

ATRP 法合成结构对称的双羧基聚苯乙烯及其超分子的形成*

于 涛 王 筠 鲁代仁 白如科** 陆伟琪

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 从二甲苯出发,经过溴甲基化反应、氧化反应、酯化反应和溴代反应,合成了一种四官能团的引发剂,4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯.用该引发剂引发苯乙烯进行原子转移自由基聚合,实验结果表明聚合反应具有活性自由基聚合的特征.通过苯乙烯的本体聚合反应获得了分子量可控、双酯基位于聚合物链中间的聚苯乙烯.经过水解反应,使聚合物中的双酯基被水解成双羧基,从而得到了结构对称的两亲性聚合物,双羧基聚苯乙烯.利用该聚合物具有分子识别的特性,与十二烷胺形成了离子键超分子化合物.此工作为超分子星形聚合物的设计合成提供了简便快捷的方法.

关键词 原子转移自由基聚合, 离子键, 超分子, 星形聚合物

在过去十多年中,活性自由基聚合反应的研究取得了重大的进展,先后发现了氮氧自由基聚合(SFRP)^[1],原子转移自由基聚合(ATRP)^[2]和可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合^[3].活性自由基聚合反应的发现为结构确定、分子量可控的聚合物的分子设计和合成提供了重要的手段.与离子型聚合相比,适用单体范围广,且聚合条件更易达到.利用活性自由基聚合方法,人们已获得各种结构确定的聚合物,例如嵌段共聚物^[4]、星形聚合物^[5,6]、超支化聚合物^[7]、梳形聚合物^[8]等等.这些聚合物的获得极大地推动了聚合物的自组装研究工作.人们利用不同结构的聚合物选择适当条件构筑出了各种形态的聚合物材料,例如微米和纳米聚合物管^[9],聚合物空心球^[10]及多孔膜^[11,12]等.

星形杂臂聚合物的合成已有很多报道^[13,14],但目前大多数是用大分子引发剂通过活性聚合得到.然而,利用大分子引发剂合成的方法往往引发效率低,聚合速度慢.传统的星形聚合物是不同链段通过共价键连接在一起的.最近,利用超分子的形式合成这类聚合物也有不少报道^[15].超分子聚合物的最大特点是连接不同组分的非共价键可以在适当的条件下解离和重组,通过自组装可以构筑纳米结构材料,如纳米棒^[16,17],多孔材料^[18]等等,在超分子体系中,维系分子之间的非共价作用力有氢键作用^[19]、离子键^[20],金属络合作用^[21]等.超分子大多数是通过聚合物端基官能团形成

的,而官能团位于聚合物中间报道很少^[18].我们从超分子构筑星形聚合物的设想出发,设计并合成了结构对称的多官能团引发剂,4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯.用苯乙烯进行原子转移自由基聚合,获得了结构对称的双酯基聚苯乙烯.双酯位于聚合物链的中间,将酯基转化为羧基,通过分子识别,与氨基化合物形成离子键,从而形成超分子结构的聚合物.这一工作为超分子星形聚合物的合成提供了便捷的方法.

1 实验部分

1.1 主要原料及其纯化

苯乙烯(St)使用前经碱洗、水洗、减压蒸馏;CuBr 经冰醋酸、甲醇反复洗涤,真空干燥后密封避光保存^[22].2,2'-联吡啶(2,2'-bpy),四氢呋喃(THF),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)分析纯,十二烷胺为化学纯.未经处理直接使用(所有试剂均来自于中国医药(集团)上海化学试剂公司).

1.2 引发剂的合成

1.2.1 4,6-二甲基-1,3-二(溴甲基)苯的合成^[23]

250 mL 三颈瓶中加入多聚甲醛 4.5 g(0.15 mol)、溴化钠 18.1 g(0.17 mol)、间二甲苯 9.2 mL(0.075 mol)及冰醋酸 78 mL.将 36 mL 浓硫酸与等体积冰醋酸配制成混合液,剧烈搅拌下缓慢滴加到三颈瓶中,升温至 80~85℃,反应 4~6 h.冷却至室温,溶液倾倒入 400 mL 水中,析出白色絮状固体,抽滤,水洗至中性.烘箱(30~35℃)干燥

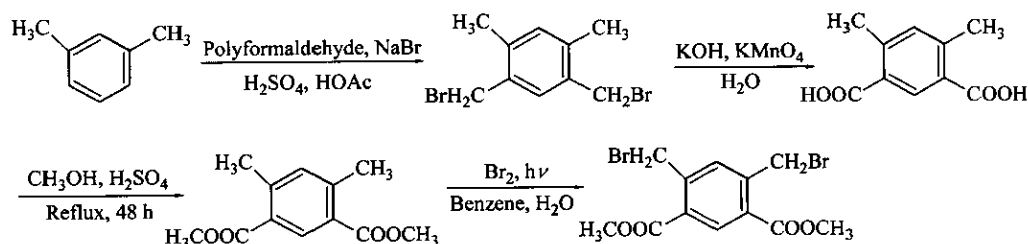
24 h. 粗产物用正己烷重结晶, 获得白色针状晶体 14 g (62%).

