

文章编号: 1673—9620 (2007) 04—0001—04

末端含 1, 3, 4—噻二唑聚苯乙烯的 ATRP 合成及其 荧光性能研究^{*}

种国双¹, 路建美², 陶永新¹

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 苏州大学 化学与化工学院, 江苏 苏州 215006)

摘要: 合成了化合物 2—苯基—5—(4—溴甲基—苯基)—1, 3, 4—噻二唑 (PBrMPTDA), 并以其作为引发剂、PMDETA/CuBr 为催化剂、环己酮为溶剂, 实现了苯乙烯的原子转移自由基聚合 (ATRP)。一级动力学曲线证明该聚合反应符合“活性”/可控自由基聚合, 同时讨论了配体用量、温度和引发剂浓度对聚合速率的影响。发现在 100 °C 下 $n(\text{St})/n(\text{PBrMPTDA})/n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA}) = 200/1/1/1$ 能较有效控制苯乙烯的原子转移自由基聚合, 所得聚合物相对分子质量分布 (m_w/m_n) 较窄 (1.22~1.50)。对聚苯乙烯的荧光光谱研究发现, 端基功能化的聚苯乙烯在 390 nm 处有很强的荧光。

关键词: 原子转移自由基聚合; 1, 3, 4—噻二唑; 苯乙烯; 荧光性能

中图分类号: TQ 316.32

文献标识码: A

Study of Synthesis and Fluorescent Properties of Polystyrene Containing 1, 3, 4—thiadiazole End Group by Atom Transfer Radical Polymerization

CHONG Guo—shuang¹, LU Jian—mei², TAO Yong—xin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract: 2—phenyl—5—(4—bromo—methyl—phenyl)—1, 3, 4—thiadiazole was synthesized and functionalized polystyrene (PS) was prepared through atom transfer radical polymerization (ATRP), with 2—phenyl—5—(4—bromo—methyl—phenyl)—1, 3, 4—thiadiazole as initiator, CuBr/PMDETA as catalyst, and cyclohexanone as solvent. The mechanism of “live”/control radical polymerization was proved by first—order kinetic plots. The effects of the amount of ligand, temperature and the concentration of initiator on the ratio of the polymerization were also discussed. The polymerization can be well controlled with the condition of $n(\text{St})/n(\text{PBrMPTDA})/n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA}) = 200/1/1/1$ at 100 °C and relatively narrow polydispersity (1.22~1.50). The end—functionalized PS exhibited strong fluorescent emission at 390 nm.

Key words: ATRP; 1, 3, 4—thiadiazole; St; fluorescent property

原子转移自由基聚合反应 (ATRP) 是最近研究比较多的一种活性聚合方法^[1], 引发剂是 ATRP

聚合的一个重要组成部分, 通过设计不同结构的功能化引发剂来实现聚合物的功能化, 比如利用一些

^{*} 收稿日期: 2007—06—21

基金项目: 国家自然科学基金资助 (20571054)

作者简介: 种国双 (1981—), 男, 江苏泗洪人, 硕士生; 联系人: 路建美。

含发色团的引发剂来合成端基功能化的聚合物^[3]。

1, 3, 4-噻二唑衍生物是一类多功能性的芳香性杂环化合物。广泛用于杀虫剂^[3], 钢铁的缓蚀剂^[4]及抗摩剂^[5]等。近年来, 作为在液晶合成领域里一种重要的结构单元受到关注^[6]。1, 3, 4-噻二唑环与 1, 3, 4-噻二唑环类似, 都含有两个吸电子基—C=N—, 具有很高的电子亲和性, 作为电致发光装置中的电子传输材料和高分子发光材料中的功能性单元备受关注^[7], 而 2, 5-二芳基-1, 3, 4-噻二唑类的研究较少, 作为高分子荧光材料尚未见报道。

