

· 研究简报 ·

碳笼烯的高分子化 ——苯乙烯-烯丙基胺共聚物与 C₆₀ 的反应*

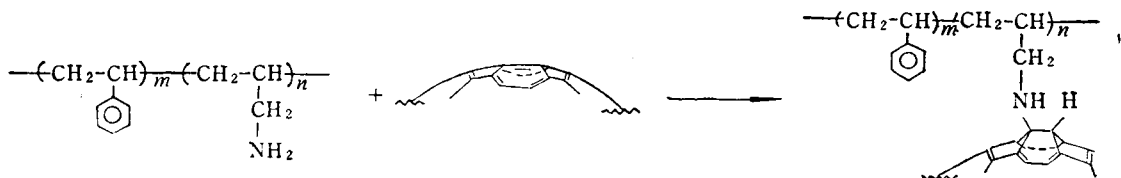
田慧洁 周锡煌 李福绵

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 碳笼烯的高分子化, C₆₀, 苯乙烯-烯丙基胺共聚物

碳笼烯 (fullerene) 是因其具有特殊的性质^[1]而颇受青睐的球簇分子, 合成具有碳笼烯性能的高分子化碳笼烯已成为人们日益关注的热门领域^[2], 其中碳笼烯既可位于高分子主链上 (in-chain) 也可位于高分子侧链上 (on-chain). 在合成侧链型结构的高分子碳笼烯方面, 已有部分文献报道. 如 Patil 等人^[3]研究了 C₆₀ 与含胺基乙丙三元共聚物 (EPDM-amine) 的反应; Hirsch 等人^[4]报道了 C₆₀ 与支化聚乙烯亚胺的反应; Wudl 等人^[5]合成了 C₆₀ 作为侧基的聚酯与聚脲以及能溶于普通溶剂的碳笼烯枝型聚合物^[5]; Manolova 等人^[6]用氨基聚氧化乙烯与 C₆₀ 进行反应合成了两亲性碳笼烯衍生物等. 本文研究了 C₆₀ 与苯乙烯-烯丙基胺共聚物进行的反应, 并用 GPC, FT-IR 及 TGA 等进行了表征.

由于聚烯丙基胺在 C₆₀ 甲苯溶液中的溶解度很小, 为了增加聚合物的溶解度, 我们选择了苯乙烯-烯丙基胺共聚物进行反应. 正如 Wudl^[9] 所报道, -NH₂ 基很容易与 C₆₀ 发生反应, 共聚物与 C₆₀ 的反应过程是按单电子转移方式进行的, 如下所示:



1 苯乙烯与烯丙基胺的共聚物及其与 C₆₀ 的反应

由于烯丙基胺在聚合时容易发生退化链转移, 而它的盐却可以在自由基引发剂下进行聚合, 因此我们先用烯丙基胺盐酸盐与苯乙烯进行共聚, 然后经脱盐酸而得到苯乙烯与烯丙基胺的共聚物.

将 100 ml 三颈瓶放于冰浴中, 加入 24 ml 浓盐酸, 在滴液管中加入 20 ml 新蒸馏的烯丙基胺, 通冷凝水, 开启搅拌, 将烯丙基胺逐滴滴下, 约 1h 后形成烯丙基胺盐酸盐. 另将 6.16ml 苯乙烯 (烯丙基胺与苯乙烯的摩尔比为 5:1) 溶于 15ml DMF 中, 加入反应瓶, 通 N₂ 气数分钟, 再加入 0.43 克水溶性偶氮引发剂^[7] (溶于 5ml 水中), 60℃ 下反

* 1994-06-14 收稿; 国家自然科学基金资助项目

应 20 小时,经甲醇沉淀,干燥,得共聚物盐酸盐;将其溶于 20ml 四氢呋喃中,慢慢加入 5 ml 三乙胺,充分搅拌,离心分离,取上层清液在甲醇中沉淀,所得沉淀于 50°C 下真空干燥可得苯乙烯-烯丙基胺共聚物 $P(\text{St-co-ALA})$ 。共聚物的分子量及氨基含量参数如下:

