

·研究简报·

**$C_{60}Cl_n$  对阴离子活性聚苯乙烯和对活性聚苯乙烯-*b*-  
聚异戊二烯的偶联作用\***

于 军 梁玉华 柳庆春\*\*\* 华 静 陈滇宝\*\*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

**关键词** 氯化富勒烯,偶联剂,阴离子聚合,阴离子共聚合

富勒烯(Fullerene)独特的结构和性质吸引了高分子界的广泛的关注.迄今,已通过和自由基共聚<sup>[1]</sup>、活性自由基聚合<sup>[2]</sup>、阳离子聚合<sup>[3]</sup>、阴离子聚合<sup>[4-8]</sup>、以及配位聚合<sup>[9-13]</sup>等诸多方法相结合制备出了种类繁多的富勒烯高分子衍生物,不仅如此,富勒烯家族的重要分支——富勒烯卤化物,其独特的分子结构和具有的新性质也引起了人们的重视<sup>[14,15]</sup>.

本文在前报<sup>[16,17]</sup>的基础上,将  $C_{60}Cl_n$  作为偶联剂,在 *n*-BuLi 引发的苯乙烯阴离子聚合和苯乙烯-异戊二烯阴离子共聚中,对聚合物活性链进行偶联.偶联产物的紫外光谱表明产物中含有  $C_{60}$ .折光指数-紫外双检测 GPC 显示,偶联产物的分子量分布比母体聚合物的要宽,在高分子量部分出现了含  $C_{60}$  的新峰,证明发生了偶联反应,高分子链接到了  $C_{60}$  分子上.经估算,平均每个  $C_{60}$  上接 2 条 PS 链.

**1 主要试剂**

苯乙烯(St),化学纯,天津大港一中化工厂.单体用 5% NaOH 溶液,去离子水洗至中性,分别用无水  $CaCl_2$  和  $CaH_2$  干燥,减压蒸馏两次,氮气保护下冷藏储存.异戊二烯(Ip),化学纯,上海金山石化公司. $Al(i-Bu)_3$  存在下蒸馏, $Al_2O_3$  分子筛浸泡冷藏备用.氯化富勒烯( $C_{60}Cl_n$ ),橙红色粉末,实验室自制,氯含量由称重法确定,平均每个富勒烯分子上有 20 个氯原子.四氢呋喃(THF),分析纯,山东莱阳经济技术开发区精细化工厂.用前经活性氧化铝、 $CaH_2$  干燥.甲苯,分析纯,青岛江山化

学试剂有限公司.用前经金属钠回流脱水.

**2 实验**

**2.1  $C_{60}Cl_n$  对聚苯乙烯和聚苯乙烯-聚异戊二烯二嵌段活性阴离子链的偶联反应** 洗净烘干的 30 mL 聚合管,用橡胶塞塞紧,在真空下烘烤,氮气多次置换,加入苯乙烯的甲苯溶液后,用注射器注入计量的 *n*-BuLi, 60℃ 水浴中进行聚合.对于聚苯乙烯-聚异戊二烯双嵌段聚合物,在第一步反应完成后,加入第二单体异戊二烯.3 h 后,氮气保护下抽取定量的 PSLi,用乙醇终止,得 PS 空白样品备用.再用注射器向反应体系中注入计量的  $C_{60}Cl_n$ ,反应 1 h 后用乙醇凝聚,在真空下干燥恒重.

**2.2 滴定实验** 向锥形瓶中加入蒸馏水后,用注射器注入定量的 BuLi.充分摇匀后,加 3 滴酚酞试剂,用盐酸滴定,重复 3 次,取平均耗酸量  $V_1$ .向锥形瓶中加入称量好的  $C_{60}Cl_n$ ,用橡胶塞塞紧,真空氮气处理,然后加入定量甲苯溶解,用注射器注入计量的 BuLi,室温下反复摇荡.反应 1 h,加入蒸馏水水解,摇匀后,加入 3 滴酚酞,用盐酸滴定.重复 3 次,取平均耗酸量  $V_2$ .

**3 测试与表征**

红外光谱样品的红外光谱由 Nicolet-Magna-750 FT-IR 红外光谱仪用 KBr 涂膜法测定.

