

侧基为苯胺四聚体的聚丙烯酰胺的合成和表征*

孙文东 胡志成 潘才元**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

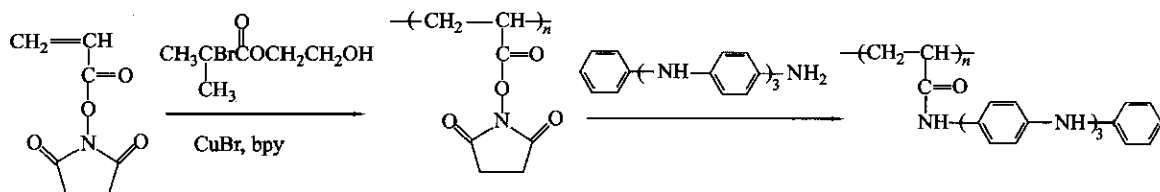
摘要 以异溴丁酸羟乙酯为引发剂、溴化亚铜和2,2'-联吡啶为催化剂和配体,引发丙烯酸琥珀酰胺酯(NAS)进行原子转移自由基聚合,得到的聚丙烯酸琥珀酰胺酯(PNAS)的分子量可以通过配比和转化率预测.进一步与单端氨基苯胺四聚体(TA)在50℃下反应,得到的聚合物用¹H-NMR和FT-IR的测试,结果表明,当TA/NAS的摩尔比为3:1时,PNAS上的琥珀酰胺酯可以完全被取代,从而得到侧链为苯胺四聚体的导电高分子.聚合物的结构和分子量以及分布用核磁共振氢谱、FT-IR和GPC进行表征;电化学性质用循环伏安法进行了测试.

关键词 聚丙烯酸琥珀酰胺酯,苯胺四聚体,取代反应,导电高分子

由于聚苯胺具有优良的电性能和有广泛的应用前景,它的合成和性能受到广泛的关注.关于结构规整的线性苯胺低聚物的合成和性能已有许多报道^[1-3],合成结构规整的高分子量聚苯胺仍存在困难.这促使人们研究将线性苯胺低聚物与普通单体共聚以得到可溶的、结构规整的聚苯胺导电高分子^[4-6].通常有二种合成方法.一是将苯胺低聚物合成在主链上,例如,三聚苯胺和聚酰亚胺的共聚物^[7].另一方法是苯胺低聚物作为侧基,接在分子的主链上.例如,Benicewicz等^[8]将苯胺三聚体和四聚体的甲基丙烯酸酯单体,经聚合,得到侧基为苯胺低聚物的导电高分子.许家瑞等^[9]将聚甲基丙烯酸用二氯亚砷酰氯化,再分别与苯胺四聚体和八聚体反应,得到了侧基为苯胺低聚

物的导电聚合物.这类聚合物的电导率与半导体接近,所以在半导体电子器件中具有潜在的应用价值.

聚丙烯酸琥珀酰胺酯(PNAS)作为一种反应活性很高的聚合物,可以和乙二胺进行交联反应^[10],也可以与小分子胺和醇反应以制备酰胺和酯^[11,12].由于苯胺四聚体(TA)的末端有一氨基,能与PNAS的琥珀酰胺酯反应,生成侧基为苯胺四聚体的导电高分子.NAS进行原子转移自由基聚合(ATRP),可以得到分子量分布窄,分子量可控的聚合物^[13];琥珀酰胺酯很活泼,取代反应效率很高,为合成侧基为苯胺低聚物的导电高分子提供了一种新的方法.合成过程如反应式1所示.



Scheme 1 Synthesis of poly(NAS) and poly(NAS-g-TA)

1 实验部分

1.1 试剂

异溴丁酸羟乙酯(HEBrB)和丙烯酸琥珀酰胺酯(NAS)分别根据文献制备^[13,14]. HEBrB, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 4.28(t, 2H, COOCH₂),

3.85(m, 2H, CH₂OH), 1.90(s, 6H, CBr(CH₃)₂); NAS, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.15 ~ 6.74(m, 3H, CH₂=CH), 2.87(s, 4H, COCH₂CH₂CO). CuBr的纯化是将其离解在冰醋酸中,搅拌,过滤.沉淀物用乙醇洗涤,40℃下真空干燥. N,N-二甲基酰胺(DMF)用氢化钙回流后,减压蒸馏,在馏

* 2005-11-22 收稿,2006-01-13 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20020358055)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: pcy@ustc.edu.cn

出物中加入分子筛(0.4 nm),待用.2,2'-联吡啶(bpy,上海化学试剂厂)和4-氨基-二苯胺(98%,Acros)均为分析纯,未经纯化,直接使用.