1.2.2 4,6-二甲基-1,3-苯二甲酸二甲酯的合成

1.9 g 氢氧化钾溶于 60 mL 水, 加入 2.1 g (7.34 mmol) 4,6-二甲基-1,3-二(溴甲基)苯, 加热回流至大部分固体消失 (约 4~5 h). 冷却至室温, 放入冰浴中, 剧烈搅拌下滴加饱和高锰酸钾水溶液, 溶液变绿, 并有褐色 MnO_2 沉淀生成. 当溶液显紫色时停止滴加, 继续搅拌 12 h. 之后加入少量甲醛水溶液使紫色褪去. 抽滤除去 MnO_2 , 滤液用浓盐酸酸化得白色沉淀. 过滤, 烘干, 粗产物用乙醇重结晶,

得到 0.88 g 产物 (74%). 2.5 g (12.8 mmol) 4,6-二甲基-1,3-苯二甲酸加入 52 mL 甲醇和 3.2 mL 浓硫酸, 回流 48 h. 冷却后析出无色片状晶体, 即酯化产物 2.0 g (70%).

1.2.3 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯的合成^[24] 0.5 g (2.25 mmol) 4,6-二甲基-1,3-苯二甲酸二甲酯溶于 5 mL 苯, 再加入 10 mL 水, 0.25 mL 溴. 搅拌下光照 2 h, 体系无色即达反应终点. 分液, 水层用苯萃取, 合并苯层, 水洗至中性. 苯层用无水 Na_2SO_4 干燥. 减压蒸出苯, 得固体粗产物重量 0.65 g (75.6%), 用环己烷重结晶 (图式 1).



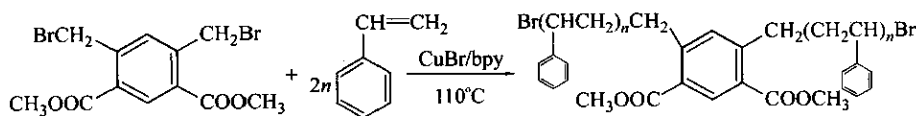
Scheme 1 Synthesis of dimethyl 4,6-bis(bromomethyl)isophthalate

1.3 苯乙烯的原子转移自由基聚合反应

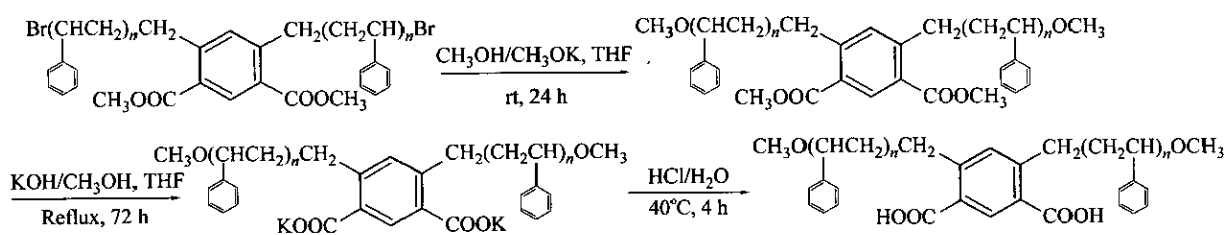
氮气保护下, 在放有磁子的 5 mL 聚合管中依次加入 CuBr 、2,2'-bpy (将称好的 CuBr 和 2,2'-bpy 搅拌研匀, 5 min)、引发剂和苯乙烯, 配比为 $[\text{St}]/[\text{引发剂}]/[\text{CuBr}]/[2,2'\text{-bpy}] = 300/1/2/6$ (molar ratio). 液氮冷冻, 抽真空-充氮-解冻, 重复 3 次后封管, 在 110°C 的油浴中聚合. 反应结束后, 聚合物用四氢呋喃溶解, 并通过中性 Al_2O_3 层析柱除去金属盐. 然后以甲醇为沉淀剂纯化聚合物, 置于 50°C 的干燥箱中真空干燥 24 h (图式 2).

