

聚苯乙烯基偶氮聚合物的合成研究*

张 晶 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 改进了聚苯乙烯的硝化、还原、重氮化和偶合反应路线(NRDC),使每步反应都得到很高的产率,并利用大分子重氮盐(MDS)分别与苯胺、*N*-烃基苯胺和酚等三类化合物偶合,得到相应的聚苯乙烯基偶氮聚合物.核磁共振分析结果证明了产物的高偶联率.通过对大分子重氮盐热稳定性的研究,发现偶合反应之后需要一步加热反应以消除残余重氮基团.还研究了这些聚合物的紫外-可见吸收光谱性质,氮(胺)基偶氮产物的水溶液表现出了明显的pH敏感性.

关键词 聚苯乙烯,偶氮聚合物,偶合反应,pH值敏感性

聚苯乙烯具有良好的机械性能和便宜的价格,常用做功能聚合物骨架材料.同时,由于其透明性和光化学稳定性,聚苯乙烯也是良好的偶氮生色团大分子载体^[1].Bachman等^[2]最早将聚苯乙烯通过硝化(Nitration)、还原(Reduction)、重氮化(Diazotization)和偶合(Coupling)四步反应制备偶氮聚合物,简称为NRDC反应路线.已报道的基于NRDC反应路线的聚苯乙烯基偶氮聚合物的主要用途有离子交换树脂^[4]、螯合剂^[5]、固定化催化剂^[5]和染料等^[6].同时,通过苯乙烯基偶氮单体的均聚或共聚也制备了多种的聚苯乙烯基偶氮功能性聚合物^[7,8],但此类合成路线未能利用NRDC反应以聚苯乙烯作为原料的优点.已报道的利用NRDC反应由聚苯乙烯制备偶氮聚合物的研究中,由于经过了多步大分子反应,使得总反应产率比较低;或由于采用交联聚苯乙烯基体,从而使产物不溶,限制了它们的应用^[4].

近年来,含有偶氮苯基团的聚合物引起了广泛兴趣.基于芳香族偶氮基团的顺反异构特性和相应的光响应性,偶氮聚合物可以应用于包括通讯和信息存储等多个领域,在这方面已有相当多的研究报道^[9,10],而新型偶氮聚合物的合成则是各种应用研究的基础.本文中,非交联聚苯乙烯经过硝化、还原、重氮化和偶合反应制备了偶氮聚合物.与已报道研究相比,改进的NRDC反应路线使每一步高分子反应都得到很高的产率,其中硝化和还原的反应程度提高到100%.还原反应得到的水溶性聚氨基苯乙烯可以很容易地进行重氮化

反应,制备完全重氮化的大分子重氮盐(Macromolecular diazonium salt, MDS).MDS与不同的偶合组分反应得到了聚苯乙烯基偶氮聚合物,核磁共振氢谱分析结果证明了产物的高偶联率.在偶合反应时间足够长的情况下,聚苯乙烯链上高密度偶氮基团的位阻效应是使偶合反应不能100%进行,并使部分重氮盐残余的主要原因.在研究中发现,残余重氮盐在聚合物的提纯过程中会发生交联反应,使产物丧失溶解性.通过在偶合反应后对反应液的加热处理,消除了残余重氮盐,使得到的聚苯乙烯基偶氮聚合物具有很好的溶解性.

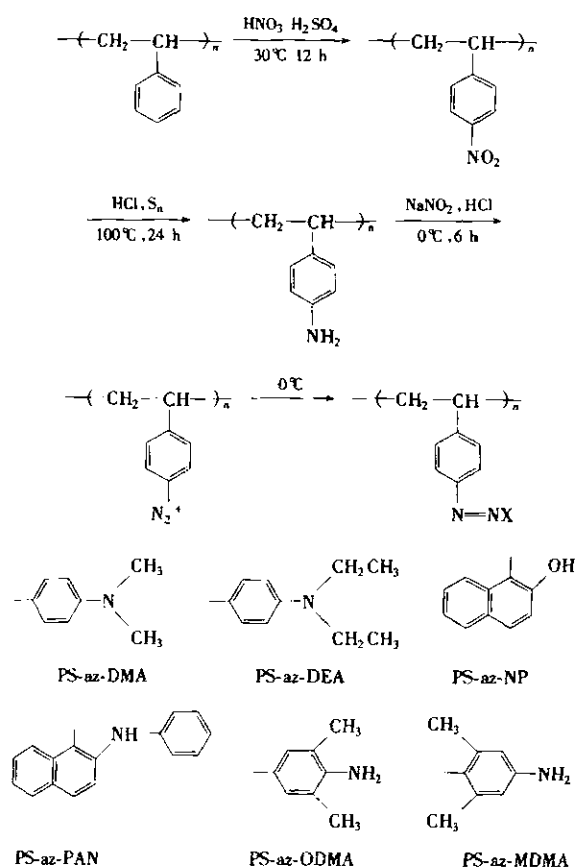
本文制备的大分子重氮盐提供了一种合成功能性偶氮聚合物的有效途径.利用聚苯乙烯基大分子重氮盐,可以通过温和而高效的重氮偶合反应,直接得到各种偶氮和其它功能聚合物.