1.2 仪器

在 Bruker Vector-22 红外光谱仪上测定聚合物的红外光谱,用溴化钾压片法制备样品.在 Bruker DMX300 核磁共振谱仪测定聚合物的氢谱,溶剂和内标分别为 DMSO-*d*₆ (或 CDCl₃) 和 (CH₃)₄Si. 在 Waters 150C 型和 Waters 2690 型凝胶渗透色谱仪上测定聚合物的分子量及其分布,流动相分别为 THF 和 0.01 mol/L LiBr/DMF.用窄分子量分布的聚苯乙烯为标准,计算分子量和分布.聚合物电化学性质的表征采用 LK 98 B II 微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司),铂丝电极、饱和甘汞电极(SCE)(江苏电分析仪器厂).

1.3 样品合成

1.3.1 聚丙烯酸琥珀酰胺酯(PNAS)的合成^[13]

在装有磁子的 5 mL 封管中依次加入 CuBr(33 mg,0.23 mmol)、bpy(73 mg,0.46 mmol)、引发剂 HEBriB(49 mg,0.23 mmol),然后加入单体 NAS(1.94 g,11.5 mmol).经冷冻-抽真空-熔化,重复 3 次,真空封管.将封管置于 80℃油浴中,反应一定时间后取出,冷却,打开封管.以 DMSO 为溶剂,甲醇为沉淀剂,经 3 次沉淀后,得到粉状白色沉淀,在 40℃下,真空干燥 24 h.

1.3.2 苯胺四聚体的合成^[15] 将 3.68 g 4-氨基-二苯胺加到 500 mL 单口瓶中,再加入 100 mL 丙酮、100 mL 水、25 mL 浓盐酸.将单口瓶放入冰浴中,待反应液的温度降至 0℃,把 4.56 g 过硫酸铵的水溶液慢慢滴加到单口瓶中,滴完后,在 0℃下继续反应 3 h.抽滤,用 0.6 mol/L 盐酸溶液洗涤固体,抽干后,用丙酮洗 1 次,用大量 0.5 mol/L 氨水反掺杂,再用大量水洗至中性.产物在 40℃真

空干燥,得到固体粉末(产物用飞行时间质谱仪(MALDI-TOF-MS)进行了表征,*m/z* = 366(*M*⁺)).

1.3.3 聚丙烯酸琥珀酰胺酯与苯胺四聚体的反应 在装有磁子的 10 mL 封管中,分别加入 PNAS(0.5 g,3 mmol)、苯胺四聚体(3.294 g,9 mmol)、DMF(8 mL),经冷冻-真空充氮-解冻 3 次循环后,真空封管.将封管置于 50℃油浴中,反应 24 h,冷却,打开封管.将聚合物溶液倒入大量甲醇中沉淀,过滤,产物在 40℃真空干燥 24 h.

2 结果与讨论

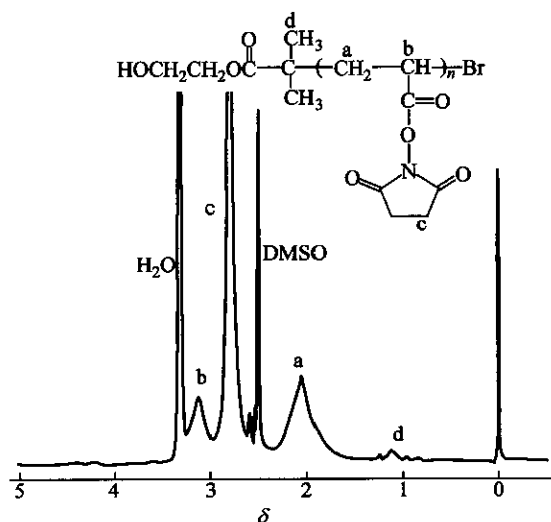
为了得到侧链含有苯胺四聚体的导电高分子,首先要制备聚丙烯酸琥珀酰胺酯(PNAS).我们采用 ATRP 技术合成了 PNAS,聚合条件与结果列于表 1.由于 PNAS 能溶解在 DMSO 和 DMF 中,不溶解在 THF、CHCl₃ 和 丙酮,在 GPC 测定聚合物的分子量和分布时,采用含 0.01 mol/L LiBr 的 DMF 为流动相.在计算 PNAS 的分子量和分布时,使用了窄分子量分布的聚苯乙烯作标样.*M*_n 远高于 *M*_{n,th},除了标样和 PNAS 的动力学体积不同外,还可能是后者在流动相有聚集.聚合物的分子量也可以从它们的核磁共振氢谱计算.图 1 是 PNAS(表 1 的 PNAS4)的 ¹H-NMR 谱图.所有峰的归属标记在该图的分子式上.在 δ = 2.07(a)和 1.15(d)处的信号峰分别为 PNAS 主链上亚甲基氢和引发剂上甲基氢.根据这两个峰的积分值(*I*_{2.07}和 *I*_{1.13})之比,按照公式 *M*_{n,NMR} = 3 × *I*_{2.07}/*I*_{1.13} × 169 + 211,可以计算出聚合物的数均分子量 *M*_{n,NMR}.很明显,表 1 中的理论分子量 *M*_{n,th}要比实测分子量 *M*_{n,NMR} 和 *M*_{n,GPC} 偏小,说明引发剂 HEBriB 的引发效率不是 100%,可能是引发剂选择不当,确切的原因正在研究.