1.4 双酯基聚苯乙烯的水解

水解之前先用甲醇钾除去端基溴. 在聚合物的 THF 溶液中滴入甲醇钾的甲醇溶液, 室温下搅拌 24 h. 减压抽掉大部分溶剂后, 在甲醇中沉淀, 干燥. 然后, 取除去端基溴的聚合物 0.4 g ($M_n = 8110$, $PDI = 1.15$), 溶解在 10 mL 的 THF 中. 再滴入 KOH 的甲醇溶液 (1 mol/L KOH) 回流 72 h. 减压抽出大部分溶剂后滴入甲醇中得白色沉淀, 过滤, 真空干燥. 产物用 10 mL THF 溶解, 滴入 2 mL 浓盐酸, 保温 40°C 4 h 后滴入甲醇中产生白色沉淀, 将沉淀洗至中性, 真空干燥.



Scheme 2 Polymerization of styrene in bulk



Scheme 3 Hydrolysis of diester polystyrene

1.5 离子键超分子的形成

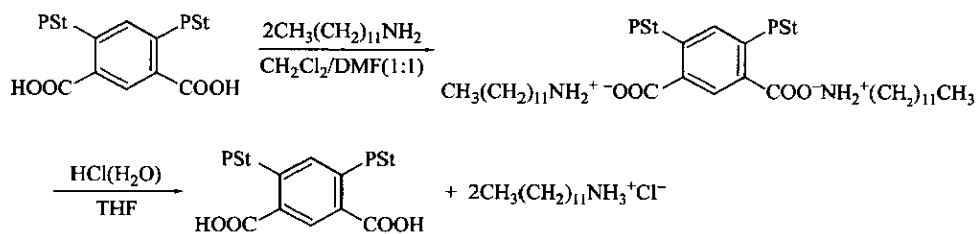
在干燥的 50 mL 圆底烧瓶中加入双羧基聚苯乙烯 0.5 g, 用 20 mL 二氯甲烷和 DMF ($V/V = 1:1$) 的混合溶液溶解, 再加入 0.12 g 十二烷胺 (过量 3 倍), 40℃ 下搅拌 24 h. 浓缩溶剂后滴入甲醇中除去过量的十二胺, 得到白色沉淀. 经多次沉淀, 真空干燥.

与十二烷胺形成的化合物 0.2 g 溶解在 20 mL THF 中, 滴入浓盐酸 2 mL, 40℃ 下搅拌 24 h. 减压抽掉大部分溶剂后, 在甲醇中多次沉淀, 以除去

过量的十二烷胺盐, 沉淀真空干燥 (图式 4).

1.6 产物的表征

样品的核磁谱在 Bruker DMX-500 型核磁共振仪上测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的分子量及其分布在 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 上测定, THF (1.0 mL/min) 为流动相, 柱温 25℃, 以单分散性的聚苯乙烯标样作普适校正. 用溴化钾压片法在 Bruker Vector 22 红外光谱仪测定聚合物的红外光谱.



Scheme 4 Formation and disconnection of ionic bonds

2 结果与讨论

2.1 引发剂 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯的合成与表征

由间二甲苯经溴甲基化、氧化、酯化和溴化, 合成出 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯. 此化合物鲜见文献报道. 氧化过程要注意饱和和高锰酸钾的滴加速度和溶液温度, 滴加太快容易使溶液局部高锰酸钾浓度过高会将甲基氧化, 温度高也会使甲基氧化. 溴化反应是在参考文献[24]的基础上加以改进的, 在可见光照射下, 以苯作溶剂, 在苯水两相体系中反应, 水相吸收产生的溴化氢而有利于反应进行. 产物要用环己烷重结晶多次, 因此产率不高.

图 1 是引发剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (CDCl_3 , δ): 8.56 (H, aromatic H), 7.59 (H, aromatic H), 4.94 (4H, 2BrCH_2 —), 3.97 (6H, — COOCH_3), 从吸收峰的化学位移和积分面积比例, 清楚地表明已合成了目标化合物.

