

·研究简报·

用原子转移自由基聚合法合成末端含碳笼烯-60 的窄分子量分布聚苯乙烯*

周 鹏 陈广强 洪 瀚 杜福胜 李子臣 李福绵**

(北京大学化学学院 北京 100871)

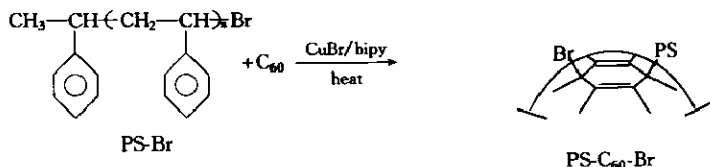
关键词 以 C_{60} 封端的窄分子量分布聚苯乙烯, 原子转移自由基聚合, 氨基乙氧基标记

C_{60} 是碳笼烯一族的代表, 其独特的球笼形空间结构和电子结构决定了其有许多奇异的性质^[1]. 关于 C_{60} 的化学反应性的研究方兴未艾^[2], 其中 C_{60} 的高分子衍生物的合成也是关注所在.

迄今关于含 C_{60} 的高聚物的合成已有许多报道^[3,4], 而关于窄分布的含 C_{60} 高聚物的合成的研究尚少. Frey 等^[5] 将阴离子聚合所得的聚苯乙烯链的末端转变为氨基, 再与过量的 C_{60} 发生单电子转移加成反应制得窄分布的以 C_{60} 封端的聚苯乙烯. Astruc 等^[6] 将活性阳离子聚合所得的六臂星形聚苯乙烯的末端转化为氨基, 得到 C_{60} 封端的星形聚苯乙烯. Fukuda 等^[7] 和 Wang 等^[8] 各自独立地将经 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧 (TEMPO) 活性自由基聚合所得的聚苯乙烯链, 与 C_{60} 反应得到以 C_{60} 封端的窄分子量分布聚苯乙烯. 本文报道了以原子转移自由基聚合方法 (ATRP) 将 C_{60} 引入窄分子量分布的高聚物链末端.

以铜 (I) 络合物及有机卤化物为催化体系的 ATRP 是一种简便的可控自由基聚合方法^[9], 它被认为是“活性”自由基聚合领域的一个重要发现. 一般以有机卤化物/ CuX (X 为 Cl, Br)/2, 2'-联吡啶 (bipy) 引发体系可得到分子量分布为 1.10~1.20 的以 X (X 为 Cl, Br) 为末端的聚合物.

我们利用 ATRP 反应, 即先合成端基含溴原子的 $PS-CH_2-CHBr-C_6H_5$, 然后在高温及 $CuBr/2, 2'$ -bipy 存在下与 C_{60} 加成得到以 C_{60} 封端的窄分子量分布聚苯乙烯, 并讨论了该反应的可能机理.



1 PS-Br 的合成

在聚合管中加入一定量的苯乙烯, $CuBr$, 2, 2'-联吡啶和 1-溴乙基苯 (PEBr), 其中 $PEBr/CuBr/bipy$ 的摩尔比固定为 1/1/2, 用液氮冷冻-溶解脱气三次, 在真空中封管. 聚合体系在 110℃ 下反应 10 小时后, 打开聚合管, 用氯仿溶解, 弃去沉淀将上层清液在甲醇中沉淀得到聚合物 PS-Br. 用四氢呋喃/甲醇体系反复溶解-沉淀以纯化之.

2 PS- C_{60} -Br 的合成

将不同分子量的 PS-Br 和 $CuBr$, bipy, C_{60} , 以 $PS-Br/CuBr/bipy/C_{60} = 1/1/2/2$ 摩尔比例溶于氯苯, 加

* 1997-03-18 收稿, 1999-05-21 修稿; 国家自然科学基金资助课题 (基金号 29671030 及 59283032);

** 通讯联系人

入到聚合管中,用液氮冷冻-溶解脱气三次,在真空下封管.将聚合体系在 110℃ 下反应 12h 后,减压蒸馏除去氯苯,残余物用氯仿溶解后,弃去沉淀,将上层清液用四氢呋喃/甲醇体系反复溶解-沉淀以纯化聚合物 PS-C₆₀-Br.

