

重氮偶合反应制备超支化偶氮聚合物

车鹏超, 和亚宁, 王晓工

清华大学化学工程系 材料科学与工程研究院 北京 100084

关键词：超支化 偶氮聚合物 重氮偶合反应

超支化聚合物 (HBP_s) 与同类线形聚合物相比, 具有溶解性优良、溶液粘度和熔融粘度低等独特性能, 近年来引起了人们的广泛关注¹。大量官能团存在于端基使超支化聚合物能够与其他活性基团发生反应从而使聚合物得到改性。超支化聚合物通常是通过 AB_x (x 一般为 2 或 3) 型单体通过一步反应聚合得到²。传统的缩聚反应常用于合成超支化聚合物, 但是通常需要高温、高真空, 反应条件较为苛刻³。因此如何通过较为简单易行的反应合成超支化聚合物就成为我们的研究课题。另一方面, 含偶氮官能团的聚合物近些年来在可逆光存储, 光电调制器和光电传感器等光电器件上得到了广泛的应用, 但迄今为止人们只合成了少数几种超支化的偶氮聚合物⁴。在本文中我们将报道一种新的通过重氮偶合反应合成超支化偶氮聚合物的方法。

超支化偶氮聚合物的合成路线见图1。N, N' - 二 (2 - 氯乙基) 苯胺 (BCA) 由 N, N' - 二 (2 - 羟乙基) 苯胺与三氯氧磷反应制备得到。N, N - 二 [2 - (4 - 氨基苯甲酸乙酯基) 苯胺] (AEA) 由 N, N' - 二 (2 - 氯乙基) 苯胺与 4 - 氨基苯甲酸亲核取代反应制备得到。在 AB₂ 型单体 AEA 的基础上, 利用重氮偶合反应制备得到先驱超支化偶氮聚合物。由于重氮盐基团和苯胺基团的摩尔比是 2 : 1, 聚合后, 只有一半的重氮盐基团与苯胺基团发生了重氮偶合反应。向聚合物溶液中加入封端剂 N, N' - 二羟乙基苯胺使之与位于超支化聚合物链末端的重氮盐反应。合成步骤如下: 将 AB₂ 型单体 AEA (0.880 g, 2.1 mmol) 加入到装有冰醋酸 (16.8 mL) 和浓硫酸 (1.5 mL) 混合溶液的烧杯中并加热, 使之溶解。然后用冰水浴冷却, 并在搅拌的条件下向此烧杯中缓慢滴加亚硝酸的水溶液 (0.362 g, 5.25 mmol 亚硝酸钠溶于 0.9 mL 去离子水中) 并静置 5 分钟。此时已经有部分重氮盐发生了重氮偶合反应, 因此重氮盐

溶液呈深红色。将制备得到的重氮盐溶液加入到置于冰水浴的DMF(60 mL)中，并在0-5℃下搅拌反应8小时。向上述反应液中加入0.380 g的N,N-二羟乙基苯胺的DMF溶液 (0.380 g 2.1 mmol 溶于15 mL DMF中)，并在0-5℃下搅拌反应5小时。产物用大量水沉淀，过滤、烘干后用DMF(20 mL)溶解，大量乙醇沉淀。产物经过滤，置于70℃真空烘箱内干燥48小时，得到产品。 Yield: 60%, Tg: 131℃,

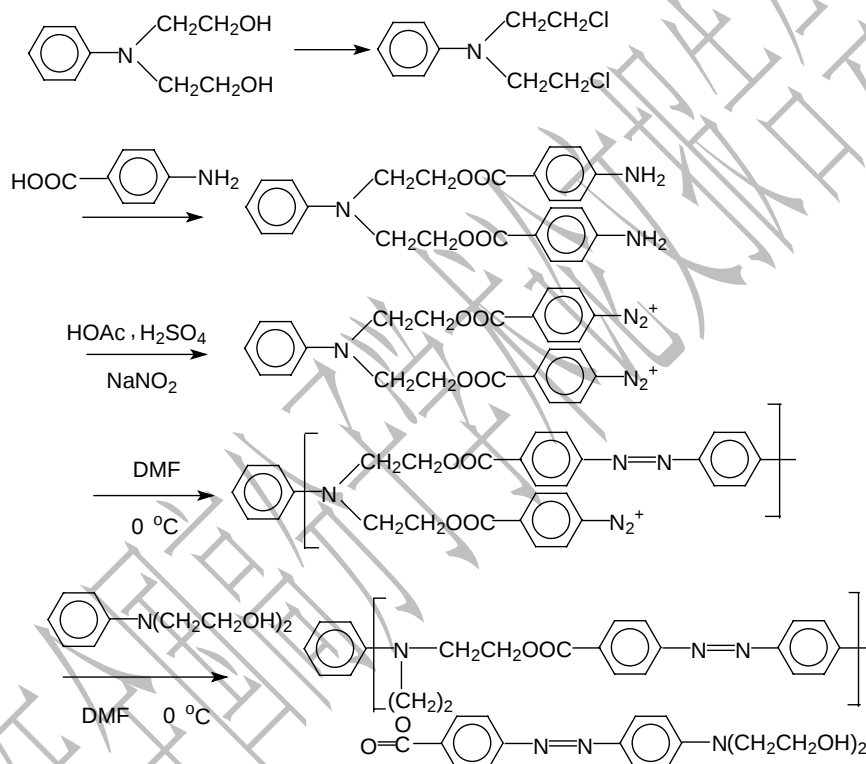


Fig.1 Synthetic route of the hyperbranched polymer

超支化偶氮聚合物的核磁氢谱如图 2 所示。通过 GPC 测定超支化聚合物的数均分子量为 7074，多分散指数为 1.5。核磁氢谱和 GPC 分析的结果表明我们已经通过此方法制备出具有较高分子量的超支化偶氮聚合物。图 2 是超支化偶氮聚合物在 DMF 溶液中的紫外-可见吸收光谱。谱图中假茛苳型偶氮苯生色团的典型吸收峰表明聚合反应是通过偶氮苯基团的生成进行的。聚合物的 Tg 为 106°C ，在 DMF、NMP 中溶解性很好，在氯仿中也有一定的溶解性，但不溶于甲醇等醇类。