2.2 原子转移聚合合成双酯基聚苯乙烯

表 1 是 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯引发苯乙烯本体聚合的实验结果. 从表中可知, 聚合物分子量是可控的, 且分子量分布较窄, 均小于 1.15. 图 2 表示苯乙烯聚合的转化率及 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间的关系. 由图可见, $\ln([M]_0/[M])$ 对时间呈线性关系, 表明苯乙烯的表观聚合

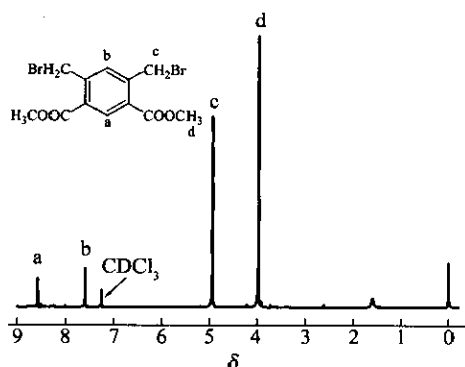


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of dimethyl 4,6-bis(bromomethyl)isophthalate

速率对单体浓度为一级反应, 说明聚合过程中自由基的浓度基本不变.

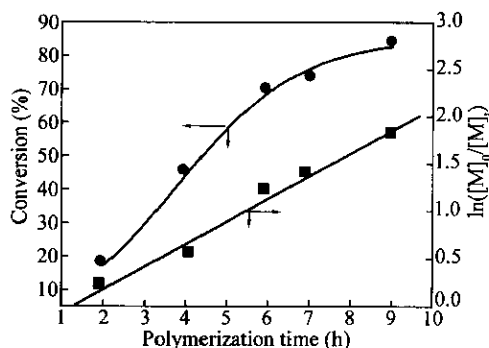


Fig. 2 Semilogarithmic kinetic plot of styrene conversion versus polymerization time

Table 1 Condition and results of polystyrene in bulk at 110℃

No	Time (h)	Conversion (%) ^a	M _n (NMR) ^b	M _n (GPC)	M _w /M _n ^c
1	2	18.6	5020	5180	1.14
2	4	30.0	8200	8110	1.15
3	6	69.4	18760	22350	1.12
4	7	74.6	21140	24560	1.13
5	9	83.3	—	28120	1.09

^a Conversions were determined gravimetrically. Conversion (%) = (W_p - W_i)/W_M × 100%, where W_p, W_i, W_M are the weight of the polymer obtained, initiator and the monomer added, respectively.

^b M_n (NMR) = M_{styrene} × 2 × (I_{7.1}/I_{4.4})/5 + M_{initiator}, where I_{7.1} and I_{4.4} are the integral values of the peaks at δ = 6.3 ~ 7.3 corresponding to the aromatic protons and at δ = 4.4.

^c The data was determined by GPC.

图 3 表示聚合反应中生成的双酯基聚苯乙烯分子量和分子量分布与转化率的关系. 直线为理论分子量的变化情况. 可以看到, 由 GPC 所测分子量和理论分子量接近, 且随转化率呈现线性增加, 表明在此聚合条件下, 链转移和链终止等副反应可以忽略. 图 3 还表明, 所得聚合物的分子量分布很窄, 在 1.09 和 1.15 之间.

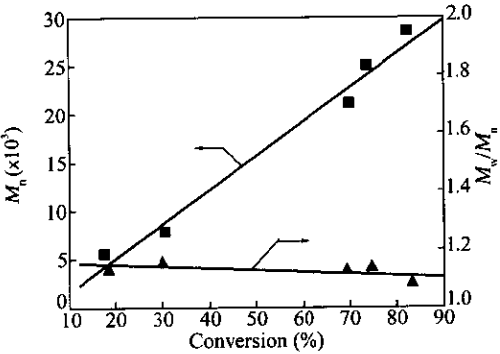


Fig. 3 The relationship of molecular weights and polydispersities with with styrene conversion

通过苯乙烯的原子转移自由基聚合得到了预定结构的聚合物. 图 4 是聚合 4 h 得到的双酯基聚苯乙烯的¹H-NMR 谱图. 在 δ = 4.4 左右处出现了与末端溴相邻的次甲基氢的共振吸收峰. 而且在 δ = 4.8 ~ 6 没有吸收峰, 说明端基溴没有脱去. 根据苯环氢与次甲基氢的共振吸收峰的峰面积积分值之比, 可得 Br-PSt-Br 的分子量为 8100; 由 GPC 测得的分子量为 8110, 与核磁氢谱计算得到的分子量很接近.