1 实验部分

聚苯乙烯经本体聚合制备,数均分子量 1.4×10^4 .聚苯乙烯基偶氮聚合物的NRDC合成路线见反应式1.

1.1 硝化

10 g 聚苯乙烯溶于100 mL 间硝基甲苯中冷却至15℃,80 mL 浓硝酸(65%)和20 mL 浓硫酸(98%)分别缓慢滴加到上述溶液中,同时剧烈搅拌.滴加完毕,将反应体系升温至30℃搅拌12 h.反应结束时,将反应液转移至分液漏斗静置分层.分出下层包括混酸的无色水相,上层棕红色



Scheme 1 NRDC synthesis route of PS-based azo polymers

是硝化聚苯乙烯(PS-NO₂)的间硝基甲苯溶液.油相在搅拌条件下滴加到200 mL异丙醇中,淡黄色沉淀过滤并用异丙醇洗涤,在50℃下干燥.产物经100 mL DMF/200 mL异丙醇溶解-沉淀提纯,并在50℃下真空干燥48 h,收率95%.¹H-NMR(DMSO): δ 1.6(3H, PS chain C—H), 6.80(2H, Ar—H, *m*-to-NO₂), 7.80(2H, Ar—H, *o*-to-NO₂). IR(KBr): 2930、2850 cm⁻¹(PS chain C—H), 1350 cm⁻¹(Ar—NO₂), 860 cm⁻¹(*p*-substituted Ar).

1.2 还原

100 mL浓盐酸升温至60℃,加入20 g磨碎为沙状的锡粒.5 g PS-NO₂溶于50 mL DMF中并过滤,滤液较快地滴加到浓盐酸中.滴加过程中保持温度60~70℃并剧烈搅拌使产生的白色沉淀分散均匀.升温至100℃搅拌24 h,体系中固体完全溶解.反应溶液直接倾入1000 mL无水乙醇中,氨基聚苯乙烯(PS-NH₂)粗产品呈黏状固体析出.该固体立即在100 mL甲醇中溶解、过滤,在300 mL乙醇中沉淀出白色固体.用于分析表征,PS-NH₂再在甲醇/乙醇中溶解-沉淀并在室温下真空干燥48 h,收率90%.为了防止氧化,产物在提纯后立

即溶于水制成确定浓度的溶液,准备用于下一步反应.¹H-NMR(D₂O): δ 1.3(3H, PS chain C—H), 6.40(2H, Ar—H, *m*-to-NH₂), 6.80(2H, Ar—H, *o*-to-NH₂). IR(KBr): 3330 cm⁻¹(N—H), 2910、2840 cm⁻¹(PS chain C—H), 1615、1260 cm⁻¹(Ph—NH₂), 860、540 cm⁻¹(*p*-substituted Ph).

1.3 重氮化

1 g氨基聚苯乙烯(8.4 mmol,指重复单元浓度,下同)溶于20 mL水中,加入2.8 mL浓盐酸,搅拌使溶液澄清,用冰水浴冷却到0~5℃.1.2 g亚硝酸钠溶于10 mL水中,逐滴加入到上述溶液中.反应体系在冰水浴下搅拌6 h使氨基全部重氮化.聚苯乙烯重氮盐(PS-N₂⁺)溶液快速过滤,保存在冰水浴中,直接用于偶合反应,其重氮基团含量与反应物的氨基含量相同,为8.4 mmol.