本文研究了 2-苯基 5-(4-溴甲基)-1, 3, 4-噻二唑作为引发剂、PMDETA (N, N, N, N-penta-methyldiethylenetriamine) / CuBr 为催化剂、环己酮为溶剂的苯乙烯 ATRP 聚合, 结果表明聚合为“活性”可控自由基聚合, 并且发现端基功能化的聚苯乙烯具有优异的荧光性能。

1 实验部分

1.1 原 料

苯乙烯 (St): 国药公司, A. R. 级, 经 5% NaOH 溶液洗涤 3 次, 去离子水洗涤 3 次, 减压蒸馏后使用; 溴化亚铜 (CuBr): 国药公司, C. P. 级, 经冰醋酸反复洗涤后再用无水甲醇反复洗涤几次, 然后真空干燥; 环己酮: 国药公司, A. R. 级, 减压蒸馏; 五甲基二亚乙基三胺: 上海试剂化学一厂, A. R. 级, 氯化钙干燥, 真空蒸馏; 其余试剂均为化学纯, 直接使用。

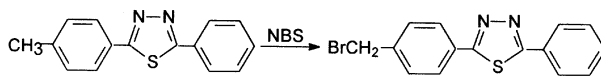
1.2 分析与测试

转化率用称量法测定。聚合物相对分子质量及其分布用 Waters 1717 型 GPC 测定, 流动相为四氢呋喃, 柱温 30 °C, 3 根 300×7.8 mm Styragel HR 0.5, 1, 4 色谱柱, 聚苯乙烯标样校正; ¹H NMR 用 INOVA 300 MHz 核磁共振仪, 以 CDCl₃ 为溶剂测定; 红外光谱由 Shimadzu IR-460 测定的, KBr 压片; 元素分析用 Perkin-Elmer PE-2400 II 测得; 荧光光谱用 Edinburgh 920 型荧光光谱仪测定。

1.3 PBrMPTDA 的合成

250 mL 圆底瓶中加入 120 mL 的苯和 10.08 g

(0.04 mol) 的化合物 2-对甲苯基-5-苯基-1, 3, 4-噻二唑 (按文献 [8] 合成), 7.12 g (0.04 mol) 的 NBS 以及催化量的过氧化苯甲酰, 电磁搅拌加热至 80 °C, 白炽灯照射, 反应 6 h 后停止加热, 蒸去溶剂苯, 所剩固体用乙醇洗涤, 抽滤、干燥, 环己酮重结晶, 得到浅黄色晶体, mp: 193~195 °C, 收率 95%。合成路线如下:



¹H NMR δ : 4.53 (s, 2H, —CH₂Br), 7.50~7.54 (m, 5H, Ar—H), δ : 7.99~8.02 (m, 4H, Ar—H); FTIR (KBr): 1420 (1, 3, 4-thiadiazole), 594 cm⁻¹ (C—Br); C₁₅H₁₁N₂SBBr (331.2); Found, C 54.49, H 3.41, N 8.43, S 9.57 (Calcd. C 54.39, H 3.34, N 8.46, S 9.68)。

1.4 聚合与纯化

按配比将 St, PBrMPTDA, CuBr, PMDETA, 环己酮, 加入 10 mL 反应试管, 抽真空, 充氮气, 反复 3 次后真空封管。置于恒定温度的油浴中聚合, 反应结束, 取出反应管, 自来水冲洗冷却, 开管, 加入适量四氢呋喃溶解聚合物, 将聚合物溶液滴加到含有质量分数为 5% 稀盐酸的大量甲醇溶液中, 析出聚合物, 抽滤, 用去离子水洗涤后, 真空恒温下烘至恒量。

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯的 ATRP 聚合

St 在 90 °C 条件下进行溶液聚合, 配比为: $n(\text{St})/n(\text{PBrMPTDA})/n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA}) = 200/1/1/1$, 在不同转化率下终止反应, 将 $\ln(c_0/c)$ 对反应时间作图得到一条通过原点的直线 (Fig1), 表明此聚合反应为一级反应, 聚合过程中活性中心即增长自由基的浓度保持恒定, 自由基发生双基终止反应和不可逆链转移反应的可能性很小, 具有“活性”自由基聚合的特征。