共聚物 (I): $\bar{M}_w, 2.40 \times 10^4$; $N\%, 0.43\%$

共聚物 (II): $\bar{M}_w, 2.16 \times 10^4$; $N\%, 1.16\%$

称取 50mg $P(\text{St-co-ALA})$ 共聚物与 30mg C_{60} 粉末(纯度 99.9%)^[8] 放入 100ml 烧瓶中,加入 60ml 新蒸馏的甲苯,装以双向活塞,抽空,用 Ar 气置换三次,于 40°C 下恒温搅拌 30 小时后停止反应,倒入甲醇中沉淀。将所得沉淀用四氢呋喃溶解,离心分离,取上层清液在甲醇中重沉淀便得到 C_{60} 与苯乙烯-烯丙基胺共聚物的加成产物 $[P(\text{St-co-ALA})-C_{60}]$ 。

2 分子量及分子量分布的变化

用 Waters 208 型凝胶渗透色谱仪测试反应前后共聚物分子量及分子量分布的变化,以共聚物 (I) 样品为例,反应前后分子量参数变化如下:

Tab. 1 Molecular weight of copolymer (I) before reaction and after reaction with C_{60}

$R_t(\text{max})$	$\bar{M}_w(\text{max})$	$\bar{M}_n$	d	
Copolym. (I)	6.10	2.40×10^4	2.49×10^4	1.70
Copolym. (I)-C ₆₀	5.80	4.52×10^4	3.05×10^4	2.42

由此可见,共聚物 (I) 在与 C_{60} 进行反应后分子量增加而且分子量分布变宽,其 GPC 谱图如图 1 所示。

3 C_{60} 与共聚物反应前后的红外光谱变化

用 Nicolet 7199B 型傅立叶红外光谱仪分别对 C_{60} 、共聚物 (II)、 C_{60} -共聚物 (I) 的加成产物、 C_{60} 与共聚物 (II) 的混合样品(与加成产物组分相同)进行红外分析,谱图见图 2 所示。

比较上述四条光谱可见:

纯 C_{60} 粉末在 $\lambda = 527.4\text{cm}^{-1}$ 、 576.4cm^{-1} 、 1182.4cm^{-1} 及 1428.6cm^{-1} 处有四条尖锐的吸收谱峰,共聚物 (II) 样品也在 IR 谱中呈现出其特征吸收峰(图 2b),当 C_{60} 与共聚物 (II) 按给定比例进行共混时(图 2c),其红外光谱则表现为共聚物 (II) 谱带与 C_{60} 谱

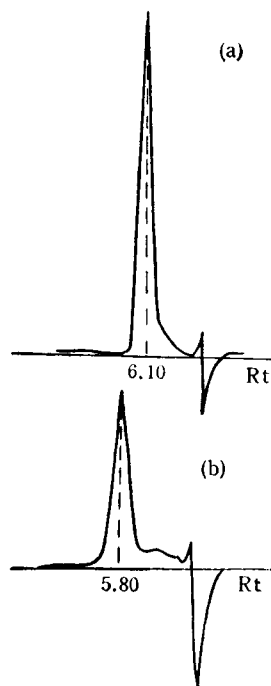


Fig. 1 GPC traces of copolymer (I) before reaction (a) and after reaction (b) with C_{60} .

带的简单混合,即无新峰出现,也无位移发生;但当 C_{60} 与共聚物 (II) 发生化学键合时 (图 2d),则发生了明显的变化,它在 $1000-1500\text{cm}^{-1}$ 区间出现新的强吸收峰,且重复性很好,因此可初步断定此吸收峰为 C_{60} 与共聚物 (II) 形生成化学键的特征吸收。