1.4 偶合反应制备聚苯乙烯基偶氮聚合物

1.4.1 聚[4-[4'-(*N,N*-二甲基)]苯基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-DMA) 4 mL过量 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)溶于100 mL DMF中并用冰水浴冷却到0~5℃,将前一反应制得的大分子重氮盐溶液在搅拌下用1 h逐滴加入到上述溶液中.反应持续10 h同时保持反应温度低于5℃.为了终止偶合反应并消除未偶合的重氮基团,将反应体系升温至40℃,搅拌6 h.反应液滴加到溶有5 g无水碳酸钠的400 mL水(60℃)中,产生的黄色沉淀过滤并用水洗,产物在甲酸/碳酸钠水溶液中溶解-沉淀提纯.为除去所包含的DMA小分子残余,聚合物用丙酮仔细洗涤,最后在室温下真空干燥.¹H-NMR(CF₃COOD): δ 1.6(PS chain C—H), 3.5(N—CH₃), 6.6~7.8(Ph—H重叠峰). IR(KBr): 1910、2840 cm⁻¹(PS chain C—H), 2780 cm⁻¹(C—H of NCH₃), 1260 cm⁻¹(Ph—NR₂), 810 cm⁻¹(*p*-substituted Ph).

1.4.2 聚[4-[4'-(*N,N*-二乙基)]苯基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-DEA) 制备方法与PS-az-DMA相似,聚苯乙烯基大分子重氮盐与 *N,N*-二乙基苯胺(DEA)偶合反应.¹H-NMR(CF₃COOD): δ 1.4(PS chain C—H和—CH₃重叠峰), 3.8(N—CH₂—), 6.6~7.8(Ph—H重叠峰). IR(KBr): 2960 cm⁻¹(C—H of N—CH₂—), 2910、2840 cm⁻¹(PS chain C—H), 1615、1260 cm⁻¹(Ph—NR₂) 810 cm⁻¹(*p*-substituted Ph).

1.4.3 聚[4-[2'-(*N*-苯基)]萘基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-PAN) 5 g 过量 *N*-苯基-2-萘胺(PNA)溶于 100 mL DMF 中并用冰水浴冷却到 0~5℃,大分子重氮盐在搅拌下用 1 h 逐滴加入到上述溶液中.偶合反应持续 10 h 同时保持反应温度低于 5℃.将反应体系升温至 40℃,搅拌 6 h.反应液直接过滤,红色滤饼用水洗.产物用四氢呋喃溶解,石油醚(30~60℃)沉淀.为除去 PNA 小分子,聚合物用丙酮仔细洗涤,最后在室温下真空干燥.¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.6(PS chain C—H), 6.4~7.8(Ph—H 重叠峰). IR(KBr): 3420 cm⁻¹(N—H), 2910、2840 cm⁻¹(PS chain C—H) 1630、1365 cm⁻¹(Ph—NHR), 810、740 cm⁻¹(naphthyl).

1.4.4 聚[4-(4'-氨基-3',5'-二甲基)苯基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-ODMA) 2 mL 过量邻二甲基苯胺(ODMA)溶于 5 mL 甲酸中,用冰水浴冷却到 0~5℃.大分子重氮盐逐滴加入与上述溶液混合.向反应体系中缓慢加入醋酸钠水溶液调节 pH = 5~6 使偶合反应进行,保持反应温度 0~5℃继续搅拌 7 h.反应液直接过滤,滤饼用去离子水洗涤.所得黄色固体不经干燥直接溶于 20 mL 甲酸中,再与 20 mL 去离子水混合得到红色溶液.该溶液在氮气保护下加热到 40℃处理搅拌 6 h,过滤,滤液在 60℃的碳酸钠水溶液中沉淀出黄色固体.滤出固体用去离子水洗去盐,再用甲醇多次仔细洗涤聚合物滤饼以除去残余的邻二甲基苯胺小分子.产物在常温下真空干燥.¹H-NMR(CF₃COOD): δ 1.6(PS chain C—H), 2.3(Ph—CH₃), 6.2~8.0(Ph—H 重叠峰). IR(KBr): 3380 cm⁻¹(N—H), 1980 cm⁻¹(C—H of —CH₃), 2910、2860 cm⁻¹(PS chain C—H), 1620、1300 cm⁻¹(Ph—NH₂).