上述结果表明, 用 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯作引发剂进行的苯乙烯自由基聚合是

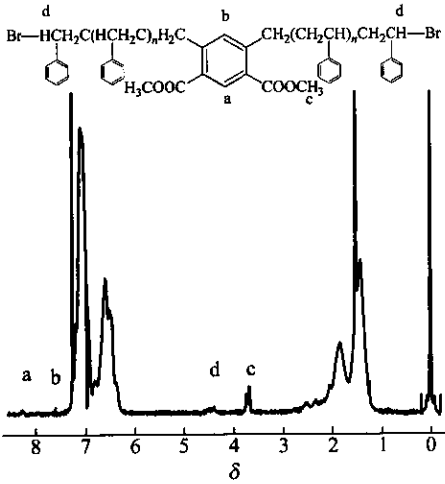


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of diester polystyrene prepared at 110℃ with St/I/CuBr/2,2'-bpy = 300/1/2/6 (molar ratio), t = 4 h

可控聚合. 通过聚合反应, 得到了系列分子量确定、分子量分布窄、结构对称、双酯基位于主链中间的聚苯乙烯.

2.3 双酯基聚苯乙烯的水解及离子键超分子的形成

为了避免端基溴影响以后的反应, 在水解之前就先用甲醇钾除去端基溴. 水解过程比较缓慢, 可能是酯基被包裹在聚合物链中间, 位阻比较大, 所以水解时间比较长, 需要 3 天时间. 在水解过程中, 同时采用二氧六环、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺作比较, 结果发现在四氢呋喃中水解效果较好.

图 5 中 A 谱为所得双酯基聚苯乙烯聚合物的红外光谱, 1728 cm⁻¹ 是酯羰基的特征吸收峰. 双酯基水解变为羧酸钾之后, 1728 cm⁻¹ 处吸收峰消失, 在 1582 cm⁻¹ 处出现一新峰, 这表明两个酯基完全水解. 经盐酸酸化后, 在 1732 cm⁻¹ and 1691 cm⁻¹ 处出现比较宽的两个吸收峰, 表明双酯基全部变为双羧基.

通过分子识别形成超分子化合物是探索新型结构聚合物制备的新途径. 作为超分子星形聚合物的模型, 我们进行了双羧基聚苯乙烯与十二烷胺的通过分子识别形成离子型超分子的探索实验. 双羧基聚苯乙烯与十二烷胺形成离子键超分子, 是在二氯甲烷和 DMF 的混合溶剂中进行的.

图 6(a) 为双羧基聚苯乙烯红外谱图, (b) 为它与十二烷胺形成超分子的红外谱图. 从 (a) 和 (b) 谱比较中可以看出, 羧基与十二烷胺反应后,

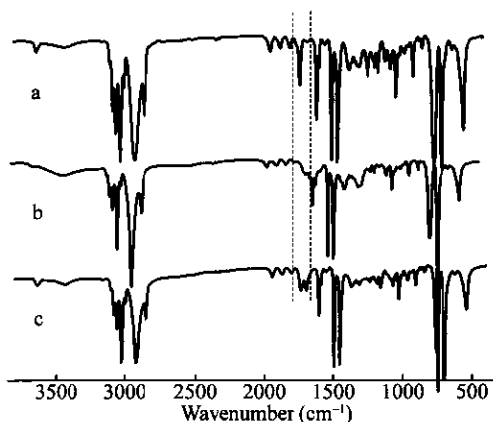


Fig. 5 FTIR spectrum of polystyrene (a) diester polystyrene (b) carboxylate polystyrene (c) dicarboxyl polystyrene

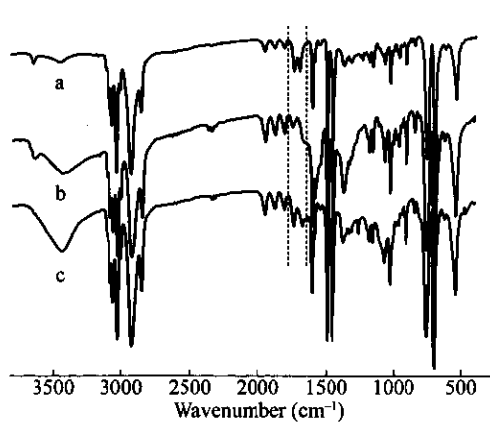


Fig. 6 FTIR spectrum of different polymer (a) dicarboxyl polystyrene (b) ionic-bonded supramolecular with dodecan-1-amine (c) disconnection of ionic bonds

1732 cm^{-1} and 1691 cm^{-1} 吸收峰消失. 再经酸解后羧基的峰又重新出现 (见谱图 c). 由此可以得出羧基与十二烷胺形成了以离子键形式结合的超分子聚合物.