Table 1 Results of ATRP of <i>N</i> -acryloxysuccinimide in bulk at 80℃ ^a							
Sample	[<i>M</i> ₀]/[<i>I</i> ₀] ^b	Time(h)	Conversion(%)	<i>M</i> _{n,th} ^c	<i>M</i> _{n,NMR}	<i>M</i> _{n,GPC} ^d	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d
PNAS1	50:1	6	66	5790	7060	46850	1.20
PNAS2	50:1	10	73	6380	7350	42670	1.23
PNAS3	100:1	12	75	12880	14100	46890	1.25
PNAS4	100:1	24	79	13562	14420	46960	1.22

^a[*I*₀]:[CuBr]:[bpy] = 1:1:2, *I* = HEBriB:2-hydroxyethyl-2-bromoisobutyrate; ^b Molar ratio of the initial monomer and initiator; ^c *M*_{n,theo} = [*M*₀]/[*I*₀] × conversion × 169 + 211; ^d *M*_{n,GPC} was obtained by GPC using 0.01 mol/L LiBr/DMF as eluent and polystyrene standards was used in the calibration.

PNAS 中的琥珀酰胺酯很容易被胺基所取代,在温和条件下,单端胺基的苯胺四聚体与 PNAS

在 DMF 溶剂中进行取代反应.反应条件和结果列于表 2 中.在室温下反应 24 h,聚合物中只有 10%

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PNAS in $\text{DMSO}-d_6$

左右的氧琥珀酰胺酯基团(NS)被苯胺四聚体取代.可能的原因是与常用有机胺如乙二胺、正丁胺相比,苯胺四聚体碱性较弱,取代反应比较困难.当反应温度为 50°C ,苯胺四聚体与聚合物中 NAS 单元的摩尔比为 1:1,PNAS 中大约 85% 的 NS 基团被苯胺四聚体取代.当该比例增加至 3:1 时,聚合物中几乎所有的 NS 基团完全被苯胺四聚体取代.最终产物的 ^1H -NMR 和 FT-IR 图可以说明这一点.图 2 和图 3 分别为样品 PNAS4-*g*-TA3(表 2)的 ^1H -NMR 和 FT-IR 图.从图 2 可以看到,对应于 NS 基团上次甲基氢($-\text{CH}-$),位于 $\delta = 2.8$ 的信号峰基本消失,在 $\delta = 6.3 \sim 8.2$ 处出现了很强的苯胺四聚体中苯环和 $-\text{NH}-$ 的信号峰.根据 PNAS 主链上亚甲基(a)和次甲基(b)信号峰的积分值 I_{a+b} ,和在 $\delta = 6.3 \sim 8.7$ 处,苯胺四聚体上苯环和 NH 吸收峰的积分值之比,可下式 $SD\% = I_c/I_{a+b} \times 3/20 \times 100\%$,估算 PNAS 上 NS 基团被苯胺四聚体的取代程度($SD\%$),结果列于表 2.当 TA/PNAS 的摩尔比为 3:1 时,取代度达到了 100%.特别说明的是,信号峰 a、b 和 c 与其它峰有重叠,该值不准,只是估计值.为了进一步确定聚合物上 NS 基团的取代程度,测定了它们的红外光谱图.为比较方便起见,图 3 上列出了接枝苯胺四聚体的聚合物样品 PNAS4-*g*-TA3(图 3b)和它的前体 PNAS(图 3a)的 FT-IR.比较这两图,可以看出,在图 3b 上,PNAS4 上典型的酯羰基峰 $\nu = 1736\text{ cm}^{-1}$ 和两个五元杂环上的羰基吸收峰 $\nu = 1782、1810\text{ cm}^{-1}$ 完全消失.在 $\nu = 3402\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了 N—H 振动吸收峰, 3056 cm^{-1} 有苯环 C—H 的振动吸收峰,