紫外光谱 TU-1800 紫外可见光光度计(北京普析通用仪器有限公司)用 10 mm 石英池测定.

产物的重均分子量  $M_w$ 、数均分子量( $M_n$ )和分子量分布由①Waters 105-C 示差折光-紫外双检

\* 2003-11-12 收稿, 2003-12-24 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20074018); \*\* 通讯联系人

\*\*\* 现为中国科学院化学研究所博士生

测 GPC, ②Waters 2414 凝胶渗透色谱仪测定. 文中凡指出为示差折光-紫外双检测的, 均指由①测定, 其余未加特殊说明的指由②测定.

#### 4 $C_{60}Cl_n$ 对聚苯乙烯阴离子活性链的偶联作用

在偶联产物中, 随着  $C_{60}Cl_n$  用量的增大, 样品的颜色由土黄色到红褐色, 而不含  $C_{60}Cl_n$  的空白 PS 为白色(乙醇终止后产物). 这表明偶联前后 PS 的紫外可见光谱可能有明显差异. 因此测定了偶联前后 PS 的紫外可见光谱. 在光谱测试前, 样品经甲苯溶解和乙醇沉淀并重复以上步骤多次以除去可能残余的  $C_{60}Cl_n$ .

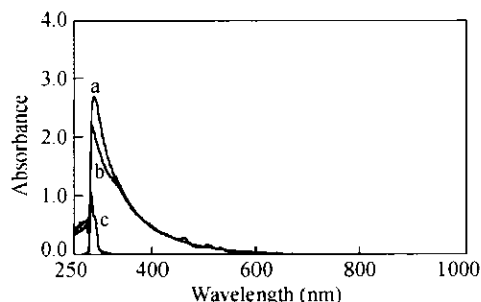


Fig. 1 UV-Vis spectra of coupling product,  $C_{60}Cl_n$  and PS in toluene solution

a) PS coupled with  $C_{60}Cl_n$  ( $C_{60}Cl_n/Li = 0.066$ , molar ratio); b)  $C_{60}Cl_n$ ; c) PS

图 1 中的(a)、(b)、(c)分别为偶联后的 PS、 $C_{60}Cl_n$  及空白 PS 在甲苯溶液中的紫外可见光谱图.  $C_{60}Cl_n$  从 600 nm 开始出现特征吸收带, 最大吸收出现在 288 nm 处值. 而纯聚苯乙烯在 286 nm 处有一弱吸收. 对于偶联后的产物, 发现其在 600 nm 处已开始出现吸收, 在 288 nm 处出现最大吸收, 其强度比不含  $C_{60}$  的 PS 强得多. 这表明, 偶联后的产物中存在  $C_{60}$  结构, 聚苯乙烯共价键接于  $C_{60}$  上. 在 462、507、531 nm 处未出现  $C_{60}Cl_n$  的精细结构峰, 可能是  $C_{60}Cl_n$  上的某些共轭结构遭到破坏引起的.

图 2 为  $C_{60}Cl_n$  及偶联前后 PS 的红外光谱.  $C_{60}Cl_n$  (a 曲线) 在 815.8, 851.1, 884.6  $cm^{-1}$  处出现特征峰, 与文献[18]相同. (b) 图中 3000  $cm^{-1}$  附近丰富的谱带, 属于饱和碳氢键和苯环上的 C—H 键的伸缩振动, 1601  $cm^{-1}$  处的强峰是苯环的骨架振动. 699 和 757  $cm^{-1}$  是苯环上氢的面外弯曲振动, 它们的倍频和组频在 1670、1740、1800、1870、1940  $cm^{-1}$ , 为单取代苯的特征峰, 在 922, 1053,

1083, 1262  $cm^{-1}$  处均没有峰, 说明产物为无规结构. 偶联后的产物(c 曲线)与偶联前(b 曲线)相比, 未发现有明显变化, 这可能是由于  $C_{60}Cl_n$  的含量太低引起的.