综上所述, 本文合成了一种四官能团引发剂, 4,6-二(溴甲基)-1,3-苯二甲酸二甲酯, 用于苯乙烯原子转移自由基聚合, 获得了结构对称的双酯

基聚苯乙烯. 将聚合物中间的双酯基水解为羧基, 利用羧基与氨基具有分子识别的特性与十二烷胺形成离子型超分子聚合物. 离子键在酸性或者碱性条件下容易解离, 即意味这种超分子聚合物可以在适当的条件下组装和拆卸. 这一工作为超分子星形聚合物的合成提供了便捷的方法. 超分子星形聚合物的研究正在进行中.

REFERENCES

- Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101: 3661 ~ 3688
- Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- Chiefari J, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- Yue Ling (岳玲), Zhang Xiaohong (张晓宏), Wu Shikang (吴世康). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, 17(2): 236 ~ 239
- Trollsas M, Hedrick J L. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (19): 4644 ~ 4651
- Baek K Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2001, 34(2): 215 ~ 221
- Matyjaszewski K, Gaynor S G. *Macromolecules*, 1997, 30(23): 7042 ~ 7049
- Ryu S W, Hirao A. *Macromolecules*, 2000, 33(13): 4765 ~ 4771
- Steuerman D W, Star A, Narizzano R, Choi H, Ries R S, Nicolini C, Stoddart J F, Heath J R. *J Phys Chem B*, 2002, 106(12): 3124 ~ 3130
- Wang M, Jiang M, Ning F, Chen D, Liu S, Duan H. *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5980 ~ 5989
- Kahle II C F. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(1): 33 ~ 36
- Shin K, Leach K A, Goldbach J T, Kim D H, Jho J Y, Tuominen M, Hawker C J, Russell T P. *Nano Lett*, 2002, 2 (9): 933 ~ 936
- Du J, Chen Y. *Macromolecules*, 2004, 37(10): 3588 ~ 3594
- Xu Y J, Pan C Y. *Macromolecules*, 2000, 33(13): 4750 ~ 4756
- Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4097
- Alberda van Ekenstein G, Polushkin E, Nijland H, Ikkala O, ten Brinke G. *Macromolecules*, 2003, 36: 3684 ~ 3688
- de Moel K, Alberda van Ekenstein G R, Nijland H, Polushkin E, ten Brinke G. *Chem Mater*, 2001, 13: 4580 ~ 4583
- Ruokolainen J, Saarialho M, Ikkala O, ten Brinke G, Thomas E L, Torkkeli M, Serimaa R. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1152 ~ 1158
- Zhu X, Chen L, Yan D, Chen Q, Yao Y, Xiao Y, Hou J, Li J. *Langmuir*, 2004, 20(2): 484 ~ 490
- Akiba I, Nomura K, Shikasho K, Jeong Y, Sakurai K. *Macromolecules* 2003, 36: 8890 ~ 8893
- Chen C C, Dormidontova E E. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(45): 14972 ~ 14978
- Keller N R, Wyckoff D H. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1 ~ 3
- van der Made A W, van der Made R H. *J Org Chem*, 1993, 58(5): 1262 ~ 1263

24 Shaw H, Perlmutter H D, Gu C, Arco S D, Quibuyen T O. J Org Chem, 1997, 62: 236 ~ 237

SYNTHESIS OF MID-DICARBOXY POLYSTYRENE BY ATRP AND FORMATION OF IONIC-BONDED SUPRAMOLECULES

YU Tao, WANG Yun, LU Dairen, BAI Ruke, LU Weiqi

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract An initiator, dimethyl 4, 6-bis (bromomethyl) isophthalate, was synthesized by bromomethylation, oxidation, esterification and bromination reaction of 1,3-dimethylbenzene. The initiator was used to initiate the atom transfer radical polymerization of styrene successfully. The results showed that the process had good characteristics of controlled/living free radical polymerization. The molecular weight of the obtained polymer increases linearly with monomer conversion, molecular weight distribution is very narrow, and a linear relationship between $\ln([M]_0/[M])$ and polymerization time exists. A well-defined novel structural polystyrene containing two esters groups in the mid-main chain was prepared with controlled molecular weight and narrow polydispersity. The structure of the polymer was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectra. After being hydrolyzed, a dicarboxy polystyrene was obtained and used to form ionic-bonded supramolecules with 1-dodecanamine as a model of star-shaped supramolecules. The supramolecules formed was characterized by FTIR spectrum.

Key words Atom transfer radical polymerization, Ionic bond, Supramolecule, Star polymer