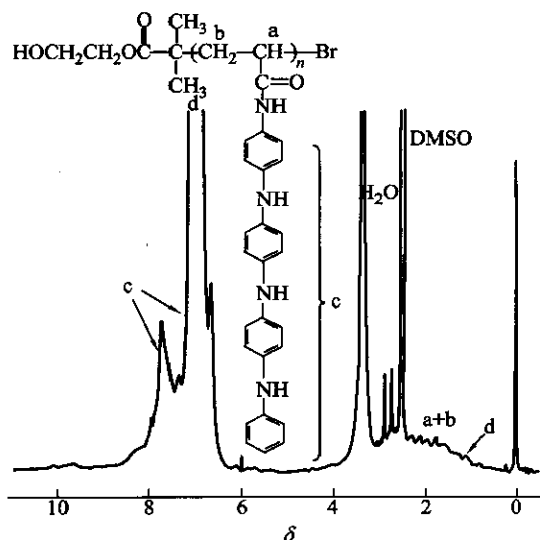
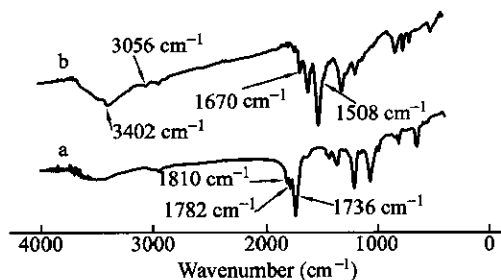
1508 cm^{-1} 出现了苯环结构的特征吸收峰,在 $\nu = 1670\text{ cm}^{-1}$ 出现了酰胺基团的羰基吸收峰.以上的结果说明,苯胺四聚体基本上完全取代了聚合物上的 NS 基团.

Table 2 Conditions and results for the reaction of PNAS with TA^a

Sample	[TA]/[PNAS]	Temperature($^\circ\text{C}$)	$SD^c(\%)$
PNAS4- <i>g</i> -TA	3:1	Room temperature	10
PNAS4- <i>g</i> -TA1	1:1	50	85
PNAS4- <i>g</i> -TA3	3:1	50	100
PNAS2- <i>g</i> -TA1	1:1	50	87
PNAS2- <i>g</i> -TA3	3:1	50	100

^a Reaction was performed in DMF for 24 h; ^b Molar ratio of TA and PNAS;

^c SD = substitution degree, $SD\% = I_c/I_{a+b} \times 3/20 \times 100\%$

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PNAS4-*g*-TA3 in $\text{DMSO}-d_6$ Fig. 3 FT-IR of PNAS4 (a) and PNAS4-*g*-TA3 (b)

聚合物 PNAS4-*g*-TA3 的电化学性质通过循环伏安法进行了表征,结果见图 4.将电极浸入聚合物的 THF 溶液中,待溶剂挥发成膜后,放入 0.05 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中进行测试.由图 4 可见,聚合物在 0.4 V 和 0.62 V 处出现了两个氧化峰,这对应其两个氧化态的变化.由于聚合物的侧链是四苯胺,在电极的作用下,我们认为聚合物发

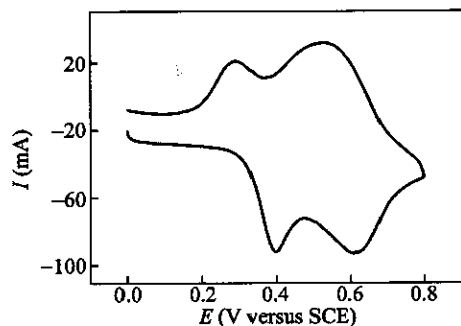


Fig. 4 Cyclic voltammogram of PNAS4-*g*-TA3 in aqueous H_2SO_4 (0.05 mol/L) with scan rate of 100 mV/s

生了 2 个电子的转移, 4 个苯胺单元形成半醌式结构, 然后继续发生电子转移, 4 个苯胺单元完全成为全醌式结构^[8]. 这说明, 聚合物 PNAS-*g*-TA 具有较好的电活性.