1.4.5 聚[4-(4'-氨基-3',5'-二甲基)苯基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-MDMA) 制备

方法与 PA-za-ODMA 相似,聚苯乙烯基大分子重氮盐与邻二甲基苯胺(MDMA)偶合反应.¹H-NMR(CF₃COOD): δ 1.6(PS chain C—H), 2.5(Ph—CH₃), 6.2~7.8(Ph—H 重叠峰). IR(KBr): 3380 cm⁻¹(N—H), 2970 cm⁻¹(C—H of —CH₃), 2910、2850 cm⁻¹(PS chain C—H), 1140 cm⁻¹(C—N), 1600、1330 cm⁻¹(Ph—NH₂).

1.4.6 聚[4-(2'-羟基)萘基偶氮苯乙烯-共-对羟基苯乙烯](PS-az-NP) 5 g 过量 2-萘酚与 5 g 无水碳酸钠、40 mL 水混合,用冰水浴冷却到 0~5℃,大分子重氮盐在搅拌下用 1 h 逐滴加入到上述溶液中.偶合反应持续 10 h 同时保持反应温度低于 5℃.将反应体系升温至 40℃,搅拌 6 h.反应液直接过滤,去离子水洗涤滤饼.产物用氯仿溶解,石油醚(30~60℃)沉淀.用丙酮仔细洗涤聚合物,最后在室温下真空干燥.¹H-NMR(CDCl₃): δ 1.6(PS chain C—H), 5.4~8.4(Ph—H 重叠峰). IR(KBr): 3430 cm⁻¹(—OH), 2910、2840 cm⁻¹(PS chain C—H), 1240 cm⁻¹(C—O), 820、750 cm⁻¹(Naphthyl).

2 结果与讨论

2.1 硝化反应

关于聚苯乙烯的硝化反应有过很多报道^[2,4,11],这些工作的主要区别在于所用硝化剂和溶剂的不同.实验中所用的硝化溶剂为间硝基甲苯,对聚苯乙烯和硝化产物 PS-NO₂ 有良好的溶解性,而与所用的混酸硝化剂不混溶.在剧烈搅拌下,分为两相的反应混合物形成微乳液,从而提供了最大的水相和油相反应界面,这个硝化过程由 Philippides 等提出^[12].在本论文的实验中,为了在一步硝化反应中获得更多的产物,我们修改了反应物的配比,使得硝化聚苯乙烯产物量加倍.如图 1 所示,核磁共振氢谱分析的结果中,δ = 6.80 和 δ

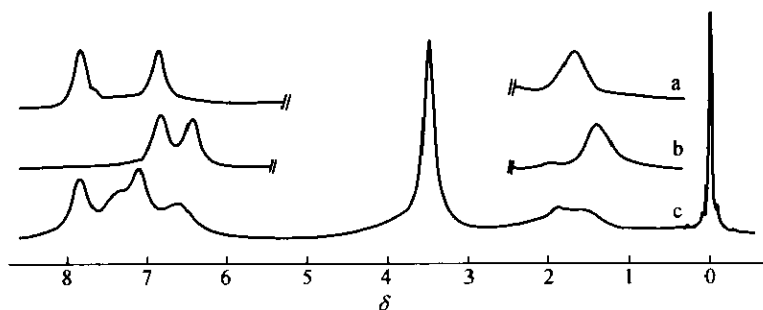


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of (a) PS-NO₂(DMSO-*d*₆), (b) PS-NH₂(D₂O) and (c) PS-az-DMA(CF₃COOD)

=7.70 的两个苯环氢峰面积相等,同时没有检测到其他苯环氢峰,说明硝化程度达到 100% 并且是完全对位单取代.计算苯环氢峰和聚苯乙烯长链氢峰的总面积,其比例为 4:3,也证明了这一结果.