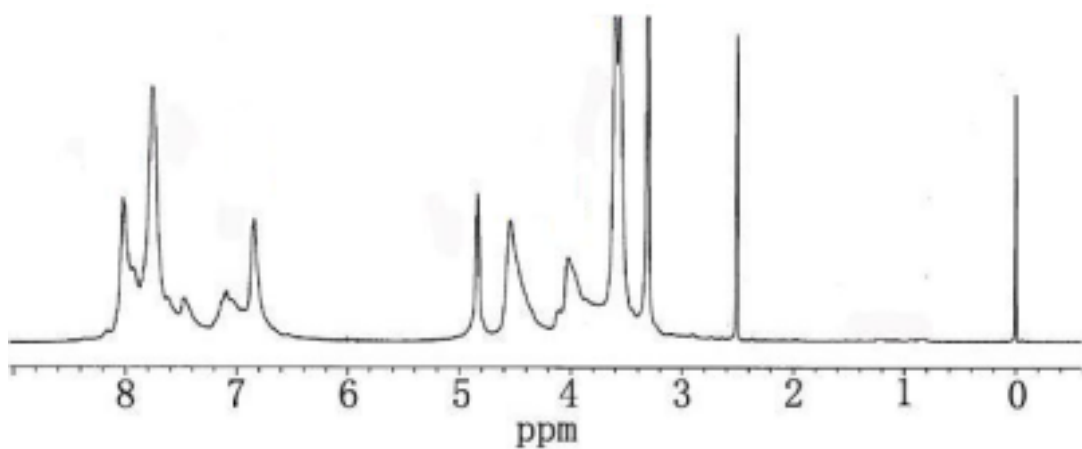


Fig. 2 ^1H NMR of the hyperbranched polymer

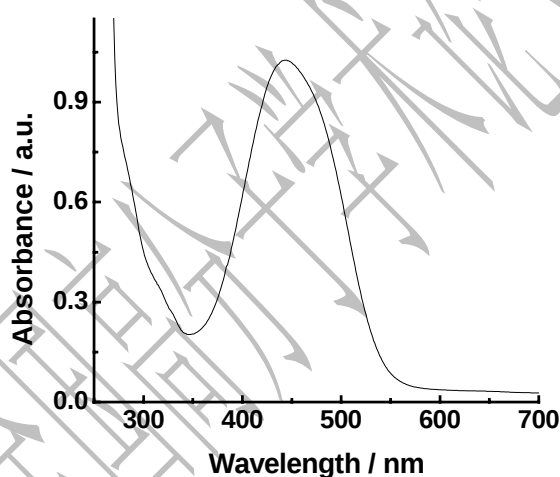


Fig. 3 UV-Vis spectrum of the hyperbranched polymer

由 Frechet 提出的聚合物支化度 (DB) 是用于表征超支化聚合物中支化单元的比例。但是在本例中仅通过核磁共振氢谱难以区分出支化单元与线性单元。参考 Frey 提出的理论, 由 AB_2 型单体 “一锅反应” 合成的超支化聚合物的支化度应当接近 0.5⁶。以上结果表明通过重氮偶合反应能够合成分子量较高的超支化聚合物。与缩聚反应相比该反应具有条件温和、反应活性高的优点。

本课题得到国家自然科学基金 (50273018) 的支持, 特此感谢!

REFERENCES

- 1 a) Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:4592 b) A. Kumar and S. Ramakrishnan, *Macromolecules*, 1996,29:2524 . c) S. M. Waybright, K. McAlpine, M. Laskoski, M. D. Smith, and U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002,124:8661. d) M. Jikei and M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, 2001,26:1233.
- 2 A. Hult, M. Johansson and E. Malmstrom, *Adv. Polym. Sci.*, 1999,143: 1.
- 3 For examples, a) C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* 1991,113:4583. b) W. J. Feast and N. M. J. Stainton, *Mater. Chem.*, 1995 ,5:404. c) S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, 1994,27:1611. d) R. Spindler and J. M. J. Frechet *Macromolecules*, 1993,26: 4809. c) D. H. Bolton and K. L. Wooley *Macromolecules*, 1997,30:1890.
- 4 a) G. S. Kumar and D. C. Neckers, *Chem. Rev.*, 1989,89:1915. b) T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, 1995,268:1873. c) S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.* 1993,5:403. d) A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.* 2002,102: 4130.
- 5 G. J. Wang, H. Cheng, and X. G. Wang, *Chem. Lett.*, 2002, 78.
- 6 D. Holter, A. Burgath, and H. Frey, *Acta. Polym.* 1997,48:30.

Synthesis of Hyperbranched Azo Polymers through Azo Coupling Reaction

Pengchao Che, Yaning He, Xiaogong Wang

Department of Chemical Engineering and School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing, P. R. China, 100084

Abstract An AB₂ monomer N,N-bis[2-(4-aminobenzoyloxy)-ethyl]aniline was synthesized from the nucleophilic substitution reaction between N,N-bis(2-chloroethyl)aniline and 4-aminobenzonic acid. Based on the monomer, the azo-coupling reaction was explored to prepare a hyperbranched azo polymer. The results showed that the scheme is a feasible way to synthesize hyperbranched azo polymers under extremely mild conditions.

Keywords hyperbranched azo polymer azo-coupling reaction,