3 PS-Br 与 PS-C₆₀-Br 的表征

3.1 溶解性 由三种不同分子量 PS 所得的 PS-C₆₀-Br 加成物皆为土黄色粉末,颜色随所用 PS-Br 分子量的减小而加深.它们不仅可溶于 C₆₀ 的溶剂如甲苯、CS₂ 等,也能溶于 C₆₀ 的非溶剂如 THF、CHCl₃ 等呈褐色溶液,说明 C₆₀ 已进入 PS 聚合物中.

3.2 分子量及其分布 从表 1 可以看到,反应前后聚合物的分子量分散度几乎没有改变,而分子量则略有增大.其增加值小于 C₆₀ 的分子量,这可能是由于 C₆₀ 的比较紧凑的分子结构而导致其对 PS-C₆₀-Br 的流体动力学体积贡献较小所致.还可以看到,PS 的分子量愈大,PS-C₆₀-Br 的 M_w/M_n 愈小.

Table 1 The molecular weights and molecular weights distribution of PS-Br and PS-C₆₀-Br

Run	PS-Br			PS-C ₆₀ -Br			Br%
	$M_n (\times 10^{-3})$	$M_w (\times 10^{-3})$	M_w/M_n	$M_n (\times 10^{-3})$	$M_w (\times 10^{-3})$	M_w/M_n	
1	2.52	3.35	1.33	3.32	4.61	1.39	2.01(2.41) *
2	4.80	5.72	1.19	5.46	6.66	1.22	0.56(1.46) *
3	8.01	9.02	1.12	8.29	9.62	1.16	0.38(0.96) *

* the data in the brackets are theoretical

3.3 元素分析 PS-Br 与 C₆₀ 反应后,理论上每个高分子链应该含有一个溴原子.但是,元素分析结果表明,三个聚合物中实际的溴元素含量均低于理论值.这可能是因为直接连在 C₆₀ 上的溴原子十分活泼,易与活泼氢反应而失去^[10].聚合物处理过程中接触的醇以及微量水都可与 C₆₀ 上的溴原子反应而导致脱溴.此外,C₆₀ 衍生物的元素分析因燃烧不完全也可能导致结果不准确.但仍可看出,PS-C₆₀ 中含有 Br 原子.我们在做 PS-C₆₀-Br 的模型化合物 Br-C₆₀-CH(C₆H₅)CH₃ 过程中也发现存在同样的问题.

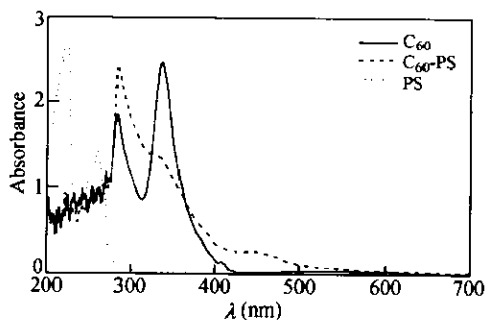


Fig. 1 UV-vis spectra of PS-C₆₀-Br, C₆₀ and PS in cyclohexane

3.4 紫外可见光谱 从图 1 上可以看到,PS-C₆₀-Br 在 282nm 处有明显的吸收,这是 C₆₀ 的一个特征吸收,说明 C₆₀ 已进入聚苯乙烯.而 C₆₀ 的另一个在 340nm 处特征吸收则变成一个肩峰,这可能是由于 C₆₀ 与 PS-Br 反应后形成的化学键破坏了 C₆₀ 分子的对称性和电子共轭体系所致.而新出现的以 443nm 为中心的宽峰被认为是 C₆₀ 上的双键被 1,4 取代后的特征吸收^[11].