2.2 还原反应

锡/盐酸体系常用来还原硝基^[11].硝化聚苯乙烯产物经 DMF 溶解,在浓盐酸中沉淀,在搅拌作用下分散以促进反应.起到主要还原作用的是溶液中新生成的活泼氢原子.随着硝基被还原为氨基,聚合物逐渐溶于浓盐酸中,最后得到澄清的聚氨基苯乙烯(PS-NH₂)溶液.由于这一溶液内还包含大量锡与盐酸生成的盐,当停止反应降低温度时,大量的锡盐会从溶液中析出,水溶性的聚合物则夹杂在盐晶体中难于提纯.所以在停止还原反应时,热的反应液直接在大量的乙醇中沉淀出产物.利用氯化亚锡在乙醇中能少量溶解的性质,再经过在甲醇/乙醇中的溶解-沉淀过程,可以得到提纯的聚合物.该产物溶于水,可以方便地进行重氮化反应.

核磁共振分析中(见图 1),产物在 $\delta = 6.46$ 和 $\delta = 6.80$ 出现两个面积相同的峰,同时原来硝化产物的两个峰都完全消失,这说明硝基被全部地还原为氨基,还原程度达到 100%,而有关硝化聚苯乙烯还原反应的文献尚未有报道这么高的还原产率.

2.3 重氮化和偶合反应

聚氨基苯乙烯可以很容易地在水溶液中用亚硝酸钠和盐酸重氮化,得到澄清的聚苯乙烯基大分子重氮盐溶液.在酸性条件下,这种大分子重氮盐甚至 20℃ 时亦相当稳定.经过足够长的反应时间,氨基的重氮化率接近 100%^[4].

为了说明聚苯乙烯的 NRDC 反应路线提供了一种方便而且用途广泛的制备偶氮聚合物的途径,我们选取了三类常用且具有代表性的偶合组分分子,包括 *N*-烃基芳胺,取代苯胺和酚,分别与聚苯乙烯大分子重氮盐反应,都得到了相应的偶氮聚合物.针对不同的偶合组分,需要采用不同的偶合条件.其中,*N*-烃基芳胺类分子的偶合反应在接近中性的条件下进行,即偶合分子溶于 DMF,向其中滴加重氮盐,偶合反应随重氮盐的加入而进行,生成的偶氮聚合物从溶液中沉出.酚类的偶合反应则在弱碱性的碳酸钠溶液中进行,酚羟基在碱性条件下电离促进反应的进行,使芳环

能够很快与重氮盐发生偶合.在取代苯胺的偶合反应中,由于氨基能够与重氮盐直接反应生成重氮氨基化合物,故要先使取代苯胺与重氮盐的混合体系呈强酸性.在这种条件下由于氨基成为带正电基团,不会与同样带正电的重氮盐反应,但同时由于其吸电子作用,苯环也很难发生偶合反应.需要缓慢地用醋酸钠调节 pH 值到 5~6 的弱酸性,使偶合进行同时副反应最少.

对于本文中聚苯乙烯基大分子重氮盐的偶合反应,一个特别需要指出的问题是未参加偶合的残余重氮基团由于其高反应活性,在偶氮聚合物的提纯及保存过程中容易发生反应,影响产物的性质.在研究中发现,当生成的偶氮聚合物刚刚从反应混合物中沉淀并过滤出来时,它们可以很好地溶于溶剂.当固体被干燥或仅仅是滤饼在室温下放置几个小时,产物则变得不溶于原来的溶剂或是在溶剂中溶胀.将产物冷冻保存可以显著地减缓这一变化.

为了解释这种现象,我们研究了大分子重氮盐的热稳定性.图 2 显示了大分子重氮盐(pH = 2)在 20℃ 和 40℃ 下的分解过程.检测不同加热时间的重氮盐溶液的紫外-可见光谱,在 277 nm 的最大吸收峰高度对应了溶液中重氮盐的含量.通过与未加热反应的大分子重氮盐相比,得出体系中残留重氮盐的百分比.从图 2 中可以看出,在室温条件下(约 20℃)重氮盐很稳定,但在 40℃ 下则很快地分解.经过 6 h 的 40℃ 热处理,重氮盐吸收峰逐渐消失,说明重氮盐已经完全分解.