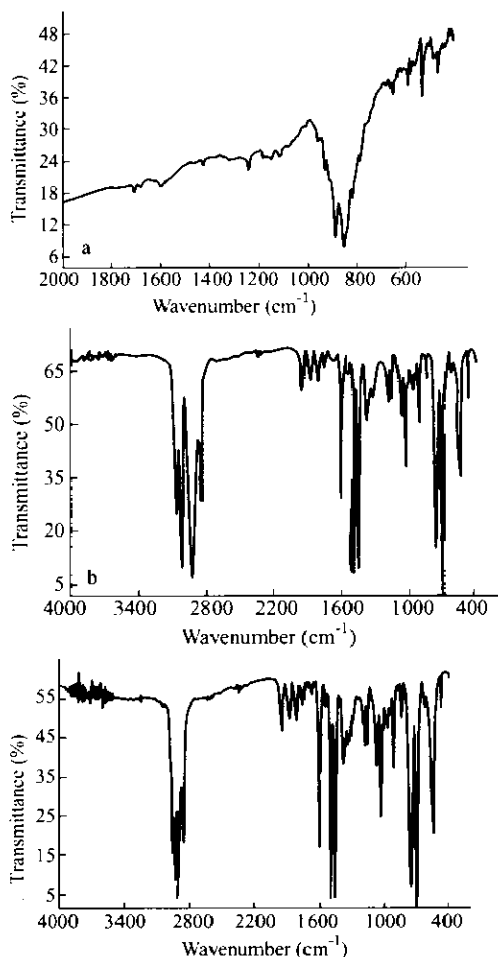


Fig. 2 FT-IR spectra of PS before and after coupling reaction

a)  $C_{60}Cl_n$ ; b) PS before coupling reaction; c) PS after coupling reaction

图 3(a)、(b)分别为偶联前后 PS 的示差折光检测 GPC. 对于空白 PS, 其流出时间为 33.7 ~ 36.4 min, 其最高峰峰顶分子量为 19600, 数均分子量为 16600, 分子量分布指数为 1.11.

偶联后的产物的流出时间变为 31.5 ~ 36.4 min, 主峰峰顶的分子量为 19000, 数均分子量为 16700, 在主峰的左边出现了一个明显的峰, 对应分子量为 38200, 数均分子量为 42600, 分子量分布变宽. 新峰的出现证明了  $C_{60}Cl_n$  是作为偶联剂参与了反应.

图 4 为另一 PS 偶联产物的紫外-示差折光双检测 GPC 图, (a) 为示差折光检测 GPC 图, (b) 为

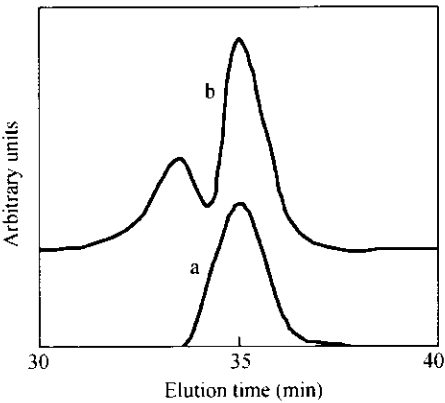


Fig. 3 RI GPC of PS before and after coupling reaction  
a) PS before coupling reaction; b) PS after coupling with C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub>; Coupling time: 1 h; Coupling temperature: 60 °C; C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub>/Li = 0.066 (molar ratio)

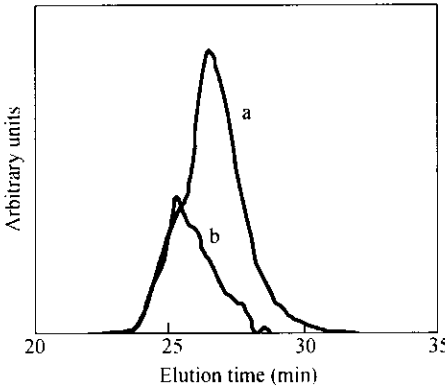


Fig. 4 RI and UV GPC of PS after coupling reaction  
a) RI detector; b) UV detector set at 340 nm  
Coupling time: 1 h; Coupling temperature: 60 °C; C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub>/Li = 0.16 (molar ratio)

