partial oxidation of phenyl vinyl sulfide. The anionic polymerizations of PVSO were carried out with different naphthalene-alkaline metal initiators in THF at -78°C under inert atmosphere. With succinic anhydride as the terminator, monodispersed telechelic polymers of PPVSO with different molecular weight were obtained. The functionality of PPVSO was determined by the methods of FTIR and titration and its value is more than 1.60. The thermal elimination of PPVSO under vacuum resulted in monodispersed telechelic polyacetylene with metal alkaline carboxylate as end groups. PPVSO was converted to poly(phenyl vinyl sulfone) by further oxidation.

Key words Polyacetylene, Telechelic polymer, Anionic polymerization