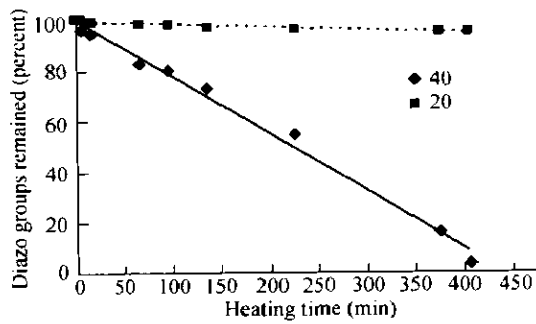


Fig. 2 Thermolysis of PS-based macromolecular diazonium salt

有文献指出,依据介质的极性不同重氮盐的光分解和热分解有两种途径^[13].如图 3 所示,在水溶液中,重氮盐按路线 A 分解,先形成苯基阳离子,最后转变为相应酚;在非极性介质中则经过路线 B 生成自由基,再进行自由基的终止或结

合,对大分子重氮盐而言,分子链间的自由基结合则会导致聚合物的交联,从而出现产物不溶的情况。

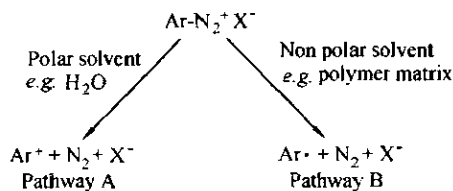


Fig. 3 Decomposition of diazonium salt depending on the polarity of surrounding medium

在聚苯乙烯基大分子重氮盐的偶合反应中,由于沿聚合物分子链高密度的偶氮接枝对相邻重氮基团的位阻效应,即便经过很长的反应时间,重氮盐也不能 100% 地被偶合^[4]. 于是在偶氮聚合物产物滤饼或干燥固体的非极性环境中,残余的重氮盐通过路线 B 分解,从而使大分子链交联. 为了在得到偶氮产物固体之前消除所有重氮盐,我们在原有的聚苯乙烯 NRDC 反应路线的最后增加了加热处理的一步,即把偶合反应体系加热到 40℃ 搅拌 6 h. 对含有氨基的偶氮产物,为防止氧化,需要将粗产品在强酸性条件下加热并用氮气保护. 在这一过程中,残余重氮盐在含有水的极性介质中转变为酚羟基. 通过对聚苯乙烯基大分子重氮盐偶合反应的详细研究,证明这一步处理对从聚苯乙烯通过 NRDC 反应制备可溶性高接枝偶氮聚合物是必需的.

所得聚苯乙烯基偶氮聚合物的接枝率可由氢核磁共振谱图中计算得出,列于表 1.

Table 1 Azo coupling rates of PS-based azo polymers and $\lambda_{\max}$ of their UV-Vis spectra

	Azo coupling rate (%)	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ of solution 1 ^a	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ of solution 2 ^b	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ of film
PS-az-DMA	72	507	405	401
PS-az-DEA	62	514	413	409
PS-az-PNA	36	489	487	495
PS-az-ODMA	45	494	390	385
PS-az-MDMA	69	485	365	361
PS-az-NP	33	484	480	485

^aFormic acid as solvent for PS-az-DMA, PS-az-DEA, PS-az-ODMA, PS-az-MDMA; chloroform as solvent for PS-az-PNA, PS-az-NP;

^bTHF as solvent for all polymers

以 PS-az-DMA 为例,图 1 中偶氮聚合物的核磁共振氢谱在 $\delta = 6.6 \sim 7.8$ 出现与 PS-NH₂ 不同的苯环氢重叠峰, $\delta = 3.5$ 出现 N-CH₃ 峰, $\delta =$

1.6 的峰是聚苯乙烯长链氢. 设产物偶联率为 x , 则 x 可从下面的等式计算得出:

$$(4 + 4x)/6x/3 = S_1/S_2/S_3$$

其中 S_1 、 S_2 、 S_3 分别是低场到高场三个峰的面积积分,由于刚性聚合物的峰较为弥散,面积积分可能存在误差,影响接枝率的准确计算。

从表 1 可以看出,改进的 NRDC 反应路线在硝化、还原和重氮化三步都得到了接近 100% 的反应产率,在此情况下,偶氮聚合物的偶联率就由最后的偶合反应一步决定,在与苯基偶合组分反应时,得到 70% 的高偶联率,接近小分子重氮盐的最高偶合反应产率. 已报道的研究,由于硝化和还原反应都不能达到很高的产率,累积的偶氮产物偶联率一般低于 20%^[4].