2.2 影响因素讨论

2.2.1 配体浓度对聚合反应的影响

配体用量对聚合反应速率的影响见表 1, 由表 1 可知, 当配体用量与催化剂之比逐渐增加时, 同

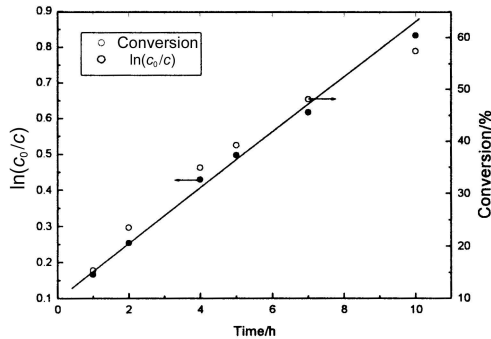
表 1 配体用量对聚合反应的影响

Table 1 Effect of amount of ligand on the solution polymerization of St at 90 °C, $V(\text{St})/V(\text{cyclohexanone})=1/1$

Entry	$n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA})$	Time/h	Conversion/%	$m_{n,\text{th}}^{1)}$	$m_{n,\text{GPC}}$	m_w/m_n	$f^{2)}$
1	1/1	2	25.4	2 544	6 289	1.20	0.41
2	1/2	2	28.1	2 810	6 784	1.23	0.53
3	1/3	2	26.7	2 670	5 829	1.28	0.66

Note: 1) calculated $M_{n,\text{th}}$ by using $m_{n,\text{th}}=c_0/c_1\times(m_{w,\text{St}})\times\text{conversion}$, where $m_{w,\text{St}}$ is the molecular weight of styrene and c_1 is the concentration of the initiator; 2) the initiator efficiency ($f=m_{n,\text{th}}/m_{n,\text{GPC}}$).

样反应时间内, 单体转化率呈增大趋势, 相对分子质量变化不太明显, 但是相对分子质量分布 (m_w/m_n) 却逐渐变宽, 原因是 $n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA})=1/1$ 时配位效果较好, 使得休眠种与活性种之间的可逆平衡速度更快, 导致活性种的浓度降低, 聚合反应可控性增强。因此, 在本实验的反应体系中, 采用 $n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA})=1/1$ 的配比比较合适。



$n(\text{St})/n(\text{PBrMPTDA})/n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA})=200/1/1/1$, $V(\text{St})/V(\text{cyclohexanone})=1:1$, at 90 °C

图 1 引发剂 PBrMPTDA 引发苯乙烯聚合动力学曲线
Fig 1 Time dependence of $\ln(c_0/c)$ in solution polymerization of St

2.2.2 温度对聚合反应的影响

温度是 ATRP 反应体系中一个非常重要的因素。为了考察温度对聚合速率的影响, 在 90 °C、100 °C 和 110 °C 条件下进行了 3 组动力学实验, 如图 2 所示, 不同温度下 $\ln(c_0/c)$ 对时间的曲线都具有较好的线性关系, 这表明该反应为一级反应, 符合活性聚合的特征。由图 3 可以看出, 不同温度下曲线斜率 K_{app} (表观速率常数), 均随温度升高而增大, 即聚合速率加快。这是因为温度越高, 引发剂越容易产生自由基, 使得链引发和增长的速度都较快。

聚合物相对分子质量分布与转化率关系如图 3, 由图 3 可知, 不同温度下, 相对分子质量分布呈先上升后下降趋势, 总的来说都比较窄 ($m_w/m_n=1.3$ 左右)。实验结果表明, 温度在 100 °C 时对聚合反应的控制效果相对较好。