3.5 氨基乙腈标记含 C₆₀ 的高聚物 由于—CN 基在 2300cm⁻¹附近有特征吸收,而聚苯乙烯和 C₆₀ 在此范围内没有吸收,因而我们选用了 NH₂CH₂CN 做 IR 标识分子以进一步表征 C₆₀ 在聚合物中的存在. NH₂CH₂CN 的—NH₂ 基是脂肪族伯胺,它可以在较温和条件下与 C₆₀ 发生单电子转移加成反应,而不与苯乙烯单元的苯环发生加成反应.由聚合物与 NH₂CH₂CN 反应前后的 IR 光谱的变化,可为证明聚合物中是否含有 C₆₀ 提供有力证据,从而可以作为 PS-C₆₀-Br 中的 C₆₀ 的标记.

由图 2 可以看出,PS-C₆₀-Br 与 NH₂CH₂CN 标记前后的 IR 光谱有明显的变化,以 NH₂CH₂CN 标记后,在 2369cm⁻¹处有一个新的吸收峰出现.这进一步证明了通过原子转移自由基聚合法是可将 C₆₀ 引入聚苯乙烯链端,并且 C₆₀ 以共价键进入 PS 后,仍保持了 C₆₀ 某些特定的反应性如与脂肪伯胺的单电子转

移的加成反应.

4 反应机理

合成 PS-C₆₀-Br 加成物的可能机理如下.
反应(1)表示了可逆地发生原子转移产生 PS* 的过程,由于 CuBr/bipy 配合物在氯苯中的溶解度比较低,反应(1)是一个非均相反应,平衡倾向于向生成休眠种的方向移动,只能产生很低浓度的 PS*,因此很难发生 PS* 间的双基终止.然而在动力学上,反应(1)又是一个快反应,从而保证了溶液中 PS* 的浓度保持在一个恒定的范围内,以促使反应(2)的进行.而另一方面,C₆₀ 非常容易与自由基反应,生成的 PS-C₆₀* 与附近的离子对 CuBr₂/bipy 再次发生原子转移,得到最终产物 PS-C₆₀-Br.由于 PS 链的空阻及溶液中 C₆₀ 的浓度远远大于 PS* 的浓度,可以认为生成的主要是 PS-C₆₀-Br C₆₀单加成的产物.

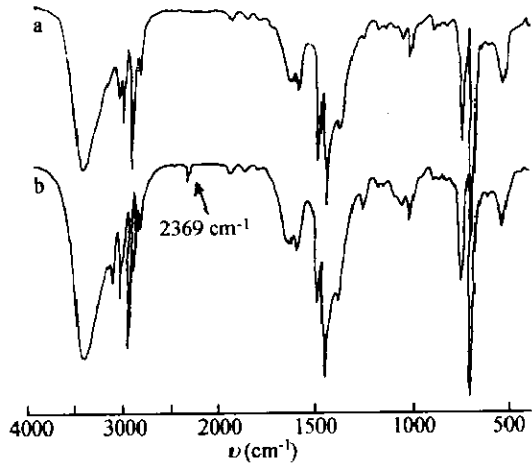
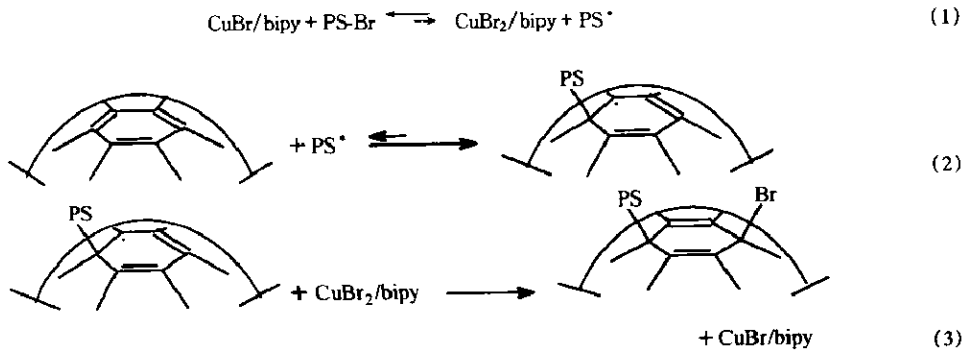
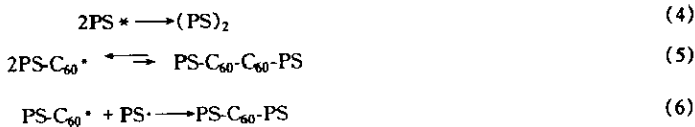