紫外检测 GPC 图. 由于在 340 nm 处聚苯乙烯没有吸收, 而含富勒烯的聚苯乙烯在此有较强吸收, 因此紫外检测的波长设在 340 nm 时, 可以检测出含富勒烯的聚苯乙烯. 在图 4 的示差折光检测 GPC 图中, 在主峰的左边有一肩峰, 对应于紫外检测中的最高峰, 由于只有含富勒烯的 PS 在 340 nm 处有吸收, 可见 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 进入了部分 PS 的主链. 在示差折光检测图中, 主峰峰顶对应的分子量为 34200, 而在紫外检测图中, 峰顶对应的分子量为 73000, 可以近似地计算出平均每个富勒烯上所接链数为 2.2 根, 还可以进一步推断位于图 4(b) 曲线峰顶左侧对应的偶联产物中必然含有偶联链数多于 2 根的星型聚合物, 其结构有待测定. 另外, 观察以上 GPC 谱图可以发现, 偶联的聚合产物在

总聚合产物中占较少部分 (即偶联效率较低), 这主要是由于体系内 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 分子之间存在很强的分子缔合现象, 使偶联剂的有效浓度降低所致. 参照文献 [4] 对 C<sub>60</sub> 和活性聚苯乙烯链反应时, 将聚合物溶液缓慢加入 C<sub>60</sub> 甲苯溶液中来提高产物的偶联效率的方法. 本实验拟通过改变偶联剂加入方式 (分次加入, 逐滴加入等) 来提高偶联效率, 进一步的实验正在进行中.

5 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 对聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯嵌段共聚活性链的偶联作用

图 5 中 (a)、(b)、(c) 分别为偶联前后聚合物及 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 的甲苯溶液的紫外光谱.

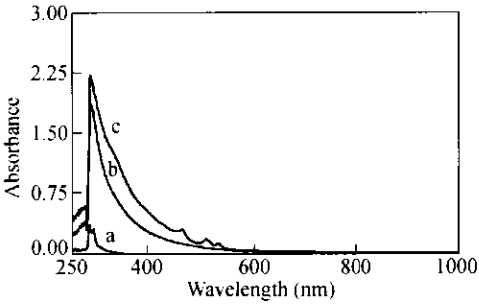


Fig. 5 UV-Vis spectra of PS-*b*-PIp before and after coupling reaction  
a) PS-*b*-PIp before coupling reaction; b) PS-*b*-PIp after coupling reaction; c) C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub>

偶联母体 PS-*b*-PIp 双嵌段聚合物只在 284 和 292 nm 处有弱的双吸收峰, 而在 600 nm 处偶联产物已经开始出现吸收带, 最大吸收处在 287 nm. 对比 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 的紫外光谱, 可以确定 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 已经通过偶联反应进入聚合物主链. 与 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 偶联的 PS 相似, 在 462、507、531 nm 处也未出现 C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> 的精细

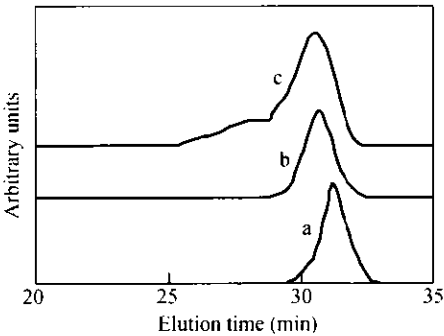


Fig. 6 GPC of PS-*b*-PIp before and after coupling reaction  
a) PS; b) PS-*b*-PIp before coupling reaction; c) PS-*b*-PIp after coupling reaction

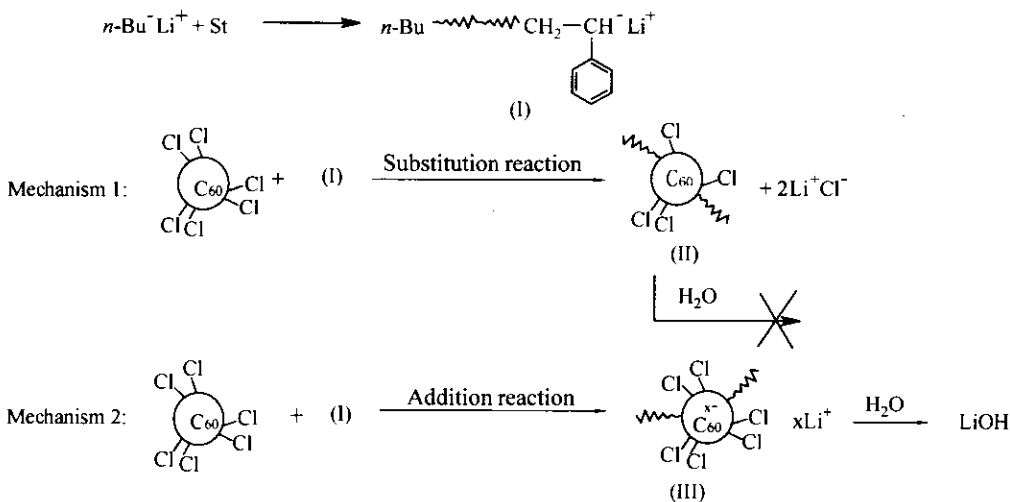
结构,可能是  $C_{60}Cl_n$  上的某些共轭结构遭到了破坏.