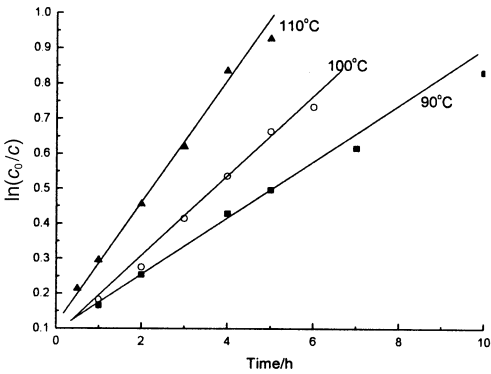


图 2 不同温度下苯乙烯聚合动力学曲线
Fig 2 Kinetics of St polymerization in cyclohexanone solution (50%) at different temperatures

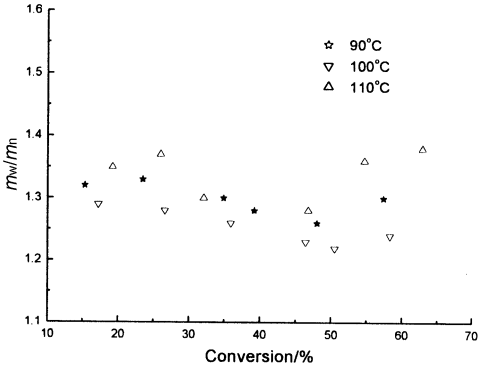


图 3 相对分子质量及其分布与转化率的关系
Fig 3 Dependence of M_w/M_n on conversion for the polymerization of styrene in cyclohexanone solution (50%) at different temperatures

2.2.3 引发剂浓度对聚合反应的影响

引发剂用量对聚合反应影响结果如表 2 所示。随着引发剂浓度的增大, 转化率呈上升趋势, (m_w/m_n) 逐渐变窄, GPC 测试 ($m_{n,\text{GPC}}$) 及 ($m_{n,\text{th}}$) 都减小, 但是 $m_{n,\text{th}}$ 比 $m_{n,\text{GPC}}$ 减小的更快, 导致引发效率 (f) 逐渐降低。可能是由于引发剂浓度加大时, 反应初期产生大量的自由基, 造成了自由基间的双键终止反应。

2.2.4 荧光性能

由图 4 可以看出, 以溴化苄为引发剂合成的苯乙烯聚合物几乎无荧光, 但是在同样相对分子质量和浓度的条件下, 以 2-苯基-5-(4-溴甲基苯基

表 2 引发剂用量对聚合反应的影响

Table 2 Effect of amount of initiator on polymerization of styrene at 100 °C, $V(\text{St})/V(\text{cyclohexanone}) = 1/1$

Entry	$n(\text{St})/n(\text{initiator})$	Time/h	Conversion/%	$m_{n,th}$	$m_{n,GPC}$	m_w/m_n	f
1	400/1	5	55.4	22 176	28 156	1.51	0.76
2	300/1	5	53.6	16 080	26 824	1.40	0.61
3	200/1	5	56.8	11 360	23 756	1.35	0.72
4	150/1	5	62.2	9 330	14 790	1.32	0.63
5	100/1	5	64.9	6 491	12 130	1.31	0.54

)-1, 3, 4-噻二唑为引发剂合成的端基功能化聚苯乙烯, 在 $\lambda = 390 \text{ nm}$ 处有很强的荧光(激发波长 $\lambda = 354 \text{ nm}$), 说明 2-(4-溴甲基)-1, 3, 4-噻二唑使聚苯乙烯功能化, 具有良好的荧光性能。由图 5 可以看出, 在相同质量浓度下, 随着相对分子质量的增加, 聚合物溶液的荧光强度减弱。这是因为相对分子质量越大, 相同质量浓度下的聚合物端基的含量就越少, 也就意味着有效荧光基团的浓度越小, 因此聚合物的荧光强度随着相对分子质量增大而逐渐降低。