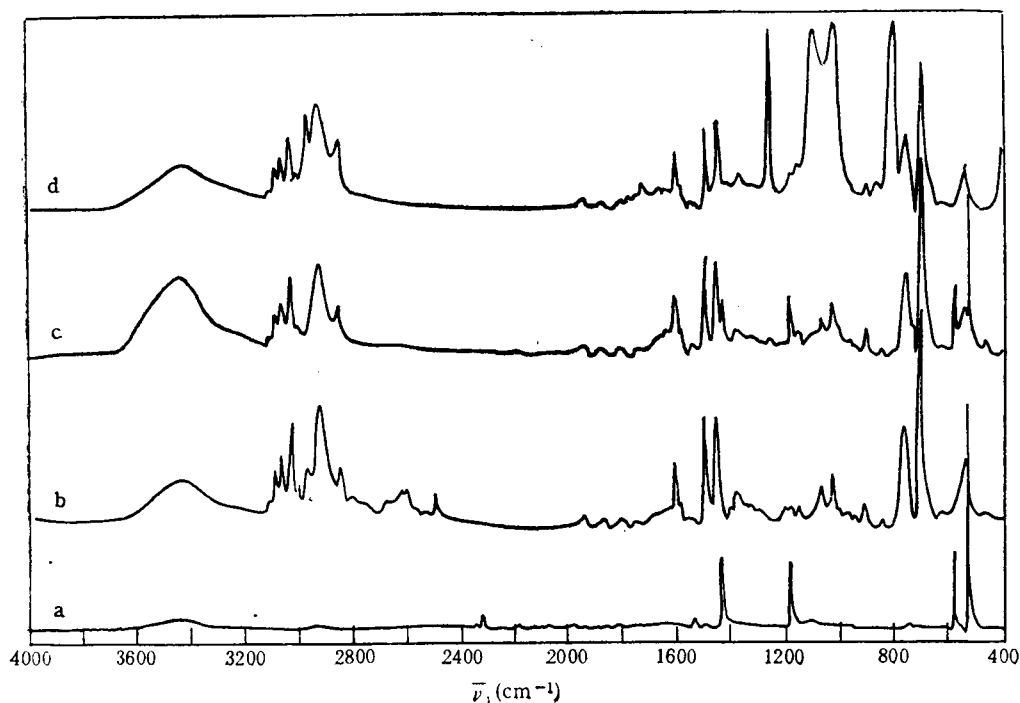


Fig. 2 Infra-red spectra of samples (a) C_{60} , (b) Copolymer, (II), (c) Mixture of C_{60} with copolymer (II) (proportion are the same as in the product) (d) Product of C_{60} -copolymer (II)

4 C_{60} 与共聚物反应的热失重行为

用 DuPont 1090 型热失重谱仪对上述四个样品进行热谱分析, (Ar 气保护, 升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 结果如图 3 所示。

由图 3 a 看出, 纯 C_{60} 在温度 $T = 741.3^\circ\text{C}$ 时开始失重, 当 $T = 835.1^\circ\text{C}$ 时失重最快 (-68.39%), 到 $T = 850^\circ\text{C}$ 时, 只剩余 35% , 继续升温, 当温度 $T > 850^\circ\text{C}$ 后又一次出现缓慢失重, 直至完全分解;

由图 3 b 看出, 共聚物 (II) 在 $T = 117.8^\circ\text{C}$ 时先失去部分小分子 (-8.31%), 随着加热温度的升高, 在 $T = 404.9^\circ\text{C}$ 时开始明显失重, $T = 430.0^\circ\text{C}$ 时失重最快 (-91.08%), 到 $T = 448^\circ\text{C}$ 时已完全分解;

由图 3 c 看出, C_{60} 与共聚物 (II) 混合样品的热行为与两组分各自的热解谱图稍有差别。具体说明如下: 混合物样品在 $T = 142.8^\circ\text{C}$ 时先失去部分小分子 (-5.62%), 此温度比共聚物样品的起始热解温度增高, 在 $T = 415.5^\circ\text{C}$ 时, 开始明显失重, $T = 437.0^\circ\text{C}$ 时, 失重最快 (-78.42%), 当 $T = 452.4^\circ\text{C}$ 时, 重量基本恒定, 当 $T = 719.5^\circ\text{C}$ 时失重较快, 但失重速率远远小于第一次, 到 $T = 850.0^\circ\text{C}$ 时完全分解。由此可见, 混合物的