图 6 中(a)、(b)、(c)分别为聚苯乙烯、聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯及其偶联产物的 GPC 图.曲线 (a)只有一个峰,曲线(b)中也只有一个峰,流出时间比曲线(a)中的峰要早,表明为聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯双嵌段聚合物;(c)图与(b)图相比出现了一个肩峰,这说明了双嵌段聚合物活性链发生

了偶联反应.

### 6 $C_{60}Cl_n$ 对阴离子活性链偶联作用机理的探讨

在前报<sup>[16,17]</sup>中,曾提出  $C_{60}Cl_n$  偶联阴离子活性链可能存在以下两种方式,第一种是活性分子链与  $C_{60}Cl_n$  上的 Cl 原子反应后接在  $C_{60}$  核上;第二种是活性分子链不取代 Cl 原子,而是直接在  $C_{60}$  核的双键上加成.其过程如反应式 1 所示.



Scheme 1 Two possible mechanism of coupling reaction

实验中发现,当向  $C_{60}Cl_n$  的甲苯溶液中加入 BuLi 时,溶液立刻由红褐色变为黑褐色.当  $C_{60}Cl_n$  偶联聚苯乙烯和聚苯乙烯-*b*-聚异戊二烯阴离子活性链时,同样存在这种现象;而且,当向其中加入乙醇时,这种深灰褐色马上褪去,变为土黄色,这是含  $C_{60}$  的聚合物的颜色.因此,可以确定在偶联反应中存在加成机理.因为当向阴离子活性链中加入  $C_{60}Cl_n$  时,活性链端与  $C_{60}Cl_n$  发生加成反应,生成了  $C_{60}$  的阴离子,显出深灰褐色.当向其中加入乙醇时,乙醇分子上的活性氢与  $C_{60}$  上的阴离子发生反应,使得  $C_{60}$  阴离子的深灰褐色褪去,显出聚合物的土黄色.

为了验证偶联反应中是否含有取代机理的成份,我们使用了最简单的滴定实验方法.首先,取定量的 BuLi 水解后生成 LiOH,用盐酸滴定,计算总碱量.然后取同样量的 BuLi 与定量的  $C_{60}Cl_n$  反应一段时间后,加水水解,再用盐酸滴定其反应产

物的碱量.

理论上,  $C_{60}Cl_n$  与 BuLi 若完全发生加成反应,则产物(Ⅲ)水解后生成 LiOH,其滴定结果应与总碱量相等.而若反应中部分发生取代反应,则产物(Ⅱ)不与水反应生成碱,滴定得出的碱量应小于总碱量.

实验结果如表 1 所示.可以发现,滴定得出的碱量远小于总碱量.由此可以证明确实存在两种偶联反应的机制.其中主要为取代反应,约占 85%,而加成反应仅为 15%左右.

Table 1 Results of titration experiments

| Sample        | Volume of used acid titrating total alkali( $V_1$ ) | Volume of used acid titrating hydrolysis products( $V_2$ ) | Proportion of substitution in coupling reaction(( $V_1 - V_2$ )/ $V_1$ ) |
|---------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1             | 5.60                                                | 0.95                                                       |                                                                          |
| 2             | 5.50                                                | 0.90                                                       |                                                                          |
| 3             | 5.60                                                | 0.90                                                       |                                                                          |
| Average Value | 5.56                                                | 0.92                                                       | 83.5%                                                                    |