综上所述, 丙烯酸琥珀酰胺酯进行 ATRP, 所得聚合物的分子量可以通过配比和转化率预测. 在与苯胺四聚体的取代反应中, 聚合物 PNAS 的侧基 *N*-氧琥珀酰胺基团几乎完全被取代, 得到了侧链型的导电高分子. 循环伏安法表征了聚合物的电化学性质, 在 0.4 V 和 0.62 V 处出现了两个氧化峰. 因此, 为合成这类侧链型导电聚合物提供了一个可行的方法.

REFERENCES

- 1 Wienk M M, Janssen R A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 10626 ~ 10628
- 2 Jiang Chunming(姜春明), Zhang Hanchang(张汉昌), Bai Ruke(白如科). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (5): 684 ~ 687
- 3 Yang Hongsheng(杨红生), Zhou Xiao(周啸), Zhang Qingwu(张庆武). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (5): 766 ~ 769
- 4 Zhu K Z, Wang L X, Jiang X B, Wang F S. *Macromolecules*, 2001, 34: 8453 ~ 8455
- 5 Wang L X, Soczka-Guth T, Havinga E, Mullen K. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 1495 ~ 1497
- 6 Leuninger J, Wang C, Soczka-Guth T, Enkelmann V, DAKula T, Mullen K. *Macromolecules*, 1998, 31: 1720 ~ 1727
- 7 Wang Z Y, Yang C, Gao J P, Lin J, Meng X S, Wei Y, Li S. *Macromolecules*, 1998, 31: 2702 ~ 2704
- 8 Chen R, Benicewicz B C. *Macromolecules*, 2003, 36: 6333 ~ 6339
- 9 Liu Siwei(刘四委), Zhu Kaizheng(朱凯征), Zhang Yi(张艺), Zhu Yafei(祝亚非), Xu Jiarui(许家瑞). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (2): 264 ~ 267
- 10 Pollak A, Blumenfeld H, Wax M, Baughn R L, Whitesides G M. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 6324 ~ 6336
- 11 Mao H B, Li C M, Zhang Y J, Furry S, Cremer P S, Bergbreiter D E. *Macromolecules*, 2004, 37: 1031 ~ 1036
- 12 Vosloo J J, Tonge M P, Fellows C M, Agosto F D, Sanderson R D, Gilbert R G. *Macromolecules*, 2004, 37: 2371 ~ 2382
- 13 Hu Z C, Liu Y, Hong C Y, Pan C Y. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(1): 189 ~ 194
- 14 Xu Y, Pan C Y, Tao L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 436 ~ 443
- 15 Sun Zaicheng(孙再成), Kuang Li(邝力), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Xianhong(王献红), Li Ji(李季), Wang Fosong(王佛松). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, (3): 496 ~ 499

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(TETRAANILINE ACRYLIMIDE)

SUN Wendong, HU Zhicheng, PAN Caiyuan

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

Abstract Poly(*N*-acryloxysuccinimide) (PNAS) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) with 2-hydroxyethyl-2-bromoisobutyrate (HEBriB)/CuBr/2,2'-bipyridine (bpy) as the initiation system. Its molecular weights can be predicted from the molar ratio of NAS/HEBriB in feed and the conversion. *N*-oxysuccinimide (NS) groups in PNAS are very active, and can be easily substituted by amino compounds, such as butylamine, *etc.* So PNAS is used as precursor in preparation of conductive polymers. The polyacrylimide containing tetraaniline (PAA-NH(PhNH)₃Ph) was successively prepared by the reaction of PNAS with amine capped tetraaniline (NH₂(PhNH)₃Ph) at 50 °C for 24 h. The substitution reaction efficiency is determined by the reaction temperature and the feed ratio of NS units to amine capped tetraaniline. When the substitution reaction was carried out at 50 °C with a molar ratio of NS/tetraaniline 1:3, ¹H-NMR and FT-IR spectra of the product showed that the NS units in PNAS were substituted almost completely. While, only 10% NS was substituted at room temperature using the same feed ratio. The cyclic voltammetry measurements of the product showed two oxidation peaks at 0.4 and 0.62 V. This provides a new route to synthesize conductive polymers with aniline oligomers as side chains.

Key words Poly(*N*-acryloxysuccinimide), Tetraaniline, Substitution reaction, Conducting polymers