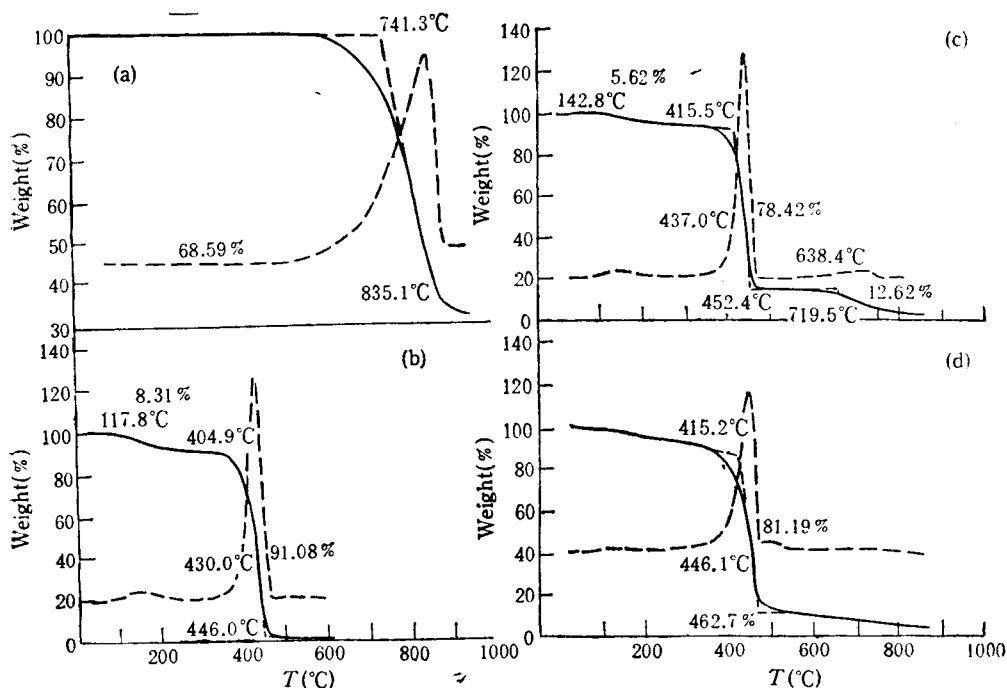


Fig. 3 Thermo-gravimetric analysis of samples
(a) C_{60} , (b) Mixture of C_{60} with copolymer(II) (c) Copolymer(II)
(d) Product of C_{60} -copolymer(II)

热解效果相当于提高了聚合物组分的热稳定性而同时降低了 C_{60} 组分的热稳定性, 这是因两种组分分子之间相互弛豫、相互协同而产生的物理效应所致, 另一方面, 从热失重谱图仍能明显看出两个热失重峰, 说明该混合物样品是微观分相体系;

由图 3d 看出, C_{60} 与共聚物 (II) 加成产物的热解行为与两组分各自的热解行为相比明显不同, 也与共混物样品行为有所差别, 该产物在 $T = 415.2^{\circ}\text{C}$ 时开始失重, 在 $T = 446.1^{\circ}\text{C}$ 时, 失重速率最快 (-81.19%), 当 $T > 462.7^{\circ}\text{C}$ 后缓慢失重, 直至完全分解, 与共混物样品相比, 加成产物虽也提高了聚合物组分的热稳定性, 但其热失重谱图只出现一个峰, 说明该产物是微观均相的高聚物分子, 亦即它是 C_{60} 与共聚物经化学键合而形成的均一体系。

参 考 文 献

- [1] Geckeler K E, Hirsch A. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**: 3850
- [2] Taylor R, Walton D R M. *Nature*, 1993, **363**: 685
- [3] Patil A O, Schriver G W, Carstensen B, et al. *Polymer Bulletin*, 1993, **30**: 187
- [4] Shi S, Khemani K C, Li Q, et al. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 10656
- [5] Wooley K C, Hawker C J, Frechet J M J, et al. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**: 9836
- [6] Manolova N, Rashkov I, Beguin F, et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 1725
- [7] Harada S, Hasegawa S. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, **5**: 27
- [8] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. *Nature*, 1990, **347**: 354
- [9] Fullerenes: Synthesis, properties and Chemistry of Large Carbon Clusters, American Chemical Society, Washington D C, 1992, 161

FULLERENE-FUNCTIONALIZED POLYMER

—REACTION OF C_{60} WITH POLY (STYRENE-CO-ALLYLAMINE)

TIAN Huijie, ZHOU Xihuang, LI Fumian

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Reaction of C_{60} with poly (styrene-co-allylamine) was studied by GPC, FT-IR and TGA methods. GPC traces demonstrated that the $\bar{M}_w$ of reaction product increased and exhibited a broader molecular weight distribution. The strong new bands at 1200cm^{-1} appeared in FT-IR spectrum of the product indicated that the covalently C_{60} -bound copolymer was formed. TGA analysis showed that fullerene-functionalized polymer was a homogeneous system which increased the thermosteadiness of copolymer.

Key words Fullerene-functionalized polymer, C_{60} , Poly (styrene-co-allylamine)