## REFERENCES

- 1 Ford W T, Nishioka T, McCleskey S C, Mourey T H, Kahol P. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2413 ~ 2423
- 2 Zhou Peng, Chen Guanqiang, Hong Han, Du Fusheng, Li Zichen, Li Fumian. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 1948 ~ 1954
- 3 Okamura H, Miyazono K, Minoda M, Komatsu K, Fukuda T, Miyamoto T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38(19): 3578 ~ 3585
- 4 Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1997, 30(9): 2546 ~ 2555
- 5 Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1997, 30(15): 4262 ~ 4267
- 6 Ederlé Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1999, 32(3): 554 ~ 558
- 7 Mathis C, Nunige S, Audouin F, Nuffer R. *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1153 ~ 1154
- 8 Dimatris P, Stergios P, Nikos H. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2001, 39(14): 2494 ~ 2507
- 9 Hong Han (洪翰), Zhou Xihuang (周锡煌), Li Fumian (李福绵). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1997, (4): 504 ~ 507
- 10 Hong Han (洪翰), Liu Xiangqian (刘向前), Du Fusheng (杜福胜), Zhou Peng (周鹏), Li Fumian (李福绵). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1999, (1): 123 ~ 125
- 11 Zhao Chunying (赵春英), Chen Dianbao (陈滇宝), Zhong Chongqi (仲崇祺), Dong Wenhuan (董文寰), Xu Ling (徐玲), Tang Xueming (唐学明), Yang Haibin (杨海滨), Li Minghui (李明辉), Zou Guangtian (邹广田). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1996, (1): 102 ~ 105
- 12 Zhao Chunying (赵春英), Chen Dianbao (陈滇宝), Zhong Chongqi (仲崇祺), Liu Runping (柳润平), Xu Ling (徐玲), Tang Xueming (唐学明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1996, (3): 361 ~ 364
- 13 Hua Jing (华静), Chen Dianbao (陈滇宝), Yu Yongliang (于永良). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (6): 679 ~ 685
- 14 Chen D B (陈滇宝), Yang Z (杨洲), Li S J (李绍军). *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2000, 23(4): 237
- 15 Chen Dianbao (陈滇宝), Liu Qing (刘青), Hua Jing (华静). *CN patent*, 1281866A, 2000-09-11
- 16 Shi Zhiqiang (史制强), Chen Dianbao (陈滇宝), Hua Jing (华静). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 398 ~ 401
- 17 Liu Qingchun (柳庆春), Chen Dianbao (陈滇宝), Shi Zhiqiang (史制强), Hua Jing (华静), Liu Qing (刘青). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2002, (6): 33 ~ 40
- 18 Olah G A, Bucsí I, Lambert C, Aniszfeld R, Rivedi N J, Sensharma D K, Prakash G K S. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 9384 ~ 9385

## COUPLING EFFECT OF $C_{60}Cl_n$ ON ANIONIC LIVING POLYSTYRENE AND ON POLYSTYRENE-*b*-POLYISOPRENE BLOCK COPOLYMER

YU Jun, LIANG Yuhua, LIU Qingchun, HUA Jing, CHEN Dianbao

(College of Polymer Science and Technology, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

**Abstract** On the basis of former reports,  $C_{60}Cl_n$  was used as a novel coupling agent to react with active polymer chains in anionic polymerization of styrene and copolymerization of styrene and isoprene initiated by *n*-BuLi, respectively. The UV-Vis spectra of coupling products showed that  $C_{60}Cl_n$  was bonded to the polymer chain. The various samples were analyzed by GPC using a refractive index (RI) detector and an ultraviolet (UV) detector set at 340 nm for the absorption of  $C_{60}$  and its derivatives. The results revealed that there is a new peak containing  $C_{60}$  after coupling reaction between  $C_{60}Cl_n$  and polymer chains, and the polydispersity of the coupling products is broadened, which demonstrated that coupling reaction has taken place and polymer chains are covalently bonded to the molecule of  $C_{60}Cl_n$ . It was calculated that about two polystyrene chains are attached to a  $C_{60}Cl_n$  molecule, and it demonstrated that two mechanisms, *i. e.* substitution reaction and addition reaction, have taken place simultaneously during the coupling reaction.

**Key words** Fullerene chloride, Coupling reaction, Anionic polymerization, Anionic copolymerization