从不同偶合组分所对应的偶联率可以直观地看出,偶合分子位阻越大,所得的接枝率越低,如与 *N*-苯基-2-萘胺偶合制备的 PS-az-PNA 接枝率只有 37%,与 *N,N*-二甲基苯胺偶合制备的 PS-az-DMA 则超过 70%. 这说明,大分子重氮盐具有很高的反应活性,在偶合反应时间足够长的情况下,位阻效应成为影响接枝率的重要因素. 而比较 PS-az-ODMA 与 PS-az-MDMA 的接枝率则会发现,由于甲基是邻、对位定位基,在氨基间位时增大了氨基对位的电子云密度,有利于带正电的重氮盐进攻,从而促进了偶合反应的进行,得到的偶联率较高;而甲基在氨基邻位时则阻碍了偶合反应,对应的接枝率就比较低。

2.4 紫外光谱分析

合成聚苯乙烯基偶氮聚合物的紫外光谱性质见表 1. 经过紫外光照射,聚合物的溶液在紫外吸收检测中都没有表现出明显的光致响应-回复的现象. 这个结果证明了在偶氮苯的对位为 N 原子端基时(如 PS-az-DMA, PS-az-DEA, PS-az-ODMA 和 PS-az-MDMA),所形成的偶氮结构为氨基偶氮苯型. 这种类型的偶氮苯结构由于顺式构型和反式构型能级接近,表现为快速的顺反异构化^[14],从而在紫外谱图上未表现出稳定的顺式异构体的光谱特征(见图 4).

PS-az-PNA 的氯仿溶液在一定范围上表现出光响应和回复行为,其原因可能是体积较大的最大吸收峰降低. 当把样品置于暗箱中时,这一吸收峰又迅速回复,在 20 min 即回到初始值,其回复速度大大快于许多偶氮苯型结构。

将 PS-az-MDMA, PS-az-ODMA, PS-az-DMA 和

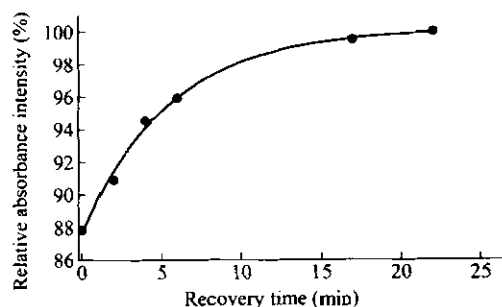


Fig. 4 Max UV-Vis absorbance peak recovery process of PS-az-PAN

PS-az-DEA 的甲酸溶液用去离子水稀释,在酸性条件下不发生沉淀,可以得到偶氮聚电解质的水溶液.在水溶液中,偶氮聚合物的紫外吸收光谱表现出明显的 pH 敏感性.用盐酸将聚合物溶液调节成酸性时,氨基结合一个 H^+ 而成为强吸电子基,其吸电子作用使紫外光谱中偶氮吸收峰较中性条件下有一个很大的红移.

如图 5 所示,曲线上 500 nm 左右的吸收强度随 pH 值上升而逐步下降. PS-az-DMA 的水溶液 pH 值在高于 6 的范围变化时,紫外吸收谱图没有明显变化,最大吸收峰出现在 400 nm. 当 pH 值低于 5 时,最大吸收峰随 pH 值降低而迅速红移至 475 nm,同时溶液颜色由黄色变为红色.

实验表明,大分子重氮盐(MDS)作为一种反应性高分子,通过与不同的分子偶合,可以制备多种功能性聚合物.本文合成氮端基偶氮苯类聚合

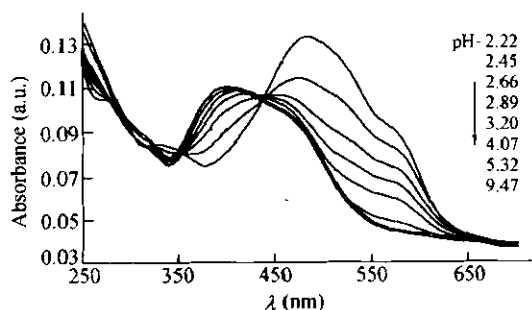


Fig. 5 pH sensitivity of PS-az-DMA aqueous solution on UV-Vis spectra

物可应用于表面光加工和信息存储,聚苯乙烯基偶氮聚电解质可应用于逐层自组装等等.有关的工作将在以后报道.