Fig. 2 IR spectra of a) PS-C₆₀-Br and b) NH₂CH₂CN-labeled



然而,体系中不可避免地还会有如下的副反应:



反应(4)与反应(2)是一对竞争反应,由于体系中 C₆₀ 的浓度远远大于 PS* 的浓度,绝大部分的 PS* 将终止在 C₆₀ 上,通过反应(4)生成的 PS 很少.反应(5)是一个可逆过程,C₆₀ 的庞大体积导致其二聚体在高温下倾向于解离^[12].相比于反应(6)的高分子间反应而言,反应(3)作为高分子与其周围离子对的反应要容易得多,故反应(3)是主要的终止反应.

REFERENCES

1 Hulfer R E, Conceicao J, Chibante L P F. J Phys Chem, 1990, 94: 8634 ~ 8639
2 Hirsch A. The Chemistry of Fullerenes. New York: Thieme, 1994. 3 ~ 4
3 Sun Y P, Bunker C E, Ma B. Macromolecules, 1995, 28: 3744 ~ 3746
4 Cao T, Webber S E. Macromolecules, 1995, 28: 3741 ~ 3743
5 Weis C, Friedrich C, Mulhaupt R, Frey H. Macromolecules, 1995, 28: 403 ~ 405
6 Clouet E, Fillaut J L, Gnanou Y, Astruc D. J Chem Soc Chem Com, 1996, 1565 ~ 1566

- 7 Okamura H, Terauchi T, Minoda M, Fukuda T, Komatsu K. *Macromolecules*, 1997, 29: 5279 ~ 5284
- 8 Wang C, He J, Fu S, Jiang K, Chang H, Wang M. *Polym Bull*(Berlin), 1996, 37: 305 ~ 311
- 9 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- 10 Tebbe F N, Harlow R L, Chase D B, Thorn D L, Campbell G C, Calabrese J C, Herron N, Young R J, Wasserman J E. *Science*, 1992, 256: 822 ~ 825
- 11 Geckler K E, Hirsch A. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 3850 ~ 3851
- 12 Morton J R, Preston K F, Krusic P J, Hill S A, Wasserman E J. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 5454 ~ 5455

SYNTHESIS OF C₆₀-END-BONDED NARROW POLYDISPERSITY POLYSTYRENE VIA ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

ZHOU Peng, CHEN Guangqiang, DU Fusheng, LI Zichen, LI Fumian

(College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract C₆₀-end-bonded polystyrenes (PS-C₆₀-Br) with narrow molecular weight polydispersity were prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) in good yield. GPC results show that the polydispersities of these fullerene polymeric derivatives were between 1.1 and 1.3. The brown color of the solution indicates that C₆₀ has been bonded into the polymer, which was confirmed by UV-vis. Furthermore, 2-amino-acetonitrile was used as an IR label to react with PS-C₆₀-Br, and the product shows the characteristic absorption of CN group at 2369 cm⁻¹. These results reinforce the conclusion that C₆₀ has been covalently bonded into the polymer. A possible mechanism of the formation of C₆₀-end-bonded PSt was deduced tentatively.

Key words Narrow polydispersity C₆₀-end-capped polystyrenes, Atom transfer radical polymerization, Labeling of C₆₀