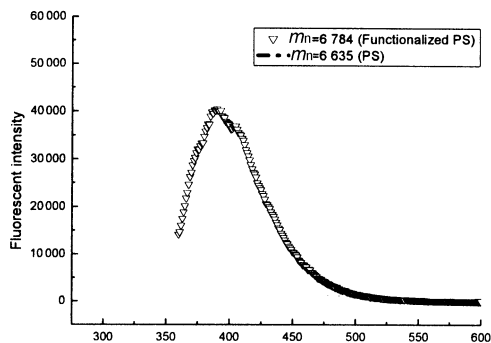


图 4 端基功能化 PS 的荧光光谱

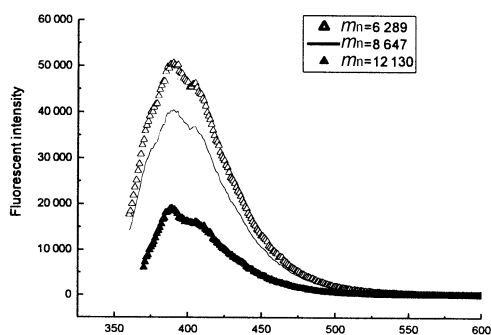
Fig 4 The fluorescent intensity of about the same molecular weight of functionalized PS and PS with $\lambda_{ex} = 354 \text{ nm}$ 

图 5 不同相对分子质量的端基功能化 PS 的荧光光谱图

Fig 5 The fluorescent intensity of different molecular weight of the functional PS in the same mass concentration

3 结 论

以 2-(4-溴甲基)-1, 3, 4-噻二唑为引发剂、PMDETA/CuBr 为催化剂、

环己酮为溶剂, 实现了苯乙烯的原子转移自由基聚合。通过对温度、催化剂浓度等影响因素的讨论, 发现 100 °C 时配比为 $n(\text{St})/n(\text{PBrMPTDA})/n(\text{CuBr})/n(\text{PMDETA}) = 200/1/1/1$ 对聚合反应的控制性较强。

在激发波长 $\lambda = 354 \text{ nm}$ 下测端基功能化聚苯乙烯的荧光光谱, 发现在 $\lambda = 390 \text{ nm}$ 处有很强的荧光。

参考文献:

- [1] Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization [J]. Chem Rev, 2001, 101: 2 921—2 990.
- [2] Xin Yuan, Jianmei Lu, Qingfeng Xu, et al. Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 2-(4-chloromethyl-phenyl)-benzoxazole with high activity and fluorescent property [J]. Polymer, 2005, 46: 9 186—9 191.
- [3] Qingchun Huang, Ligang Liu, Ciyang Xiao, et al. Photolabile effect of thienyl 1, 3, 4-thia(oxa)diazoles and their potential DNA photocleavage [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2004, 79: 42—48.
- [4] Bentiss M, Traisnel H, Vezin H F Hildebrand, et al. 2, 5-Bis (4-dimethyleaminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole and 2, 5-Bis (dimethyleaminophenyl)-1, 3, 4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2 781—2 792.
- [5] Yongjia Gao, Zhishen Wu, Zhijun Zhang, et al. Study on tribological properties of 2, 5-dialkoxymethylthio-1, 3, 4-thiadiazoles [J]. Wear, 1998, 222: 129—134.
- [6] 商永嘉, 陆友梅, 何勇, 等. 新型噻二唑类液晶的合成与研究 [J]. 有机化学, 2000, 20 (3): 372—376.
- [7] Takuma Yasuda, Imase T, Sasaki S, et al. Synthesis, solid structure, and optical properties of new thiophene-based alternating π -conjugated copolymers containing 4-alkyl-1, 2, 4-triazole or 1, 3, 4-thiadiazole unit as the partner unit [J]. Macromolecules, 2005, 38: 1 500—1 503.
- [8] 黄华鸣, 于海涛, 陈培丽, 等. 2, 5-二取代芳基-1, 3, 4-噻二唑衍生物的微波法合成 [J]. 有机化学, 2004, 24 (5): 502—505.