聚苯乙烯经过硝化、还原、重氮化偶合反应路线(NRDC 路线)制备了可溶性的聚苯乙烯基偶氮聚合物.改进的硝化和还原反应条件使这两步的反应程度达到 100%,经过大分子重氮盐的偶合反应得到具有高偶联率的三类偶氮聚合物.残余重氮基团的分解交联反应是造成偶氮聚合物丧失溶解性的主要原因,在偶合反应后加入加热处理步骤,可以使残余重氮盐分解为酚,这对得到可溶性聚合物是必要的.核磁共振氢谱、红外谱图和紫外-可见光谱分析结果证明了有这对得到可溶性聚合物是必要的.核磁共振氢谱、红外谱图和紫外-可见光谱分析结果证明了有关产物的结构和性质.

REFERENCES

- 1 Warshawsky A, Kalir R, Patchornik A. *J Org Chem*, 1973, 43: 3151 ~ 3157
- 2 Bachman G B, Hellman H, Robinson K R, Finnolt R W, Kahler E J, Heisey L V. *J Org Chem*, 1947, 12: 108 ~ 121
- 3 Venon F. *Hydrometallurgy*, 1979, 4(2): 147 ~ 157
- 4 Chattopadhyay P, Sinha C, Pal D K. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 357: 368 ~ 372
- 5 Wu C W, Lee J G, Lee W C. *Biotechnol Appl Biochem*, 1998, 27: 225 ~ 230
- 6 Ito S, Suzuki M, Hashimoto K, Tanaka M. *Zairyo Gijutsu*, 1987, 5(2): 108 ~ 110
- 7 Nuyken O, Knepper T, Voit B. *Makromol Chem*, 1989, 190: 1015 ~ 1024
- 8 Matusche P, Nuyken O, Voit B, Damme M V, Vermeersch J, Winter W D, Alaerts L. *Reactive Polymers*, 1995, 24: 271 ~ 278
- 9 Kumar G S, Neckers D C. *Chem Rev*, 1989, 89: 1915 ~ 1925
- 10 Xie S, Natansohn A, Rochon P. *Chem Mater*, 1993, 5: 403 ~ 412
- 11 Jayachandran K N, Chatterji P R. *J M S-Pure Appl Chem*, 1998, A35(12): 1971 ~ 1986
- 12 Philippides A, Budd P M, Price C, Cuncliffe A V. *Polymer*, 1993, 34: 3509 ~ 3513
- 13 Nuyken O, Scherer C, Baidl A, Brenner A R. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 93 ~ 183
- 14 Rau H. *Photochemistry and Photophysics*, Vol II. FL: CRC Press, 1990. Chapter 4, 120 ~ 123

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE BASED AZO POLYMERS

ZHANG Jing, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Azo polymers were reported to be prepared from polystyrene through a nitration-reduction-diazotization-coupling (NRDC) reaction route. However, azo-coupling rates of the products were rather low because of the several steps of macromolecular reaction with low reaction yield in each step, or the obtained azo polymers could not be dissolved in any solvent due to the use of cross-linked polystyrene as precursor. Recently, photoresponsive azo polymers have become actively researched objects, but no PS-based azo polymers have been used as photo-responsive polymers so far due to above reasons. In this work, three kinds of soluble polystyrene-based azo polymers with high coupling rates have been synthesized through a modified NRDC procedure from polystyrene matrix. Both steps of the nitration and the reduction have nearly 100% reaction yields. Macromolecular diazonium salts (MDS) prepared were reacted with *N*-alkyl aniline, substituted aniline and phenol type compounds through the azo coupling reaction. The intermediates and final products were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR and UV-Vis spectroscopy. Even though high coupling rates were obtained, diazonium salt groups could not be totally consumed due to the steric hindrance in the macromolecular reactions. The decomposition and cross-linking of these residual diazo groups were found to be the reason for losing of solubility of the products. The thermolysis process of the diazonium salt group was studied and a heating step of reaction mixture was added after the azo coupling reaction. In this step, the unreacted diazo groups were converted to phenolic hydroxyl groups, which was found to be essential for preparing soluble PS-based azo polymers.

Key words Polystyrene, Azo polymer, Azo coupling reaction, pH-Sensitive